

SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO



Sociedad Polimérica
de México, A.C.



*Mérida, Yucatán del 7 al 10 de
noviembre de 2012.*

XXV Congreso Nacional de la S.P.M.

Información Legal:

SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO, Año 11, No. 11, enero – diciembre 2012, 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, 22 de enero de 2013.

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

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

COMITÉ EDITORIAL

***Manuel de Jesús Aguilar-Vega, Beatriz
García-Gaitán y Pedro J. Herrera-Franco***

PATROCINADORES



XXV Congreso Nacional de la Sociedad Polimérica de México

AÑO DE LA CULTURA MAYA

Del 7 al 10 de Noviembre de 2012





Comité Organizador

LOCAL

Presidente: Dr. Pedro J. Herrera Franco.

Secretario: Dr. Iván González Chi.

Tesorero: Dr. Javier Guillen Mallete.

NACIONAL

Presidente: Dr. Manuel de Jesús Aguilar Vega.

Secretaria: Dra. Beatriz García Gaitán.

Tesorero: Dr. Gonzalo Canché Escamilla.

Asuntos Académicos: Dr. Antonio Martínez Richa.

Desarrollo Tecnológico: Dr. Eduardo Mendizabal Mijares.

Relaciones Industriales: Dr. Enrique Saldivar Guerra.

Publicaciones: Dr. Ángel Licea Claverie.

Diseño y Edición

COMPILADOR

Dr. Fernando Hernández Sánchex

EDICIÓN Y DISEÑO DEL LIBRO ELECTRÓNICO

Silvia Friné Pasos Cachón

Ing. José Fernely Aguilar Cruz

Ing. Angélica Noemí Arana Pacheco

MSC. Rosaura L. Martín Caro



XXV Congreso Nacional de la Sociedad Polimérica de México

AÑO DE LA CULTURA MAYA

Del 7 al 10 de Noviembre de 2012

Mérida, Yucatán, México

CONTENIDO

PROGRAMAS RESÚMENES MEMORIAS
ORALES POSTERS



XXV Congreso Nacional de la Sociedad Polimérica de México

AÑO DE LA CULTURA MAYA

Del 7 al 10 de Noviembre de 2012

Mérida, Yucatán, México

PROGRAMAS



[IR A CONTENIDO](#)



XXV Congreso Nacional de la Sociedad Polimérica de México

Mérida, Mexico, 2012
Año de la Cultura Maya

CONTENIDO

PROGRAMA GENERAL	I
PROGRAMA DE SESIONES SIMULTÁNEAS.....	V
PROGRAMA DE CARTELES	XIII





PROGRAMA GENERAL

MIÉRCOLES 7 DE NOVIEMBRE DE 2012		
HORA	ACTIVIDADES	COMENTARIOS
15:00 – 16:00	REGISTRO	PASILLO SALON UXMAL
15:30 – 16:00	CONFERENCIA PERKIN ELMER	SALON UXMAL
16:00 – 16:40	INAUGURACION	SALON UXMAL
16:40 – 17:20	1 CONFERENCIA PLENARIA SALON UXMAL PROF. ROBERTO ALEXANDER-KATZ KAUFFMAN	<i>“AUTO ENSAMBLAJE DE COPOLÍMEROS EN BLOQUE: EL CASO PS-B-PNIPAM”</i>
17:20 – 18:00	2 CONFERENCIA PLENARIA SALON UXMAL PROF. SHUICHI WAKAYAMA	<i>“MATERIALS CHARACTERIZATION BASED ON ACOUSTIC EMISSION TECHNIQUE - WHAT CAN BE IDENTIFIED BY ACOUSTIC EMISSION?”</i>
18:00	BRINDIS	ÁREA DE ALBERCA

JUEVES 8 DE NOVIEMBRE DE 2012		
HORA	ACTIVIDADES	COMENTARIOS
8:00 – 12:00	REGISTRO	PASILLO SALON UXMAL
9:00 – 9:40	3 CONFERENCIA PLENARIA SALON TULUM PROF. AXEL MÜLLER	<i>“SELF-ORGANIZED MULTICOMPARTMENT NANOSTRUCTURES FROM NEW TRIBLOCK TERPOLYMERS: NANO-SIZED HAMBURGERS, WORMS, AND FOOTBALLS”</i>
9:40 – 10:20	4 CONFERENCIA PLENARIA SALON TULUM PROF. FRANK R. JONES	<i>“SMART SELF SENSING AND SELF HEALING COMPOSITES”</i>





XXV Congreso Nacional de la Sociedad Polimérica de México

Mérida, Mexico, 2012
Año de la Cultura Maya

JUEVES 8 DE NOVIEMBRE DE 2012		
HORA	ACTIVIDADES	COMENTARIOS
(10:20 – 10:40) INTERMEDIO PARA EL CAFE		
10:40 – 11:20	5 CONFERENCIA PLENARIA SALON TULUM PROF. ALFONSO MAFFEZZOLI	<i>“THE ROLE OF ASPECT RATIO OF LAMELLAR NANOFILLERS ON NANOCOMPOSITE ENGINEERING PROPERTIES”</i>
11:20 – 12:00	6 CONFERENCIA PLENARIA SALON TULUM PROF. MARK H. RÜMMELI	<i>“ENGINEERING GRAPHENE WITH ELECTRONS”</i>
12:00 – 13:00	SESIONES SIMULTANEAS	SALON TULUM, SALON KABAH Y SALON MAYA (VER ARCHIVO SESIONES SIMULTANEAS)
(13:00 – 15:00) COMIDA		
15:00 – 17:00	SESIONES SIMULTANEAS	SALON TULUM, SALON KABAH Y SALON MAYA (VER ARCHIVO SESIONES SIMULTANEAS)
(17:00 – 17:20) INTERMEDIO PARA CAFE		
17:20 – 18:20	SESIONES SIMULTANEAS	SALON TULUM, SALON KABAH Y SALON MAYA (VER ARCHIVO SESIONES SIMULTANEAS)
18:20 – 20:20	SESIÓN DE CARTELES I	SALON UXMAL – FOYER
19:20 – 20:20	ASAMBLEA GENERAL SOCIEDAD POLIMERICA DE MEXICO	SALON MAYA
20:30	SERENATA DE STA. LUCIA	PARQUE DE SANTA LUCIA





XXV Congreso Nacional de la Sociedad Polimérica de México

Mérida, Mexico, 2012
Año de la Cultura Maya

VIERNES 9 DE NOVIEMBRE DE 2012		
HORA	ACTIVIDADES	COMENTARIOS
9:00 – 9:40	7 CONFERENCIA PLENARIA SALON TULUM PROF. WILLIAM J. KOROS	<i>"MEMBRANES & SORBENTS: LARGE SCALE SEPARATION CHANGE AGENTS"</i>
9:40 – 10:20	8 CONFERENCIA PLENARIA SALON TULUM PROF. JAVIER DE ABAJO	<i>"AROMATIC POLYAMIDES CONTAINING PEO. A CHEMICAL APPROACH AGAINST BIOFOULING OF MEMBRANES FOR WATER TREATMENT"</i>
(10:20 – 10:40) INTERMEDIO PARA EL CAFE		
10:40 – 11:20	9 CONFERENCIA PLENARIA SALON TULUM PROF. JOSÉ M. KENNY	<i>"PROCESSING STRATEGIES FOR GRAPHENE POLYMER MATRIX NANOCOMPOSITES"</i>
11:20 – 13:00	SESIONES SIMULTANEAS	SALON TULUM, SALON KABAH Y SALON MAYA (VER ARCHIVO SESIONES SIMULTANEAS)
(13:00 – 15:00) COMIDA		
15:00 – 15:40	10 CONFERENCIA PLENARIA SALON TULUM PROF. JULIO SAN ROMÁN	<i>"SELF-ASSEMBLING POLYMER ARCHITECTURES: FROM THE DESIGN TO THE APPLICATION IN POLYMER THERAPEUTICS"</i>
15:40 – 16:20	11 CONFERENCIA PLENARIA SALON TULUM PROF. KARNIK TARVERDI	<i>"ECO-POLYMERS VS RECYCLING OF SYNTHETIC POLYMERS: WHICH WOULD YOU CHOOSE?"</i>





XXV Congreso Nacional de la Sociedad Polimérica de México

Mérida, Mexico, 2012
Año de la Cultura Maya

VIERNES 9 DE NOVIEMBRE DE 2012		
HORA	ACTIVIDADES	COMENTARIOS
(16:20 – 16:40) INTERMEDIO PARA EL CAFE		
16:40 – 17:20	12 CONFERENCIA INVITADA SALON TULUM DR. PEDRO CORTÉS	<i>"THE ADAPTIVE PROPERTIES OF A MICROVASCULAR SHAPE MEMORY COMPOSITE"</i>
17:20 – 18:20	SESIONES SIMULTANEAS	SALON TULUM, SALON KABAH Y SALON MAYA (VER ARCHIVO SESIONES SIMULTANEAS)
18:20 – 20:20	SESIÓN DE CARTELES II	SALON UXMAL – FOYER
21:00	CENA DE GALA	SALON KABAH

SABADO 10 DE NOVIEMBRE DE 2012		
HORA	ACTIVIDADES	COMENTARIOS
10:00 – 11:40	SESIONES SIMULTANEAS	SALON TULUM, SALON KABAH Y SALON MAYA (VER ARCHIVO SESIONES SIMULTANEAS)
(12:00) DESPEDIDA		





PROGRAMA DE SESIONES SIMULTÁNEAS

SALON TULUM			
JUEVES 8 DE NOVIEMBRE DE 2012			
HORA	PONENTE	TITULO DEL TRABAJO	MODERADOR
12:00-12:20	NMN-O-01 ANGEL LICEA-CLAVERIE	CONTROL DE TAMAÑO EN LA FORMACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE ORO UTILIZANDO AL POLI(METACRILATO DE N,N'-DIETILAMINOETILO)	JORGE URIBE
12:20-12:40	NMN-O-02 EDGAR NAZAREO CABRERA ALVAREZ	EFECTO DEL MÉTODO DE MODIFICACIÓN SUPERFICIAL DE NANOPARTÍCULAS DE HIDRÓXIDO DE MAGNESIO SOBRE LAS PROPIEDADES DE NANOCOMPUESTOS HDPE/MH	JORGE URIBE
12:40-13:00	NMN-O-03 ERBIN G. UC CAYETANO	INFLUENCE OF TREATMENT CONDITIONS AND NANOTUBE TYPE ON THE DECORATION OF MWCNTS WITH MAGNETIC PARTICLES	JORGE URIBE
(13:00 – 15:00) COMIDA			
15:00-15:20	NMN-O-04 GENARO ANTONIO SOBERANIS MONFORTE	EFECTO DEL GRADO DE DISPERSIÓN SOBRE LAS PROPIEDADES REOLÓGICAS EN FUNDIDO DE NANOMATERIALES COMPUESTOS TERMOPLÁSTICOS REFORZADOS CON PALIG.	BEATRIZ GARCIA
15:20-15:40	NMN-O-05 RUBÉN RANGEL PÉREZ MATÚ	ESTUDIO DE LA ESTRUCTURA CELULAR Y DE LAS PROPIEDADES DE ABSORCIÓN DE AGUA EN ESPUMAS DE PP REFORZADO CON PALIGORSKITA.	BEATRIZ GARCIA
15:40-16:00	NMN-O-06 JOSUE FRANCISCO CHI CABALLERO	ESTUDIO DE LAS CONDICIONES DE PROCESO PARA LA PREPARACION DE PELÍCULAS DELGADAS A PARTIR DE POLIPROPILENO NANOREFORZADO CON PALIGORSKITA	BEATRIZ GARCIA
16:00-16:20	NMN-O-08 ANTONIO SÁNCHEZ SOLÍS	COMPUESTOS DE POLIPROPILENO CON NANOPARTICULAS DE GRAFITO, OXIDO DE GRAFITO, GRAFENO Y NANOTUBOS DE CARBONO.	BEATRIZ GARCIA
16:20-16:40	NMN-O-09 TERESA DEL CASTILLO CASTRO	SÍNTESIS DE NANOESTRUCTURAS DE POLIANILINA EN PRESENCIA DEL ÁCIDO L-GLUTÁMICO	BEATRIZ GARCIA
(17:00 – 17:20) INTERMEDIO PARA CAFÉ			
17:20-17:40	NMN-O-10 MARÍA ANGÉLICA REYES ACOSTA	PREPARACIÓN Y PROPIEDADES DE NANOCOMPUESTOS DE PMMA/ PARTÍCULAS INORGÁNICAS SINTETIZADAS POR EL PROCESO SOL-GEL	EDUARDO MENDIZABAL
17:40-18:00	NMN-O-11 JORGE ALONSO URIBE CALDERÓN	ORGANOARCILLAS PRODUCIDAS POR UNA COMBINACIÓN DE TENSIOACTIVOS Y SUS NANOCOMPOSITES DE PETE	EDUARDO MENDIZABAL



XXV Congreso Nacional de la Sociedad Polimérica de México

Mérida, Mexico, 2012
Año de la Cultura Maya

SALON TULUM			
JUEVES 8 DE NOVIEMBRE DE 2012			
HORA	PONENTE	TITULO DEL TRABAJO	MODERADOR
18:00-18:20	NMN-O-12 MARIANA GUTÉRREZ SÁNCHEZ	SINTESIS Y CARACTERIZACIÓN MORFOLOGICO/MECANICA DEL COPOLIMERO ACIDO (L-LÁCTICO/GLICÓLICO) HÍBRIIZADO CON SILICA MESOPOROSA.	EDUARDO MENDIZABAL

SALON TULUM			
VIERNES 9 DE NOVIEMBRE DE 2012			
HORA	PONENTE	TITULO DEL TRABAJO	MODERADOR
11:20-11:40	NMN-O-13 ODILIA PÉREZ CAMACHO	POLIMERIZACION IN SITU DE ETILENO Y NANOTUBOS DE CARBONO CON SISTEMAS ALUMINOHIDRUROS DE ZIRCONOCENOS	ROLANDO RIOS
11:40-12:00	NMN-O-14 MARIO VALERA ZARAGOZA	COMPORTAMIENTO MORFOLÓGICO Y ESTRUCTURAL DE NANOCOMPUESTOS DE HULE NATURAL/ARCILLA/DIOXIDO DE TITANIO	ROLANDO RIOS
12:00-12:20	NMN-O-15 JOSE BONILLA CRUZ	SINTESIS DE INJERTOS CONTROLADOS DE POLIESTIRENO SOBRE NANOMAGNETITA FUNCIONALIZADA CON GRUPOS NITROXIDO	ROLANDO RIOS
12:20-12:40	NMN-O-16 JOSÉ M. KENNY	PROCESSING STRATEGIES FOR GRAPHENE POLYMER MATRIX NANOCOMPOSITES	ROLANDO RIOS
12:40-13:00	TGP-O-05 JUAN MORALES-CORONA	SINTESIS POR PLASMA Y CARACTERIZACION DE POLIFURANO PARA SU APLICACION EN MEMBRANAS DE SEPARACION DE GASES.	ROLANDO RIOS
(13:00 – 15:00) COMIDA			
17:20-18:00	INV RECUBRIMIENTOS I.Q. JUAN LUIS CAMACHO HEREDIA	RETOS EN LA INDUSTRIA DE RECUBRIMIENTOS	MANUEL AGUILAR
18:00-18:20	REC-O-01 ANTELMO RODOLFO YASSER RUIZ MARTÍNEZ	DEPOSITACIÓN DE AZUFRE EN PELICULAS POLIMERICAS MEDIANTE LA TÉCNICA PACVD EMPLEANDO UNA MEZCLA DE H2S/CO2	MANUEL AGUILAR





XXV Congreso Nacional de la Sociedad Polimérica de México

Mérida, Mexico, 2012
Año de la Cultura Maya

SALON TULUM			
SÁBADO 10 DE NOVIEMBRE DE 2012			
HORA	PONENTE	TITULO DEL TRABAJO	MODERADOR
10:00-10:20	BPIT-O-01 JUAN MORALES-CORONA	INMOVILIZACIÓN DE PROTEINAS EN SUPERFICIES POLIMÉRICAS SINTETIZADAS POR PLASMA.	GONZALO CANCHE
10:20-10:40	BPIT-O-02 JUAN MORALES-CORONA	CRECIMIENTO CELULAR SOBRE BIOPOLIMEROS SINTETIZADOS POR PLASMA PARA SU USO EN INGENIERIA DE TEJIDOS.	GONZALO CANCHE
10:40-11:00	BPIT-O-03 RENÉ D. PERALTA RODRÍGUEZ	PREPARACIÓN DE LÁTEX BIOCOMPATIBLE DE POLIACETATO DE VINILO-POLIALCOHOL VINÍLICO MEDIANTE POLIMERIZACIÓN EN HETEROFASE PARA RECUBRIMIENTO DE ALIMENTOS.	GONZALO CANCHE
11:00-11:20	BPIT-O-04 ROBERTO OLAYO	ELECTROHILADO Y MODIFICACIÓN SUPERFICIAL DE POLÍMEROS PARA SU USO EN INGENIERIA DE TEJIDOS	GONZALO CANCHE

SALON KABAH			
JUEVES 8 DE NOVIEMBRE DE 2012			
HORA	PONENTE	TITULO DEL TRABAJO	MODERADOR
12:00-12:20	MPAA-O-01 MARAOLINA DOMÍNGUEZ DÍAZ	MICROSTRUCTURE, RHEOLOGY AND ELECTROSPINNING OF BIO-POLY-HYDROXYALKANOATES	JUAN CAUICH
12:20-12:40	MPAA-O-02 MARÍA MÓNICA CASTILLO ORTEGA	MEMBRANAS LIBERADORAS DE FÁRMACOS: PREPARACIÓN POR ELECTROHILADO Y CARACTERIZACIÓN	JUAN CAUICH
12:40-13:00	MPAA-O-03 NANCY GUADALUPE GONZÁLEZ CANCHÉ	ELABORACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE UN SÁNDWICH ALUMINIO/POLIPROPILENO REFORZADO CON FIBRAS DE ARAMIDA	JUAN CAUICH
(13:00 – 15:00) COMIDA			
15:00-15:20	MPAA-O-04 ANHUAR DE JESUS XOOL CHUIL	MEJORAMIENTO DE UN SISTEMA ESTRUCTURAL SÁNDWICH HIBRIDO TIPO PANAL.	MARIA MONICA CASTILLO
15:20-15:40	MPAA-O-05 JUDITH CARDOSO	BIOPOLÍMEROS ELECTROLITOS CON LÍQUIDOS IÓNICOS PARA SU POSIBLE USO EN BATERÍAS DE LITIO	MARIA MONICA CASTILLO
15:40-16:00	MPAA-O-06 JUDITH CARDOSO	SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE POLIPIRROL LITIADO COMO BASE PARA OBTENER ELECTRODOS PARA BATERIAS DE LITIO	MARIA MONICA CASTILLO





XXV Congreso Nacional de la Sociedad Polimérica de México

Mérida, Mexico, 2012
Año de la Cultura Maya

SALON KABAH			
JUEVES 8 DE NOVIEMBRE DE 2012			
HORA	PONENTE	TITULO DEL TRABAJO	MODERADOR
16:00-16:20	MPAA-O-07 RODRIGO HERVÉ RAFFUL CONCHA	ESTUDIO EXPERIMENTAL DE LAMINADOS INDEPENDIENTES DE ARAMIDA/POLIPROPILENO PARA IMPACTOS DE ALTA VELOCIDAD	MARIA MONICA CASTILLO
16:20-16:40	MPAA-O-08 ANGEL MARCOS-FERNANDEZ	POLIURETANOS BIODEGRADABLES CON MEMORIA DE FORMA	MARIA MONICA CASTILLO
16:40-17:00	MPAA-O-09 CLAUDIA PATRICIA ROSALES VELAZQUEZ	SINTESIS Y CARACTERIZACION DE COPOLIMEROS EN BLOQUE FLUORADOS PREPARADOS POR ATRP ICAR	MARIA MONICA CASTILLO
(17:00 – 17:20) INTERMEDIO PARA CAFÉ			
17:20-17:40	MPAA-O-10 RENÉ D. PERALTA RODRÍGUEZ	SYNTHESIS OF TERPOLYMERS OF STYRENE, ACRYLIC ACID AND DIVINYLBENZENE BY MINIEMULSION POLYMERISATION WITH POLYMERISABLE SURFACTANT AIDED STABILISATION	ANGEL LICEA
17:40-18:00	MPAA-O-11 MARAOLINA DOMÍNGUEZ DÍAZ	INFLUENCE OF MOLECULAR WEIGHT OF MICROBIAL POLYESTER POLY(3-HYDROXYBUTYRATE) ON MORPHOLOGY, HYDROPHOBICITY, MECHANICAL AND THERMAL PROPERTIES	ANGEL LICEA
18:00-18:20	MPAA-O-12 JOEL DAVID GARCÍA SOLÍS	EFFECTO DE LA DEGRADACIÓN EN LA ADHESIÓN DE UN SISTEMA PC-CPVC PARA APLICACIONES EN COLECTORES SOLARES	ANGEL LICEA

SALON KABAH			
VIERNES 9 DE NOVIEMBRE DE 2012			
HORA	PONENTE	TITULO DEL TRABAJO	MODERADOR
11:20-11:40	SMP-O-01 FLORENTINO SORIANO	SYNTHESIS OF HIGH IMPACT POLYSTYRENE FROM HETEROGENEOUS SOLUTION: INFLUENCE OF MOLECULAR WEIGHT OF POLYSTYRENE ON THE PHASE INVERSION, MORPHOLOGY DEVELOPMENT AND IMPACT STRENGTH.	ALEX VALADEZ
11:40-12:00	SMP-O-02 LAURA JIMENEZ	SYNTHESIS OF MELANIN BASED AND ASSESSMENT OF THEIR POTENTIAL TO DEGRADATE OF AZO COMPOUNDS	ALEX VALADEZ
12:00-12:20	SMP-O-03 CLAUDIA ANGÉLICA RAMÍREZ HERRERA	EFFECTO DE EXTENSORES DE CADENA SOBRE LA ESTRUCTURA Y PROPIEDADES DEL ÁCIDO POLILÁCTICO.	ALEX VALADEZ





SALON KABAH			
VIERNES 9 DE NOVIEMBRE DE 2012			
HORA	PONENTE	TITULO DEL TRABAJO	MODERADOR
12:20-12:40	SMP-O-04 HUMBERTO VÁZQUEZ TORRES	OBTENCIÓN DE POLI(ÁCIDO LÁCTICO) MEDIANTE POLIMERIZACIÓN DIRECTA.	ALEX VALADEZ
12:40-13:00	SMP-O-05 JACOBO AGUILAR	NANOGELES DE POLI(N- ISOPROPIL ACRILAMIDA) VÍA POLIMERIZACIÓN EN FASE HETEROGÉNEA EN FLUJO SEMICONTINUO	ALEX VALADEZ
(13:00 – 15:00) COMIDA			
17:20-17:40	SMP-O-06 ABRAHAM GABRIEL ALVARADO MENDOZA	PREPARACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE POLI (METACRILATO DE HEXILO) MEDIANTE POLIMERIZACIÓN EN NANOEMULSIÓN MEDIANTE EL MÉTODO PIT	MANUEL CERVANTES
17:40-18:00	SMP-O-07 ODILIA PÉREZ CAMACHO	MEJORAMIENTO DE LA MORFOLOGÍA DEL HDPE EN POLIMERIZACIONES CON ALUMINOHIDRUROS DE ZIRCONOCENO EN FASE HOMOGÉNEA	MANUEL CERVANTES
18:00-18:20	SMP-O-08 ODILIA PÉREZ CAMACHO	SOPORTES ORGÁNICOS BASADOS EN TERPOLÍMEROS DE POLI(ESTIRENO-DVB-ACIDO ACRILICO) PARA METALOCENOS APLICADOS A LA POLIMERIZACIÓN DE ETILENO	MANUEL CERVANTES

SALON KABAH			
SÁBADO 10 DE NOVIEMBRE DE 2012			
HORA	PONENTE	TITULO DEL TRABAJO	MODERADOR
10:00-10:20	SMP-O-09 JESÚS GUILLERMO SORIANO MORO	ESTUDIO CINÉTICO POR DILATOMETRÍA DE REACCIONES DE POLIMERIZACIÓN VÍA RADICALES LIBRES CONVENCIONAL Y CONTROLADA DE MONÓMEROS METACRÍLICOS	MANUEL AGUILAR
10:20-10:40	SMP-O-10 MARISOL GONZÁLEZ PLUMA	DETERMINACION DE RELACIONES DE REACTIVIDAD DE ESTIRENO-ACRILONITRILO POR POLIMERIZACION RADICALIDA CONVENCIONAL Y CONTROLADA (TEMPO)	MANUEL AGUILAR
10:40-11:00	SMP-O-11 NORMA AIDE CORTEZ LEMUS	SÍNTESIS DE ESTRELLAS POLIMÉRICAS DE TRES Y CUATRO BRAZOS DE POLI-(N-VINILCAPROLACTAMA) UTILIZANDO CTA¿S MULTIFUNCIONALES TIPO R Y Z.	MANUEL AGUILAR
11:00-11:20	POL-O-01 JOSÉ RAMIRO INFANTE MARTÍNEZ	MONITOREO CINÉTICO DE LA POLIMERIZACIÓN DE ETILENO VÍA METALOCENOS	MANUEL AGUILAR

XXV Congreso Nacional de la Sociedad Polimérica de México

Mérida, Mexico, 2012
Año de la Cultura Maya



SALON MAYA			
JUEVES 8 DE NOVIEMBRE DE 2012			
HORA	PONENTE	TITULO DEL TRABAJO	MODERADOR
12:00-12:20	MCMP-O-01 WENDY RODRIGUEZ CASTELLANOS	CARACTERIZACIÓN MECÁNICA DE PELÍCULAS BIODEGRADABLES REFORZADAS CON CELULOSA CRISTALINA	PEDRO HERRERA
12:20-12:40	MCMP-O-02 DORA EVELIA RODRÍGUEZ FÉLIX	PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MEZCLAS EXTRUIDAS DE POLIETILENO Y QUITOSANO COMPATIBILIZADAS CON POLIETILENO-G-ANHÍDRIDO MALEICO	PEDRO HERRERA
12:40-13:00	MCMP-O-03 OMAR ACONELTZIN JIMENEZ AREVALO	EVALUACIÓN POR IMPACTO DE BAJA ENERGÍA DEL EFECTO DE LOS PARÁMETROS DE PROCESO EN LAS PROPIEDADES DE UN COMPUESTO EPÓXI-KEVLAR	PEDRO HERRERA
(13:00 – 15:00) COMIDA			
15:00-15:20	MCMP-O-04 MANUEL ANTONIO KANTÚN HAAS	ELABORACIÓN Y PRUEBA A FLEXIÓN DE UN MATERIAL ESTRUCTURAL SÁNDWICH TIPO HONEYCOMB	HUMBERTO VAZQUEZ
15:20-15:40	MCMP-O-05 AIDA ALEJANDRA PÉREZ FONSECA	COMPOSITES HÍBRIDOS POLIPROPILENO-FIBRA DE AGAVE Y POLIPROPILENO-FIBRA DE PINO PREPARADOS POR INYECCIÓN	HUMBERTO VAZQUEZ
15:40-16:00	MCMP-O-06 JOSÉ MANUEL VÁZQUEZ RODRÍGUEZ	ANÁLISIS FOTOMECÁNICO DE LA DISTRIBUCIÓN DE ESFUERZO CORTANTE EN UN MODELO DE FIBRA SIMPLE	HUMBERTO VAZQUEZ
16:00-16:20	MCMP-O-07 RODOLFO RADILLO RUIZ	ESTUDIO DE LAS DEFORMACIONES CON HOLOGRAFÍA DIGITAL DE ALTA VELOCIDAD: COMPARACIÓN DE LA RESPUESTA DE IMPULSO ENTRE DIFERENTES MEMBRANAS TEXTILES PARA PROTECCIÓN BALÍSTICA ANTITRAUMA	HUMBERTO VAZQUEZ
16:20-16:40	MCMP-O-08 YOLIRIA VAZQUEZ MARTINEZ	REPORTE DE ESTUDIOS DEL EFECTO DE SWCNTS EN HULE NATURAL CON DIFERENTES AGENTES ENTRECruzANTES.	HUMBERTO VAZQUEZ
16:40-17:00	MCMP-O-09 ALEX VALADEZ	EFFECTO DE LA INCORPORACIÓN DE UN TERMOPLASTICO SOBRE EL TRABAJO DE ADHESIÓN RESINA EPOXICA-FIBRA DE CARBÓN MEDIANTE UN ANALISIS DE ANGULOS DE CONTACTO	HUMBERTO VAZQUEZ
(17:00 – 17:20) INTERMEDIO PARA CAFE			
17:20-17:40	MCMP-O-11 ALEX VALADEZ	EFFECTO DE LA MODIFICACION SUPERFICIAL CON PLASMA ATMOSFERICO DE ETILENO EN LAS PROPIEDADES MICROMECAICAS DE MATERIALES COMPUESTOS DE HENEQUÉN-PEAD	ROBERTO OLAYO



XXV Congreso Nacional de la Sociedad Polimérica de México

Mérida, Mexico, 2012
Año de la Cultura Maya



SALON MAYA			
JUEVES 8 DE NOVIEMBRE DE 2012			
HORA	PONENTE	TITULO DEL TRABAJO	MODERADOR
17:40-18:00	ECRE-O-02 EDGAR JOSÉ LÓPEZ NARANJO	EFFECTO DEL INTEMPERISMO ACELERADO Y EL ATAQUE DE TERMITAS SOBRE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS A FLEXIÓN Y LA APARIENCIA DE MATERIALES COMPUESTOS A BASE DE RESIDUOS DE HDPE Y MADERA DE PINO	ROBERTO OLAYO
18:00-18:20	ECRE-O-03 MARLENE DEL SOCORRO KU CANCHÉ	APROVECHAMIENTO DE LA FIBRA DEL BONOTE DE COCO Y POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD RECICLADO PARA LA FABRICACIÓN DE UN PROTOTIPO DE MESA DE CAMA	ROBERTO OLAYO

SALON MAYA			
VIERNES 9 DE NOVIEMBRE DE 2012			
HORA	PONENTE	TITULO DEL TRABAJO	MODERADOR
11:20-11:40	ECRE-O-04 JOSÉ MANUEL GARCÍA CÓRDOVA	EFFECTO DE ADITIVOS EN LA RESISTENCIA A LA TENSIÓN DE UN MATERIAL COMPUESTO PREPARADO CON RESIDUOS DE MADERA DE PINO Y HDPE RECICLADO MEDIANTE EXTRUSIÓN MONO-HUSILLO	JAVIER GUILLEN
11:40-12:00	ECRE-O-05 MIGUEL CHÁVEZ GUTIÉRREZ	PREPARACION Y CARACTERIZACION DE COMPUESTOS DE ACETATO DE CELULOSA REFORZADOS CON FIBRAS DE CELULOSA.	JAVIER GUILLEN
12:00-12:20	ECRE-O-06 DALAY ALEJANDRINA POOL VENTURA	CARACTERIZACIÓN DE AGLOMERADOS DE TETRA BRIK CON MATRIZ DE POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD A DIFERENTE FRACCIÓN VOLUMEN	JAVIER GUILLEN
12:20-12:40	ECRE-O-07 ALEX VALADEZ	ESTUDIO DE LA COMPOSTABILIDAD DE UN MATERIAL COMPUESTO ESPUMADO DE ALMIDON DE YUCA, CELULOSA Y CARBONATO DE CALCIO	JAVIER GUILLEN
12:40-13:00	ECRE-O-08 JOSE LUIS GARCIA RIVAS	EVALUACIÓN DE LA ADSORCIÓN DE CU(II) EN UNA COLUMNA EMPACADA CON PERLAS DE HIDROGEL Q-PVA ENTRECruzADO CON EGDE	JAVIER GUILLEN
(13:00 – 15:00) COMIDA			
17:20-17:40	ECRE-O-09 JAVIER GUILLÉN MALLETTTE	EVALUACIÓN DE PROCESABILIDAD Y PROPIEDADES DE MEZCLAS EXTRUIDAS DE ENVASES TETRAPAK, POLIETILENO Y ADITIVOS	GONZALO CARRILLO
17:40-18:00	ECRE-O-10 BEATRIZ GARCÍA GAITÁN	ESTUDIO CINÉTICO Y DE EQUILIBRIO DE ADSORCIÓN DE AMARILLO 5 SOBRE ESFERAS DE QUITOSANO-CELULOSA	GONZALO CARRILLO
18:00-18:20	ECRE-O-11 MARÍA GPE. SÁNCHEZ ANGUIANO	SÍNTESIS DE UN COPOLÍMERO A PARTIR DE CAROTENOS Y ESTIRENO	GONZALO CARRILLO





XXV Congreso Nacional de la Sociedad Polimérica de México

Mérida, Mexico, 2012
Año de la Cultura Maya

SALON MAYA			
SÁBADO 10 DE NOVIEMBRE DE 2012			
HORA	PONENTE	TITULO DEL TRABAJO	MODERADOR
10:00-10:20	TGP-O-01 SALVADOR LÓPEZ MORALES	CARACTERIZACIÓN DE RESINAS ACRILICAS COMERCIALES PARA BASE DE DENTADURAS EN PROTESIS TOTAL O PARCIAL	FERNANDO HERNANDEZ
10:20-10:40	TGP-O-02 FERNANDO HERNANDEZ	DETERMINACIÓN DEL COEFICIENTE DE TRANSMISIÓN CALOR POR MEDIO DE UN CALORÍMETRO DIFERENCIAL DE BARRIDO DE POTENCIA COMPENSADA	FERNANDO HERNANDEZ
10:40-11:00	TGP-O-03 KARLA ALEJANDRA BARRERA RIVERA	ENZYMATIC SYNTHESSES AND CHARACTERIZATION OF POLY(ϵ -CAPROLACTONE) DIOLS	FERNANDO HERNANDEZ
11:00-11:20	TGP-O-04 JAIME NAVARRETE DAMIÁN	CONTRACCIÓN 3D EN MUESTRAS DE POLIPROPILENO CON FIBRAS NATURALES ANALIZADA MEDIANTE EL MÉTODO TAGUCHI	FERNANDO HERNANDEZ
11:20-11:40	TGP-O-07 FRANCISCO LÓPEZ SERRANO	MONITOREO DE LA REACCIÓN DE POLIMERIZACIÓN DE ACRILAMIDA MEDIANTE ESPECTROSCOPÍA RAMAN DE BAJA RESOLUCIÓN	FERNANDO HERNANDEZ



PROGRAMA DE CARTELES

JUEVES 8 DE NOVIEMBRE – SALÓN UXMAL			
CLAVE	TEMA	EXPOSITOR	INSTITUCIÓN
ECOPOLÍMEROS Y RECICLADO			
ECRE-P-01	MATERIALES COMPUESTOS, AGAVE TEQUILANA, POLIÁCIDO LÁCTICO.	SANTIAGO DUARTE ARANDA	CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA DE YUCATÁN
ECRE-P-02	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	MARIA MAGDALENA DOMINGUEZ DOMINGUEZ	INSTITUTO TECNOLÓGICO DE ZACATEPEC
ECRE-P-03	ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO MECÁNICO DE MATERIALES PARCIALMENTE BIODEGRADABLES.	CARLOS ROLANDO RIOS SOBERANIS	CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA DE YUCATÁN
ECRE-P-04	CARACTERIZACIÓN DE ALMIDONES TERMOPLÁSTICOS OBTENIDOS A PARTIR DE ALMIDONES INJERTADOS CON ACRÍLICOS	ZUJEY BERENICE CUEVAS CARBALLO	CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA DE YUCATÁN
ECRE-P-05	ANÁLISIS ESTRUCTURAL Y MECÁNICO DE MATERIALES COMPUESTOS CEMENTO-RESIDUO DE PAPEL	MARIO VALERA ZARAGOZA	INSTITUTO DE QUÍMICA APLICADA, UNIVERSIDAD DEL PAPALOAPAN (UNPA)
ECRE-P-06	REUTILIZACIÓN DEL LÁTEX DE GLOBO EN LA OBTENCIÓN DE NUEVAS FORMULACIONES AHULADAS	SALVADOR GARCÍA-ENRIQUEZ	CENTRO DE ENSEÑANZA TÉCNICA INDUSTRIAL
ECRE-P-07	SEMIOQUÍMICOS DE EXTRACTOS NATURALES EN PELÍCULAS BIOPOLIMÉRICAS: CARACTERIZACIÓN Y DIFUSIÓN	TOMÁS JESÚS MADERA SANTANA	CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN ALIMENTACIÓN Y DESARROLLO, A.C.
MATERIALES DE COMPUESTOS Y MEZCLAS POLIMÉRICAS			
MCMP-P-01	MEMBRANAS DE AC-PEC: PREPARACION, CARACTERIZACION Y EVALUACION EN PROCESOS DE INTERCAMBIO IONICO PARA LA RECUPERACION DE METALES	IRELA SANTOS SAUCEDA	UNIVERSIDAD DE SONORA
MCMP-P-02	ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES MECANICAS DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS CON FIBRAS ORIENTADAS AL AZAR Y FIBRAS ALINEADAS OBTENIDAS POR ELECTROHILADO	ALMA LETICIA NÁJERA LUNA	UNIVERSIDAD DE SONORA
MCMP-P-03	COMPÓSITOS BIODEGRADABLES ELABORADOS A PARTIR DE ALMIDÓN CON REFUERZO DE PARTÍCULAS DE MADERA	MARÍA GUADALUPE LOMELÍ RAMÍREZ	UNIVERSIDAD DE GUADALAJARA
MCMP-P-04	COMPUESTOS ESPUMADOS Y ESTRUCTURADOS DE POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD/FIBRA DE AGAVE PROCESADOS POR INYECCION	ROBERTO CARLOS VAZQUEZ FLETES	UNIVERSIDAD DE GUADALAJARA
MCMP-P-05	FORMULACIÓN Y ESTUDIO DE MEZCLAS CEMENTANTES UTILIZANDO POLIETILENTEREFTALATO RECICLADO PARA LA ELABORACIÓN DE MATERIALES PARA LA INDUSTRIA DE LA CONSTRUCCIÓN	JOMAEALH MORALES RAYO	INSTITUTO TECNOLÓGICO DE ZACATEPEC

JUEVES 8 DE NOVIEMBRE – SALÓN UXMAL

CLAVE	TEMA	EXPOSITOR	INSTITUCIÓN
MCMP-P-06	APLICACIÓN DE TÉCNICAS NO DESTRUCTIVAS DE EMISIÓN ACÚSTICA EN LA CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES COMPUESTOS	CARLOS ROLANDO RIOS SOBERANIS	CENTRO DE INVESTIGACION CIENTIFICA DE YUCATÁN
MCMP-P-10	ESTUDIO DE LA TENACIDAD DE UN MATERIAL COMPUESTO A BASE DE RESINA EPÓXICA MODIFICADA CON UN POLÍMERO TERMOPLÁSTICO Y REFORZADA CON FIBRA DE CARBÓN	HUGO JOEL CARRILLO ESCALANTE	CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA DE YUCATÁN
MCMP-P-11	OBTENCIÓN DE NANOCOMPOSITOS BIOMÉDICOS DE POLI(ÉPSILON CAPROLACTONA), NANO-HIDROXIAPATITA Y NANO-PLATA POR ELECTROHILADO	SIMÓN YOBANNY REYES LÓPEZ	UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE CIUDAD JUAREZ
MCMP-P-12	EFFECTO DE LA MODIFICACIÓN QUÍMICA DE FIBRAS DE AGAVE EN LAS PROPIEDADES FÍSICO MECÁNICAS DE MATERIALES COMPUESTOS PRODUCIDOS POR ROTOMOLDEO	JORGE RAMÓN ROBLEDO ORTÍZ	UNIVERSIDAD DE GUADALAJARA
MCMP-P-13	REPORTE DE ESTUDIOS DEL EFECTO DE SWCNTS EN HULE SILICÓN CON PERÓXIDOS.	YOLIRIA VAZQUEZ MARTINEZ	CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA
MCMP-P-14	EFFECTO DE LA HUMEDAD SOBRE LA RESISTENCIA INTERFACIAL FIBRA DE CARBÓN-RESINA EPOXICA MODIFICADA CON POLISULFONA	PEDRO JESÚS HERRERA-FRANCO	CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA DE YUCATÁN
MCMP-P-15	EVALUACION DE COMPATIBILIZANTES EN COMPOSITOS A PARTIR DE PVC Y PLUMA DE POLLO	JOSE LUIS RIVERA ARMENTA	INSTITUTO TECNOLOGICO DE CIUDAD MADERO
MCMP-P-16	ANÁLISIS DE PROBABLES SITIOS DE INICIO DE FALLA EN MATERIALES COMPUESTOS REFORZADOS CON TEXTILES	MINERVA LUCÍA HERRERA SOSA	CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA DE YUCATÁN
MCMP-P-17	EFFECTO DEL AGENTE ACOPLANTE SOBRE LA RESISTENCIA DE IMPACTO DE UNA LÁMINA DE PP/FIBRA DE COCO	SILVIA ISABEL ROSADO SÁNCHEZ	CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA DE YUCATÁN
MCMP-P-18	ESTUDIO DE LA TENACIDAD DE UNA RESINA EPÓXICA MODIFICADA CON UN TERMOPLÁSTICO	MIGUEL ANGEL ESCALANTE SOLÍS	CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA DE YUCATÁN
MCMP-P-19	CARACTERIZACIÓN DE UN MATERIAL COMPUESTO POR RESINA EPÓXICA Y POLVO DE MÁRMOL	KARLA PATRICIA LEÓN MÉNDEZ	
NANOCOMPUSTOS Y MATERIALES NANOESTRUCTURADOS			
NMN-P-01	STUDY OF THE ULTRASOUND-EXTRUSION EFFECT ON FLAME RETARDANT PROPERTIES ON POLYPROPYLENE NANOCOMP.	GUADALUPE SÁNCHEZ OLIVARES	CIATEC, A.C.
NMN-P-02	EFFECT OF BORIC ACID ON FLAME RETARDANT PROPERTIES OF POLYETHYLENE BASED NANOCOMPOSITES AND MAGNESIUM HYDROXIDE MODIFIED	LUIS FRANCISCO RAMOS DE VALLE	CIQA

JUEVES 8 DE NOVIEMBRE – SALÓN UXMAL

CLAVE	TEMA	EXPOSITOR	INSTITUCIÓN
NMN-P-03	EFFECT OF ORGANOMODIFIED CLAYS ON THE DISPERSION, PHYSIC-MECHANICAL PERFORMANCE AND BARRIER PROPERTIES ESTUDIO DE LA INCORPORACION DE ARCILLAS Y	EDUARDO RAMÍREZ VARGAS	CIQA
NMN-P-04	ESTUDIO DE LA INCORPORACION DE ARCILLAS Y DEL ENTRECRUZAMIENTO POR RADIACION EN EL DESEMPEÑO MECÁNICO Y TERMICO DE UN COMPUESTO DE PVC RIGIDO.	JUAN GUILLERMO MARTINEZ COLUNGA	CIQA
NMN-P-05	SINTESIS VERDE Y CARACTERIZACION DE NANOPARTICULAS DE ORO EMPLEANDO UN COPOLIMERO DE BLOQUE (F127)	NANCY TEPALE OCHOA	BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA
NMN-P-06	ESTRUCTURA DE PARTÍCULAS COMPUESTAS DE POLIPIRROL Y OXIDO DE TITANIO SINTETIZADAS POR PLASMA	MARÍA GUADALUPE OLAYO GONZÁLEZ	INSTITUTO NACIONAL DE INVESTIGACIONES NUCLEARES
NMN-P-07	CINÉTICA DE LA POLIMERIZACIÓN DE PIRROL EN HETEROFASE ASISTIDA POR ULTRASONIDO	VÍCTOR M. OVANDO-MEDINA	UNIVERSIDAD AUTONOMA DE SAN LUIS POTOSI
NMN-P-08	OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES COMPUESTOS DE NANOTUBOS DE CARBONO (CNT) Y POLIPROPILENO (PP).	SANTIAGO DUARTE-ARANDA	CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA DE YUCATÁN
NMN-P-09	ESTUDIO FOTODEGRADATIVO DE NANOCOMPUESTOS DE HULE NATURAL/ARCILLA/DIOXIDO DE TITANIO SOBRE AZUL DE METILENO	MARIO VALERA ZARAGOZA	INSTITUTO DE QUÍMICA APLICADA
NMN-P-10	SINTESIS Y CARACTERIZACION DE LAS PROPIEDADES ESTRUCTURALES, TÉRMICAS Y MORFOLÓGICAS DE NANOCOMP. DE PMMA-HFXZR1-XO2	LUIS ALFONSO GARCIA CERDA	CIQA
NMN-P-11	EFFECTO ANTIBACTERIAL EN COMPÓSITOS POLIMÉRICOS UTILIZANDO ALUMINOSILICATOS COMO SOPORTE DE NANOPARTÍCULAS DE PLATA	TANIA E. LARA-CENICEROS	CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES AVANZADOS
NMN-P-12	CARACTERIZACION DIELECTRICA Y TERMICA DE NANOCOMPUESTOS POLIMERO/ARCILLA	ASDRUBAL CEDEÑO	UNIVERSIDAD DE ORIENTE
NMN-P-13	SITIOS POLIMÉRICOS TERMOSENSIBLES ENTRECRUZADOS USADOS COMO PROMOTORES EN LA SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE PLATA	TANIA E. LARA-CENICEROS	CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES AVANZADOS
NMN-P-14	OBTENCIÓN Y EVALUACIÓN DE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DE UN MATERIAL REFORZADO CON NANOFIBRAS DE CELULOSA DE HENEQUÉN USANDO LA TÉCNICA DE ELECTROHILADO.	GENER ANTONIO KAUIL CASTILLO	CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA DE YUCATÁN
NMN-P-15	OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE NANOTUBOS ESTRUCTURADOS DE POLIPIRROL/POLIMETILMETACRILATO	ELDA ALEJANDRA LÓPEZ EK	CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA DE YUCATÁN

JUEVES 8 DE NOVIEMBRE – SALÓN UXMAL

CLAVE	TEMA	EXPOSITOR	INSTITUCIÓN
TÓPICOS GENERALES EN POLÍMEROS			
TGP-P-01	ANÁLISIS COMPUTACIONAL DE IPN'S DE PU/PANI/PVP MEDIANTE MÉTODOS SEMI-EMPÍRICOS	NORMA-AUREA RANGEL-VAZQUEZ	INSTITUTO TECNOLÓGICO DE AGUASCALIENTES
TGP-P-02	ISOLATION AND CHARACTERIZATION OF TRITICALE STARCH AND ITS THERMOPLASTIC FILMS.	ZORMY NACARY CORREA PACHECO	UNIDAD PROFESIONAL INTERDISCIPLINARIA EN INGENIERÍA Y TECNOLOGÍAS AVANZADAS
TGP-P-03	MODIFICACIÓN DE LA ESTRUCTURA DE UNA POLIIMIDA MEDIANTE RETICULACIÓN QUÍMICA.	JOSÉ ALBERTO GALICIA AGUILAR	FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA, BUAP
TGP-P-04	DISEÑO, CONSTRUCCIÓN Y AUTOMATIZACIÓN DE UN MICROTENSÓMETRO PARA TENSIÓN DE FIBRAS POLIMÉRICAS	MIGUEL ÁNGEL ARCIQUE UICAB	CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA DE YUCATÁN
TGP-P-05	NANOPARTICULAS DE HEXAMETILDISILOXANO POR MEDIO DE PLASMA ATMOSFERICO	JOSÉ ANTONIO LÓPEZ BARRERA	UNIVERSIDAD AUTONOMA DE LA CIUDAD DE MÉXICO
TGP-P-06	SIMULACIÓN DINÁMICA MOLECULAR DEL COEFICIENTE DE DIFUSIÓN DE GASES EN UNA POLIAMIDA AROMÁTICA A BASE DE TRIMETROPIM	JOSÉ LUIS SANTIAGO GARCÍA	CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA DE YUCATÁN
TGP-P-07	DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS MACROMOLECULARES POR DISPERSIÓN DE LUZ DE POLIELECTROLITOS SOLUBLES EN AGUA	JESÚS GUILLERMO SORIANO MORO	BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA
TGP-P-08	ESTUDIO CINÉTICO DE LA SORCIÓN DE IONES CU (II) MEDIANTE UN CRIOGEL DE QUITOSANO.	ROSA ELVIRA ZAVALA ARCE	INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TOLUCA
TGP-P-09	PROTOCOLO DE ENVEJECIMIENTO Y REVERSIBILIDAD DE HIDROGELES DE PNIPAM	FLOR GÓMEZ GALVÁN	CINVESTAV UNIDAD MONTERREY
TGP-P-10	ELABORACIÓN DE PELÍCULAS COMESTIBLES A PARTIR DE LA MEZCLA DÁTIL(PHOENIX DACTYLIFERA L) - HIGO (FICUS CARICA L).	LUZ DEL CARMEN MONTOYA BALLESTEROS	CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN ALIMENTACIÓN Y DESARROLLO, A.C.
TGP-P-11	CHARACTERIZATION OF NANOCOMPOSITES OF POLY(N-VINYLAMIDE)-CLAY-COMPLEXES	STEFAN LEHMAN	TECNOLÓGICO DE TIJUANA
TGP-P-12	ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES MECANICAS DE MATERIALES COMPUESTOS ESPUMADOS Y ESTRUCTURADOS DE POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD/FIBRA DE AGAVE PROCESADOS POR INYECCION	ROBERTO VAZQUEZ FLETES	UNIVERSIDAD DE GUADALAJARA
TGP-P-13	POLÍMEROS NATURALES UTILIZADOS PARA LA MODIFICACIÓN DE UNA MEMBRANA DE POLIPROPILENO MEDIANTE FOTOPOLIMERIZACIÓN	ROSA MARIA GÓMEZ-ESPINOSA	UNAM

VIERNES 9 DE NOVIEMBRE - SALÓN UXMAL

CLAVE	TEMA	EXPOSITOR	INSTITUCIÓN
BIOMATERIALES POLIMÉRICOS E INGENIERÍA DE TEJIDOS			
BPIT-P-01	VISCOSITY ANALYSIS AND INFLUENCES OF THE REACTION TIME AND CATALYST OF QUASI-PRE-POLYMERS (PEG 1500 AND 4,4'-MDI)	NORMA-AUREA RANGEL-VAZQUEZ	INSTITUTO TECNOLOGICO DE AGUASCALIENTES
BPIT-P-03	OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE SOPORTES (ANDAMIOS), POR ELECTROSPINNING, A BASE DE QUITOSANO Y POLI (ÁCIDO LÁCTICO) PARA SU POSIBLE USO EN LA REGENERACIÓN DE NERVIOS PERIFÉRICOS	JOSÉ MANUEL CERVANTES-UC	CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA DE YUCATÁN
BPIT-P-04	EFFECTO DE LA FUNCIONALIZACION DE PARTICULAS DE SULFATO DE BARIO CON PLASMA DE O2 Y UN SILANO SOBRE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DE CEMENTOS ÓSEOS	JOSÉ MANUEL CERVANTES-UC	CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA DE YUCATÁN
BPIT-P-05	OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE COMPÓSITOS QUITOSANO-AKERMANITA: PRUEBAS DE BIOACTIVIDAD	LUIS ALBERTO BRETADO ARAGÓN	UNIVERSIDAD DE LA CIÉNEGA DEL ESTADO DE MICHOACÁN DE OCAMPO
BPIT-P-06	ESTRUCTURA Y CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA DE NANOPARTÍCULAS DE POLIPIRROL POR PLASMA	MA. GUADALUPE OLAYO GONZÁLEZ	INSTITUTO NACIONAL DE INVESTIGACIONES NUCLEARES
BPIT-P-07	SÍNTESIS DE FURANELOS POR PLASMA	MA. GUADALUPE OLAYO GONZÁLEZ	INSTITUTO NACIONAL DE INVESTIGACIONES NUCLEARES
BPIT-P-08	MODIFICACIÓN ESTRUCTURAL MEDIANTE ALTA ENERGÍA DE POLÍMEROS SEMICONDUCTORES SINTETIZADOS POR PLASMA.	GUILLERMO J. CRUZ CRUZ	INSTITUTO NACIONAL DE INVESTIGACIONES NUCLEARES
BPIT-P-09	LIOFILIZACIÓN DE COPOLÍMEROS POROSOS DE PIRROL Y ETILENGLICOL	GUILLERMO J. CRUZ CRUZ	INSTITUTO NACIONAL DE INVESTIGACIONES NUCLEARES
BPIT-P-10	EFFECTO CONJUNTO DEL COLESTEROL, TRIGLISÉRIDOS Y GLUCOSA EN EL COMPORTAMIENTO REOLÓGICO DE LA SANGRE HUMANA	FAUSTO CALDERAS	UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
BPIT-P-11	ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DEL ULTRASONIDO EN EL COMPORTAMIENTO REOLÓGICO DE LA SANGRE.	FAUSTO CALDERAS	UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
BPIT-P-12	CARACTERIZACIÓN DE HIDROGELES DE GELATINA CON NANOPARTICULAS DE PLATA ATRAPADAS.	ELDA PATRICIA SEGURA CENICEROS	UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE COAHUILA, FCQ
BPIT-P-13	OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO DE SILANIZACIÓN DE LA HIDROXIAPATITA Y SU EFECTO SOBRE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DE CEMENTOS ÓSEOS	JOSÉ MANUEL CERVANTES-UC	CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA DE YUCATÁN

VIERNES 9 DE NOVIEMBRE - SALÓN UXMAL

CLAVE	TEMA	EXPOSITOR	INSTITUCIÓN
	ACRÍLICOS		
BPIT-P-14	CELDA DE ELECTROCULTIVO CELULAR	RAUL MONTIEL CAMPOS	UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA
BPIT-P-15	DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DE UN COLETOR PARA PRODUCCIÓN DE ANDAMIOS CILÍNDRICOS PARA LA REGENERACIÓN DE ARTERIAS Y VENAS	RAUL MONTIEL CAMPOS	UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA
BPIT-P-16	APARATO DE COEXTRUSIÓN-ELECTROSPINNING DE DOBLE HUSILLO	RAUL MONTIEL CAMPOS	UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA
BPIT-P-17	APLICACIÓN DE LA LIOFILIZACIÓN PARA LA OBTENCIÓN DE ANDAMIOS DE PLLA	JULIO CÉSAR SÁNCHEZ PECH	CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA DE YUCATÁN
BPIT-P-18	PROPIEDADES FÍSICAS DEL ANDAMIO DE HIDROXIETILCELULOSA - ALCOHOL POLIVINÍLICO	SIMÓN YOBANNY REYES LÓPEZ	UNIVERSIDAD AUTONOMA DE CIUDAD JUÁREZ
BPIT-P-19	ELABORACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE ANDAMIOS DE POLICPROLACTONA Y SU MODELAMIENTO UTILIZANDO ELEMENTOS FINITOS	SHARLEEN KARINA MORALES ROJAS	CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA DE YUCATÁN
BPIT-P-20	SÍNTESIS DE POLIURETANOS SEGMENTADOS BIODEGRADABLES CON COMPUESTOS OSTEOGÉNICOS PARA REGENERACIÓN ÓSEA	CELÍN LOZANO PÉREZ	CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA DE YUCATÁN
BPIT-P-21	EFFECTO DE LA ADICIÓN DE ESFERAS DE QUITOSANA/NAOH EN EL HINCHAMIENTO DE UNA MATRIZ POLIMÉRICA DE ACRILAMIDA	AGUSTÍN MARTÍNEZ RUVALCABA	UNIVERSIDAD DE GUADALAJARA
BPIT-P-22	SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COPOLÍMEROS BLOQUE DE E-CAPROLACTONA Y L-LACTIDA OBTENIDOS MEDIANTE BIOCATALISIS	LAURA PEPONI	INSTITUTO DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS
BPIT-P-25	INFLUENCIA DE LA CORRIENTE ELECTRICA SOBRE EL CRECIMIENTO CELULAR DE HEPATOCITOS SOBRE POLIPIRROL SINTETIZADO POR PLASMA.	JUAN MORALES-CORONA	UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA
BPIT-P-26	SÍNTESIS ENZIMÁTICA Y PROPIEDADES TÉRMICAS DE POLILACTONAS Y SUS COPOLÍMEROS PRODUCIDOS VÍA POLIMERIZACIÓN POR APERTURA DE ANILLO	WILBERTH HERRERA KAO	CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA DE YUCATÁN
MATERIALES POLIMÉRICOS PARA APLICACIONES AVANZADAS			
MPAA-P-01	PURIFICACIÓN DE BIODIESEL MEDIANTE MEMBRANAS DE MICROFILTRACIÓN A PARTIR DE POLISULFONA.	ANAHI ARREAGA CANSINO	CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA DE YUCATÁN

VIERNES 9 DE NOVIEMBRE - SALÓN UXMAL

CLAVE	TEMA	EXPOSITOR	INSTITUCIÓN
MPAA-P-02	SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE POLIURETANOS-UREA USANDO COMO EXTENDEDOR DE CADENA DIAMINAS AROMÁTICAS	JOSÉ LUIS SANTIAGO GARCÍA	CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA DE YUCATÁN
POLIOLEFINAS			
POL-P-02	POLIETILENO FUNCIONALIZADO CON ÁCIDO ITACÓNICO Y AMINO ALCOHOL COMO AGENTE COMPATIBILIZANTES EN NANO-COMPUESTOS DE POLIETILENO/ARCILLA/PLATA.	MARIA CRISTINA IBARRA ALONSO	CIQA
RECUBRIMIENTOS			
REC-P-01	LIBERACION DE AMPICILINA SÓDICA DESDE HIDROGELES DE COPOLÍMEROS DE N-ISOPROPILACRILAMIDA. EFECTO DEL PH.	EDUARDO MENDIZÁBAL MIJARES	UDG
REC-P-02	SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE PLATA; EFECTO DE LA AGITACIÓN Y VELOCIDAD DE ADICIÓN DEL AGENTE PRECIPITANTE.	EDUARDO MENDIZÁBAL MIJARES	UDG
SÍNTESIS Y MODIFICACIÓN DE POLÍMEROS			
SMP-P-01	SYNTHESIS OF POLYURETHANES FROM CHEMICAL MODIFICATION OF FATTY ACIDS OF COTTONSEED OIL	ILSE CRISTAL NOVOA DE LEÓN	UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE COAHUILA
SMP-P-02	SÍNTESIS ENZIMÁTICA DE POLÍMEROS BIODEGRADABLES MEDIANTE LIPASAS INMOVILIZADAS	RUBÉN DE REGIL HERNÁNDEZ	CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y ASISTENCIA TECNOLÓGICA DEL ESTADO DE JALISCO
SMP-P-03	ESTUDIO DE LA DEGRADACION TÉRMICA DE ALGUNOS BIOPOLÍMEROS POR TGA/FTIR	JOSÉ MANUEL CERVANTES-UC	CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA DE YUCATÁN
SMP-P-04	MODIFICACIÓN SUPERFICIAL DE MATERIALES CELULÓSICOS PARA LA SÍNTESIS DE HIDROGELES BIODEGRADABLES.	DAVID GUEVARA RUIZ	UNIVERSIDAD DE GUADALAJARA
SMP-P-05	USO DE SEMI-IPN EN LIBERACIÓN CONTROLADA DE FERTILIZANTE	JUAN CARLOS SANCHEZ DIAZ	UNIVERSIDAD DE GUADALAJARA
SMP-P-06	COMPORTAMIENTO REOLOGICO DE POLIACRILAMIDAS HIDROFOBAMENTE MODIFICAS SINTETIZADAS VIA RAFT	VALERIA JORDANA GONZALEZ CORONEL	BUAP-FIQ
SMP-P-07	SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS DENSAS A BASE DE POLIÓXIDO DE ETILENO ENTRECruzADO CON GRUPOS EPOXI	JOSÉ LUIS SANTIAGO GARCÍA	CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTIFICA DE YUCATÁN
SMP-P-08	SINTESIS DE MEMBRANAS IONICAS MEDIANTE POLIMERIZACIÓN INTERFACIAL PARA OSMOSIS INVERSA	YAMILE PÉREZ PADILLA	CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA DE YUCATÁN
SMP-P-09	¿OBTENCIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE POLIPIRROL MEDIANTE POLIMERIZACION EN HETEROFASE?	JOSÉ CARLOS GONZÁLEZ IÑIGUEZ	UNIVERSIDAD DE GUADALAJARA
SMP-P-10	SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE POLI(ACRILAMIDA-CO-ÁCIDO ACRÍLICO/AG+)	SALVADOR GARCÍA-ENRIQUEZ	CENTRO DE ENSEÑANZA TÉCNICA INDUSTRIAL

VIERNES 9 DE NOVIEMBRE - SALÓN UXMAL

CLAVE	TEMA	EXPOSITOR	INSTITUCIÓN
SMP-P-11	SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES POLIMÉRICOS POROSOS DE METACRILATO DE METILO UTILIZANDO COMO PLANTILLA EMULSIONES ALTAMENTE CONCENTRADAS	LOURDES ADRIANA PÉREZ CARRILLO	UNIVERSIDAD DE GUADALAJARA
SMP-P-12	SÍNTESIS DEL COPOLIMERO PDMS-CO-PVMS OMEGA FUNCIONALIZADO	CLAUDIA YANET YEVERINO MIRANDA	CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA
SMP-P-13	SINTESIS Y CARACTERIZACION DE MONOMEROS FOTOCROMATICOS DEL TIPO ESPIROBENCENOS Y AZOBENCENOS	MARIA DE LOS ANGELES NAJERA RIVERA	CIQA
SMP-P-14	CAPACIDAD DE HINCHAMIENTO DE HIDROGELES DE POLI(ÁCIDO ACRÍLICO-CO-3 SULFOPROPIL ACRILATO DE POTASIO)	SALVADOR GARCÍA-ENRIQUEZ	UNIVERSIDAD DE GUADALAJARA
SMP-P-15	CP*RUCL(PMEPH ₂) ₂ COMO NUEVO SISTEMA CATALITICO EN LA POLIMERIZACIÓN DE ESTIRENO POR ATRP.	JOSE MANUEL MUÑOS AVILA	CIQA
SMP-P-16	UTILIZACIÓN DE CAN COMO SISTEMA INICIADOR EN LA COPOLIMERIZACIÓN INJERTO DE HEMA SOBRE PLUMAS DE POLLO	JOSE LUIS RIVERA ARMENTA	INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CIUDAD MADERO
SMP-P-17	GENERACIÓN DE GRADIENTES QUÍMICOS DE POLÍMEROS SINTETIZADOS POR PLASMA	ROBERTO OLAYO	UAM-I
SMP-P-19	MODELING OF FREE-RADICAL POLYMERIZATION SYSTEMS OF ACRYLONITRILE-VINYL ACETATE FOR THE PRODUCTION OF PRECURSOR POLYMERS.	JUAN CARLOS TAPIA-PICAZO	INSTITUTO TECNOLÓGICO DE AGUASCALIENTES

XXV Congreso Nacional de la Sociedad Polimérica de México

AÑO DE LA CULTURA MAYA

Del 7 al 10 de Noviembre de 2012

Mérida, Yucatán, México

RESÚMENES



[IR A CONTENIDO](#)



CONTENIDO

BIOMATERIALES POLIMÉRICOS E INGENIERÍA DE TEJIDOS 1

PREPARACIÓN DE LÁTEX BIOCOMPATIBLE DE POLIACETATO DE VINILO-POLIALCOHOL VINÍLICO MEDIANTE POLIMERIZACIÓN EN HETEROFASE PARA RECUBRIMIENTO DE ALIMENTOS	2
INMOVILIZACIÓN DE PROTEÍNAS EN SUPERFICIES POLIMÉRICAS SINTETIZADAS POR PLASMA.	3
CRECIMIENTO CELULAR SOBRE BIOPOLÍMEROS SINTETIZADOS POR PLASMA PARA SU USO EN INGENIERIA DE TEJIDOS.	4
ELECTROHILADO Y MODIFICACIÓN SUPERFICIAL DE POLÍMEROS PARA SU USO EN INGENIERIA DE TEJIDOS.	5
MODIFICACIÓN ESTRUCTURAL MEDIANTE ALTA ENERGÍA DE POLÍMEROS SEMICONDUCTORES SINTETIZADOS POR PLASMA.	6
CARACTERIZACIÓN DE HIDROGELES DE GELATINA CON NANOPARTICULAS DE PLATA ATRAPADAS.	7
PROPIEDADES FÍSICAS DEL ANDAMIO DE HIDROXIETILCELULOSA - ALCOHOL POLIVINÍLICO	8
SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COPOLÍMEROS BLOQUE DE E-CAPROLACTONA Y L-LACTIDA OBTENIDOS MEDIANTE BIOCATALISIS	9
VISCOSITY ANALYSIS AND INFLUENCES OF THE REACTION TIME AND CATALYST OF QUASI-PRE-POLYMERS (PEG 1500 AND 4,4'-MDI)	10
OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE SOPORTES (ANDAMIOS), POR ELECTROSPINNING, A BASE DE QUITOSANO Y POLI (ÁCIDO LÁCTICO) PARA SU POSIBLE USO EN LA REGENERACIÓN DE NERVIOS PERIFÉRICOS	11
EFFECTO DE LA FUNCIONALIZACION DE PARTICULAS DE SULFATO DE BARIO CON PLASMA DE O ₂ Y UN SILANO SOBRE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DE CEMENTOS ÓSEOS	12
OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE COMPÓSITOS QUITOSANO-ÁKERMANITA: PRUEBAS DE BIOACTIVIDAD	13
ESTRUCTURA Y CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA DE NANOPÁRTICULAS DE POLIPIRROL POR PLASMA	14
SÍNTESIS DE FURANELOS POR PLASMA	15
LIOFILIZACIÓN DE COPOLÍMEROS POROSOS DE PIRROL Y ÉTILENGLICOL	16
EFFECTO CONJUNTO DEL COLESTEROL, TRIGLISÉRIDOS Y GLUCOSA EN EL COMPORTAMIENTO REOLÓGICO DE LA SANGRE HUMANA	17
ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DEL ULTRASONIDO EN EL COMPORTAMIENTO REOLÓGICO DE LA SANGRE	18
OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO DE SILANIZACIÓN DE LA HIDROXIAPATITA Y SU EFFECTO SOBRE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DE CEMENTOS ÓSEOS ACRÍLICOS	19
CELDA DE ELECTROCULTIVO CELULAR	20
DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DE UN COLECTOR PARA PRODUCCIÓN DE ANDAMIOS CILÍNDRICOS PARA LA REGENERACIÓN DE ARTERIAS Y VENAS	21
APARATO DE COEXTRUSIÓN-ELECTROSPINNING DE DOBLE HUSILLO	22
APLICACIÓN DE LA LIOFILIZACIÓN PARA LA OBTENCIÓN DE ANDAMIOS DE PLLA	23
ELABORACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE ANDAMIOS DE POLICPROLACTONA Y SU MODELAMIENTO UTILIZANDO ELEMENTOS FINITOS	24
SÍNTESIS DE POLIURETANOS SEGMENTADOS BIODEGRADABLES CON COMPUESTOS OSTEOGÉNICOS PARA REGENERACIÓN ÓSEA	25
EFFECTO DE LA ADICIÓN DE ESFERAS DE QUITOSANA/NAOH EN EL HINCHAMIENTO DE UNA MATRIZ POLIMÉRICA DE ACRILAMIDA	26
INFLUENCIA DE LA CORRIENTE ELÉCTRICA SOBRE EL CRECIMIENTO CELULAR DE HEPATOCITOS SOBRE POLIPIRROL SINTETIZADO POR PLASMA.	27
SÍNTESIS ENZIMÁTICA Y PROPIEDADES TÉRMICAS DE POLILACTONAS Y SUS COPOLÍMEROS PRODUCIDOS VÍA POLIMERIZACIÓN POR APERTURA DE ANILLO	28

ECOPOLÍMEROS Y RECICLADO 29

EVALUACIÓN DE LA ADSORCIÓN DE Cu(II) EN UNA COLUMNA EMPACADA CON PERLAS DE HIDROGEL Q-PVA ENTRECruzADO CON EGDE	30
EVALUACIÓN DE PROCESABILIDAD Y PROPIEDADES DE MEZCLAS EXTRUIDAS DE ENVASES TETRAPAK, POLIETILENO Y ADITIVOS	31
ESTUDIO CINÉTICO Y DE EQUILIBRIO DE ADSORCIÓN DE AMARILLO 5 SOBRE ESFERAS DE QUITOSANO-CELULOSA	32
EFFECTO DEL INTEMPERISMO ACCELERADO Y EL ATAQUE DE TERMITAS SOBRE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS A FLEXIÓN Y LA APARIENCIA DE MATERIALES COMPUESTOS A BASE DE RESIDUOS DE HDPE Y MADERA DE PINO	33
APROVECHAMIENTO DE LA FIBRA DEL BONOTE DE COCO Y POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD RECICLADO PARA LA FABRICACIÓN DE UN PROTOTIPO DE MESA DE CAMA	34





EFFECTO DE ADITIVOS EN LA RESISTENCIA A LA TENSIÓN DE UN MATERIAL COMPUESTO PREPARADO CON RESIDUOS DE MADERA DE PINO Y HDPE RECICLADO MEDIANTE EXTRUSIÓN MONO-HUSILLO	35
PREPARACION Y CARACTERIZACION DE COMPUESTOS DE ACETATO DE CELULOSA REFORZADOS CON FIBRAS DE CELULOSA	36
CARACTERIZACIÓN DE AGLOMERADOS DE TETRA BRIK CON MATRIZ DE POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD A DIFERENTE FRACCIÓN VOLUMEN	37
ESTUDIO DE LA COMPOSTABILIDAD DE UN MATERIAL COMPUESTO ESPUMADO DE ALMIDON DE YUCA, CELULOSA Y CARBONATO DE CALCIO.....	38
EVALUACIÓN DE PROCESABILIDAD Y PROPIEDADES DE MEZCLAS EXTRUIDAS DE ENVASES TETRAPAK, POLIETILENO Y ADITIVOS	39
SÍNTESIS DE UN COPOLÍMERO A PARTIR DE CAROTENOS Y ESTIRENO.....	40
OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES COMPUESTOS DE FIBRAS DE BAGAZO DE AGAVE TEQUILANA Y POLIÁCIDO LÁCTICO (PLA)	41
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	42
ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO MECÁNICO DE MATERIALES PARCIALMENTE BIODEGRADABLES.....	43
CARACTERIZACIÓN DE ALMIDONES TERMOPLÁSTICOS OBTENIDOS A PARTIR DE ALMIDONES INJERTADOS CON ACRÍLICOS	44
ANÁLISIS ESTRUCTURAL Y MECÁNICO DE MATERIALES COMPUESTOS CEMENTO-RESIDUO DE PAPEL	45
REUTILIZACIÓN DEL LÁTEX DE GLOBO EN LA OBTENCIÓN DE NUEVAS FORMULACIONES AHULADAS	46
SEMIOQUÍMICOS DE EXTRACTOS NATURALES EN PELÍCULAS BIOPOLIMÉRICAS: CARACTERIZACIÓN Y DIFUSIÓN	47

MATERIALES DE COMPUESTOS Y MEZCLAS POLIMÉRICAS 48

CARACTERIZACIÓN MECÁNICA DE PELÍCULAS BIODEGRADABLES REFORZADAS CON CELULOSA CRISTALINA.....	49
ANÁLISIS FOTOMECÁNICO DE LA DISTRIBUCIÓN DE ESFUERZO CORTANTE EN UN MODELO DE FIBRA SIMPLE	50
PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MEZCLAS EXTRUIDAS DE POLIETILENO Y QUITOSANO COMPATIBILIZADAS CON POLIETILENO-G-ANHÍDRIDO MALEICO	51
EVALUACIÓN POR IMPACTO DE BAJA ENERGÍA DEL EFECTO DE LOS PARÁMETROS DE PROCESO EN LAS PROPIEDADES DE UN COMPUESTO EPÓXI-KEVLAR	52
ELABORACIÓN Y PRUEBA A FLEXIÓN DE UN MATERIAL ESTRUCTURAL SÁNDWICH TIPO HONEYCOMB	53
COMPOSITES HÍBRIDOS POLIPROPILENO-FIBRA DE AGAVE Y POLIPROPILENO-FIBRA DE PINO PREPARADOS POR INYECCIÓN	54
ESTUDIO DE LAS DEFORMACIONES CON HOLOGRAFÍA DIGITAL DE ALTA VELOCIDAD: COMPARACIÓN DE LA RESPUESTA DE IMPULSO ENTRE DIFERENTES MEMBRANAS TEXTILES PARA PROTECCIÓN BALÍSTICA ANTITRAUMA	55
REPORTE DE ESTUDIOS DEL EFECTO DE SWCNTS EN HULE NATURAL CON DIFERENTES AGENTES ENTRECruzANTES.....	56
EFFECTO DE LA INCORPORACIÓN DE UN TERMOPLASTICO SOBRE EL TRABAJO DE ADHESIÓN RESINA EPOXICA-FIBRA DE CARBÓN MEDIANTE UN ANALISIS DE ANGULOS DE CONTACTO	57
EFFECTO DE LA MODIFICACION SUPERFICIAL CON PLASMA ATMOSFERICO DE ETILENO EN LAS PROPIEDADES MICROMECHANICAS DE MATERIALES COMPUESTOS DE HENEQUÉN-PEAD	58
COMPUESTOS ESPUMADOS Y ESTRUCTURADOS DE POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD/FIBRA DE AGAVE PROCESADOS POR INYECCION ..	59
OBTENCIÓN DE NANOCOMPOSITOS BIOMÉDICOS DE POLI(ε-CAPROLACTONA), NANO-HIDROXIAPATITA Y NANO-PLATA POR ELECTROHILADO.....	60
EVALUACION DE COMPATIBILIZANTES EN COMPOSITOS A PARTIR DE PVC Y PLUMA DE POLLO	61
MEMBRANAS DE AC-PEC: PREPARACION, CARACTERIZACION Y EVALUACION EN PROCESOS DE INTERCAMBIO IONICO PARA LA RECUPERACION DE METALES	62
ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES MECANICAS DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS CON FIBRAS ORIENTADAS AL AZAR Y FIBRAS ALINEADAS OBTENIDAS POR ELECTROHILADO	63
COMPÓSITOS BIODEGRADABLES ELABORADOS A PARTIR DE ALMIDÓN CON REFUERZO DE PARTÍCULAS DE MADERA	64
FORMULACIÓN Y ESTUDIO DE MEZCLAS CEMENTANTES UTILIZANDO POLIETILENTEREFTALATO RECICLADO PARA LA ELABORACIÓN DE MATERIALES PARA LA INDUSTRIA DE LA CONSTRUCCIÓN	65
APLICACIÓN DE TÉCNICAS NO DESTRUCTIVAS DE EMISIÓN ACÚSTICA EN LA CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES COMPUESTOS.....	66
ESTUDIO DE LA TENACIDAD DE UN MATERIAL COMPUESTO A BASE DE RESINA EPÓXICA MODIFICADA CON UN POLÍMERO TERMOPLÁSTICO Y REFORZADA CON FIBRA DE CARBÓN	67





EFFECTO DE LA MODIFICACIÓN QUÍMICA DE FIBRAS DE AGAVE EN LAS PROPIEDADES FÍSICO MECÁNICAS DE MATERIALES COMPUESTOS PRODUCIDOS POR ROTOMOLDEO.....	68
REPORTE DE ESTUDIOS DEL EFECTO DE SWCNTS EN HULE SILICÓN CON PERÓXIDOS.....	69
EFFECTO DE LA HUMEDAD SOBRE LA RESISTENCIA INTERFACIAL FIBRA DE CARBÓN-RESINA EPOXICA MODIFICADA CON POLISULFONA...	70
ANÁLISIS DE PROBABLES SITIOS DE INICIO DE FALLA EN MATERIALES COMPUESTOS REFORZADOS CON TEXTILES	71
EFFECTO DEL AGENTE ACOPLANTE SOBRE LA RESISTENCIA DE IMPACTO DE UNA LÁMINA DE PP/FIBRA DE COCO	72
ESTUDIO DE LA TENACIDAD DE UNA RESINA EPÓXICA MODIFICADA CON UN TERMOPLÁSTICO.....	73

MATERIALES POLIMÉRICOS PARA APLICACIONES AVANZADAS..... 74

MICROSTRUCTURE, RHEOLOGY AND ELECTROSPINNING OF BIO-POLY-HYDROXYALKANOATES	75
POLIURETANOS BIODEGRADABLES CON MEMORIA DE FORMA.....	76
SYNTHESIS OF TERPOLYMERS OF STYRENE, ACRYLIC ACID AND DIVINYLBENZENE BY MINIEMULSION POLYMERISATION WITH POLYMERISABLE SURFACTANT AIDED STABILISATION.....	77
INFLUENCE OF MOLECULAR WEIGHT OF MICROBIAL POLYESTER POLY(3-HYDROXYBUTYRATE) ON MORPHOLOGY, HYDROPHOBICITY, MECHANICAL AND THERMAL PROPERTIES	78
MEMBRANAS LIBERADORAS DE FÁRMACOS: PREPARACIÓN POR ELECTROHILADO Y CARACTERIZACIÓN.....	79
ELABORACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE UN SÁNDWICH ALUMINIO/POLIPROPILENO REFORZADO CON FIBRAS DE ARAMIDA.....	80
MEJORAMIENTO DE UN SISTEMA ESTRUCTURAL SÁNDWICH HÍBRIDO TIPO PANAL	81
BIOPOLÍMEROS ELECTROLITOS CON LÍQUIDOS IÓNICOS PARA SU POSIBLE USO EN BATERÍAS DE LITIO.....	82
SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE POLIPIRROL LITIADO COMO BASE PARA OBTENER ELECTRODOS PARA BATERIAS DE LITIO	83
EFFECTO DE LA DEGRADACIÓN EN LA ADHESIÓN DE UN SISTEMA PC-CPVC PARA APLICACIONES EN COLECTORES SOLARES	84
ESTUDIO EXPERIMENTAL DE LAMINADOS INDEPENDIENTES DE ARAMIDA/POLIPROPILENO PARA IMPACTOS DE ALTA VELOCIDAD	85
SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COPOLÍMEROS EN BLOQUE FLUORADOS PREPARADOS POR ATRP ICAR.....	86
PURIFICACIÓN DE BIODIESEL MEDIANTE MEMBRANAS DE MICROFILTRACIÓN A PARTIR DE POLISULFONA.....	87
SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE POLIURETANOS-UREA USANDO COMO EXTENDEDOR DE CADENA DIAMINAS AROMÁTICAS.....	88

NANOCOMPUESTOS Y MATERIALES NANOESTRUCTURADOS 89

CONTROL DE TAMAÑO EN LA FORMACIÓN DE NANOPÁRTICULAS DE ORO UTILIZANDO AL POLI(METACRILATO DE N,N'-DIETILAMINOETILO)	90
COMPUESTOS DE POLIPROPILENO CON NANOPÁRTICULAS DE GRAFITO, ÓXIDO DE GRAFITO, GRAFENO Y NANOTUBOS DE CARBONO. .	91
SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICO/MECÁNICA DEL COPOLÍMERO ÁCIDO (L-LÁCTICO/GLICÓLICO) HÍBRIDO CON SILICA MESOPOROSA.....	92
PROCESSING STRATEGIES FOR GRAPHENE POLYMER MATRIX NANOCOMPOSITES	93
EFFECTO DEL MÉTODO DE MODIFICACIÓN SUPERFICIAL DE NANOPÁRTICULAS DE HIDRÓXIDO DE MAGNESIO SOBRE LAS PROPIEDADES DE NANOCOMPUESTOS HDPE/MH	94
INFLUENCE OF TREATMENT CONDITIONS AND NANOTUBE TYPE ON THE DECORATION OF MWCNTS WITH MAGNETIC PARTICLES.....	95
EFFECTO DEL GRADO DE DISPERSIÓN SOBRE LAS PROPIEDADES REOLÓGICAS EN FUNDIDO DE NANOMATERIALES	96
COMPUESTOS TERMOPLÁSTICOS REFORZADOS CON PALIGORSKITA	96
ESTUDIO DE LA ESTRUCTURA CELULAR Y DE LAS PROPIEDADES DE ABSORCIÓN DE AGUA EN ESPUMAS DE PP REFORZADO CON PALIGORSKITA.	97
ESTUDIO DE LAS CONDICIONES DE PROCESO PARA LA PREPARACION DE PELÍCULAS DELGADAS A PARTIR DE POLIPROPILENO NANOREFORZADO CON PALIGORSKITA.....	98
SÍNTESIS DE NANOESTRUCTURAS DE POLIANILINA EN PRESENCIA DEL ÁCIDO L-GLUTÁMICO	99
PREPARACIÓN Y PROPIEDADES DE NANOCOMPUESTOS DE PMMA/ PARTÍCULAS INORGÁNICAS SINTETIZADAS POR EL PROCESO SOL-GEL.....	100
ORGANOARCILLAS PRODUCIDAS POR UNA COMBINACIÓN DE TENSIOACTIVOS Y SUS NANOCOMPOSITES DE PETE	101
POLIMERIZACIÓN IN SITU DE ETILENO Y NANOTUBOS DE CARBONO CON SISTEMAS ALUMINOHIDRUROS DE ZIRCONOCENOS	102
COMPORTAMIENTO MORFOLÓGICO Y ESTRUCTURAL DE NANOCOMPUESTOS DE HULE NATURAL/ARCILLA/DIOXIDO DE TITANIO	103
SÍNTESIS DE INJERTOS CONTROLADOS DE POLIESTIRENO SOBRE NANOMAGNETITA FUNCIONALIZADA CON GRUPOS NITROXIDO	104





STUDY OF THE ULTRASOUND-EXTRUSION EFFECT ON FLAME RETARDANT PROPERTIES ON POLYPROPYLENE NANOCOMPOSITES.....	105
CARACTERIZACION DIELECTRICA Y TERMICA DE NANOCOMPUESTOS POLIMERO/ARCILLA	106
SITIOS POLIMÉRICOS TERMOSENSIBLES ENTRECruzADOS USADOS COMO PROMOTORES EN LA SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE PLATA.....	107
EFFECT OF BORIC ACID ON FLAME RETARDANT PROPERTIES OF POLYETHYLENE BASED NANOCOMPOSITES AND MAGNESIUM HYDROXIDE MODIFIED	108
EFFECT OF ORGANOMODIFIED CLAYS ON THE DISPERSION, PHYSIC-MECHANICAL PERFORMANCE AND BARRIER PROPERTIES OF LINEAR LOW DENSITY AND CYCLIC OLEFINS (LLDPE/COC) BLENDS	109
ESTUDIO DE LA INCORPORACION DE ARCILLAS Y DEL ENTRECruzAMIENTO POR RADIACION EN EL DESEMPEÑO MECÁNICO Y TERMICO DE UN COMPUESTO DE PVC RIGIDO.	110
SINTESIS VERDE Y CARACTERIZACION DE NANOPARTICULAS DE ORO EMPLEANDO UN COPOLIMERO DE BLOQUE (F127)	111
ESTRUCTURA DE PARTÍCULAS COMPUESTAS DE POLIPIRROL Y OXIDO DE TITANIO SINTETIZADAS POR PLASMA	112
CINÉTICA DE LA POLIMERIZACIÓN DE PIRROL EN HETEROFASE ASISTIDA POR ULTRASONIDO	113
OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES COMPUESTOS DE NANOTUBOS DE CARBONO (CNT) Y POLIPROPILENO (PP).....	114
OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE NANOTUBOS ESTRUCTURADOS DE POLIPIRROL/POLIMETILMETACRILATO	115
ESTUDIO FOTODEGRADATIVO DE NANOCOMPUESTOS DE HULE NATURAL/ARCILLA/DIOXIDO DE TITANIO SOBRE AZUL DE METILENO	116
SINTESIS Y CARACTERIZACION DE LAS PROPIEDADES ESTRUCTURALES, TÉRMICAS Y MORFOLÓGICAS DE NANOCOMPÓSITOS DE PMMA-HFXZR1-Xo2.....	117
EFECTO ANTIBACTERIAL EN COMPÓSITOS POLIMÉRICOS UTILIZANDO ALUMINOSILICATOS COMO SOPORTE DE NANOPARTÍCULAS DE PLATA.....	118
OBTENCIÓN Y EVALUACIÓN DE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DE UN MATERIAL REFORZADO CON NANOFIBRAS DE CELULOSA DE HENEQUÉN USANDO LA TÉCNICA DE ELECTROHILADO.	119

POLIOLEFINAS..... 120

MONITOREO CINÉTICO DE LA POLIMERIZACIÓN DE ETILENO VÍA METALOCENOS.....	121
POLIETILENO FUNCIONALIZADO CON ÁCIDO ITACÓNICO Y AMINO ALCOHOL COMO AGENTE COMPATIBILIZANTES EN NANO-COMPUESTOS DE POLIETILENO/ARCILLA/PLATA.	122

RECUBRIMIENTOS..... 123

DEPOSITACIÓN DE AZUFRE EN PELICULAS POLIMERICAS MEDIANTE LA TÉCNICA PACVD EMPLEANDO UNA MEZCLA DE H ₂ S/CO ₂	124
LIBERACION DE AMPICILINA SÓDICA DESDE HIDROGELES DE COPOLÍMEROS DE N-ISOPROPILACRILAMIDA. EFECTO DEL PH.	125
SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE PLATA; EFECTO DE LA AGITACIÓN Y VELOCIDAD DE ADICIÓN DEL AGENTE PRECIPITANTE.....	126

SÍNTESIS Y MODIFICACIÓN DE POLÍMEROS..... 127

SYNTHESIS OF MELANIN BASED AND ASSESSMENT OF THEIR POTENTIAL TO DEGRADE OF AZO COMPOUNDS.....	128
OBTENCIÓN DE POLI(ÁCIDO LÁCTICO) MEDIANTE POLIMERIZACIÓN DIRECTA.	129
ESTUDIO CINÉTICO POR DILATOMETRÍA DE REACCIONES DE POLIMERIZACIÓN VÍA RADICALES LIBRES CONVENCIONAL Y CONTROLADA DE MONÓMEROS METACRÍLICOS	130
SYNTHESIS OF HIGH IMPACT POLYSTYRENE FROM HETEROGENEOUS SOLUTION: INFLUENCE OF MOLECULAR WEIGHT OF POLYSTYRENE ON THE PHASE INVERSION, MORPHOLOGY DEVELOPMENT AND IMPACT STRENGTH.....	131
EFECTO DE EXTENSORES DE CADENA SOBRE LA ESTRUCTURA Y PROPIEDADES DEL ÁCIDO POLILÁCTICO.....	132
NANOGELES DE POLI(N- ISOPROPIL ACRILAMIDA) VÍA POLIMERIZACIÓN EN FASE HETEROGÉNEA EN FLUJO SEMICONTINUO.....	133
PREPARACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE POLI (METACRILATO DE HEXILO) MEDIANTE POLIMERIZACIÓN EN NANOEMULSIÓN MEDIANTE EL MÉTODO PIT.....	134
MEJORAMIENTO DE LA MORFOLOGÍA DEL HDPE EN POLIMERIZACIONES CON ALUMINOHIDRUROS DE ZIRCONOCENO EN FASE HOMOGÉNEA	135
SOPORTES ORGÁNICOS BASADOS EN TERPOLÍMEROS DE POLI(ESTIRENO-DVB-ACIDO ACRILICO) PARA METALOCENOS APLICADOS A LA POLIMERIZACIÓN DE ETILENO	136





DETERMINACION DE RELACIONES DE REACTIVIDAD DE ESTIRENO-ACRILONITRILLO POR POLIMERIZACION RADICALIDA CONVENCIONAL Y CONTROLADA (TEMPO).....	137
SÍNTESIS DE ESTRELLAS POLIMÉRICAS DE TRES Y CUATRO BRAZOS DE POLI-(N-VINILCAPROLACTAMA) UTILIZANDO CTA'S MULTIFUNCIONALES TIPO R Y Z.	138
SÍNTESIS ENZIMÁTICA DE POLÍMEROS BIODEGRADABLES MEDIANTE LIPASAS INMOVILIZADAS	139
COMPORTAMIENTO REOLOGICO DE POLIACRILAMIDAS HIDROFOBAMENTE MODIFICAS SINTETIZADAS VIA RAFT	140
OBTENCIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE POLIPIRROL MEDIANTE POLIMERIZACION EN HETEROFASE	141
SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE POLI(ACRILAMIDA-CO-ÁCIDO ACRÍLICO/AG+)	142
CAPACIDAD DE HINCHAMIENTO DE HIDROGELES DE POLI(ÁCIDO ACRÍLICO-CO-3 SULFOPROPIL ACRILATO DE POTASIO)	143
UTILIZACIÓN DE CAN COMO SISTEMA INICIADOR EN LA COPOLIMERIZACIÓN INJERTO DE HEMA SOBRE PLUMAS DE POLLO	144
MONITOREO DE LA REACCIÓN DE POLIMERIZACIÓN DE ACRILAMIDA MEDIANTE ESPECTROSCOPÍA RAMAN	145
SYNTHESIS OF POLYURETHANES FROM CHEMICAL MODIFICATION OF FATTY ACIDS OF COTTONSEED OIL	146
ESTUDIO DE LA DEGRADACION TÉRMICA DE ALGUNOS BIOPOLÍMEROS POR TGA/FTIR	147
MODIFICACIÓN SUPERFICIAL DE MATERIALES CELULÓSICOS PARA LA SÍNTESIS DE HIDROGELES BIODEGRADABLES.	148
USO DE SEMI-IPN EN LIBERACIÓN CONTROLADA DE FERTILIZANTE	149
SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS DENSAS A BASE DE POLIÓXIDO DE ETILENO ENTRECruzADO CON GRUPOS EPOXI	150
SINTESIS DE MEMBRANAS IONICAS MEDIANTE POLIMERIZACIÓN INTERFACIAL PARA OSMOSIS INVERSA	151
SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES POLIMÉRICOS POROSOS DE METACRILATO DE METILO UTILIZANDO COMO PLANTILLA EMULSIONES ALTAMENTE CONCENTRADAS	152
SÍNTESIS DEL COPOLIMERO PdMS-CO-PVMS OMEGA FUNCIONALIZADO	153
CP*RUCL(PMEPH2)2 COMO NUEVO SISTEMA CATALITICO EN LA POLIMERIZACIÓN DE ESTIRENO POR ATRP.	154
GENERACIÓN DE GRADIENTES QUÍMICOS DE POLÍMEROS SINTETIZADOS POR PLASMA	155
MODELING OF FREE-RADICAL POLYMERIZATION SYSTEMS OF ACRYLONITRILE-VINYL ACETATE FOR THE PRODUCTION OF PRECURSOR POLYMERS.	156

TÓPICOS GENERALES EN POLÍMEROS 157

CARACTERIZACIÓN DE RESINAS ACRILICAS COMERCIALES PARA BASE DE DENTADURAS EN PROTESIS TOTAL O PARCIAL	158
ENZYMATIC SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF POLY(ε- CAPROLACTONE) DIOLS	159
TENSOACTIVOS EN LOS PROCESOS DE MICELIZACIÓN Y SEGREGACIÓN.....	160
DETERMINACIÓN DE LA CONDUCTIVIDAD TÉRMICA POR MEDIO DE UN CALORÍMETRO DIFERENCIAL DE BARRIDO DE POTENCIA COMPENSADA	161
CONTRACCIÓN 3D EN MUESTRAS DE POLIPROPILENO CON FIBRAS NATURALES ANALIZADA MEDIANTE EL MÉTODO TAGUCHI	162
SINTESIS POR PLASMA Y CARACTERIZACION DE POLIFURANO PARA SU APLICACION EN MEMBRANAS DE SEPARACION DE GASES.....	163
MONITOREO DE LA REACCIÓN DE POLIMERIZACIÓN DE ACRILAMIDA MEDIANTE ESPECTROSCOPÍA RAMAN DE BAJA RESOLUCIÓN	164
MODIFICACIÓN DE LA ESTRUCTURA DE UNA POLIIMIDA MEDIANTE RETICULACIÓN QUÍMICA.	165
DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS MACROMOLECULARES POR DISPERSIÓN DE LUZ DE POLIELECTROLITOS SOLUBLES EN AGUA	166
CHARACTERIZATION OF NANOCOMPOSITES OF POLY(N-VINYLAMIDE)-CLAY-COMPLEXES	167
ANÁLISIS COMPUTACIONAL DE IPN'S DE PU/PANI/PVP MEDIANTE MÉTODOS SEMI-EMPÍRICOS	168
ISOLATION AND CHARACTERIZATION OF TRITICALE STARCH AND ITS THERMOPLASTIC FILMS.	169
DISEÑO, CONSTRUCCIÓN Y AUTOMATIZACIÓN DE UN MICROTENSÓMETRO PARA TENSIÓN DE FIBRAS POLIMÉRICAS.....	170
NANOPARTICULAS DE HEXAMETILDISILOXANO POR MEDIO DE PLASMA ATMOSFERICO.....	171
SIMULACIÓN DINÁMICA MOLECULAR DEL COEFICIENTE DE DIFUSIÓN DE GASES EN UNA POLIAMIDA AROMÁTICA A BASE DE TRIMETROPIM	172
ESTUDIO CINÉTICO DE LA SORCIÓN DE IONES CU (II) MEDIANTE UN CRIOGEL DE QUITOSANO.	173
PROTOCOLO DE ENVEJECIMIENTO Y REVERSIBILIDAD DE HIDROGELES DE PNIPAM	174
ELABORACIÓN DE PELÍCULAS COMESTIBLES A PARTIR DE LA MEZCLA DÁTIL(PHOENIX DACTYLIFERA L) - HIGO (FICUS CARICA L).....	175
ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES MECANICAS DE MATERIALES COMPUESTOS ESPUMADOS Y ESTRUCTURADOS DE POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD/FIBRA DE AGAVE PROCESADOS POR INYECCION.....	176



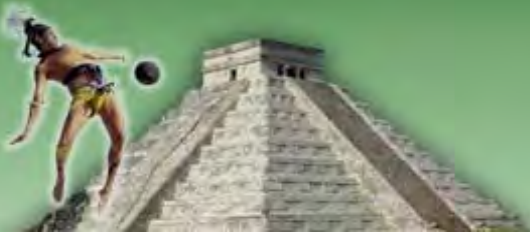


XXV Congreso Nacional de la Sociedad Polimérica de México

Mérida, Mexico, 2012
Año de la Cultura Maya

POLÍMEROS NATURALES UTILIZADOS PARA LA MODIFICACIÓN DE UNA MEMBRANA DE POLIPROPILENO MEDIANTE
FOTOPOLIMERIZACIÓN 177





Biomateriales Poliméricos e Ingeniería de Tejidos

ORAL

**PREPARACIÓN DE LÁTEX BIOCOMPATIBLE DE POLIACETATO DE VINILO-POLIALCOHOL VINÍLICO MEDIANTE
POLIMERIZACIÓN EN HETEROFASE PARA RECUBRIMIENTO DE ALIMENTOS**

Lynette Alvarado, G. Y. Cortez, René D. Peralta Rodríguez

Instituto Tecnológico de Durango, Durango, Dgo., México.
Centro de Investigación en Química Aplicada, Saltillo, Coahuila, México.
Tel: 01 844 438 9830 Ext. 1260, Fax: 01 844 438 9839, Correo electrónico: rene@ciqa.mx

RESUMEN

La conservación de alimentos para prolongar su disponibilidad para consumo, es un problema que requiere atención prioritaria mundial. Al utilizar recubrimientos de diversos materiales (papeles, polisacáridos, ceras: parafínicas, de carnauba, de candelilla, etc., Cortez, 2006) en carnes frías, quesos, frutas y verduras, el producto se protege de contaminantes atmosféricos (gases: O₂, CO₂; polvo, microorganismos, etc.) además de la pérdida de agua, prolongando su vida de anaquel (Rippey, Vivero, 2003). Tras la recolección, las frutas y hortalizas presentan envejecimiento y degradación, caracterizado por un deterioro del estado físico (deshidratación, arrugamiento y 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 (Gómez, 2011). 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 (Hagenmaier, 2000) más no así la combinación con alcohol polivinílico (PVA). Ambos polímeros, son considerados por la Oficina de Alimentos y Medicamentos (FDA) como GRAS (Generally Recognized as Safe). En este trabajo se presenta 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, su formulación y los resultados de las pruebas de recubrimiento.

Referencias

- [1]. Rippey, A. P., Vivero, J. L. (2003). <http://www.rlc.fao.org/iniciativa/pdf/nim1.pdf>
- [2]. Cortez M., G. Y. Tesis de maestría. Saltillo, Coah. Universidad Autónoma de Coahuila. (2006).
- [3]. Gómez, E. (2011). http://www.deccopostharvest.com/pdf/newsletter/11_04_2011/recubrimientos_frutas_hortalizas.pdf
- [4]. Hagenmaier, R. D., Grohmann, K. U. S. Patent 6162475 (2000).

ORAL

INMOVILIZACIÓN DE PROTEÍNAS EN SUPERFICIES POLIMÉRICAS SINTETIZADAS POR PLASMA.

Roberto Olayo, Omar F. Fabela-Sánchez, Bibiana Cruz-López

Universidad Autonoma Metropolitana, Mexico, Mexico.

Tel: 55-58-04-46-25, Fax: 55-58-04-46-26, Correo electrónico: jmor@xanum.uam.mx

RESUMEN

La técnica de polimerización por plasma permite sintetizar polímeros con grupos funcionales (grupo amina) en la superficie del mismo. Esta síntesis implica la disociación de los materiales de partida (monómero) y la reorganización de los fragmentos resultantes en las superficies dentro o fuera de la zona del plasma. Logrando la modificación de las propiedades químicas y físicas de las diferentes superficies poliméricas que se obtienen con esta técnica, y que tienen un amplio campo de aplicación en el área de biomateriales. Siguiendo esta tendencia en este trabajo se depositó una película delgada de Polipirrol (PPy), Polianilina (PAn) y Polialilamina (PAlly) con una carga superficial activa positiva consiguiendo la inmovilización de proteínas las cuales tienen una carga eléctrica opuesta a la de la superficie polimérica, la inmovilización se logra a través de la interacción electrostática de cargas opuestas dada por la fuerza de Coulomb. También en este trabajo, se presenta la caracterización del material polimérico; PPy, PAn y PAlly, los cual se sintetizaron sobre cubreobjetos de vidrio (Corning, 22mmX22mm) a diferentes condiciones de operación en un reactor de plasma construido completamente de acero inoxidable. Se caracterizan por medio de las técnicas estándares para polímeros; espectroscopia de infrarrojo de reflectancia total atenuada (FTIR-ATR), ángulo de contacto, Microscopía electrónica de barrido (SEM), XPS y análisis elemental. Con el material caracterizado se inmovilizó a la proteína por medio de la inmersión de los sustratos en una solución de proteína con agua destilada. Posteriormente se le realizaron pruebas de FTIR-ATR caracterizando el material polimérico con la proteína. Haciendo este análisis se determinó que varios de los picos característicos de la proteína se encontraron en el material polimérico con la proteína inmovilizada. Agradecimientos.

Los autores agraden 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

- Olayo MG.; Cruz, GJ, Lopez.; S, Morales J.; Olayo R.; Journal of The Mexican Chemical Society , 54, 1, 18-23 (2010).
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



ORAL

CRECIMIENTO CELULAR SOBRE BIOPOLIMEROS SINTETIZADOS POR PLASMA PARA SU USO EN INGENIERIA DE TEJIDOS.

Roberto Olayo, Rafael Godínez-Fernández, Nancy C. Islas-Arteaga, Atlántida M. Raya-Rivera, Juan Morales-Corona,

Miguelina Vasquez Ortega, Raquel G. Vargas-Jiménez

Universidad Autonoma Metropolitana, D. F., Mexico.

Hospital Infantil de Mexico, D. F., Mexico.

Cinvestav-Ipn, D.F., Mexico.

Tel: 55-58-04-46-25, Fax: 55-58-04-46-26, Correo electrónico: jmor@xanum.uam.mx

RESUMEN

El uso de polímeros biodegradables o biocompatibles en ingeniería de tejidos se ha incrementado en la última década. Entre estos polímeros se encuentran la polianilina, polipirrol, polialilamina y policaprolactona. Estos materiales se pueden sintetizar a través de métodos químicos, electroquímicos y por polimerización por plasma. Cuando la síntesis se realiza por plasma, la alta energía de los electrones del plasma produce un material entrecruzado y ramificado con una gran variedad química superficial que permite su interacción con diferentes tipos celulares. En este trabajo se sintetizan por plasma los cuatro materiales mencionados con diferentes condiciones de síntesis y sobre ellos se lleva a cabo el crecimiento celular de hepatocitos humanos HepG2 y células musculares. Se presenta también la caracterización de los polímeros por medio de las técnicas estándares para estos materiales como son FTIR-ATR, SEM, ángulo de contacto, etc.

Agradecimientos.

Los autores agraden 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.



ORAL

ELECTROHILADO Y MODIFICACIÓN SUPERFICIAL DE POLÍMEROS PARA SU USO EN INGENIERIA DE TEJIDOS

Juan Morales-Corona, Roberto Olayo, Raquel G. Vargas-Jiménez, Josué Austria-Pérez, Nancy C. Islas-Arteaga,
Atlántida M. Raya-Rivera

Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa, D.F., México.
Hospital Infantil de México Federico Gómez, D.F., México.
Correo electrónico: oagr@xanum.uam.mx

RESUMEN

La gran versatilidad que da el electrohilado para construir materiales porosos con gran superficie y con capacidad de biodegradación, la hace una técnica ideal para ser utilizada en Ingeniería de Tejidos. El manejo de sus variables ha permitido incidir en su morfología [1], combinar la función de sostén con la de dosificación de drogas [2, 3], buscar formas alternativas que permitan mejorar los andamios tridimensionales [4], y explorar materiales compuestos con características particulares que den ventajas fisiológicas o estructurales [5, 6]. La superficie del andamio juega un papel fundamental para su aplicación en la ingeniería de tejidos, por lo que la modificación por plasma permite manejar esta variable con versatilidad ya que puede ser desde simple modificación química de la superficie o alterar las propiedades del bulto cambiando propiedades como su tiempo de biodegradación o su conductividad eléctrica.

El presente trabajo presenta los avances realizados en nuestro laboratorio en andamios electrohilados y su modificación por plasma, se discuten los equipos diseñados y sus capacidades, así como las combinaciones que permiten obtener resultados con diferentes tipos celulares contrastados por medio de pruebas in vitro y in vivo, y la obtención de materiales compuestos electrohilados para aplicaciones específicas como tejido óseo, y nervioso.

POSTER

MODIFICACIÓN ESTRUCTURAL MEDIANTE ALTA ENERGÍA DE POLÍMEROS SEMICONDUCTORES SINTETIZADOS POR PLASMA.

Rosa Ma. Gómez E., Maribel González Torres, Lidia Ma. Gómez J., Ma. Guadalupe Olayo González, O. Geovanni López Gracia, Guillermo J. Cruz Cruz

Univerisdad Autonoma del Estado de Mexico, Toluca Mex., México.
Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Ocoyoacac, Mex., México.
Tel: 722 271 1182, Fax: 55 5329 7301, Correo electrónico: guillermoj.cruz@hotmail.com

RESUMEN

Hay muchas formas de modificar la estructura superficial de los materiales hacia aplicaciones específicas, la interacción por plasma es una de ellas. Sin embargo, modificar la estructura interna de un material sólido, prácticamente solo puede hacerse con radiaciones electromagnéticas de alta energía, rayos X o gammas, y los cambios en el material dependen de su sensibilidad al haz incidente. En términos generales puede decirse que mientras más compleja sea la estructura atómica de los materiales más sensibilidad tendrán a la energía de las radiaciones electromagnéticas. Los polímeros son particularmente sensibles y más los polímeros por plasma, ya que están hechos con la estructura del monómero más la estructura de sus derivados.

En este trabajo se presenta un análisis sobre la modificación estructural mediante radiación gamma a 18 y 40 KGy en polímeros por plasma derivados de pirrol. La modificación estructural es estudió por espectroscopias IR y XPS para seguir los principales grupos funcionales y estados energéticos atómicos del material. Los resultados indican que antes de la irradiación gamma los polímeros están constituidos por los grupos funcionales del monómero y otros grupos insaturados que se formaron durante la síntesis por plasma. Sin embargo, después de la irradiación aumentan los estados de mayor energía de todos los átomos participantes en el polímero, posiblemente debido a deshidrogenación adicional inducida por la alta energía de la radiación gamma aplicada. La alta reactividad inducida por gammas puede ser usada para polimerizar, incrementar el entrecruzamiento o para dopar a los polímeros con diferentes agentes.

POSTER

CARACTERIZACIÓN DE HIDROGELES DE GELATINA CON NANOPARTICULAS DE PLATA ATRAPADAS.

Sergio Mancillas Salas, Sergio Flores Gallardo, Patricia Vega Sánchez, Elda Patricia Segura Cenicerros, Ma Auxiliadora Valdés Flores, Eli Fuentes

Universidad Autonoma de Coahuila, Saltillo, Coahuila, México.
Centro de Investigación en Materiales (Cimav), México, Chihuahua, Chihuahua, México.
Tel: 01(844)4 83 00 08, Fax: -, Correo electrónico: psegura@uadec.edu.mx

RESUMEN

La preparación de nanopartículas metálicas ha despertado gran interés en la comunidad científica, debido a las propiedades catalíticas, ópticas, electrónicas, magnéticas y bactericidas que presentan estos sistemas, lo que significa que son de gran utilidad tecnológica, siendo de especial atención los materiales que contienen nanopartículas de metales nobles, tales como: oro, plata, platino y paladio. En particular, las nanopartículas de plata son eficaces contra bacterias resistentes a antibióticos; estas propiedades antimicrobianas de la plata se le atribuyen a su alta reactividad con las proteínas, produciendo cambios estructurales en la pared celular y la membrana nuclear, generando así inhibición y muerte celular, además de presentar una alta reactividad con el ADN bacteriano, inhibiendo su replicación. Por lo anterior, en el presente trabajo de investigación se llevó a cabo el atrapamiento de las nanopartículas de plata en hidrogeles de gelatina con diferentes concentraciones de polímeros Polivinilpirrolidona (PVP) y polivinilalcohol (PVA), una vez obtenidos los hidrogeles se realizó su caracterización por Espectroscopia FT- IR, Microscopia electrónica de barrido (SEM), Análisis termogravimétrico (TGA), evaluando también % de hinchamiento de acuerdo a la norma ASTM D 2765-90 y su efecto bactericida en E. coli, K. pneumoniae, C. albicans. De acuerdo a la caracterización realizada se puede observar que las nanopartículas de plata al ser atrapadas presentan interacciones con los grupos funcionales de la gelatina, de manera que afectan el % de hinchamiento de éstos hidrogeles, aumentando considerablemente su capacidad de absorción hasta 493.32 % al tener los hidrogeles de gelatina-PVP-Ag; de igual manera se puede observar en los resultados de análisis térmico que los hidrogeles presentan una mayor estabilidad cuando presentan nanopartículas de plata ya que la gráfica presenta una menor degradación. Sin embargo, aunque los hidrogeles presentan efecto de inhibición en los microorganismos probados, no es significativo ya que el halo de inhibición presentado es de 5mm.



POSTER

PROPIEDADES FÍSICAS DEL ANDAMIO DE HIDROXIETILCELULOSA - ALCOHOL POLIVINÍLICO

Eduardo San Martín, Karla Tovar, Simón Yobanny Reyes López, Takaomi Kobayashi, Mónica Galicia, Rosa Saucedo, Judith Rios

Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada, Df, México.

Universidad Autónoma de Ciudad Juárez, Ciudad Juárez, México.

Nagaoka University of Technology, Nagaoka, Japón.

Tel: +52 (656) 688-1821, Correo electrónico: simon.reyes@uacj.mx

RESUMEN

A fin de proporcionar una nueva estructura para la regeneración del tejido adiposo, se preparó un hidrogel de hidroxietilcelulosa (HEC) y alcohol polivinílico (PVA), en busca de la formación de grasa neovascularizada. Nuestra propuesta ha sido probada en conejos hembra con excelente biocompatibilidad y biointegración promoviendo la neovascularización después de tres meses de la implantación. El propósito principal de este trabajo es comprender el desarrollo de este material que permite la fijación de células y crecimiento de tejido. Las propiedades físicas mostradas del andamio HEC-PVA son: el ángulo de contacto, la visco-elasticidad, la resistencia a la tracción, la porosidad y el hinchamiento por absorción de agua. Se compara el efecto de la concentración de PVA en el hidrogel con las propiedades resultantes de absorción de agua, superficie hidrófila y la relación de hinchamiento.

POSTER

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COPOLÍMEROS BLOQUE DE E-CAPROLACTONA Y L-LACTIDA OBTENIDOS MEDIANTE BIOCATALISIS

José Maria Kenny, Karla Alejandra Barrera-Rivera, Laura Peponi, Angel Marcos-Fernandez, Antonio Martinez-Richa, Ivan Navarro-Baena

Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros, Madrid, España.
Universidad de Guanajuato, Guanajuato, Mexico.
University of Perugia, Terni, Italy.
Correo electrónico: lpeponi@ictp.csic.es

RESUMEN

Con este estudio se pretende demostrar la viabilidad del empleo de enzimas (lipasas) como catalizadores en la polimerización por apertura de anillo de lactonas, para la obtención de polímeros de PLA y de copolímeros di-bloque y tri-bloque empleando e-caprolactona y lactide como monómeros. El PLA puede existir en dos enantiómeros ópticamente activos, D o L y, dependiendo de la proporción de enantiómeros es posible obtener PLA con distintas características. Por esto, en este trabajo se han utilizados tanto el enantiómero L como el D.

Como enzima fue utilizada la lipasa. Para poder ser utilizada como catalizador fue previamente inmovilizada en resina. Para poder estudiar el efecto de la resina, se utilizaron tres resinas distintas. Además, distintos porcentajes de enzima han sido utilizados hasta llegar a la optimización de la reacción de síntesis hasta obtener la completa polimerización del monómero. Es importante evidenciar también que en la síntesis de estos materiales no se han utilizado disolventes. Los polímeros resultantes, biocompatibles y biodegradables, pueden tener aplicaciones potenciales en medicina y envasado.

Los materiales así obtenidos han sido caracterizados por Resonancia Magnética Nuclear, RMN, y se ha estudiado su estructura cristalina por DSC. El empleo de esta metodología supone un avance en el desarrollo de procedimientos de Química Verde en la preparación de polímeros con aplicaciones avanzadas. La importancia de utilizar enzimas como catalizadores radica en el desarrollo de nuevas tecnologías y nuevos productos químicamente sostenibles.

Referencias

- [1]. Guarino V, Causa F, Taddei P, di Foggia M, Ciapetti G, Martini D, Fagnano C, Baldini N, and Ambrosio L. Biomaterials 29, 3662-3670 (2008).
- [2]. Castillo RV, Muller AJ, Raquez JM, and Dubois P. Macromolecules 43, 4149-4160 (2010).
- [3]. Cohn D and Salomon AF. Biomaterials 26, 2297-2305 (2005).



POSTER

**VISCOSITY ANALYSIS AND INFLUENCES OF THE REACTION TIME AND CATALYST OF QUASI-PRE-POLYMERS
(PEG 1500 AND 4,4'-MDI)**

M. Fernandez, S. Fernandes, A Bello, Norma Aurea Rangel Vazquez, Barbara Gregori Valdes, J Moura Bordado

Institute of Pharmacy and Foods Havana, La Habana, Cuba.
Institute for Biotechnology and Bioengineering, La Habana, Cuba.
Instituto Tecnológico de Aguascalientes, Aguascalientes, Mexico.
Institute for Biotechnology and Bioengineering, Lisboa, Portugal.
Correo electrónico: norma_rangel79@yahoo.com.mx

RESUMEN

The polyurethanes (PUs) are repeated units of monomers bonded by the urethane group. Their versatility arises from the possibility of producing tailored PU and poly(urethane urea) (PUU). These materials are obtained through the addition of different chain extenders or by varying the prepolymers composition using different polyol structure and functionality, and also changing the NCO content. All the polymers were obtained in liquid phase and presented an amber colour. These results are in good agreement with the results of other authors. Evans and Litt (Evans et al., 1988) demonstrated that decreasing the NCO/OH molar ratio produced an increase in the average molecular weight of the pre-polymers and viscosity. In NCO-range (15% to 16%), a good compromise between viscosity of the material and the reactivity of the system is obtained. Lower NCO-pre-polymers have a higher viscosity, but give higher elasticity and slower reactivity. Higher NCO-pre-polymers are lower in viscosity, which is good for an effective mix of the two components. However, they become much more reactive, with the risk of building up more internal stress. Higher NCO-pre-polymers will be used if higher surface hardness is needed. These properties have influence in the pre-polymers lifetime. Almost all pre-polymers remained liquids for five months after the synthesis, maintaining equal viscosity values. Hardening was only observed for the Pre-6 on the seventh day after the synthesis.

POSTER

OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE SOPORTES (ANDAMIOS), POR ELECTROSPINNING, A BASE DE QUITOSANO Y POLI (ÁCIDO LÁCTICO) PARA SU POSIBLE USO EN LA REGENERACIÓN DE NERVIOS PERIFÉRICOS

José Manuel Cervantes-Uc, Fabiola Zizumbo-Chávez, Julio San Román Del Barrio, Juan Valerio Cauch-Rodríguez,
Luis Rodríguez-Lorenzo

Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., Mérida, Yucatán, México.
Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros del Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid, España.
Tel: 999-9428330, Fax: 999-9813900, Correo electrónico: manceruc@cicy.mx

RESUMEN

Los injertos artificiales para la regeneración de nervios periféricos, algunas veces también llamados conductos guía, han sido considerados como una alternativa prometedora para el restablecimiento de las funciones de este tipo de tejido; de hecho, hay varios sistemas disponibles comercialmente y que han sido aprobados por la FDA, aunque el dispositivo ideal para este tipo de aplicaciones está todavía muy lejos de haber sido alcanzado. Es por esto que, en este trabajo, se obtuvieron andamios a base de quitosano y poli (ácido láctico), mediante electrospinning. La caracterización de las materias primas se llevó cabo mediante FTIR, 1HRMN, DSC, DRX y GPC. La obtención de fibras por electrospinning fue realizada utilizando diferentes sistemas de disolventes y 4 distintas concentraciones; ambos parámetros estuvieron en función del sistema utilizado (PLA o quitosano). Se emplearon flujos de alimentación en el intervalo de 0.1 a 0.03 ml/min para las soluciones de PLA y de 0.1 a 0.05 ml/min para el quitosano; el voltaje aplicado varió desde 15 hasta 45 Kv. Las condiciones óptimas para el procesamiento del quitosano fueron una mezcla de ácido trifluoroacético y diclorometano (en proporción 70/30) y 6 % de este polímero. Para el caso del PLA, los parámetros fueron los siguientes: una mezcla de diclorometano y dimetil formamida 70/30 al 6% en peso del polímero. La optimización del proceso de electrospinning permitió obtener conductos tubulares fibrosos, en capas coaxiales, con una estructura de poros interconectados y con diámetros de fibra que van desde 240 a 830 nm para el PLA y de 387 nm a 1.44 micras para el quitosano.

POSTER

**EFFECTO DE LA FUNCIONALIZACION DE PARTICULAS DE SULFATO DE BARIO CON PLASMA DE O₂ Y UN SILANO
SOBRE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DE CEMENTOS ÓSEOS**

José Manuel Cervantes-Uc, Juan Valerio Cauich-Rodríguez, Alejandro Avila-Ortega, Wilberth Antonio Herrera-Kao,
Ena Deyla Bolaina-Lorenzo

Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., Mérida, Yucatán, México.
Universidad Autónoma de Yucatán, Mérida, Yucatán, México.
Tel: 999-9428330, Fax: 999-9813900, Correo electrónico: manceruc@cicy.mx

RESUMEN

Para conferir radiopacidad a los cementos óseos acrílicos, generalmente se requiere la adición de partículas inorgánicas como el sulfato de bario; sin embargo, la incompatibilidad y la mala dispersión de estas partículas en la matriz, produce una disminución en las propiedades mecánicas del cemento [1]. Para promover una mejor compatibilidad y dispersión de las partículas inorgánicas en la matriz, en este trabajo se funcionalizó la superficie del sulfato de bario mediante un tratamiento con plasma de oxígeno (15 W y 70 W), seguido de un tratamiento de silanización con el metacrilato del 2-metoxisililpropilo al 2 y 5 % p/p con respecto al sustrato), para incorporarlos finalmente en el cemento óseo. La caracterización por FTIR-DRIFT del BaSO₄ modificado mostró la aparición de una banda de carbonilo en 1722 cm⁻¹ asociada a la estructura del silano [2]. Asimismo, se observó un aumento en el carácter hidrófobo de las partículas de sulfato (hidrófilas por naturaleza) en la medición del ángulo de contacto, lo cual sugiere que la modificación superficial se ha llevado a cabo. Por otro lado, los parámetros de curado de los cementos óseos, no fueron influenciados por el tratamiento superficial. En la caracterización mecánica a compresión se observó un incremento en la resistencia de los cementos óseos con las partículas modificadas, en comparación con los que no poseían este tipo de partículas. La resistencia mecánica a flexión permaneció invariable, aunque el módulo a flexión aumentó en algunas de las formulaciones. La resistencia a tensión aumentó únicamente cuando los cementos fueron preparados con partículas tratadas solo con plasma de oxígeno. Referencias

[1]. Artola, A., et al, Biomaterials 24, 4071-4080 (2003).

[2]. Abboud, M., et al, J. Mater. Chem. 7, 1527-1532 (1997)

POSTER

OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE COMPÓSITOS QUITOSANO-AKERMANITA: PRUEBAS DE BIOACTIVIDAD

José Juan Ramos Cárdenas, María Ángeles Aguilar Santamaría, Juan José Sánchez Cuevas, Consuelo García Anguiano, Luis Alberto Bretado Aragón, Dora Alicia Cortés Hernández, Christian García Anguiano, Héctor Ávalos Flores

Universidad de La Ciénega del Estado de Michoacán de Ocampo, Sahuayo, Michoacán, México.
Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Distrito Federal, México.
Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Ipn-Salttillo, Saltillo, Coahuila, México.
Tel: 618-1999-266, Correo electrónico: luisaba032@gmail.com

RESUMEN

La osteomielitis es considerada un problema de salud en México. La enfermedad es tratada con diferentes medicamentos, sin embargo debido a la pobre irrigación sanguínea que existe en el tejido óseo se dificulta la administración de dosis adecuadas, pudiendo ocasionar resistencia del agente causal o daño a órganos importantes del cuerpo. Una alternativa de tratamiento, a esta y otras enfermedades, es el uso de sistemas liberadores de fármacos, los cuales permiten una buena dosificación por mayor tiempo. Uno de los polímeros naturales que ha tomado gran interés debido a sus propiedades antibacteriales, biocompatibilidad, osteoconducción es el quitosano. El quitosano, derivado de la quitina, puede ser modificado químicamente para diversas aplicaciones del área médica (andamios, liberación de fármacos, entre otras). Por otra parte, algunos silicatos de calcio han sido aprovechados para el combate de algunas enfermedades óseas debido a sus características de bioactividad y regeneración ósea. En el presente trabajo se reporta la obtención y caracterización de un compuesto a base de quitosano y akermanita (silicato de calcio y magnesio) mediante la síntesis de gelación iónica. Los resultados indicaron la obtención de un compuesto bioactivo que puede utilizarse como vector en la liberación de fármacos y en tratamientos de enfermedades óseas.

POSTER

ESTRUCTURA Y CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA DE NANOPARTÍCULAS DE POLIPIRROL POR PLASMA

O. Geovanni López Gracia, Ma. Guadalupe Olayo Gonzalez, Guillermo J. Cruz Cruz, Lidia Ma. Gomez Jimenez,
Maribel Gonzalez- Torres

Univerisdad Autonoma del Estado de Mexico, Toluca Mex., México.
Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Ocoyoacac, Mex., México.
Tel: 722-271-1182, Fax: 55 5329 7301, Correo electrónico: guadalupe_olayo@hotmail.com

RESUMEN

Las partículas esféricas son utilizadas principalmente para aplicaciones donde se requiere que el material presente gran área superficial y gran movilidad en diferentes fluidos, ya que la forma esférica tiene poca fricción entre partículas y superficies planas. El alto grado de entrecruzamiento de polipirroles puede generar partículas esféricas. En este trabajo se presenta un estudio sobre la estructura y conductividad eléctrica de nanopartículas derivadas de pirrol sintetizadas por plasma a diferentes potencias con la finalidad de estudiar el efecto que les produce la energía de síntesis. Las partículas se sintetizaron por plasma con descargas resistivas de resplandor a 13.56 MHz, 10-1 mbar y 40,

80 y 120 W. La estructura se estudió por espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) y la conductividad eléctrica volumétrica en un dispositivo de placas paralelas. Los principales estados químicos de C, N y O en la superficie de las partículas son: C=CH-N, C=CC-C, C=CC-N, C=CN-O, C-NH-C y C-O-C. Estos estados químicos permiten establecer que la formación de las nanopartículas de polipirrol se lleva a cabo por deshidrogenación sucesiva del monómero y de los polímeros en formación con entrecruzamiento cuando otros anillos de pirrol substituyen a los hidrógenos desalojados. La conductividad eléctrica de las partículas se evaluó en función de la temperatura para ciclos de calentamiento-enfriamiento de 20-100°C. La conductividad eléctrica se calculó en el intervalo de 10⁻⁵-10⁻¹⁰ S/m con energía de activación electrónica de 1.96 a 2.34 eV, calculada en un esquema de Arrhenius.



POSTER

SÍNTESIS DE FURANELOS POR PLASMA

Ma. Guadalupe Olayo Gonzalez

Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Ocoyoacac, Mex., México.
Tel: 722-271-1182, Fax: 55 5329 7301, Correo electrónico: guadalupe_olayo@hotmail.com

RESUMEN

La molécula de furano es un anillo heterocíclico de 5 miembros basada en carbono y oxígeno (-CH=CH-CH=CH-O-) que se puede polimerizar substituyendo los H por otro anillo. Los polifuranos serían entonces polímeros heterocíclicos oxigenados, lineales si solo se substituyen 2 H, y entrecruzados si hay más de 2 substituciones por anillo. El entrecruzamiento máximo sería con 4 substituciones por anillo. La deshidrogenación sucesiva se puede llevar a cabo por colisiones de las moléculas de furano con partículas aceleradas en campos eléctricos, que pueden ser las mismas moléculas de furano ionizadas, con electrones o con otro tipo de iones. Conforme se incrementa la deshidrogenación y el entrecruzamiento se pueden llegar a obtener furanelos, que son partículas esféricas de dimensión nano basadas en polifuranos altamente entrecruzados. Con la intención de formar este tipo de partículas, en este trabajo se estudian condiciones de síntesis y estructura de furanelos por plasma. Las síntesis se llevaron a cabo a baja presión, con descargas eléctricas en modo resistivo. Los furanelos de este trabajo tienen estructura derivada de furano con grupos funcionales adicionales C=O y O-H producto de fragmentación parcial, combinación de radicales y deshidrogenación durante el proceso simultáneo polimerización-entrecruzamiento. Las síntesis permiten obtener partículas esféricas con diámetro medio entre 80 y 220 nm en función a la energía aplicada.

POSTER

LIOFILIZACIÓN DE COPOLÍMEROS POROSOS DE PIRROL Y ETILENGLICOL

O. Geovanni López Gracia, Lidia Ma. Gómez J., Víctor Sánchez Mendita, Ma. Guadalupe Olayo González, Maribel González Torres, Guillermo J. Cruz Cruz

Univerisdad Autonoma del Estado de Mexico, Toluca Mex., México.
Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Ocoyoacac, Mex., México.
Tel: 722 271 1182, Fax: 55 5329 7301, Correo electrónico: guillermoj.cruz@hotmail.com

RESUMEN

Los biopolímeros porosos son utilizados principalmente en aplicaciones farmacéuticas para la dosificación de medicamentos y en implantes para el crecimiento de células. En estas funciones la estructura química del polímero no deberá exhibir toxicidad y el tipo de poros deberá ser compatible con la liberación de medicamentos o con el tamaño de las células en crecimiento. Se puede inducir porosidad por muchos métodos, entre ellos por liofilización, que se estudia en este trabajo. La liofilización se basa en la absorción de una fase líquida en un material sólido, congelamiento súbito del líquido atrapado y evaporación final de la fase líquida. Los poros se forman por el cambio de volumen durante los cambios de fase del líquido en el material. Con la finalidad de crear poros en copolímeros sólidos e incrementar la porosidad en copolímeros poco porosos, en este trabajo se presenta un estudio sobre liofilización de copolímeros aleatorios por plasma de pirrol y etilenglicol para la obtención de estructuras con poros interconectados. Se utilizaron tres diferentes líquidos; agua, etanol y acetona. Con este procedimiento se crearon poros interconectados de forma irregular distribuidos aleatoriamente en el copolímero con diámetro promedio entre 0.13 μm y 15 μm . El tamaño de los poros es función del tipo de líquido empleado. Al liofilizar los copolímeros con etanol y acetona se solubiliza parte del material, lo que crea huecos mayores.

POSTER

EFFECTO CONJUNTO DEL COLESTEROL, TRIGLISÉRIDOS Y GLUCOSA EN EL COMPORTAMIENTO REOLÓGICO DE LA SANGRE HUMANA

Octavio Manero Brito, Rigel Leonardo Moreno Morales, Fausto Calderas García, Luis Medina Torres, Antonio Sánchez Solís, Edtson Emilio Herrera Valencia, Guadalupe Sánchez Olivares

Universidad Nacional Autónoma de México, Mexico D.F., México.
Ciatic, A.C., Guanajuato, México.

Tel: 5523261678, Fax: 56224602, Correo electrónico: faustocg@unam.mx

RESUMEN

La sangre tiene como papel principal el transporte de nutrientes, metabolitos, oxígeno, dióxido de carbono y demás sustancias a través de todo el cuerpo humano; para realizar esta tarea, la sangre recorre una intrincada red, con diámetros que van de los 3 cm hasta los 5 μm . El flujo de la sangre a través de esta red depende de la composición de la misma. En un humano adulto, la sangre está compuesta por dos elementos principales, los elementos celulares (eritrocitos, leucocitos y plaquetas) y elementos localizados en el plasma (mezcla de metabolitos, proteínas y lipoproteínas en una solución de sales) [1].

El colesterol, triglicéridos y la glucosa son metabolitos que la sangre transporta, cuando existe una descompensación metabólica, la concentración de estos metabolitos cambia, modificando el comportamiento reológico de la sangre; en trabajos previos se ha encontrado mediante técnicas reométricas que la agregación celular *rouleaux* es evidente e importante cuando la rapidez de deformación es 1 s⁻¹ en flujo cortante simple en estado estacionario [2]. En consecuencia la elevada concentración de triglicéridos en sangre, desencadena una hiperagregación de los eritrocitos y una disminución en el flujo de la sangre. Por otro lado se ha encontrado en pruebas oscilatorias de baja amplitud de deformación que el colesterol cuando sobrepasa una concentración de 260 mg/dL, le provee características elásticas el fluido, volviéndolo más complejo y difícil de desagregar bajo un régimen de flujo [3]. Finalmente la elevada concentración de glucosa no presentó una modificación importante el comportamiento reológico de la sangre. Las implicaciones reológicas de una muestra de sangre con niveles anormales de colesterol y triglicéridos es muy importante, la sangre tiene un importante aumento de viscosidad, se vuelve un fluido con más pseudoplásticidad y adquiere más elasticidad, todo esto es debido al aumento en la agregabilidad celular y por ende formación de estructuras más complejas.

[1].-Hematología Fundamentos de Medicina, Francisco Cuéllar Ambrosi et al

[2].-H.J. Mieselman, E.W, Merrill, E.R, Gilliland. Pelletier and E.W, Saltzman, Influence of plasma osmolarity on rheology of human blood, J, ApplPhysiology 22 (1067), 772-781.

[3].-Moreno Leonardo, Tesis de licenciatura-UNAM Experimentos reológicos y modelado estructural de un fluido biológico (sangre humana) 2010

POSTER

ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DEL ULTRASONIDO EN EL COMPORTAMIENTO REOLÓGICO DE LA SANGRE.

Octavio Manero Brito, Rigel Leonardo Moreno Morales, Fausto Calderas García, Octavio Manero Brito, Brenda Sánchez Vázquez, Luis Medina Torres, Antonio Sánchez Solís, Guadalupe Sánchez Olivares

Universidad Nacional Autónoma de México, Mexico D.F., México.
Tel: 5523261678, Fax: 56224602, Correo electrónico: faustocg@unam.mx

RESUMEN

La sangre es un fluido que tiene muchas funciones en el cuerpo humano, entre ellas el transporte de oxígeno, metabolitos y nutrientes. Está constituida principalmente por dos componentes: el plasma y las células, comúnmente llamados elementos figurados. Presenta gran cantidad de eritrocitos, además de proteínas que están disueltas en el plasma sanguíneo. La presencia de todas estas partículas, influyen directamente en su viscosidad.

Mediante técnicas de reometría en conjunto con un sistema de transductores de ultrasonido adaptado a un reómetro de esfuerzo controlado en una geometría de cilindros concéntricos, se estudió el efecto del ultrasonido en la sangre, se experimentó con sangre completa (células + plasma), con eritrocitos suspendidos en una solución isotónica, y finalmente con el plasma. Las pruebas realizadas fueron de tipo oscilatorio de baja amplitud y de corte simple en estado estacionario. Según estudios previos, los voluntarios tenían niveles relativamente altos de colesterol, sin embargo no llegan a ser patológicos.

Para la muestra de sangre completa de un voluntario, se realizó un ensayo de tipo oscilatorio, probándose diferentes frecuencias de ultrasonido aplicándolo 5 minutos a 20 Hz y apagándolo en el mismo periodo de tiempo, aumentando cada vez 5 Hz hasta llegar a una frecuencia de 45Hz. Se observó un aumento en los módulos elástico y viscoso en el lapso de reposo después de los 25 Hz, volviendo a su estabilidad al aplicar el ultrasonido a 30 Hz, se repitió el mismo efecto al apagar el ultrasonido; sin embargo, se dejó de observar el efecto hasta el lapso después de 45 Hz. Al realizar el ensayo de corte simple en estado estacionario se observan pequeñas perturbaciones no atribuibles al efecto del ultrasonido.

POSTER

OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO DE SILANIZACIÓN DE LA HIDROXIAPATITA Y SU EFECTO SOBRE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DE CEMENTOS ÓSEOS ACRÍLICOS

José Manuel Cervantes-Uc, Olga Guadalupe Cisneros-Pineda, Wilberth Antonio Herrera-Kao, Juan Valerio Cauich-Rodríguez, Yaymarilis Veranes-Pantoja

Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., Mérida, Yucatán, México.
Centro de Biomateriales, Universidad de La Habana, La Habana, Cuba.
Tel: 999-9428330, Fax: 999-9813900, Correo electrónico: manceruc@cicy.mx

RESUMEN

La hidroxiapatita (HA) ha sido incorporada a las formulaciones de cementos óseos con la finalidad de mejorar su biocompatibilidad, aunque esto generalmente conduce a una disminución de las propiedades mecánicas debido a que la interfase generada entre ésta y la matriz polimérica de PMMA no es buena, ya que ambas son de diferente naturaleza química. Con el objetivo de mejorar la interfase formada entre la HA y la matriz de PMMA se han utilizado diversos agentes de acoplamiento, varias concentraciones de éstos, así como diferentes procesos de funcionalización. En este trabajo se pretende optimizar el proceso de silanización de la HA con el fin de mejorar la interfase, y obtener de esta manera un incremento en las propiedades mecánicas de los cementos óseos preparados con este tipo de partículas. Para esto, la HA fue funcionalizada con el metacrilato del 3-(trimetoxisilil) propilo (MPS), al 1, 2 y 3 % p/p utilizando dos sistemas de silanización: acetona-agua (70-30% v/v) y metanol-agua (95-5% v/v). Las partículas de HA fueron caracterizadas por medio de EDX y FTIR-DRIFT, y se pudo comprobar la funcionalización de éstas. La caracterización mecánica de los cementos óseos preparados con la HA funcionalizada mostró un incremento en las propiedades medidas, en comparación con aquellas formulaciones que fueron preparadas con HA sin funcionalizar; los mejores resultados fueron obtenidos con en el sistema metanol-agua al 2% del agente de acoplamiento. Durante el desarrollo de este trabajo también se pudo estimar la contribución, tanto de la interfase como de la dispersión de las partículas de hidroxiapatita funcionalizada, en el incremento de las propiedades mecánicas de los cementos óseos acrílicos. Referencias:

1. Roeder R.K., Converse G.L., Kane R.J., Yue W., Biological Materials Science. 38-45 (2008).
2. Sugino A., Miyazaki T., Kawachi G., Kikuta K., Ohtsuki C., Journal of Materials Science: Materials in Medicine. 19, 1399;1405 (2008).
3. Rentería Z.D., Cortés H.D.A, Bretado A.L., Ortega L.W. Materials and Design. 30, 3318;3324 (2009).



POSTER

CELDA DE ELECTROCULTIVO CELULAR

Heber A. González, Raul Montiel Campos, Roberto Olayo González, Rafael Godínez, Juan Morales Corona

Universidad Autonoma Metropolitana, México D.F., México.
Tel: 55 56188411, Correo electrónico: drakomedina99@gmail.com

RESUMEN

Se presenta los resultados obtenidos de un pozo de electro-cultivo celular, diseñado y fabricado en la UAM-Iz.t El dispositivo hecho de material acrílico básicamente es un pequeño depósito cilíndrico que contiene dos discos del mismo material. El primero soporta un vidrio cubre objetos el cual fue recubierto por Plasma, de un polímero conductor (polipirrol) el cual contiene el cultivo celular que se va a analizar. El segundo disco contiene un par de electrodos de platino rodeados por cellos delgados de teflón, y un soporte con un resorte de acero inoxidable, para dar presión a los sellos evitando que el líquido fisiológico y los nutrientes toquen los electrodos. Se presenta la calibración y los resultados preliminares de cultivos celulares en los cuales se varia el espesor de la película de polipirrol, el voltaje CC aplicado, y los pulsos CA. Para la obtención de los resultados, se midió la asignación del campo eléctrico, se cumplieron con las normas de protocolo se con el fin de asegurar la viabilidad de células sanas, evitando la contaminación del sistema para lograr un óptimo crecimiento celular. Al constatar el funcionamiento de esta celda de electrocultivo, se procederá a la construcción de otras 4 para tener más condiciones de células y condiciones de electrocultivo.

POSTER

**DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DE UN COLECTOR PARA PRODUCCIÓN DE ANDAMIOS CILÍNDRICOS PARA LA
REGENERACIÓN DE ARTERIAS Y VENAS**

Alfredo Maciel Cerda, Lizeth Avila Gutiérrez, Ricardo Vera Graziano, Raul Montiel Campos

Universidad Nacional Autonoma de Mexico, México D.F., México.
Universidad Autonoma Metropolitana, México D.F., México.
Tel: 55 56188411, Correo electrónico: drakomedina99@gmail.com

RESUMEN

En este trabajo se presenta el diseño y construcción de un colector de nanofibras para producir andamios que sirvan como estructuras de soporte para la regeneración del tejido celular venoso. Dicho colector tiene las características para producir andamios tubulares de diversos diámetros interiores, y un movimiento oscilatorio para homogenizar el diámetro externo del andamio tubular. Este colector proporciona un tramado entrecruzado para que la regeneración vascular soporte la Presión Arterial que se ejerce contra la pared de las arterias y venas. En este sentido, se sabe ampliamente que la presión arterial Diastólica: corresponde al valor mínimo de la tensión arterial cuando el corazón está en diástole o entre latidos cardíacos, la cual depende fundamentalmente de la resistencia vascular periférica, esto es, la distensibilidad de la pared de las arterias, es decir el efecto de la presión que ejerce la sangre sobre la pared del vaso. Ante esto se debe reconocer que cualquier intento de regeneración de arterias o venas debe considerar tanto el material como la morfología y estructura del andamio, para garantizar la resistencia mecánica del elemento regenerado. En general se usa Dacron, Teflón o Poliuretanos, para usarse como injertos o andamios para la regeneración celular de Arterias y Venas.

POSTER

APARATO DE COEXTRUSIÓN-ELECTROSPINNING DE DOBLE HUSILLO

Juan Morales Corona, Raul Montiel Campos, Roberto Olayo González

Universidad Autonoma Metropolitana, México D.F., México.
Tel: 55 56188411, Correo electrónico: drakomedina99@gmail.com

RESUMEN

Se desarrollaron el diseño y la fabricación de un dispositivo para el desarrollo de nuevos procesos en la producción de andamios de mayor viabilidad para su empleo en ingeniería de ejidos en la regeneración tanto de hueso como tejidos blandos. Este aparato tiene la versatilidad de extrusión en doble husillo (embobinado en espiral.) electrohilado (electrospinning), y co-electrohilado (co- electrospinning). Se puede producir andamios con porosidad interconectada a partir de poli-caprolactona, incorporándole diferentes concentraciones y distribución de tamaños de partículas de hidroxiapatita y ζ -fosfato tricálcico para aumentar la conductividad; con la posibilidad de adicional agentes bioactivos para la proliferación celular, y de diferenciación. El presente diseño, tendrá la posibilidad de graduar el tamaño y la distribución de la porosidad en los andamios, variando en continuo el agregado de los agentes bioactivos y demás componentes, además de controlar las propiedades mecánicas en las dos direcciones: radial y axial, lo cual potencialmente permitiría la mejor imitación de la complejidad natural de tejidos nativos, incluso podrían ser adecuados para la reparación de defectos óseos de tamaño crítico y artrodesis para aplicaciones de fusión espinal. El aparato esta en la etapa de calibración y prueba.

POSTER

APLICACIÓN DE LA LIOFILIZACIÓN PARA LA OBTENCIÓN DE ANDAMIOS DE PLLA

Julio César Sánchez Pech

Centro de Investigación Científica de Yucatán, Mérida, México.
Tel: 9992259439, Correo electrónico: jcsanchezpech@gmail.com

RESUMEN

Para la preparación de andamios se han utilizado diversas técnicas, por ejemplo la laminación de membranas, espumado con alta presión y liberación de partículas, impresión tridimensional, liofilización, entre otras.

La obtención de andamios a base de ácido poliláctico utilizando el método de liofilización y usando como disolvente el dioxano, requiere la conjugación de algunos parámetros, tales como la cantidad de material (concentración de la disolución), la temperatura de templado, la presión y el tiempo de extracción del disolvente. Éstos, determinan la morfología del poro, así como el porcentaje de porosidad existente en el andamio.

Navarro [1] señala que para este sistema, el tiempo para que exista una extracción total de disolvente es de 5 días. Variando la concentración de la disolución, la temperatura por debajo de la temperatura de cristalización de la disolución y la presión (de vacío), se obtuvieron andamios con características morfológicas iguales a las reportadas por Navarro [1], con la diferencia de que el tiempo de extracción se redujo aproximadamente en un 30%. Fijando una temperatura por debajo de la temperatura de cristalización de la disolución y solo variando la presión durante la extracción del disolvente (sublimación), se lograron obtener andamios con porosidades de 5 μm y de 15 μm en promedio. Las de 15 μm se obtuvieron al aumentar la presión respecto a la que se utilizó para obtener las de 5 μm . Al analizar las microimágenes obtenidas, se observó una rugosidad en las paredes de los poros (en ambos tamaños de poro), la cual puede ser de gran ayuda para la absorción de nutrientes por parte de la célula. De la misma manera se comprobó la existencia de canales entre los poros, mismos que proveen puertos de entrada para la migración celular. También se logró una reproducibilidad de andamios mediante la técnica de liofilización. Estos andamios con este tamaño de porosidad, pueden ser aplicados para el crecimiento de fibroblastos, como lo señala Shoufeng Yang [2]. [1] Melba Eugenia Navarro Toro, Desarrollo, degradación y respuesta celular de un andamio biodegradable (PLA/G5) para regeneración ósea, cap

[2] Shoufeng Yang, Ph.D., Kah-Fai Leong, M.S.E., M.S.M.E., Zhaohui Du, Ph.D., and Schee-kai Chua, Ph.d., The design of scaffolds for use in tissue engineering.

POSTER

ELABORACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE ANDAMIOS DE POLICAPROLACTONA Y SU MODELAMIENTO UTILIZANDO ELEMENTOS FINITOS

Pedro Jesus Herrera Franco, Hugo Joel Carrillo Escalante, Fernando Hernández Sánchez, Sharleen Karina Morales Rojas

Centro de Investigación Científica de Yucatán, Mérida, México.
Fax: (52) 999 981 39 00, Correo electrónico: ivl_skmr@hotmail.com

RESUMEN

Los andamios son la base en la ingeniería de tejidos como soporte para la adhesión celular y su crecimiento[1]. Éstos desempeñan un papel importante en la Ingeniería de Tejidos, deben tener una estructura porosa, una alta conectividad con el fin de favorecer la integración del tejido, ser biocompatibles y biodegradables, contener las propiedades mecánicas adecuadas y la morfología superficial adecuada para que se pueda llevar a cabo la adhesión, densidad, diferenciación y proliferación celular.[2]

Los andamios se obtuvieron utilizando una modificación de la técnica de lixiviado. Se hace un soporte con ¿perlas¿ sinterizadas del copolímero poli metil-metacrilato/etil-metacrilato (PEMA), que tendrá el papel del porógeno. A este soporte sinterizado se le inyecta policaprolactona (PCL) fundida. Una vez que la PCL se encuentra embebiendo completamente al sinterizado, el PEMA se eliminado disolviéndola con etanol.

El objetivo de este trabajo, es el modelaje de las propiedades mecánicas de los andamios por medio del método de elementos finitos (FEM); se hará un modelo tridimensional del andamio, basándose en uno real. Por medio del FEM se llevara acabo el análisis de las propiedades mecánicas (compresión, modulo de elasticidad y deformación), que se correlacionaran con las propiedades mecánicas obtenidas del andamio real. El andamio real se caracterizará su cristalinidad y porosidad, esto es requerido dado que estas dos propiedades tienen gran influencia sobre las propiedades mecánicas del mismo. En conclusión se obtuvo reproducibilidad en la obtención de los andamios. Esto quiere decir que la técnica que se desarrollo se puede considerar como un protocolo; se observo una morfología con poros de geometría semiesférica con alta interconectividad. En el modelo de elementos finitos se obtuvo el diseño de la celda unitaria y el modelo estructural final del andamio, tratando de asemejarlo lo mas posible al modelo real y se obtuvieron resultados satisfactorios.

Referencias

[1]. M. Lebourg, R. Sabater Serra, J. Más Estellés, F. Hernández Sánchez, J. Gómez Ribelles, J. Suay Antón; ¿Biodegradable polycaprolactone scaffold with controlled porosity obtained by modified particle-leaching technique¿ ; J Mater Sci: Mater Med (2008) 19:2047¿2053 Girard-Lauriault P.-L. et al., Plasma Process. Polym. 5, 631-644 (2008)

[2]. Cato T. Laurencin, Lakshmi S. Nair; Nanotechnology and Tiss

POSTER

**SÍNTESIS DE POLIURETANOS SEGMENTADOS BIODEGRADABLES CON COMPUESTOS OSTEOGÉNICOS PARA
REGENERACIÓN ÓSEA**

Manuel Cervantes Uc, Celín Lozano Pérez, Rossana F. Vargas Coronado, Juan V. Cauich Rodriguez

Centro de Investigación Científica de Yucatan A.C., Mérida, México.
Tel: 9991190189, Fax: 9999813900, Correo electrónico: celin.lozano@hotmail.com

RESUMEN

Los poliuretanos segmentados se usan comúnmente en aplicaciones biomédicas debido a sus buenas propiedades mecánicas y una compatibilidad biológica aceptable. Sin embargo, debido a su gran versatilidad química pueden usarse en aplicaciones contrastantes por ejemplo, en el área cardiovascular donde la calcificación es indeseable así como en aplicaciones ortopédicas donde la calcificación es de gran importancia. Para aplicaciones ortopédicas se han empleado en forma de elastómeros, en materiales compuestos con distintos fosfatos de calcio o biovidrios, y finalmente manipulando el contenido de segmentos rígidos¹⁻⁴. En este estudio se sintetizaron poliuretanos segmentados biodegradables utilizando poli-ε-caprolactona (PCL) como segmento flexible, un diisocianato alifático (DDI) y como extensores de cadena 1,4-butanodiol (BDO) o compuestos osteogénicos como el β-Glicerolfosfato (BGF) o ácido 2-Fosfo-L-ascórbico (PASC). Los poliuretanos segmentados fueron obtenidos mediante una polimerización en dos pasos (vía prepolímero) y se sintetizaron poliuretanos con distintos contenidos de segmentos rígidos. Los poliuretanos fueron caracterizados mediante FTIR, 1H-NMR, GPC, TGA, DMA, DSC, DRX, ensayos de tensión y su morfología observada mediante MEB. Finalmente, se realizaron degradaciones aceleradas en agua, ácido clorhídrico y peróxido de hidrógeno.

Los poliuretanos segmentados mostraron propiedades mecánicas típicas de elastómeros para el caso del BGF y PASC. Sin embargo, estas propiedades no se comparan con las propiedades mecánicas del hueso cortical o esponjoso. La Tg determinada mediante DMA aumentó conforme se aumentó el contenido de segmentos rígidos. DSC y DRX mostraron que la cristalinidad disminuyó con el aumento del contenido de los segmentos rígidos mientras que mediante MEB se observó una disminución del tamaño de la esferulita en el polímero. Estos polímeros exhibieron dos temperaturas de descomposición (Td1 y Td2) mediante TGA observándose que Td2 aumentó en intensidad al aumentarse los segmentos rígidos. Finalmente estos polímeros fueron fuertemente degradados en HCl y en menor proporción en H₂O₂.

- 1.Kavlock KD, Pechar TW, Hollinger JO, Guelcher SA, Golstein AS. Acta Biomaterialia 2007: 3: 475-484.
- 2.Bonzani IC, Adhikari R, Mayadunne R, Gunatillake P, Ste

POSTER

EFEECTO DE LA ADICIÓN DE ESFERAS DE QUITOSANA/NAOH EN EL HINCHAMIENTO DE UNA MATRIZ POLIMÉRICA DE ACRILAMIDA

Luis Emilio Cruz Barba, Fausto Becerra Bracamontes, Agustín Martínez Ruvalcaba, Eva Elizabeth Padilla Navarro, Juan Carlos Sánchez Díaz

Universidad de Guadalajara, Guadalajara, México.
Tel: 1378 5900 Ext 27598, Correo electrónico: agustin21@gmail.com

RESUMEN

La composición química en un hidrogel (es decir, la proporción de los diferentes monómeros y del agente entrecruzante) es de vital importancia en el diseño y control de sus propiedades. Por lo general, el aumento en la proporción del monómero altamente hidrofílico conduce a hidrogeles con un mayor grado de hinchamiento, pero con pobres propiedades mecánicas. Sin embargo, para muchas aplicaciones relacionadas con la biotecnología se requieren hidrogeles con gran capacidad de hinchamiento y buenas propiedades mecánicas¹. Esto puede resolverse, añadiendo un monómero más hidrofóbico, que si bien reduce el contenido total de agua en el hidrogel (lo que por lo general disminuye su biocompatibilidad), mejora la consistencia del material y sus propiedades mecánicas. Debido a esto se surge la necesidad de sintetizar hidrogeles en los que no disminuya su biocompatibilidad, es así, que se ha propuesto la incorporación de la quitosana en la red polimérica. Se sabe que la poliacrilamida y la quitosana pueden formar redes interpenetradas, sin embargo, no se han reportado estudios donde la quitosana se agregue en forma de esferas para liberación de medicamentos. Los mecanismos de hinchamiento sensibles al cambio de pH implican la protonación del grupo amino de la quitosana cuando el pH disminuye². Esta protonación lleva a la repulsión de la cadena, a la difusión del protón y de los contraiones, y a la disociación de interacciones secundarias. Esta disociación, puede explicar el alto grado de hinchamiento de un hidrogel semi-interpenetrado³. En este trabajo se sintetizaron y caracterizaron, en cuanto a su cinéticas de hinchamiento, matrices poliméricas de acrilamida cargadas con esferas de quitosana/NaOH que no han sido lavadas y se compararon con otras muestras que fueron lavadas.

POSTER

**INFLUENCIA DE LA CORRIENTE ELECTRICA SOBRE EL CRECIMIENTO CELULAR DE HEPATOCITOS SOBRE
POLIPIRROL SINTETIZADO POR PLASMA.**

Roberto Olayo, Roberto Olayo, Rafael Godinez-Fernandez, Juan Morales-Corona, Heber Akira González-Venegas

Universidad Autonoma Metropolitana, D.F., Mexico.
Tel: 55-58-04-46-25, Fax: 55-58-04-46-26, Correo electrónico: jmor@xanum.uam.mx

RESUMEN

En la literatura se encuentran reportes en donde se ha aplicado una corriente eléctrica pequeña para estimular y promover el crecimiento celular.

Este estímulo eléctrico se puede hacer a través de un material semiconductor y biocompatible como el polipirrol. El polipirrol sintetizado por plasma es un material semiconductor que al estar inmerso en un ambiente húmedo responde elevando su conductividad eléctrica varios órdenes de magnitud. En este trabajo se depositó una película delgada de polipirrol dopado con yodo sobre portaobjetos de vidrio, las condiciones de síntesis fueron: Potencia 20W, tiempo de síntesis 30 min, y presión 5×10^{-2} Torr. Estas muestras fueron preparadas para el cultivo celular de hepatocitos humanos, HepG2. Una vez sembrados los hepatocitos se estimularon, eléctricamente por una semana con una intensidad de corriente eléctrica de $10 \mu\text{A}$. Se tomaron 4 muestras y se estimularon por 15, 30, 45 y 60 min respectivamente. Las 4 muestras se conectaron en serie con el inyector de corriente, para hacer pasar la misma corriente a través de cada una de ellas. Se tomó el registro fotográfico de cada muestra después de haber estimulado las células y dejarlas reposar por 24 horas para ver el efecto de la corriente en ellas. Los resultados indican que las muestras que se estimularon por 45 min diarios tienen una mejor proliferación celular y llegan a formar una monocapa de HepG2.

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.

POSTER

**SÍNTESIS ENZIMÁTICA Y PROPIEDADES TÉRMICAS DE POLILACTONAS Y SUS COPOLÍMEROS PRODUCIDOS VÍA
POLIMERIZACIÓN POR APERTURA DE ANILLO**

M.J. Aguilar-Vega, T.E. Lara-Ceniceros, W.Herrera-Kao

Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., Mérida, México.

Centro de Investigación en Materiales Avanzados-Unidad Monterrey, Monterrey, México.

Correo electrónico: gywahkao@cicy.mx

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 dos diferentes polilactonas y sus 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. Pruebas de FTIR muestran que los homopolímero y copolímero muestran una absorción muy intensa a 1725 cm^{-1} para la P ϵ -CL y 1733 cm^{-1} para el PPDCL pertenecen a las vibraciones de estiramiento de -C=O del grupo carbonilo del éster. El P ϵ -CL y el PPDCL presentan un peso molecular de 25000 y 26000 g/mol respectivamente con un índice de polidispersidad de 1.5. Los copolímero tienen un peso molecular de 40 y 41,000 g/mol para 75 y 50% de ϵ -CL y 31,000 para el 25% de ϵ -CL, con un índice de polidispersidad de 1.2 para la parte soluble. La T_m obtenida por DSC para el P ϵ -CL es de 69.57°C y de 93.47°C para la PPDCL.

Ecopolímeros y Reciclado



ORAL

**EVALUACIÓN DE LA ADSORCIÓN DE CU(II) EN UNA COLUMNA EMPACADA CON PERLAS DE HIDROGEL Q-PVA
ENTRECRUZADO CON EGDE**

Juan Francisco Nieto Alarcon, Jose Luis Garcia Rivas, Beatriz Garcia Gaitan, Carmen Evelina Rodriguez Martinez,
Rosa Elena Ortega Aguilar, Rocio C. Antonio Cruz

Instituto Tecnológico de Toluca, Toluca, Mexico.
Instituto Tecnológico de Ciudad Madero, Toluca, Mexico.
Tel: 7222374059, Correo electrónico: lgrivas230@hotmail.com

RESUMEN

Derivado de la creciente contaminación ambiental, ha aumentado la investigación y desarrollo de tecnologías más limpias. Actualmente, se cuenta con métodos convencionales para la remoción de metales pesados, sin embargo la mayoría crean otro problema ambiental como una alta producción de lodos o son poco rentables. Además, los métodos pueden ser ineficientes o extremadamente caros cuando los metales están disueltos en concentraciones alrededor o menores de 100 mg/L. Debido a esto, la adsorción ha adquirido relevancia ya que es efectiva para bajas concentraciones de metales y dentro de los materiales adsorbentes de mayor interés se encuentra el quitosano pues es considerado un buen sorbente de metales; sin embargo debido a su alta solubilidad en medio ácido, se han desarrollado modificaciones físicas y químicas para mejorar su calidad, capacidad y selectividad adsorbente. En este trabajo se sintetizaron esferas de hidrogel a base de quitosano (Q) y poli(vinil alcohol) (PVA) entrecruzadas con etilenglicol diglicidil éter (EGDE). Estas esferas Q-EGDE-PVA se emplearon en la remoción de iones de Cu(II) en solución acuosa, utilizando una columna de lecho fijo (altura 12 cm). Se evaluó el proceso de adsorción en flujo ascendente y concentraciones iniciales de 4, 8 y 17 mg/L, temperatura 25 °C, pH 5.5, tiempo de operación de 250 min; a un flujo de 2 mL/min. Los datos experimentales se ajustaron a los modelos de Thomas, Adams-Bohart y Dosis-Respuesta. El primero presenta un ajuste poco aceptable ($r^2 < 0.9$), mientras que el modelo de Adams-Bohart reprodujo de forma aceptable la parte inicial de la curva de ruptura ($0 < C_e/C_i < 0.3$). Por otro lado, el modelo Dosis-Respuesta, recientemente ha sido empleado para describir el proceso de biosorción en columna, ya que se ha encontrado que puede disminuir los errores causados por la aplicación de otros modelos como el de Thomas, especialmente a bajos y a altos tiempos de operación; reprodujo de forma aceptable la totalidad de la curva de ruptura ($r^2 > 0.93$). Los mg de Cu(II) removidos por g de hidrogel seco se incrementaron con el aumento de la concentración inicial, pasando de 7.567 mg/g a 17.908 mg/g respectivamente. Por el contrario, el tiempo al cual el efluente alcanzó el 50 % de la concentración inicial, disminuyó con el incremento de la ésta y los valores fueron de 101.3 minutos a 56.2

minutos.

ORAL

**EVALUACIÓN DE PROCESABILIDAD Y PROPIEDADES DE MEZCLAS EXTRUIDAS DE ENVASES TETRAPAK,
POLIÉTILENO Y ADITIVOS**

Anelín Astrid Aranda Ayala, Javier Guillén Mallette

Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., Mérida, México.
Tel: 999-942-8330 Ext 200, Correo electrónico: jguillen@cicy.mx

RESUMEN

El envase de cartón multilaminado, mejor conocido como envase tetrapak, es uno de los residuos sólidos que apenas se empieza a reciclar en México, tal y como se hace en otras partes del mundo. Es un material compuesto de polietileno (20% en peso), aluminio (5%) y fibra de celulosa (75%). En más del 97% de los casos, el reciclaje tiene como objetivo principal separar y aprovechar las fibras de celulosa, mientras que en los demás casos, este residuo es empleado en su totalidad para obtener tableros aglomerados por moldeo por compresión. En forma similar, el subproducto del reciclaje de las fibras de celulosa del tetrapak, conocido en el ámbito industrial como poli-aluminio, compuesto en su mayor parte de polietileno y aluminio, y una cantidad máxima de 30% de fibras, es empleado para la producción de láminas acanaladas también por moldeo por compresión. La rentabilidad económica del proceso de moldeo por compresión en todos los casos es mucho menor a la que se tiene en la producción de tableros aglomerados de aserrín y resinas termofijas. Esto ha provocado que la mayoría de las empresas que surgieron para reciclar tetrapak o sus subproductos de su reciclaje mediante moldeo por compresión, hayan desaparecido del mercado. Por lo tanto, es necesario evaluar la factibilidad de emplear tecnologías de procesamiento comunes para plásticos tales como la extrusión, para desarrollar tecnologías de producto-proceso para reciclar envases tetrapak. Así, este estudio presenta una selección de aditivos, polímeros y de parámetros de proceso, considerados apropiados para procesar envases tetrapak para obtener productos extruidos con propiedades físicas y mecánicas características. Esto se hizo mediante un diseño experimental de barrido, tipo Taguchi, que permitió además determinar las condiciones de experimentales óptimas, tanto de formulación como de procesamiento. Bibliografía:

1. Evaluación de procesabilidad y propiedades de mezclas extruidas de envases Tetrapak, polietileno y aditivos, Anelín Astrid Aranda Ayala, Ingeniero Químico, Universidad Autónoma de Yucatán, Sep. 2009.

ORAL

ESTUDIO CINÉTICO Y DE EQUILIBRIO DE ADSORCIÓN DE AMARILLO 5 SOBRE ESFERAS DE QUITOSANO-CELULOSA

María Alejandra Sánchez Gómez, Alejandra Vázquez Zarco, Beatriz García Gaitán, María Del Carmen Díaz Nava,
Rosa Elvira Zavala Arce, José Luis García Rivas, Irma Aurelia Armeaga Armaraz

Instituto Tecnológico de Toluca, Metepec, México.

Tel: 045 722 3949 813, Fax: 722 208 7225, Correo electrónico: beatrizgmx@yahoo.com

RESUMEN

La contaminación del agua es causada por numerosos contaminantes y los colorantes constituyen un grupo muy importante de éstos. Muchos colorantes son difíciles de degradar debido a su estructura compleja, algunos de ellos pueden ser tóxicos, mutanogénicos y carcinógenos. El amarillo 5, que es un colorante ácido azoico de uso textil. Entre diversos métodos físicos y químicos, el proceso de adsorción es a menudo uno de los métodos más efectivos para remover colorantes. Numerosos estudios se han centrado en el empleo de diversos desechos como adsorbentes de colorantes. Los biopolímeros como la quitina y su derivado el quitosano, han cobrado importancia en la biotecnología ambiental, debido a su buena capacidad de adsorción hacia los colorantes y los iones metálicos. En este trabajo se presenta el estudio cinético y de equilibrio de adsorción de colorante amarillo 5 en solución acuosa en lotes mediante esferas de quitosano-celulosa. El adsorbente fue sintetizado con algunas modificaciones de lo descrito por Li y Bai (2005). El experimento cinético muestra que la adsorción ajusta al modelo cinético de pseudo-segundo orden con un coeficiente de determinación de 0.978, mientras que los datos isotérmicos de equilibrio fueron descritos satisfactoriamente por el modelo de Langmuir.

ORAL

EFFECTO DEL INTEMPERISMO ACELERADO Y EL ATAQUE DE TERMITAS SOBRE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS A FLEXIÓN Y LA APARIENCIA DE MATERIALES COMPUESTOS A BASE DE RESIDUOS DE HDPE Y MADERA DE PINO

Javier Reyes Trujeque, Galdy Hernández-Zárate, Liliana María Alzate Gaviria, Edgar José López Naranjo, Ricardo Herbé Cruz-Estrada

Universidad Autónoma de Campeche, Centro de Investigación en Corrosión, Campeche, México.
Instituto Tecnológico de Boca del Río, Área de Biología Molecular, Boca del Río, México.
Centro de Investigación Científica de Yucatán, Unidad de Energía Renovable, Mérida, México.
Centro de Investigación Científica de Yucatán, Unidad de Materiales, Mérida, México.
Tel: 9428330 (268), Fax: 9813900, Correo electrónico: ejln2005@yahoo.com.mx

RESUMEN

Aunque los materiales compuestos a base de madera y plástico (WPC) son ampliamente utilizados en la industria de la construcción, su durabilidad representa un tema de particular interés sobretodo al utilizarlos en aplicaciones exteriores. Debido a esto, este trabajo se centra en el estudio de los efectos de agentes de degradación biótica y abiótica sobre las propiedades de dos diferentes materiales compuestos preparados con residuos de polietileno de alta densidad y madera de pino. Dos principales características de dichos materiales fueron evaluadas, las cuales son sus propiedades mecánicas a flexión y su apariencia superficial. Muestras de ambos materiales obtenidos a partir de dos diferentes formulaciones con 40% en peso de madera y 60% de polietileno de alta densidad, con 0 y 5% de agente de acoplamiento respecto al porcentaje de madera respectivamente, fueron sometidos a 0, 1000 y 2000 hrs de intemperismo acelerado (IA) utilizando una cámara con lámparas ultravioleta UVA-340. Posteriormente, dichas muestras fueron expuestas al ataque de termitas (AT) de la especie *Nasutitermes nigriceps* durante

15 y 30 días. La selección de esta especie de insectos obedece a que sus hábitos alimenticios no se limitan únicamente a la xilofagia, sino que además constituyen un agente de degradación biótica endémico de la Península de Yucatán. Las propiedades mecánicas a flexión de los materiales compuestos fueron evaluadas utilizando una máquina de pruebas universales Instron 5500R. La apariencia superficial fue estudiada mediante el análisis de los cambios de color utilizando un colorímetro Minolta CR-200 así como un microscopio electrónico JEOL JSM-6360 LV. Los resultados muestran que en la mayoría de los casos las propiedades a flexión disminuyeron significativamente. Así mismo,

ORAL

APROVECHAMIENTO DE LA FIBRA DEL BONOTE DE COCO Y POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD RECICLADO PARA LA FABRICACIÓN DE UN PROTOTIPO DE MESA DE CAMA

Ricardo Herbé Cruz Estrada, Carlos Vidal Cupul Manzano, Marlene Del Socorro Ku Canché

Centro de Investigación Científica de Yucatán, Unidad de Materiales, Mérida, México.
Correo electrónico: marlene_uff_america@hotmail.com

RESUMEN

Se empleó la fibra del bonote de coco y polietileno de alta densidad reciclado en la preparación de dos formulaciones de madera plástica. Se utilizó, además, un agente compatibilizante a base de anhídrido maleico y una ayuda de proceso en la preparación de las mezclas. Los materiales de inicio fueron analizados mediante termogravimetría y calorimetría diferencial de barrido, para conocer sus principales transiciones térmicas. Se estudiaron dos materiales compuestos con dos composiciones diferentes, una con 20 y otra con 40% en peso de fibra de coco respectivamente. Al principio, la fibra lavada proveniente del estado de Colima, se molió y se le realizó un análisis de distribución de tamaño de partícula. Elegida la longitud de la fibra, se efectuó un premezclado en frío de los componentes y la formulación (incorporación en fundido) se realizó en un extrusor de doble husillo cónico corrotatorio Brabender tipo Mark II, al que se le acopló una boquilla para obtener cordones de 5 mm de diámetro. Los extrudidos fueron pelletizados y con ellos se elaboraron, mediante moldeo a compresión, probetas para evaluación de pruebas mecánicas en tensión y flexión en una máquina de pruebas universales Instron 1125. Los valores resultantes de resistencia y módulo mostraron que el material compuesto con 20% en peso de fibra de bonote tuvo las mejores propiedades mecánicas. Este material se empleó en la elaboración de una mesita de cama. Para ello, se diseñaron las piezas respectivas y un molde para la fabricación de éstas mediante moldeo a compresión.

ORAL

EFEECTO DE ADITIVOS EN LA RESISTENCIA A LA TENSIÓN DE UN MATERIAL COMPUESTO PREPARADO CON RESIDUOS DE MADERA DE PINO Y HDPE RECICLADO MEDIANTE EXTRUSIÓN MONO-HUSILLO

Miguel Ángel Rivero Ayala, Carlos Vidal Cupul Manzano, Ricardo Herbé Cruz Estrada, José Manuel García Córdova, Javier Guillén Mallete

Centro de Investigación Científica de Yucatán, Mérida, México.
Correo electrónico: rhcruze@cicy.mx

RESUMEN

La producción de materiales compuestos con HDPE reciclado (PEREC) y residuos de madera de pino pueden (REPI) disminuir las tasas de generación de residuos sólidos urbanos. Experimentación a escala laboratorio relacionada con el estudio del efecto de los aditivos utilizados en la resistencia a la tensión del material compuesto PEREC-REPI obtenido utilizando un extrusor mono-husillo proporciona una alternativa de procesamiento a escala industrial-comercial, dado que la mayoría de la industria del plástico en México cuenta con extrusores mono-husillo los cuales podrían ser de mucha utilidad para la producción de diferentes productos a base de PEREC-REPI con propiedades iguales o superiores a los que se obtienen empleando extrusores doble-husillo, que son los más recomendados para la obtención de estos tipos de productos. Haciendo uso de un diseño de experimentos se predeterminó el efecto de los aditivos en mezclas de PEREC y REPI extruidas en un mono-husillo con base en las superficies de respuesta. Los resultados indican que los aditivos Agente de acoplamiento (A/A) y Ayuda de proceso (AP), cada uno por separado y en concentraciones de 3.5 a 4 % en peso respecto de REPI, mejoran la resistencia a la tensión. Sin embargo, cuando estos se mezclan y procesan simultáneamente pueden disminuir la resistencia del material. Otro factor que puede disminuir la resistencia es la degradación de REPI en el interior del extrusor mono-husillo. La comparación de dos compuestos determinados, utilizando un análisis isotérmico de TGA, demostró que el material no sufre degradación significativa debido al corto tiempo que el material está sometido a altas temperaturas.

ORAL

PREPARACION Y CARACTERIZACION DE COMPUESTOS DE ACETATO DE CELULOSA REFORZADOS CON FIBRAS DE CELULOSA.

Maria Isabel Felisberti, Miguel Chávez Gutiérrez

Univerdidade Estadual de Campinas, Campinas, Brasil.
Correo electrónico: trimike9@msn.com

RESUMEN

En la década de los 90, con el fin de sustituir a la fibra de vidrio en materiales compuestos con polipropileno se utilizó la fibra de celulosa¹. Este sistema tiene la desventaja de incompatibilidad entre sus fases, debido al carácter hidrofílico de las fibras e hidrofóbica de la matriz polimérica². Por esta razón, en este trabajo se presentan materiales compuestos de acetato de celulosa plastificado con ftalato de dioctil (DOP) y fibras de celulosa que puedan competir mecánicamente con los materiales compuestos tradicionales³. Acetato de celulosa plastificado fue procesado con y sin etapa de secado previa, de lo cual puedo observarse que no existió diferencia en las propiedades a tracción. Por otro lado, la presencia de las fibras de celulosa en acetato de celulosa resultó en un aumento mayor al 200% en el módulo de elasticidad respecto al acetato de celulosa plastificado. Este mismo aumento se observa al aumentar el contenido de fibra. Esto se explica por el carácter hidrofílico de ambos componentes, una vez que estos presentan grupos OH, que favorecen las interacciones fibra/matriz⁴. El efecto inverso (70%) es observado para la resistencia al impacto de los materiales. La buena interacción fibra matriz pudo ser observada a través de las micrografías de microscopía electrónica de barradura. El comportamiento de refuerzo mecánico de las fibras de celulosa, también fue comprobado vía análisis dinámico mecánico, además comprobó que las fibras no modificaron significativamente la temperatura de transición vítrea del acetato de celulosa plastificado ($T_g=78^\circ\text{C}$). La presencia de las fibras no modificó el comportamiento termoxidativo del acetato de celulosa, principalmente por que ambos tienen naturaleza química semejante.

ORAL

**CARACTERIZACIÓN DE AGLOMERADOS DE TETRA BRIK CON MATRIZ DE POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD A
DIFERENTE FRACCIÓN VOLUMEN**

Ricardo Alberto Gamboa Castellanos, Dalay Alejandrina Pool Ventura, José Gonzalo Carrillo Baeza

Centro de Investigación Científica de Yucatán, Mérida, México.
Tel: 99 91 20 69 37, Correo electrónico: dalay.pool@cicy.mx

RESUMEN

Tetra Pak ha creado una infraestructura comercial global de sus envases conformados por capas de aluminio, papel y polietileno, con variedad en sus presentaciones de envases entre las que destaca el Tetra Brik, el cual se usa generalmente para envasar leche, salsas, verduras, jugos, etc. Estos envases han tenido tanto éxito comercialmente que con el tiempo, el material de posconsumo se ha convertido en un problema para la sociedad donde no se tiene la cultura del reciclaje eficiente, debido a que después de ser utilizados son arrojados a la basura y pasan a formar parte de los desechos que se acumulan en los rellenos sanitarios, empeorando un entorno de por sí complejo. Esta problemática lleva a estudiar el potencial que este material de desecho puede tener como aglomerado sustituto de la madera, estudiado en varios países ya, pero con la compleja carga socioeconómica que conlleva siempre el trabajar con materiales de desecho.

El presente trabajo busca optimizar la formulación que le proporcione al Tetra Pak de desecho, las propiedades óptimas físicas y mecánicas para el uso como aglomerado comercial. Entre las propiedades más importantes están la absorción de agua, la resistencia a flexión y el arranque de tornillo. Para mejorar las propiedades antes mencionadas, en particular la absorción de agua, se decidió adicionar a los aglomerados una matriz de polietileno de alta densidad (HDPE) a diferentes proporciones de fracción volumen. Los resultados obtenidos fueron satisfactorios ya que la absorción de agua fue disminuyendo conforme la cantidad de polietileno fue en aumento, donde la resistencia a flexión y arranque de tornillo ofrecieron valores similares en comparación con los aglomerados convencionales, dependiendo de las condiciones de procesamiento.

ORAL

ESTUDIO DE LA COMPOSTABILIDAD DE UN MATERIAL COMPUESTO ESPUMADO DE ALMIDON DE YUCA, CELULOSA Y CARBONATO DE CALCIO

Gilberto Iñiguez Covarrubias, Alex Valadez González, María Verónica Moreno Chulim

Instituto de Celulosa y Papel, U de G., Zapopan, Mexico.
Centro de Investigación Científica de Yucatán, Mérida, México.
Tel: 9428330, Fax: 9813900, Correo electrónico: avaladez60@gmail.com

RESUMEN

Aproximadamente el 30% de los plásticos sintéticos no biodegradables usados en el mundo son envases y empaques desechables, que por lo general, se utilizan una vez y se descartan como por ejemplo el poliestireno espumado (PSE). Una alternativa que se ha planteado para reemplazar PSE es el uso del almidón termoplástico espumado debido a que es un material renovable abundante, de bajo costo y compostable. Sin embargo el almidón espumado es mecánicamente frágil y por su naturaleza hidrofílica tiene una alta capacidad de absorción de agua lo cual ha limitando su aplicación comercial. En este trabajo, se estudia el efecto de la incorporación de fibras de celulosa, poli(ácido láctico) y carbonato de calcio sobre la densidad, absorción de humedad, resistencia a la flexión y la compostabilidad de almidón de yuca (*Manihot Sculenta Crantz*) espumado. La biodegradación de las muestras se llevó a cabo en un sistema de compostaje a escala real y el análisis estadístico indica que el contenido de celulosa es el factor más importante en el aumento de la resistencia a la flexión de los materiales y su densidad. Así mismo, el contenido de CaCO_3 fue el más importante a considerar en el compostaje ya que es el más recalcitrante a la biodegradación.

REFERENCIAS

- 1.- Andersen, P., Inorganically filled starch based fiber reinforced composite foam materials for food packaging. *Mat res innovat*, 3, 2,1999.
- 2.- Kale; G., Degradation of commercial biodegradable packages under real composting and ambient exposure conditions, *Journal polymers and the environment*,14, 317, 2006

ORAL

**EVALUACIÓN DE PROCESABILIDAD Y PROPIEDADES DE MEZCLAS EXTRUIDAS DE ENVASES TETRAPAK,
POLIÉTILENO Y ADITIVOS**

Anelín Astrid Aranda Ayala, Javier Guillén Mallette

Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., Mérida, México.
Tel: 999-942-8330 Ext 200, Correo electrónico: jguillen@cicy.mx

RESUMEN

El envase de cartón multilaminado, mejor conocido como envase tetrapak, es uno de los residuos sólidos que apenas se empieza a reciclar en México, tal y como se hace en otras partes del mundo. Es un material compuesto de polietileno (20% en peso), aluminio (5%) y fibra de celulosa (75%). En más del 97% de los casos, el reciclaje tiene como objetivo principal separar y aprovechar las fibras de celulosa, mientras que en los demás casos, este residuo es empleado en su totalidad para obtener tableros aglomerados por moldeo por compresión. En forma similar, el subproducto del reciclaje de las fibras de celulosa del tetrapak, conocido en el ámbito industrial como poli-aluminio, compuesto en su mayor parte de polietileno y aluminio, y una cantidad máxima de 30% de fibras, es empleado para la producción de láminas acanaladas también por moldeo por compresión. La rentabilidad económica del proceso de moldeo por compresión en todos los casos es mucho menor a la que se tiene en la producción de tableros aglomerados de aserrín y resinas termofijas. Esto ha provocado que la mayoría de las empresas que surgieron para reciclar tetrapak o sus subproductos de su reciclaje mediante moldeo por compresión, hayan desaparecido del mercado. Por lo tanto, es necesario evaluar la factibilidad de emplear tecnologías de procesamiento comunes para plásticos tales como la extrusión, para desarrollar tecnologías de producto-proceso para reciclar envases tetrapak. Así, este estudio presenta una selección de aditivos, polímeros y de parámetros de proceso, considerados apropiados para procesar envases tetrapak para obtener productos extruidos con propiedades físicas y mecánicas características. Esto se hizo mediante un diseño experimental de barrido, tipo Taguchi, que permitió además determinar las condiciones de experimentales óptimas, tanto de formulación como de procesamiento. Bibliografía:

1. Evaluación de procesabilidad y propiedades de mezclas extruidas de envases Tetrapak, polietileno y aditivos, Anelín Astrid Aranda Ayala, Ingeniero Químico, Universidad Autónoma de Yucatán, Sep. 2009.

ORAL

SÍNTESIS DE UN COPOLÍMERO A PARTIR DE CAROTENOS Y ESTIRENO

Hortencia Maldonado Textle, María Guadalupe Sánchez Anguiano, Joel Ricardo García González, Miguel Uribe Velasco

Centro de Investigación en Química Aplicada, Saltillo, México.
Universidad Autónoma de Nuevo León, Monterrey, México.
Tel: 81-13-81-99-94, Correo electrónico: magsa73@yahoo.com.mx

RESUMEN

En el presente trabajo se llevó a cabo la síntesis de un copolímero a partir de estireno y una mezcla de carotenos extraídos de jugo de zanahoria, utilizando peróxido de benzoilo como iniciador, teóricamente las unidades estructurales del β -caroteno son injertadas al azar entre la cadena de poliestireno formada por propagación de los centros radicales en crecimiento, originados por el iniciador peróxido de benzoilo.

Se realizaron cinco extracciones de carotenos a partir de jugo de zanahoria, al cual se eliminó el agua por destilación en rotavapor, de la solución concentrada del jugo de zanahoria se extrajo con tolueno la parte orgánica, y fue identificada mediante FTIR como una mezcla de carotenos. Esta solución se mezcló con estireno en tres diferentes relaciones carotenos:estireno y se llevó a cabo una polimerización en masa; la cantidad de carotenos utilizada fue 2.5, 5.0 y 7.5 mL, en cada experimento se utilizaron 47.5 mL de estireno. A cada una de las mezclas se le agregó 0.1 g de peróxido de benzoilo como iniciador de la reacción y se calentó a 90°C durante 1.5 horas con agitación constante bajo atmósfera de nitrógeno. Se realizó además una reacción de polimerización solo con la mezcla de carotenos con la finalidad de obtener un homopolímero y compararlo con el producto obtenido al polimerizar la mezcla con estireno.

A cada uno de los productos se les realizó análisis por calorimetría diferencial de barrido. La información obtenida de los termogramas indicó que a medida que se aumentó la cantidad de carotenos, la Tg varía en relación a la reportada para el estireno; las Tg obtenidas fueron 101, 103 y 168 °C. Por otro lado, la distribución de peso molecular obtenida para cada uno de los tres copolímeros obtenidos fue 91841, 55159 y 4406, mientras que el PM del homopolímero de caroteno fue 26851 sintetizado bajo las mismas condiciones que el copolímero.

POSTER

OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES COMPUESTOS DE FIBRAS DE BAGAZO DE AGAVE TEQUILANA Y POLIÁCIDO LÁCTICO (PLA)

Leonardo Echeverría Arjonilla, Gonzalo Canché Escamilla, Santiago Duarte Aranda

Universidad Nacional Autónoma de México. Facultad de Arquitectura, México Distrito Federal, México.

Centro de Investigación Científica de Yucatán, Mérida, México.

Tel: 999428330, Fax: 9999813900, Correo electrónico: sanduart@cicy.mx

RESUMEN

En este trabajo se utilizaron fibras del bagazo de Agave Tequilana, residuo proveniente de la producción industrial de tequila, como agente de refuerzo para la obtención de materiales compuestos biodegradables, empleando una matriz de Poliácido láctico (PLA). Las fibras, sin tratamiento previo, se molieron y separaron en tamaños, empleando la fracción retenidas entre las mallas 40-60. Por extrusión se obtuvieron láminas de materiales compuestos y se determinaron sus propiedades mecánicas a tensión, flexión e impacto así como su comportamiento térmico. Se observó que conforme se incrementa el contenido de fibra aumenta el módulo elástico pero disminuye en un 50% la resistencia a tensión para contenidos de fibra del 10%, pero a concentraciones de fibra mayores no se aprecia una disminución notable de la resistencia a la tensión del material compuesto. La resistencia a impacto se duplicó, con respecto al PLA puro, con el 40% de contenido de fibra. Por calorimetría diferencial de barrido (DSC) se observó que la muestra cristalizó durante el calentamiento aproximadamente a 147°C con fusión inmediata a 157 °C con una muy ligera disminución de esta última en los materiales compuestos, debido a la presencia de la fibra.

POSTER

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

Manuel Granados Baeza, Maria Magdalena Dominguez Dominguez, Alberto Álvarez Castillo, Francisco Javier Hernández Campos

Instituto Tecnológico de Zacatepec, Zacatepec, México.
Tel: 7343422994, Fax: (734) 3434141, Correo electrónico: mmagdalena_dominguezd@hotmail.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 (2, 4, 6, 8 y 10 h), temperatura (65, 75, 85°C y ebullición) y relación de soluciones EtOH/H₂O (0/100, 20/80, 40/60, 60/40, 80/20, 100/0 %), sobre las variables dependientes, contenido de celulosa, hemicelulosa y lignina. La determinación porcentual de celulosa, hemicelulosa, así como de lignina 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 así como el efecto sobre la hemicelulosa para hacer la celulosa más accesible para su conversión a azúcares fermentables, y su posterior transformación a bioetanol.

POSTER

ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO MECÁNICO DE MATERIALES PARCIALMENTE BIODEGRADABLES.

Jorge Tun Ake, Juan Manuel Chi Kao, Carlos Rolando Rios Soberanis, Jose Rodriguez Laviada, Carlos Navarro Flores

Centro de Investigacion Cientifica de Yucatan, Merida, Mexico.
Tel: 999 9295774, Fax: 999 981 39 00, Correo electrónico: rolando@cicy.mx

RESUMEN

El ácido poli-láctico (PLA) es uno de los materiales biodegradables que presenta excelentes propiedades mecánicas. Sin embargo, el PLA no es empleado satisfactoriamente en materiales estructurales debido a su fragilidad. Con el objeto de mejorar su fragilidad, residuos obtenidos de la parte elastomérica de llantas de desecho fueron elegidos como carga para la elaboración de un material compuesto. Por otro lado, las llantas de desecho representan un enorme problema en términos de salud y contaminación debido a su inapropiada deposición. Existen varios mecanismos para tratar este problema pero todos ellos conllevan inconveniencias. En este estudio, se obtuvieron residuos en forma de escamas y en polvo de la parte hulosa de la llanta para ser agregado a una matriz de PLA. Las escamas elastomérica fueron obtenidas directamente de la rebaba de la llanta al ser ésta sometida a un proceso de reducción de superficie, mientras que el polvo se obtuvo a través de dos procesos diferentes: por pirolisis y por choque térmico. El material compuesto fue elaborado empleando PLA como matriz polimérica y como carga las escamas, los polvos obtenidos por ambos procesos respectivamente. Una mezcladora Brabender fue empleada para realizar las mezclas, las cuales fueron sometidas a un proceso de laminado para obtener las probetas para los ensayos mecánicos. La caracterización fisicoquímica de los polvos demuestra una composición diferente que eventualmente es notable en el comportamiento mecánicos de los materiales compuestos elaborados.

POSTER

CARACTERIZACIÓN DE ALMIDONES TERMOPLÁSTICOS OBTENIDOS A PARTIR DE ALMIDONES INJERTADOS CON ACRÍLICOS

Gonzalo Canché Escamilla, Santiago Duarte Aranda, Zujey Berenice Cuevas Carballo

Centro de Investigación Científica de Yucatán, A. C. (Cicy), Mérida, Yucatán, México.
Correo electrónico: zujeycuevas@live.com.mx

RESUMEN

El almidón es un polisacárido de bajo costo¹, que podría permitir el desarrollo de productos completamente biodegradables cuando es procesado como almidón termoplástico (ATP). Sin embargo, sus aplicaciones están limitadas por pobres propiedades mecánicas y alta sensibilidad a la humedad², por lo que es necesario modificarlo químicamente o mezclarlo con polímeros sintéticos para mejorar dichas propiedades³.

En este trabajo, se obtuvieron almidones termoplásticos con almidón (ATP) y almidón injertado (AITP) con acrílicos, usando agua y glicerina como plastificantes. La destrucción de la estructura granular del almidón, se comprobó al observar la superficie de fractura de las probetas de tensión con un microscopio electrónico de barrido (MEB). En los resultados de Análisis Mecánico Dinámico (DMA) se apreció el incremento de flexibilidad del almidón debido al plastificante, observándose la temperatura de transición vítrea (T_g) del ATP a 40°C. En las muestras de AITP con PMMA-co-PHMA se observaron dos picos, en las curvas de $\tan \delta$ contra temperatura, a 120 y -77°C atribuidos a las fases de copolímero rico en PMMA y de almidón rico en glicerina, respectivamente. El ATP y los AITP, presentaron un comportamiento huloso, es decir, módulos elásticos bajos y altas deformaciones, excepto para los AITP injertados con PMMA que presentaron bajas deformaciones. La degradación en medio ácido del almidón presente en los AITP con almidón-g-PMMA y con almidón-g-(PMMA-co-PHMA), se llevó a cabo a tiempos mayores en comparación con las muestras de ATP, indicando que el polímero injertado limita la accesibilidad hacia el almidón durante la degradación ácida.

Referencias

- [1] X. Qiao et al. Plasticization of corn starch by polyol mixtures. *Carbohydr. Polym.* 83, 2011, 659-664.
- [2] A. Sankri et al. Thermoplastic starch plasticized by an ionic liquid. *Carbohydr. Polym.* 82, 2010, 256-263.
- [3] W. A. W. A. Rahman et al. Thermal behavior and interactions of cassava starch filled with glycerol plasticized polyvinyl alcohol blends. *Carbohydr. Polym.* 81, 2010, 805-810.

POSTER

ANÁLISIS ESTRUCTURAL Y MECÁNICO DE MATERIALES COMPUESTOS CEMENTO-RESIDUO DE PAPEL

Roberto Suarez Orduña, Martha Emilia Poisot Vázquez, Laura Patricia Rivas Vázquez, Mario Valera Zaragoza, Erick Adrian Juarez Arellano

Instituto de Química Aplicada, Universidad del Papaloapan (Unpa), Tuxtepec, Oaxaca, México.
Tel: 287 8759240 Ext. 220, Fax: 287 8759240 Ext.131, Correo electrónico: mario_valzar@hotmail.com

RESUMEN

Desde hace mucho tiempo, la generación de residuos industriales ha sido uno de los grandes problemas ambientales. Por lo que muchos investigadores, han tratado de minimizar este efecto a través de mecanismos de transformación o del re-uso de esos residuos. En el segundo caso, los residuos han sido utilizados como rellenos [1]. Una propuesta viable es utilizar los residuos agro-industriales de empresas transformadoras tal como el residuo de papel, como rellenos de cemento, para así obtener materiales compuestos con propiedades aplicables [2,3]. El presente trabajo reporta la caracterización estructural del residuo de papel, así como los resultados de su incorporación al cemento. Los residuos fueron previamente secados y molidos para el análisis. Se determinó el contenido de celulosa en el residuo de papel y, a través de una modificación química, se determinó la distribución de pesos moleculares mediante cromatografía de permeación en gel (GPC). Esto con el fin de estudiar el efecto de la degradación de la celulosa como consecuencia del procesamiento del papel (residuo) sobre la compatibilidad con el cemento. Se consideran efectos positivos del residuo de papel sobre las propiedades mecánicas de los materiales compuestos, generando un comportamiento reforzante. Adicionalmente, se realizaron pruebas de compresión y conductividad a los compuestos obtenidos.

Referencias

- [1]. Chiellini E. et al., *Biomacromolecules* , 2, 1029-1037 (2001).
- [2]. Rostami H., Brendley W., *Environ. Sci. Technol.* 37, 3454-3457 (2003).
- [3]. Ridi F. et al., *J. Phys. Chem. B*, 109, 14727-14734 (2005).



POSTER

REUTILIZACIÓN DEL LÁTEX DE GLOBO EN LA OBTENCIÓN DE NUEVAS FORMULACIONES AHULADAS

Salvador García Enriquez, María Teresa Hajar Estrada, Luis Alejandro Medina Arreguin, Martha Alejandra Cerpa Gallegos, Manuel Díaz Hernández, María Guadalupe Lomelí Ramírez, Ignacio Reyes González

Centro de Enseñanza Técnica Industrial, Guadalajara, México.
Camara del Hule y Látex del Estado de Jalisco, Guadalajara, México.
Universidad de Guadalajara, Guadalajara, México.
Tel: 33 11 63 08 68, Correo electrónico: sgarcia@gdl.ceti.mx

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 [1]. 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 [2], así como formulaciones con poliestireno [3]. En ese sentido los globos son materiales con un fuerte potencial para ser materiales reciclables. En este trabajo reportamos la utilización de estos hules como un material de carga en nuevas formulaciones ahuladas, realizando estudios del efecto de la cantidad de agente vulcanizante, cantidad de carga, sobre las propiedades de tensión y elongación. Con lo anterior se logrará contribuir a la disminución de la contaminación ambiental, generada por los residuos que la industria del hule desecha.

POSTER

SEMIOQUÍMICOS DE EXTRACTOS NATURALES EN PELÍCULAS BIOPOLIMÉRICAS: CARACTERIZACIÓN Y DIFUSIÓN

Tomás Jesús Madera Santana, Claudia Vannesa García-Baldenegro, José Antonio Azamar Barrios, Irasema Vargas-Arispuro

Centro de Investigación en Alimentación y Desarrollo, A.C., Hermosillo, Mexico.
Cinvestav-Ipn. Departamento de Física, Merida, Mexico.
Tel: 6621-40-46-05, Fax: 662-280-0422, Correo electrónico: madera@ciad.mx

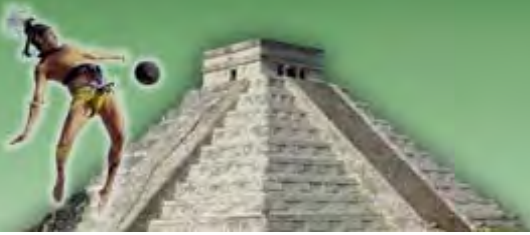
RESUMEN

Los volátiles de plantas son utilizados por los insectos fitófagos como señales químicas (semioquímicas) para encontrar plantas hospederas (alimentación, apareamiento y anidación) [1]. Los extractos aislados portadores de la señal semioquímica aplicados en períodos fuera del periodo natural de planta, es una forma de control de estos insectos sin el uso de insecticidas o plaguicidas [2,3]. En este trabajo se reporta el uso de películas biopoliméricas de agar preparadas por el método de solución-vaciado, las cuales se utilizaran para la liberación de los compuestos activos del extracto hidrosoluble de nuez pecanera. La caracterización de las propiedades fisicoquímicas de las películas impregnadas a cuatro diferentes concentraciones de extracto de nuez pecanera (0, 0.5, 1, 1.5 mg/100 ML), las cuales fueron caracterizadas por espectroscopia de infrarrojo, análisis térmico (DSC), difracción de rayos X (XRD) y microscopia electrónica de barrido (SEM). Con el fin de evaluar la capacidad de liberación de los compuestos activos volátiles del extracto impregnado en la película de agar, se cuantificó la difusión de los semioquímicos por el método gravimétrico.

La impregnación de los extractos produjo cambios en las propiedades fisicoquímicas de películas. Esto se atribuye a que los compuestos orgánicos del extracto, de tipo fenólico interaccionaron con los grupos funcionales del biopolímero [3]. Las películas impregnadas con los extractos de la nuez pecanera pueden considerarse como un eficiente sistema de liberación de los semioquímicos.

Referencias

- [1] Buttery R., Light D., Nam Y., Merrill G.B., Roitman J. J. *Agric. Food Chem.* 48, 2858-2861 (2000).
- [2] Corella-Madueño M.A., Harris M.K., Fu-Castillo A.A., Martínez-Téllez M.A., Valenzuela-Soto E.M., Gálvez-Ruiz J.C., Vargas-Arispuro I., *Pest Manag. Sci.* 67, 1522-1527 (2011).
- [3] García-Baldenegro C.V, Vargas-Arispuro I., Azamar Barrios J.A., Madera-Santana T.J. Sometido para publicación en *Pest Manag Sci.* Junio, 2012.



Materiales de Compuestos y Mezclas Poliméricas

ORAL

CARACTERIZACIÓN MECÁNICA DE PELÍCULAS BIODEGRADABLES REFORZADAS CON CELULOSA CRISTALINA

Omar Jiménez Arévalo, Wendy Rodriguez Castellanos, Fernando Martínez Bustos

Universidad Aeronáutica en Querétaro, Querétaro, México.
Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politecnico Nacional, Unidad Querétaro, Querétaro,
México.
Tel: 4427048111, Correo electrónico: wenroc@gmail.com

RESUMEN

Las películas biodegradables fabricadas a base de almidón tienen un gran potencial de aplicaciones como sustitutos de polímeros a base de petróleo, sin embargo, el almidón necesita de diferentes modificaciones o aditivos, para mejorar su procesabilidad y sus características mecánicas. Por lo cual buscando mejorar sus propiedades mecánicas se ha buscado la adición de reforzamientos como fibras naturales a base de celulosa. La celulosa es el polímero más abundante en la naturaleza, por lo que se ha investigado sobre posibles aplicaciones, siendo una de ellas la fabricación de celulosa cristalina mediante una hidrólisis ácida fuerte. El uso de celulosa cristalina como refuerzo en materiales compuestos es relativamente nuevo, y su aplicación con matrices poliméricas biodegradables ha mostrado características sobresalientes como resultado del tamaño de las fibras.

En este trabajo se fabricaron películas biodegradables a base de almidón nativo y modificado de maíz, reforzadas con diferentes cantidades de celulosa cristalina, posterior a lo cual se caracterizaron mediante ensayos de tracción, microscopía electrónica de barrido y espectroscopía infrarroja, observándose diferencias significativas entre cada tratamiento.

Referencias.

- [1]. American Society for Testing Materials (ASTM), D 638-00. Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics. Philadelphia. (2001)
- [2]. Dufresne, A., Kellerhals, M. B., Witholt, B. Macromolecules. 32, 7396-7401 (1999)
- [3]. Savadkar N. R., Mhaske S. T. Carb. Polym. 89, 146-151 (2012)
- [4]. Tonoli G. H. D., et al. Carb. Polym. 89, 80- 88 (2012)

ORAL

ANÁLISIS FOTOMECÁNICO DE LA DISTRIBUCIÓN DE ESFUERZO CORTANTE EN UN MODELO DE FIBRA SIMPLE

Sulma Guadalupe Gómez Jimenez, Enrique Alejandro-Ovando, Angélica Del Carmen Lizardo Pérez, José Manuel Vázquez-Rodríguez

Universidad Juárez Autónoma De Tabasco, Villahermosa, Tabasco, México.

Tel: 993 160 9464, Correo electrónico: jm670324@hotmail.com

RESUMEN

El nivel de adherencia entre las fases constituyentes es uno de los parámetros más importantes en el diseño de materiales compuestos. La distribución de esfuerzos generada por cargas en estos materiales, puede ser analizada por medio de sistemas ópticos que generan patrones de franjas de interferencia. Una técnica de análisis y diseño mecánico por interferencia, es fotoelasticidad; en la que dos haces luminosos con polarización lineal interfieren entre sí al propagarse a través de un material sometido a una carga. La técnica de fotoelasticidad empleo como base para la obtención de los patrones de esfuerzo fotoelásticos en un modelo de fibra simple de poliéster y matriz termofija sometido a una carga de tensión. Las mediciones se efectuaron en el banco óptico de plano oscuro, acoplado a una máquina de pruebas universales INSTRON 3384. Al finalizar el montaje de la probeta, se inició el ensayo a tensión con cargas constantes. Las cargas empleadas fueron de 0 N hasta 163.7 N; permitiendo que fuera observada la aparición y crecimiento de los patrones fotoelásticos.

Las imágenes fueron capturadas después que la probeta presentara un patrón fotoelástico estable; registrando entonces la carga aplicada. El registro fotográfico de los patrones fotoelásticos se realizó de manera simultánea con el aumento de la carga sobre el espécimen. La carga a la que se observó por primera vez la aparición de un patrón fotoelástico fue de 52 N. Los patrones obtenidos permitieron comparar los datos experimentales de esfuerzo cortante interfásial con el Modelo de transferencia de esfuerzo cortante Shear-lag. Referencias

[1]. J.M. Vázquez-Rodríguez, P.J. Herrera-Franco, P.I. González-Chi, Composites Part A Applied Science and Manufacturing. 38, 819-827 (2007).

[2]. E.A. Flores-Johnson, J.M. Vázquez-Rodríguez, P.J. Herrera-Franco, P.I. González-Chi. Composites Part A Applied Science and Manufacturing. 42, 1017-1024 (2011)



ORAL

**PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MEZCLAS EXTRUIDAS DE POLIETILENO Y QUITOSANO
COMPATIBILIZADAS CON POLIETILENO-G-ANHÍDRIDO MALEICO**

Dora Evelia Rodríguez Félix

Universidad de Sonora, Hermosillo, México.
Tel: 6622 592161, Correo electrónico: dora@polimeros.uson.mx

RESUMEN

La mezcla de polímeros sintéticos y polímeros biodegradables es un camino interesante para disminuir el problema de contaminación ambiental asociado con los desperdicios plásticos, de esta manera, considerando que el polietileno es el polímero sintético de mayor producción a nivel mundial y el quitosano es un biopolímero abundante en la naturaleza, contando ambos con un gran potencial de aplicaciones debido a sus interesantes propiedades, en el presente trabajo se prepararon películas de polietileno de baja densidad y quitosano mediante extrusión utilizando al polietileno-g-anhídrido maleico como comtabilizador y al glicerol como plastificante del quitosano. De esta manera se lograron preparar películas conteniendo hasta un 20 % en peso de quitosano, lo cual representa un resultado satisfactorio considerando la poca procesabilidad de este biopolímero, y la novedad de su uso en la preparación de mezclas mediante el método de extrusión, que es de gran utilidad a nivel industrial. Las películas preparadas se caracterizaron por FTIR, SEM, DSC, TGA y resistencia a la tensión

ORAL

EVALUACIÓN POR IMPACTO DE BAJA ENERGÍA DEL EFECTO DE LOS PARÁMETROS DE PROCESO EN LAS PROPIEDADES DE UN COMPUESTO EPÓXI-KEVLAR

Miguel Angel Alcantara, Gisela Yali Ledezma, Omar Aconeltzin Jimenez Arevalo

Universidad Aeronáutica en Querétaro, Queretaro, México.
General Electric Infraestructure Queretaro, Queretaro, Mexico.
Tel: (442)2185616, Correo electrónico: omar.jimenez@unaq.edu.mx

RESUMEN

En compuestos laminados con matriz termoestable es conocido que la velocidad de reacción y el nivel de polimerización son dependientes de la temperatura, así como que dicho nivel está ligado de forma directa a las propiedades mecánicas finales de los compuestos. En este sentido, y retomando trabajos previos en el desarrollo de métodos de evaluación de propiedades mecánicas de polímeros por medio de métodos de impacto de baja energía y modelos no conservativos [1], se han evaluados las repercusiones de los parámetros de proceso en las propiedades de impacto de compuestos laminados hechos con tela de fibra de kevlar de tejido plano y resina epóxica MPT XV en una relación fibra matriz 50/50, utilizando para ello un impactor instrumentado de caída de dardo con una masa de 0.824 Kg y un cabezal semiesférico de 12.5 mm de diámetro. Variando la altura de caída del dardo se incrementó la energía del impacto y se registró la curva fuerza-tiempo para todos los eventos. Utilizando un modelo no conservativo flexión serie-indentación paralelo [1, 2, 3], se evaluaron el coeficiente de restitución y el módulo de elasticidad de los materiales ensayados, así como la fuerza máxima de cada prueba. Del análisis de la curva fuerza tiempo se determino la existencia de daño en la matriz, y mediante la gráfica F_{max} vs Velocidad de impacto se determinó la resistencia al impacto [1] Se determinó que para los compuestos estudiados la interacción entre la Temperatura y el Post-curado es el factor más importante cuando la variable de respuesta es Módulo de Elasticidad y la resistencia a impacto

Referencias

- [1]. Sullcahuaman A. "Fractura de materiales poliméricos a altas velocidades de sollicitación", Tesis Doctoral. Universidad Politécnica de Cataluña, Barcelona, 2001
- [2]. Sanchez-Soto, M. et al, "Impacto de baja energía de un laminado epoxi-fibra de carbono" Anales De Mecánica De La Fractura Vol. 20, 349-354 (2003)
- [3]. Ledesma G.Y., et al, MATCOMP XI, 185-190; AEMC, Girona, España, (Julio 2011)

ORAL

ELABORACIÓN Y PRUEBA A FLEXIÓN DE UN MATERIAL ESTRUCTURAL SÁNDWICH TIPO HONEYCOMB

Ricardo Alberto Gamboa Castellanos, José Gonzalo Carrillo Baeza, Manuel Antonio Kantún Haas

Centro de Investigación Científica de Yucatán A.C., Mérida, México.
Tel: 9961003247, Correo electrónico: manuelkantunhaas@gmail.com

RESUMEN

Los materiales compuestos tipo sándwich son considerados materiales de ingeniería de alto desempeño, desarrollados debido a la necesidad de materiales estructurales ligeros, con alta rigidez y resistencia mecánica. Entre los materiales compuestos tipo sándwich existe un arreglo caracterizado por su particular arquitectura, el cual ha ganado un impulso importante debido a su alta versatilidad de constituyentes que lo pueden componer, aunado a su excelente resistencia específica; los sándwiches tipo panal (honeycomb). Estos materiales son estudiados ampliamente desde la forma y dimensiones de sus núcleos hasta los métodos para la unión o pegado y sus partes, garantizando un tiempo de vida prolongado. El objetivo del presente trabajo es la elaboración y estudio sobre el comportamiento mecánico a flexión de paneles sándwich tipo panal con constituyentes de aluminio. Estos materiales, conformados por núcleos tipo panal fueron troquelados y consolidados con un adhesivo epóxico, donde posteriormente fueron completados con dos caras de aluminio pegadas igualmente con adhesivo termoplástico. Los resultados obtenidos en este trabajo, muestran paneles honeycomb consolidados por un método de troquelado, donde las caras y núcleos se encuentran adheridos por adhesivos termoplásticos logrando una buena consolidación. Las muestras consolidadas fueron probadas a flexión donde se observó una falla interna de adhesión entre los núcleos y las caras, mostrando una posible falla prematura del adhesivo a cargas cortante durante la prueba, posiblemente sugiriendo una mejora en la adhesión de las partes del sistema.

ORAL

COMPOSITES HÍBRIDOS POLIPROPILENO-FIBRA DE AGAVE Y POLIPROPILENO-FIBRA DE PINO PREPARADOS POR INYECCIÓN

Ruben González Núñez, Jorge Ramón Robledo Ortiz, Aida Alejandra Pérez Fonseca, Iris Mariela Martínez Gutierrez, Jaime R. Pérez Leño

Universidad de Guadalajara, Guadalajara, México.
Tel: 3338261791, Correo electrónico: aaperezfonseca@gmail.com

RESUMEN

Desde hace algunos años el desarrollo de materiales compuestos (también llamados composites o compositos) hechos de fibras naturales, ha tenido un importante crecimiento a nivel mundial. Una de las principales ventajas del uso de fibras naturales en la elaboración de composites además de su gran disponibilidad y bajo costo, es la enorme variación en las propiedades mecánicas que se pueden obtener [1].

El término composites híbridos se refiere a la combinación dos fibras distintas dentro de una matriz polimérica, cuya finalidad es que esta incorporación de dos fibras con diferentes propiedades aporte al material propiedades únicas [2]. El uso de dos fibras naturales en un composite híbrido comenzó a ser estudiado hasta apenas hace algunos años, obteniendo beneficios como el hecho de desarrollar materiales con buenas propiedades mecánicas y que además tenían una baja absorción de humedad (desventaja que se presenta al utilizar fibras naturales).

En el mismo sentido, se han realizado estudios mezclando fibras cortas con largas de la misma fibra en una matriz polimérica resultando en "composites auto-híbridos", esta combinación de tamaños proporciona interesantes cambios en las propiedades mecánicas del material debido a que se obtiene una mejor distribución de las partículas en la matriz [3].

En este estudio se llevó a cabo la preparación de mezclas de polipropileno (PP) con fibra de agave y polipropileno con fibra de pino combinando fibras retenidas por la malla 100 (fibra corta) y 50 (fibra larga) en distintas proporciones. Las relaciones PP-fibra fueron 70/30, 80/20 y 90/10 (% en peso) las mezclas se realizaron por extrusión y posteriormente se moldearon por inyección placas de forma rectangular en las cuales se determinaron propiedades de impacto y tensión, donde se encontró que esta combinación de dos tamaños de partículas proporciona mejoras significativas en las propiedades del material para combinaciones de 80-20 y 70-30 (% fibra larga-% fibra corta).

ORAL

ESTUDIO DE LAS DEFORMACIONES CON HOLOGRAFÍA DIGITAL DE ALTA VELOCIDAD: COMPARACIÓN DE LA RESPUESTA DE IMPULSO ENTRE DIFERENTES MEMBRANAS TEXTILES PARA PROTECCIÓN BALÍSTICA ANTITRAUMA

Fernando Mendoza-Santoyo, María Del Socorro Hernández-Montes, Rodolfo Radillo-Ruiz, Carlos

Pérez-López, Sergio Alemán-Moreno

Centro de Investigaciones en Óptica A. C., León, Guanajuato, México.

Dirección I+D Grupo Carolina S A, México, D F, México.

Tel: 55 5220 2900 Ext 861, Fax: 55 52202900 Ext 864, Correo electrónico: rradillo@grupocarolina.com.mx

RESUMEN

Se estudian las mediciones reproducibles de las deformaciones transitorias mediante la técnica de holografía digital de alta velocidad. Con la integración de un sistema de control asíncrono de disparo de una masa pequeña tipo péndulo para producir la propagación de ondas mecánicas transitorias después del impacto sobre la superficie de diferentes membranas textiles compuestas de fibras de poli para-aramida unidas con compuestos poliméricos. Se hace una comparación de la respuesta al impulso entre los diferentes tipos de membranas textiles para protección balística antitrauma, midiendo las amplitudes máximas de campo completo alcanzadas, ante una excitación de fuerza mínima de impacto.

Referencias

- [1]. Fernández A. et al., Appl. Optics, 36, 2058-2065 (1997)
- [2]. Schedin S. et al., J Sound VIB, 121, 471-490 (1999)

ORAL

**REPORTE DE ESTUDIOS DEL EFECTO DE SWCNTS EN HULE NATURAL CON DIFERENTES AGENTES
ENTRECruzANTES.**

Maria De Los Angeles Najera Rivera, Jorge Felix Espinosa Muñoz, Luis Ernesto Elizalde Herrera, Yoliria Vazquez
Martinez

Centro de Investigación en Química Aplicada, Saltillo, Coahuila, Mexico.
Tel: (844) 4 30 32 47, Fax: (844) 4 38 94 63, Correo electrónico: yoliria351@hotmail.com

RESUMEN

Uno de los polímeros de gran importancia científica y tecnológica, son los elastómeros debido a sus interesantes propiedades físico-mecánicas, principalmente su alta capacidad de ser deformados reversiblemente además de su gran capacidad de disipar la energía. Sin embargo típicamente, la durabilidad y el módulo inicial de estos polímeros es bajo, por lo que es necesario incluir una fase reforzante para incrementar sus probables aplicaciones. Aquí, se reporta el efecto de la adición de nanotubos de carbono de pared simple (SWCNTs) sobre hule natural, se comparan con los resultados obtenidos con materiales con negro de humo (NH). Las mezclas fueron vulcanizadas con cuatro tipos de agentes entrecruzantes, azufre y peróxidos orgánicos (T29, T145 y peróxido de dicumilo), se analizó su comportamiento en pruebas tensiles tales como cambio en sus módulos, elongación, desgarre y dureza. De los principales efectos de SWCNT sobre el proceso de vulcanización es que éstos en presencia de peróxidos orgánicos incrementan el proceso de reticulado debido a que se disminuyen los tiempos de vulcanización y se disminuye el peso molecular entre puntos de entrecruzamiento. Esta aceleración del proceso de vulcanización por la adición de SWCNT también está presente en el proceso de reticulación con azufre aunque en menor magnitud. De acuerdo a los datos obtenidos los compositos preparados con SWCNTs mejoran la propiedad de resistencia al desgarro ya que ayudan al reforzamiento del material debido a que requieren una mayor fuerza para romper las matrices elastómericas cuando son comparados con los vulcanizados de hule natural sin carga.

ORAL

**EFFECTO DE LA INCORPORACIÓN DE UN TERMOPLASTICO SOBRE EL TRABAJO DE ADHESIÓN RESINA
EPOXICA-FIBRA DE CARBÓN MEDIANTE UN ANALISIS DE ANGULOS DE CONTACTO**

Alex Valadez González, Javier Iván Cauich Cupul, Pedro J. Herrera Franco

Cicy A.C., Mérida, México.

Tel: 9428330, Fax: 9813900, Correo electrónico: avaladez60@gmail.com

RESUMEN

Una de las principales desventajas de las resinas epóxicas es su baja resistencia a cargas de impacto. Recientemente se ha demostrado que la incorporación de una resina termoplástica es una alternativa atractiva para subsanar esta deficiencia. Pocos trabajos se han realizado dirigidos a elucidar como afecta esta modificación las propiedades energéticas superficiales y la adherencia interfacial fibra-matriz. El análisis de ángulo de contacto (AAC) es una técnica muy sensible que permite estimar la energía superficial y humectabilidad de un sustrato. En general, un líquido polar y no polar se dispensan en la superficie de la muestra midiéndose el ángulo que forma el líquido con la superficie. Ángulos de contacto más pequeños indican una superficie más humectable y con una mayor energía superficial. Debido a que la humectabilidad y la energía de superficie están relacionadas con la adhesión, el AAC proporciona una medida indirecta de adherencia, lo que permite la comparación entre el trabajo de adhesión (WA) y los métodos de medición de adherencia directa como la microgota y el pull-out, y la fragmentación de una fibra. En el presente trabajo se estudia la influencia de la incorporación de una polisulfona (UDEL P1700), en una resina epóxica (EPON 828), sobre el trabajo de adhesión con fibras de carbón oxidadas y silanizadas y su comparación con la resistencia cortante interfacial (RCI) medida con la técnica de la microgota.

Referencias

- [1]. Jin F., Park S., Polym.Deg. Stab., 92, 509, (2007)
- [2]. Ramatahan T., Bismarck a., Compos Sci.Technol., 61, 599 (2001).

ORAL

EFFECTO DE LA MODIFICACION SUPERFICIAL CON PLASMA ATMOSFERICO DE ETILENO EN LAS PROPIEDADES MICROMECHANICAS DE MATERIALES COMPUESTOS DE HENEQUÉN-PEAD

P.J. Herrera Franco, Alex Valadez González, A. De J. Martínez Gómez, Arnalia Aguilar Ríos

Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., Mérida, México.
Tel: 9428330, Fax: 9813900, Correo electrónico: avaladez60@gmail.com

RESUMEN

Recientemente, se ha incrementado el interés por la utilización de metodologías más amigables con el medio ambiente como la tecnología de plasma atmosférico para mejorar la adherencia interfacial fibra-matriz. En particular el plasma de descargas luminiscentes de barrera dieléctrica (APGD) ha mostrado un gran potencial para modificar las propiedades fisicoquímicas superficiales de materiales lignocelulósicos. En este trabajo, usando un diseño experimental factorial 2³ se estudió el efecto de la frecuencia de descarga, el tiempo de exposición y el caudal de etileno en un reactor APGD sobre la resistencia cortante interfacial de materiales compuestos henequén-polietileno de alta densidad (PEAD). La resistencia cortante interfacial (RCI) se caracterizó por medio de la técnica de zafado de una fibra. Como Referencia comparativa se determinó la RCI a materiales con fibras de henequén nativas (FIB) y tratadas con una solución de NaOH (FIBNA). El análisis de varianza del diseño experimental se realizó con MINITABTM. Los resultados encontrados muestran que los tratamientos con plasma atmosférico de etileno modifican la adherencia interfacial fibra de henequén-PEAD. La caracterización de las propiedades superficiales de las fibras de henequén, tratadas en el reactor de plasma, mediante XPS, SEM y Ángulo de Contacto usando goniometría sugieren que este cambio en la RCI puede deberse a un incremento en la rugosidad de las fibras (componente mecánica) y a la presencia de una película de plasma-polietileno conteniendo grupos insaturados que son capaces de reaccionar con las cadenas del polietileno de alta densidad incrementando así la componente química de la adherencia

POSTER

**COMPUESTOS ESPUMADOS Y ESTRUCTURADOS DE POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD/FIBRA DE AGAVE
PROCESADOS POR INYECCION**

Francisco Javier Moscoso Sánchez, Denis Rodrigue, Roberto Carlos Vazquez Fletes, Rubén González-Núñez, Cédric Tissandier

Universidad de Guadalajara, Guadalajara, Mexico.

Universite Laval, Quebec, Canada.

Tel: 331-441-9876, Correo electrónico: rocaeuamex@hotmail.com

RESUMEN

La mayoría de los plásticos que se utilizan en la vida cotidiana son materiales con poca capacidad a la degradación, permaneciendo muchos años como residuos. En consecuencia ha existido un gran interés por el desarrollo de compuestos de madera plástica o WPC por sus siglas en inglés (Wood Polymer Composites)[1]. Presentando diversas ventajas tales: bajo costo de producción, materiales no abrasivos, infinidad de aplicaciones, amigables con el ambiente, etc. Uno de los procesos de mayor reconocimiento en la fabricación de piezas WPC es el proceso de inyección, obteniendo piezas de buen acabado y alta reproducibilidad. Con este proceso es posible la producción de piezas espumadas, mismas que han sido objeto de estudio por diversas propiedades que poseen: baja densidad, buenos aislantes térmicos, absorción de ruido, etc. [2]. Diversas investigaciones se han centrado en el estudio de estos materiales [3-4]. Sin embargo este tipo de materiales no han sido plenamente estudiados en especial los WPC espumados.

En este estudio, materiales compuesto espumados y estructurados de polietileno de alta densidad/fibra de agave fueron producidas por inyección mediante el uso de un agente espumante químico. Se usaron diferentes temperaturas en los moldes (parte móvil y parte fija) para determinar el efecto de esta variable en la estructura tipo emparedado. Los cuales fueron observados por un microscopio electrónico de barrido y caracterizándolas en términos de las propiedades mecánicas. La temperatura aplicada a los moldes es factor importante para variar el espesor superior o inferior del material compuesto ya que en el centro de este se encuentran las burbujas. En consecuencia las propiedades mecánicas al impacto incrementaron con el aumento de los espesores de piel, sin embargo, al incrementar la cantidad de fibra la energía de impacto disminuye. Respecto a las propiedades mecánicas de tensión, se observo un incremento en el modulo de Young y un decremento en el esfuerzo máximo cuando el aumenta la cantidad de fibra.

[1] Zengshe L., Sevime Z. E., Danny E., Barton F., J. Agr. Food Chem., 54: 2134-2137 (2006) [2] Younggon S., Kyung H. A., Kookheon C., Polym Eng Sci, 40: 1376-1384, (2000)

[3] R. Gosselin, B. Riedl and D. Rodrigue, J. Thermoplast. Compos. Mater. 19, 639-657(2006)

[4] Tovar-Cisneros, C., Gonzalez-Nunez, R., Rodrigue, D., J Cell Plast 44:223-237 (2008)

POSTER

OBTENCIÓN DE NANOCOMPOSITOS BIOMÉDICOS DE POLI(ϵ -CAPROLACTONA), NANO-HIDROXIAPATITA Y NANO-PLATA POR ELECTROHILADO

Carlos Martínez Pérez, Simón. Yobanny Reyes López, Simón. Yobanny Reyes López, Carlos Martínez Pérez

Universidad Autónoma de Ciudad Juárez, Ciudad Juárez, México.
Tel: +52 (656) 688-1821, Correo electrónico: simon.reyes@uacj.mx

RESUMEN

Los biopolímeros, se han venido presentando como una gran solución a la conservación del medio ambiente y el desarrollo de nuevas aplicaciones, principalmente que recaen en una aplicación biomédica. La poli(ϵ -caprolactona) (PCL) es un biopoliéster alifático lineal y se obtiene a partir de la ϵ -caprolactona. La biocompatibilidad de PCL por sí misma es adecuada, sin embargo su bioactividad no es suficiente para muchas aplicaciones. Su copolimerización con otros polímeros y combinación con partículas bioactivas tales como hidroxiapatita (HA) pueden mejorar su bioactividad. Por tanto, en este proyecto de investigación se sintetiza y caracteriza un nanocomposito de PCL-HANPs-AgNPs, con mayor bioactividad y con propiedades bactericidas, debida a la adición de nanopartículas de hidroxiapatita (HANPs) y de nanopartículas de plata (AgNPs). Las Fibras de PCL-HANPs-AgNPs se obtuvieron por la técnica de electrohilado, con un voltaje aplicado entre 16 y 22 kV. Las nanofibras son uniformes sin defectos y presentan un diámetro promedio aproximado de 150 nm. Nano y/o submicrométricas aglomerados de partículas de hidroxiapatita y plata se observaron en el interior de las fibras.

POSTER

EVALUACION DE COMPATIBILIZANTES EN COMPOSITOS A PARTIR DE PVC Y PLUMA DE POLLO

Valeria Rivas Orta, Nancy Patricia Díaz Zavala, Maria Yolanda Chávez Cinco, Jose Luis Rivera Armenta, Ulises Páramo García, Diana Samantha Villareal Lucio, Ana María Mendoza Martínez

Instituto Tecnológico y de Estudios Superiores de Monterrey, Campus Tampico, Tampico, México.
Instituto Tecnológico de Ciudad Madero, Ciudad Madero, México.
Tel: 833 3574820, Correo electrónico: jlriveraarmenta@itcm.edu.mx

RESUMEN

La elaboración de materiales compuestos a partir de recursos naturales y polímeros termoplásticos ha tenido un desarrollo importante en años recientes, sobre todo con la finalidad de encontrar utilidad en materiales que pueden ser de desecho. La pluma de pollo constituye entre el 5 y el 7% del peso del pollo, y que es un desecho pues son materiales que no tienen aplicación relevante en la actualidad (Wool y Sun, 2005) y por el que además se tiene que pagar para su manejo. El PVC es uno de los materiales termoplásticos de mayor aplicación industrial en áreas como tubería, perfilera, recubrimientos, etc. En el presente trabajo se obtuvo un material compuesto a partir de PVC y quill de pluma de pollo mediante procesamiento en un extrusor monohusillo, evaluando la adición de estearato de calcio como agente compatibilizante. Se prepararon diferentes relaciones de quill de pluma de pollo con PVC y se determinaron propiedades térmicas (transición vítrea mediante calorimetría diferencial de barrido, estabilidad térmica por medio de análisis termogravimétrico y propiedades viscoelásticas mediante análisis dinámico mecánico). Se pudo observar que la adición del agente compatibilizante genera un cambio una mejora en el desempeño mecánico de los composites comparado con aquellos en los cuales no se adicionó el acoplante. Por lo que respecta a la temperatura de transición vítrea, ésta no fue modificada considerablemente por efecto de la adición del acoplante, lo mismo que la estabilidad térmica del composite conteniendo estearato de calcio. Mediante microscopía se observaron cambios en la morfología entre los composites sin y con agente acoplante, concordando con los resultados obtenidos mediante análisis dinámico mecánico. Otra propiedad importante en el procesamiento de composites es el índice de fluidez, ésta propiedad también fue evaluada tanto en composites sin y con estearato de calcio, encontrando que se mejora el índice con la adición de acoplante lo que indica que es más fácil de procesar el composite conteniendo el agente.

POSTER

MEMBRANAS DE AC-PEC: PREPARACION, CARACTERIZACION Y EVALUACION EN PROCESOS DE INTERCAMBIO IONICO PARA LA RECUPERACION DE METALES

Dra. M. Monica Castillo Ortega, Irela Santos Saucedo

Universidad de Sonora, Hermosillo, Mexico.
Tel: 66 2206078, Correo electrónico: irelassauceda@hotmail.com

RESUMEN

En trabajos previos reportamos la preparación y caracterización de membranas de acetato de celulosa (AC) y polímero electroconductor (PEC), con buenas propiedades para la recuperación de oro mediante un mecanismo de intercambio iónico [1]. En este trabajo se reportará la evaluación de estas membranas para la recuperación de cobre, así como evaluar la selectividad de las membranas en presencia de los complejos de ambos metales, oro y cobre. Las membranas se preparan a partir de acetato de celulosa, poliácido acrílico (PAA) y trifeníl fosfato (TFF), posteriormente se recubren con Polianilina (PAni) o Polipirrol (PPy). Se evaluará su posible aplicación en la recuperación de cobre en su complejo yodo-yoduro de cobre. Se evaluará también el efecto de la cantidad de poli(ácido acrílico) adicionado en la formación de poros en la membrana. Se estudiará la capacidad de adsorción del metal variando el tiempo de contacto entre la membrana y la solución del complejo metálico. La concentración del metal en la solución se determina por espectroscopia de absorción atómica y finalmente se realizará un estudio comparativo entre la adsorción de cobre y oro. Las membranas obtenidas se caracterizarán mediante microscopia electrónica de barrido equipado con un detector de espectroscopia de energía dispersiva (SEM-EDS), espectroscopia de fotoelectrones de rayos x (XPS), propiedades eléctricas.

[1]. M.M. Castillo-Ortega, I. Santos-Sauceda, J. C. Encinas, D. E. Rodriguez-Felix, T. del Castillo-Castro, F. Rodriguez-Felix, J. L. Valenzuela-García, L. S. Quiroz-Castillo y P. J. Herrera-Franco, Journal Materials Science, 46, 7466-7474 (2011), Journal Materials Science, 46, 7466-7474 (2011)



POSTER

ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES MECANICAS DE MEMBRANAS POLIMERICAS CON FIBRAS ORIENTADAS AL AZAR Y FIBRAS ALINEADAS OBTENIDAS POR ELECTROHILADO

Pedro Jesús Herrera Franco, María Mónica Castillo Ortega, Alma Leticia Nájera Luna

Centro de Investigación Científica de Yucatan, Merida, Yucatan, México.

Universidad de Sonora, Hermosillo, Sonora, Mexico.

Tel: 0446621748607, Fax: 259 22 16, Correo electrónico: alma_najeraluna@hotmail.com

RESUMEN

The electrospinning is a method that has been used to produce polymer fibers with diameters ranging from nanometers to micrometers in natural polymers such as collagen (Col), poly lactic acid (PLLA) and Elastin (ENL) to develop membranes with microencapsulation applications, controlled drug release and tissue regeneration, among many other applications [1-3].

In this paper, the fibrous membrane preparation Col and PLLA, and their mixtures with ELN, using the method of electrospinning with different arrangements. Were varied systematically the following conditions for the preparation of fibrous polymeric membranes: concentration of polymer solutions, solvents, flow rate, type of collector distance between the tip of the needle and the collector, and voltage. The morphology of the fibrous membranes was evaluated by scanning electron microscopy (SEM) and was conducted to study the effect that causes the orientation of fibers in mechanical properties.

POSTER

COMPÓSITOS BIODEGRADABLES ELABORADOS A PARTIR DE ALMIDÓN CON REFUERZO DE PARTÍCULAS DE MADERA

Salvador García Enriquez, José De Jesús Rivera Prado, María Guadalupe Lomelí Ramírez, Ricardo Manríquez González

Centro de Enseñanza Técnica Industrial, Guadalajara, México.

Universidad de Guadalajara, Guadalajara, México.

Tel: 33 36 82 01 10, Fax: 33 36 82 06 43, Correo electrónico: glomeli@dmcyp.cucei.udg.mx

RESUMEN

Se han investigado diversos biopolímeros basados en recursos renovables tales como, almidón, celulosa, ácido poliláctico, polihidroxialcanoatos y soya como una alternativa de uso a los polímeros sintéticos convencionales, que ocasionan tantos problemas al medio ambiente [1]. El almidón es un material prometedor para la producción de plástico biodegradable, debido a que es un polímero natural, abundante, de bajo costo, sustentable, biodegradable. El plástico producido se caracteriza por presentar gran solubilidad en agua, alta higroscopicidad, envejecimiento rápido debido a la retrogradación y menores propiedades mecánicas, que los materiales sintéticos. Para mejorar estas propiedades se incorporan fibras naturales y se constituyen compósitos totalmente biodegradables [2]. Este trabajo tiene como objetivo evaluar las propiedades mecánicas (resistencia a tracción), la absorción de agua, el acondicionamiento en ambiente de humedad relativa de 70%, la caracterización por microscopía electrónica de barrido y microscopía óptica de compósitos biodegradables con refuerzo de partículas de madera. Los materiales de estudio fueron elaborados con almidón de mandioca o tapioca (*Manihot esculenta*), glicerina (plastificante) y diversas proporciones de partículas de madera de eucalipto (*Eucalyptus grandis*). Los compósitos fueron elaborados en prensa hidráulica. La incorporación del refuerzo en la matriz de almidón termoplástica aumentó la resistencia a tracción, el módulo de elasticidad y disminuyó el porcentaje de elongación. La absorción de agua disminuyó conforme aumentó la proporción de partículas de madera en el compósito. Así mismo, se mejoró la resistencia a la absorción de humedad del ambiente al aumentar la cantidad de madera. Las micrografías (SEM) mostraron buena adherencia

POSTER

FORMULACIÓN Y ESTUDIO DE MEZCLAS CEMENTANTES UTILIZANDO POLIETILENTEREFTALATO RECICLADO PARA LA ELABORACIÓN DE MATERIALES PARA LA INDUSTRIA DE LA CONSTRUCCIÓN

Oswaldo Soto Talavera, Ricardo B. Cervantes Quintana, Alberto Álvarez Castillo, Jomaelah Morales Rayo

Instituto Tecnológico de Zacatepec, Zacatepec, México.
Tel: 7343422994, Fax: (734) 3434141, Correo electrónico: 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 cemento-plástico. Se analizó la influencia que presentan las diferentes condiciones de desarrollo del material, como es, proporción del agente acoplante y del PET reciclado en las propiedades mecánicas de compresión del nuevo material desarrollado. Las condiciones estudiadas fueron: porcentaje de agente acoplante (0, 0.5, 1, 1.5 y 2 %) y porcentaje de PET (0, 20, 40, 60 y 75 %). Se encontró que, para todos los casos de adición del agente acoplante, se mejora sustancialmente la resistencia a la compresión del material compuesto cementante.

POSTER

APLICACIÓN DE TÉCNICAS NO DESTRUCTIVAS DE EMISIÓN ACÚSTICA EN LA CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES COMPUESTOS

Shuichi Wakayama, Takenobu Sakai, Jose Rodriguez Laviada, Carlos Rolando Rios Soberanis, Emilio Perez Pacheco

Tokyo Metropolitan University, Tokio, Japon.

Centro de Investigacion Cientifica de Yucatan, Merida, Mexico.

Instituto Tecnológico Superior de Calkiní en El Estado de Campeche, Merida, Mexico.

Tel: 999 9295774, Fax: 999 981 39 00, Correo electrónico: rolando@cicy.mx

RESUMEN

La emisión acústica (EA), algunas veces llamada emisión de ondas de esfuerzo, es el término empleado para describir las ondas mecánicas resultantes cuando la energía es liberada abruptamente debido a la aparición de cambios microestructurales en un material. Un evento EA es detectado en forma de onda elástica. Es, por lo tanto, el análisis de esta señal el que provee la información acerca del evento que ha ocurrido dentro de la muestra o la estructura. El método EA ha demostrado excelentes resultados en la detección e identificación de sitios de iniciación, propagación y desarrollo de fallas y mecanismos de fractura de materiales compuestos manufacturados con matriz polimérica, así mismo la posibilidad de relacionar los modos de fractura con la geometría del refuerzo. El primer objetivo de este estudio se enfoca en analizar y remarcar las habilidades de la técnica de emisión acústica, categorizada dentro de los ensayos pasivos no destructivos (NDT), para detectar el daño generado en materiales compuestos de diversa naturaleza cuando se encuentran sometidos a esfuerzos externos. Esto fue logrado empleando la técnica de emisión acústica en materiales compuestos de matriz polimérica con refuerzos textiles y particulados así como en biomateriales sometidos a esfuerzos mecánicos de tensión y flexión. En paralelo al ensayo de EA, los cambios en la deformación de los materiales fueron monitoreados empleando galgas extensométricas adheridas a las muestras. Adicionalmente este trabajo remarca la importancia de la emisión acústica como herramienta para detectar los parámetros mecánicos al caracterizar los materiales en respuesta a los esfuerzos externos y en procesos de degradación.

POSTER

ESTUDIO DE LA TENACIDAD DE UN MATERIAL COMPUESTO A BASE DE RESINA EPÓXICA MODIFICADA CON UN POLÍMERO TERMOPLÁSTICO Y REFORZADA CON FIBRA DE CARBÓN

Valadez González Alex, Hugo Joel Carrillo Escalante, Álvarez Castillo Alberto, Pedro Herrera Franco

Centro de Investigación Científica de Yucatán, Mérida, México.
Instituto Tecnológico de Zacatepec, Calzada Tecnológico No. 27, C.P. 62780, Zacatepec de Hidalgo, Mo, Zacatepec,
Morelos, México.

Tel: (999) 9428330, Fax: (999) 9813900, Correo electrónico: hugojoel@cicy.mx

RESUMEN

Las resinas epóxicas son ampliamente utilizadas como matriz en materiales compuestos por sus módulo elástico y resistencia a la tensión atractivas, sin embargo, su baja tenacidad ha limitado su uso en ciertas aplicaciones. Diversos métodos para aumentar la tenacidad de estas resinas, sin modificar el resto de sus propiedades han sido propuestos. Una de las alternativas se basa en añadir un polímero termoplástico de manera que aumente la tenacidad a la matriz termoestable sin afectar otras propiedades de interés [1,2]. En este estudio se determinó el comportamiento de la tenacidad de la resina epóxica modificada con polisulfona, reforzada con fibra continua de carbón. Se utilizaron cuatro diferentes porcentajes de polisulfona y también se evaluó el papel de la resistencia interfacial fibra-matriz, para esto, se estudió a la fibra continua con el sizing comercial, y a la misma fibra tratada superficialmente con silano después de eliminar el sizing comercial. La tenacidad de la mezcla de resina epóxica con el termoplástico (PSF) fue determinada usando la prueba de flexión simple con una muesca (SENB), para los cuatro porcentajes de modificación a la resina epóxica. La tenacidad del material compuesto [0]8 fue determinada usando la prueba de doble cantiléver, para los dos niveles de adherencia. Las superficies de los materiales después de la falla fueron analizadas en la superficie de falla usando microscopía electrónica de barrido (SEM). La contribución de la polisulfona y del agente de acoplamiento se evaluó por separado. Se observa una sinergia de ambos la polisulfona y el acoplante juntos en el mejoramiento de la tenacidad del material compuesto.

Referencias

- [1]. S. Bhuniya, B. Adhikari, , Journal of Applied Polymer Science, Vol. 90, 1497-1506, (2003)
- [2]. Harada y colaboradores, , Journal of Polymer Science, Part B, Vol. 47, 156-165, (2009)

POSTER

EFFECTO DE LA MODIFICACIÓN QUÍMICA DE FIBRAS DE AGAVE EN LAS PROPIEDADES FÍSICO MECÁNICAS DE MATERIALES COMPUESTOS PRODUCIDOS POR ROTOMOLDEO

José Anzaldo Hernández, Jorge Ramón Robledo Ortiz, Rubén González Núñez, Teresa De La Cruz García Hernández, Abraham Tejada Guillemín

Universidad de Guadalajara, Zapopan, México.
Universidad de Guadalajara, Guadalajara, México.
Tel: 3338464060, Correo electrónico: jorge.robledo@cupei.udg.mx

RESUMEN

Los materiales compuestos o “composites” obtenidos con matrices poliméricas y fibras naturales son materiales que tienen propiedades estructurales útiles y un costo relativamente bajo. Las ventajas de las fibras naturales sobre las fibras tradicionales de refuerzo como las de vidrio y de carbono, son: bajo costo, baja densidad, propiedades de resistencia aceptables, fácil separación, mejor recuperación de energía, procesamiento más sencillo, entre otras [1]. Sin embargo, la interfase entre las fibras (hidrófilas) y el polímero (hidrófobo) representa un reto formidable para respecto a mejorar la compatibilidad entre ambos materiales [2]. La acetilación de fibras es uno de los métodos mejor conocidos. Se aplicaba originalmente a la madera para estabilizar las paredes celulares contra la humedad mejorando su estabilidad dimensional y su degradación ambiental [3]. El tratamiento se lleva a cabo con anhídrido acético el cual sustituye los grupos hidroxilo de la fibra con grupos acetato modificando sus propiedades haciéndola hidrófoba y consecuentemente mejorando su compatibilidad con la matriz polimérica.

A diferencia de la extrusión o inyección en el caso del procesamiento por rotomoldeo no existen los esfuerzos de corte durante el procesamiento necesarios para el funcionamiento eficiente de agentes compatibilizantes por lo que el método de modificación química de la fibra es una alternativa al uso de dichos agentes. En este estudio las fibras de agave fueron acetiladas con y sin acetato de potasio como catalizador. Fibra seca sin modificar o modificada se mezcló con polietileno de media densidad en polvo para preparar cargas de un molde cilíndrico a concentraciones de 5, 10 y 15 % en peso de fibra para posteriormente ser rotomoldeadas. Cada una de las mezclas de polímero y fibra se procesaron a 260 ° C durante 20 min y un tiempo de enfriamiento de 25 min. Para todos los casos se observó un promedio de 20% de incremento en el módulo de elasticidad al utilizar fibras modificadas respecto a las fibras sin modificar.

Referencias

- [1] Xue L., Tabil G., Panigrahi S., J. Polym. Environ. 15, 25-33, (2007).
- [2] Kalia S., Kaith B.S., Kaur I., Polym. Eng. Sci. 45, 1253-1272, (2009).
- [3] Rowell R. M. Natural Composites, Fiber Modification. International Encyclopedia of Composites, (1991).

POSTER

REPORTE DE ESTUDIOS DEL EFECTO DE SWCNTS EN HULE SILICÓN CON PERÓXIDOS

Luis Ernesto Elizalde Herrera, Jorge Felix Espinosa Muñoz, Yoliria Vazquez Martinez

Centro de Investigación en Química Aplicada, Saltillo, Coahuila, Mexico.

Tel: (844) 4 30 32 47, Fax: (844) 4 38 94 63, Correo electrónico: yoliria351@hotmail.com

RESUMEN

La reticulacion de hules silicón (Q) se lleva a cabo mediante la vulcanización con peróxidos, consiste exclusivamente en la creación de un enlace C-C entre las cadenas del polímero. Sin embargo, los hules silicón debido a su carácter electrométrico presenta una muy baja resistencia a la deformación, por lo tanto es conveniente para muchas aplicaciones incorporar una carga reforzante. En este sentido, los nanotubos de carbono de pared simple (SWCNT) constituyen desde su descubrimiento(1) una buena opción como agente reforzante(2). Sin embargo, un reto importante en la fabricación de los nanocompuestos SWCNT/polímero es incorporar de manera apropiada las excelentes propiedades reforzantes de los primeros hacia la matriz polimérica. Aquí, se reporta el estudio del efecto de los SWCNT en la formulación de nanocompuestos SWCNT-Hule silicón así como sobre las condiciones optimas de vulcanizado. Se ensayaron tres diferentes tipos de peróxidos (1,1-Di(tert-butilperoxi)-3,5,5-trimetilciclohexano (T29), peróxido de dicumilo (PDC), 2,5-dimetil-2,5-di-(tert-butilperoxi)hexine (T145). Los SWCNT fueron dispersados en una disolución del hule silicón y formulados en un molino oscilatorio. Los datos encontrados en reometría oscilatoria muestran que la incorporación de agentes reforzantes disminuye los tiempos de vulcanización ($t_v < 7$ min). Los compositos obtenidos se sometieron a pruebas mecánicas tales como fuerza al desgarre, dureza y elongación mostrando el reforzamiento del material.

(1) S, Iijima., Nature., . 1991, Vol. 354, pp. 56.

(2) Hull, D. y Clyne, T. W. An Introduction to composite Materials; Cambridge University Press: Cambridge, UK., 1996.

POSTER

**EFEECTO DE LA HUMEDAD SOBRE LA RESISTENCIA INTERFACIAL FIBRA DE CARBÓN-RESINA EPOXICA
MODIFICADA CON POLISULFONA**

Alex Valadez González, María V. Moreno Chulim, Mario Dzul Cervantes, Pedro Herrera-Franco

Centro de Investigación Científica de Yucatán, Merida, Yucatan, México.
Tel: 529999428330, Fax: 529999813900, Correo electrónico: pherrera@cicy.mx

RESUMEN

Se estudió el efecto de la humedad sobre la resistencia interfacial fibra-matriz de una resina epoxídica modificada con polisulfona y una fibra de carbono. Se estudiaron dos condiciones de humedad relativa, 25% y 95% y seis combinaciones de adhesión interfacial entre una fibra de carbono tipo IM7, y la resina epóxica, diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA) modificada con Polisulfona al 8.75%. Se usó 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano como agente acoplante. Se realizaron pruebas dinámico-mecánicas para analizar el cambio en las propiedades mecánicas de la matriz. Para la medición de la resistencia interfacial se utilizó la técnica de la microgota. Se puede concluir que la absorción de humedad en la resina afecta a resistencia interfacial al cortante (RIC) de manera negativa, sin embargo la presencia de la polisulfona contribuye a que la adsorción de agua sea menor. Asimismo, la degradación interfacial es menor cuando se establecen enlaces covalentes entre la fibra de carbono silanizada y la resina epóxica.

POSTER

ANÁLISIS DE PROBABLES SITIOS DE INICIO DE FALLA EN MATERIALES COMPUESTOS REFORZADOS CON TEXTILES

Minerva Lucía Herrera Sosa

Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., Mérida, México.
Tel: 044 9991 562225, Correo electrónico: minervahs@gmail.com

RESUMEN

Debido al incremento en el uso de refuerzos textiles en materiales compuestos estructurales, es necesario contar con métodos de análisis teórico/experimental para poder predecir su comportamiento y lograr un mejor desempeño durante el ciclo de vida del material.

El presente estudio se enfoca en la predicción e identificación de los sitios con concentraciones de esfuerzo en materiales compuestos con refuerzo de tipo textil, por medio de un análisis micro-mecánico. Se utilizó el método de fotoelasticidad junto con un análisis utilizando el método de elementos finitos utilizando el Software Ansys Workbench. Ambos estudios se realizaron para una celda unitaria representativa de un material compuesto de resina epóxica reforzado con textil multiaxial con filamentos orientados a $[0^\circ, +45^\circ, 90^\circ, -45^\circ]$ en cada lámina y sometidos a cargas de tensión. La celda unitaria representativa se construyó utilizando un método propuesto por Cox [3]. Los resultados obtenidos experimentalmente indican que el aumento del esfuerzo se encuentra en las vecindades del entramado de fibra de poliéster, debido a su complejidad en el textil multiaxial. Así mismo, el análisis numérico corroboró la presencia de concentraciones de esfuerzo producidas por el entramado de fibra de poliéster, debido a la geometría que presenta. Se demostró que el arreglo de la geometría del entramado en los materiales que componen al laminado, es un factor importante en los mecanismos de fallas en el material compuesto.

Referencias

- [1]. Schaffer J., Saxena A., Antolovich D., Samdres S., T.H. and Warner S., The science and design of engineering materials. Edition McGraw-Hill Companies (1999).
- [2]. Beer F.P, Johnston E.R., DeWolf J.T., Mazurek D.F. Mecánica de materiales. 5ta edición. McGraw-Hill. ISBN-13: 978-607-15-0263-6, 24-27.
- [3]. Cox B.N., Carter W.C., Fleck N.A., Binary model of textile composites. I Formulation. 10, 3463-3479 (1994)

POSTER

EFFECTO DEL AGENTE ACOPLANTE SOBRE LA RESISTENCIA DE IMPACTO DE UNA LÁMINA DE PP/FIBRA DE COCO

Silvia Isabel Rosado Sánchez

Cicy, Mérida, México.

Tel: 9991341536, Correo electrónico: chivis_titita@hotmail.com

RESUMEN

Las fibras de coco poseen buenas propiedades mecánicas como resistencia al impacto, durabilidad, resistencia a las bacterias y al agua salada, baja conductividad al calor¹ y elongación a la ruptura de hasta el 30%.^{2,3} Estas fibras tienen la ventaja de que no arden bien ni generan humos tóxicos, lo que resulta crucial para pasar las pruebas requeridas en la comercialización de partes del automóvil. Son útiles para crear materiales compuestos reforzados porque son abundantes y baratas, por lo que es viable utilizar sus fibras como refuerzo en combinación de algún polímero termoplástico.⁴ Desde hace más de quince años se empezaron a emplear para sustituir materiales que contenían fibra de vidrio en aplicaciones para las partes interiores de las puertas de automóviles. En este trabajo se pretende obtener una lámina isotrópica a partir de una matriz termoplástica de polipropileno (PP) con fibras de coco al 50% en peso. Debido a la inmiscibilidad que presentan estos materiales, es necesario la aplicación de un agente acoplante para obtener una buena interfase entre el PP/fibra de coco, para lo cual se utilizaron dos tipos diferentes, uno de base de anhídrido maleico y otro a base de isocianatos, en concentraciones de hasta 5% en peso. Se realizaron pruebas de resistencia al impacto por caída de dardo y ensayo de impacto Izod para evaluar el desempeño de las láminas, micrografías por microscopía electrónica de barrido (SEM) para observar el efecto del agente de acoplamiento sobre la interfase PP-fibra, y espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) para determinar la posible formación de enlaces covalentes entre la matriz polimérica y las fibras de coco. Los resultados obtenidos permiten observar una mayor resistencia al impacto y una mayor adherencia entre la fibra de coco y el PP cuando contienen agente compatibilizante polimérico del tipo isocianato.

Referencias

- [1]. Martha Angélica Novoa Carrillo. Elaboración y evaluación de tableros aglomerados a base de fibra de coco y cemento. Universidad de Colima; Coquimatlán, Colima (2005).
- [2]. James Holbery; Dan Houston. Natural-Fiber-Reinforced Polymer Composites in Automotive Applica

POSTER

ESTUDIO DE LA TENACIDAD DE UNA RESINA EPÓXICA MODIFICADA CON UN TERMOPLÁSTICO

Miguel Angel Escalante Solis

Centro de Investigación Científica de Yucatán, Mérida, México.
Tel: 9992200202, Fax: (52) 999 981 39 00, Correo electrónico: miguel72@cicy.mx

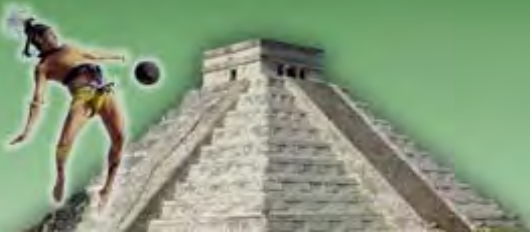
RESUMEN

Las resinas epóxicas han sobresalido por su facilidad de adhesión a varias superficies, su peso ligero, su durabilidad y su alta resistencia química. Son usadas en la industria aeroespacial, automotriz, en transportación marítima y terrestre y en industrias química, eléctrica y electrónica debido a sus buenas propiedades mecánicas y excelente facilidad para ser procesadas. Sin embargo, son materiales que por su fragilidad se ven afectados tanto su tiempo de vida como su durabilidad, por tal motivo, numerosos intentos se han hecho para reducir la fragilidad. La adición de polímeros flexibles y elastómeros ha sido el mecanismo seguido para mejorar su tenacidad pero el mejoramiento de estos materiales llamados "modificados" está acompañado de una considerable caída del módulo elástico y de su Tg.

Entre los diferentes materiales usados para la modificación de resinas epóxicas, los polímeros termoplásticos son considerados como los más adecuados para mejorar sus propiedades mecánicas. El presente estudio muestra el efecto obtenido por la adición de polisulfona (PSF) a la resina epóxica (Diglicidil éter de Bisfenol A (DGBA)) y como agente de curado, metafenilendiamina (mPDA). Se realizaron pruebas de impacto tipo Izod, para diferentes porcentajes de termoplástico y de resina epóxica y dos métodos de dispersión del termoplástico, uno mecánico y otro usando un procesador ultrasónico. El uso de ultrasonido para dispersar al termoplástico en la resina epóxica permitió lograr una microestructura más homogénea y a reducir el umbral de percolación de manera significativa en un 30%.

Referencias

- [1]. S. Bhuniya, B. Adhikari, Toughening of Epoxy Resins by Hydroxy-Terminated, Silicon-Modified Polyurethane Oligomers, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 90, 1497-1506, 2003. Girard-Lauriault P.-L. et al., *Plasma Process. Polym.* 5, 631-644 (2008)
- [2]. M. A. Andrés y col., Fracture Toughness of Epoxy Resins Modified with Polyethersulfone: Influence of Stoichiometry on the Morphology of the Mixtures, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 69, 183-191, 1998.
- [3]. S. I. Lee, B. C. Chun, Mechanical properties and fracture morphologies of poly(phenylene)/nylon66 blends-effect of nylon66 content and testing temperature, *Journal of Materials Science*, Vol 35, 1187-1193, 2000.



Materiales Poliméricos para Aplicaciones Avanzadas



ORAL

MICROSTRUCTURE, RHEOLOGY AND ELECTROSPINNING OF BIO-POLY-HYDROXYALKANOATES

Araceli Flores Amat, Maraolina Domínguez Díaz, Angel Romo Uribe, Rodolfo Cruz Silva

Instituto de Estructura de La Materia, Madrid, España.
Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas, Cuernavaca, México.
Instituto de Ciencias Físicas, Cuernavaca, México.
Tel: 7771283918, Correo electrónico: jupiterjess@hotmail.com

RESUMEN

This paper focuses on the microstructure, thermal and rheological properties of biodegradable and biocompatible polymers of the family of poly(3-hidroxiálkanoates): poly(3-hydroxybutyrate) (PHB) and two copolymers of poly(3-hydroxyvalerate) (PHV), with PHV content of 5% and 12%, and the characterization of electrospun membranes. The importance to study these materials is due to their characteristics of biocompatibility and biodegradability, presenting the possibility of being used as potential replacements for conventional polymers in biomedical applications. The as-received materials were studied by thermogravimetry, differential scanning calorimetry, hot-stage optical microscopy with crossed polarizers and rheology. The results showed that molten PHB is not stable, exhibiting mass loss within the first 10 min in the molten state, making difficult its processing. However, the comonomer induced a reduction of melting transition and an increase in thermal stability, opening the possibility for melt processing. Shear rheometry showed that the copolymer with 5% PHV exhibited a predominantly elastic behavior while the copolymer with 12% PHV was predominantly viscous. We analyzed the relationship between electrospinning conditions and the morphology and wettability properties of the membranes. The membranes were characterized by scanning electron microscopy and contact angle. High voltage and relatively low polymer concentration enhanced the formation of uniform filaments, with diameters of 3 to 7 micrometers. The copolymer with 12% PHV favored a morphology of filaments and beads. This non-uniform morphology induced hydrophobicity of the membranes, a contact angle up to 112° was observed as compared with a solution cast film of the same material with contact angle of 65°.

ORAL

POLIURETANOS BIODEGRADABLES CON MEMORIA DE FORMA

Juan López Valentín, Angel Marcos-Fernandez, Beatriz Basterra Beroiz, Antonio González-Jiménez

Instituto de Ciencia y Tecnología de Polimeros (Csic), Madrid, España.
Tel: +34 912587555, Fax: +34 915644853, Correo electrónico: amarcos@ictp.csic.es

RESUMEN

Los materiales con memoria de forma son una clase de materiales inteligentes capaces de cambiar su forma bajo un estímulo externo como por ejemplo temperatura, luz, campo eléctrico o campo magnético. El primer polímero que mostró efectos de memoria de forma se describió en la década de los 60 [1]. Desde entonces, la investigación en polímeros con memoria de forma (SMP) ha ido aumentando debido a sus aplicaciones potenciales en varias áreas, como por ejemplo biomedicina, aeroespacial o textil. Los poliuretanos son materiales muy versátiles empleados en multitud de aplicaciones industriales, y con una adecuada selección de los reactivos, pueden mostrar propiedades de memoria de forma. [2] Desde hace tiempo se viene investigando en nuestro grupo sobre poliuretanos biodegradables para aplicaciones biomédicas, en los cuales los reactivos se escogen cuidadosamente para que los productos de degradación no sean tóxicos. [3] En nuestro último trabajo, se prepararon una serie de poliuretanos en los que el segmento duro está constituido por unas diamida-dioles preparados por nosotros que introducen grupos más hidrolizables en el segmento duro, y que por su regularidad estructural dan lugar a un poliuretano con fases separadas. [4] La fase de segmento duro resulta ser cristalina, con un punto de fusión relativamente alto, mientras que la fase de segmento blando, constituida por policaprolactona (PCL), cuando tiene la longitud suficiente, es capaz también de cristalizar, con un punto de fusión relativamente bajo, menor de 60°C. De los nuevos poliuretanos preparados se seleccionaron varios con ambos segmentos capaces de cristalizar y se evaluaron sus propiedades de memoria de forma.

Referencias

- [1]. W.C. Rainer, et al., Heat-shrinkable Polyethylene, US Patent 3144398, 1964.
- [2]. Pierce, B., PhD. Thesis, University of North Carolina at Chapel Hill, 2008.
- [3]. Marcos-Fernández, A. et al., Polymer 47, 785-798 (2006).
- [4]. Báez, J.E.; Ramírez, D.; Valentín, J.L.; Marcos-Fernández, A. Enviado Macromolecules.

ORAL

**SYNTHESIS OF TERPOLYMERS OF STYRENE, ACRYLIC ACID AND DIVINYLBENZENE BY MINIEMULSION
POLYMERISATION WITH POLYMERISABLE SURFACTANT AIDED STABILISATION**

Odilia Pérez, Katharina Landfester, Clara I. Villasana, René D. Peralta Rodríguez, Daniel Crespy

Centro de Investigación en Química Aplicada, Saltillo, Coahuila, México.

Max Planck Institute for Polymer Research, Mainz, Alemania.

Tel: 01 844 438 9830 Ext. 1260, Fax: 01 844 438 9839, Correo electrónico: rene@ciqua.mx

RESUMEN

Heterophase free radical polymerization (HP) refers to polymerisation processes used in industry or the object of academic and industrial research in which multiple phases exist at the onset of the reaction. Emulsion polymerisation is the most relevant of these processes but the term encompasses mini and micro polymerisations as well as suspension and dispersion polymerisations[1]. HP yields latices in which the polymer particles are finely dispersed in a continuous medium. A miniemulsion (ME) is prepared by high shearing (sonication, high pressure homogenizer) of a mixture of two immiscible liquid phases, a surfactant and a hydrophobe (e. g., hexadecane). Stable droplets are obtained (typical sizes: 30-500 nm). Thus, MEs are particularly adapted to generate nanomaterials. MEs have been used to carry out free radical polymerisations competing with emulsions and microemulsions[2]. In this work, the preparation of terpolymer latices based on styrene (St), divinylbenzene (DVB) and acrylic acid (AA), PS:DVB:AA, polymerised at 70 °C in MEs using polymerisable surfactants (NOIGEN RN Series

[3]) is reported. In a typical recipe (N50-DA-6.001), the ratios of the monomers was 93:5:2, using 1.7 % of NOIGEN RN50 with respect to water, 1.0 % of hexadecane as hydrophobe, 1.7 % of initiator (AIBN) with respect to the monomer mixture (all percentages by weight), yielding particles with average diameter of 224 nm. The influence of different chain lengths of polyethylene oxide in the polymerisable surfactant as well as the use of mixtures of a conventional non-ionic surfactant (LUTENSOL AT50) with NOIGEN RN50 on the particles diameter will be presented and discussed in the presentation. The functionalized and cross-linked terpolymers could be useful as supports for aluminohydride zirconocene systems[4].

References

[1] Antonietti, M., Tauer, K. *Macromol. Chem. Phys.*, 204, 207 (2003).

[2] Antonietti, M., Landfester, K. *Prog. Polym. Sci.*, 27, 689 (2002).

[3] Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd. of Japan. Montello, Inc. Tulsa.

[4] González-Hernández R.; Chai, J.; Charles, R.; Pérez-Camacho, O.; Kniajanski, S.; Collins, S. *Organometallics*, 25(22); 5366-5373 (2006).

ORAL

INFLUENCE OF MOLECULAR WEIGHT OF MICROBIAL POLYESTER POLY(3-HYDROXYBUTYRATE) ON MORPHOLOGY, HYDROPHOBICITY, MECHANICAL AND THERMAL PROPERTIES

Andrés García, Guadalupe Espín, Silvia Herrera, Daniel Segura, Carlos F Peña, Maraolina Domínguez-Díaz, Angel Romo-Uribe

Instituto de Biotecnología, Cuernavaca, México.
Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas, Cuernavaca, México.
Tel: 7771283918, Correo electrónico: jupiterjess@hotmail.com

RESUMEN

Poly- β -hydroxybutyrate (PHB) is an intracellular polyester of the polyhydroxyalkanoates (PHAs) family produced by bacteria such as *Azotobacter vinelandii*. This polymer is an aliphatic polyester composed of 3-hydroxybutyrate monomers in which the carboxyl group of one monomer forms an ester bond with the hydroxyl group of the neighboring monomer (Madison and Huisman, 1999). PHB has some mechanical properties similar to conventional plastics like polypropylene or polyethylene, although is highly crystalline and stiff, leading to brittleness and low elongation to break. Since 1925, this polyester is produced biotechnologically and was attentively studied as biodegradable polyester. PHB is degraded by numerous microorganisms (bacteria, fungi and algae) in various environments. The hydrolytic degradation yields to the formation of 3-hydroxy butyric acid, a normal constituent of blood, nevertheless with a relatively low rate. Hence, PHB is a biomaterial with potential for applications in biomedical and tissue engineering. The molecular mass (MM) of PHB determines the elastic behavior of the material and its mechanical resistance (Iwata et al. 2005). Fibers of PHB with a molecular mass of about 300 kDa have a tensile strength of 190 MPa and an elongation at break of 5%. In contrast, when the molecular mass is of 5300 kDa the fibers increase their tensile strength 7 times (1320 MPa) and the elongation at break is of 57%. Therefore, for PHB commercial production it is desirable to obtain polymers with a suitable molecular mass for the final application, especially in the medical field. In this work we have varied the aeration conditions on the PHB production and its molecular weight in a mutant strain of *Azotobacter vinelandii* (OPN), which carries a mutation inactivating the *ptsN* gene, which encodes enzyme IIANtr, a negative regulator of PHB synthesis, thus increasing the accumulation of PHB. Thus, we have been able to tune the molecular mass of PHB producing polymer from 100 KDa a 2000 KDa. The morphology, thermal and mechanical properties have been investigated and the results showed a significant increase of Young modulus as the molecular weight increased.

ORAL

MEMBRANAS LIBERADORAS DE FÁRMACOS: PREPARACIÓN POR ELECTROHILADO Y CARACTERIZACIÓN

Pedro Jesus Herrera Franco, Dora Evelia Rodriguez Felix, Maria Monica Castillo Ortega, Ana Gabriela Montañó Figuroa, Carmen Karina Saavedra Hernandez, Miriam Lizeth Davila Varela

Cicy, Mérida, México.

Universidad de Sonora, Hermosillo, México.

Tel: 662 2 59 21 61, Fax: 662 2 59 22 16, Correo electrónico: monicac@guaymas.uson.mx

RESUMEN

Materiales con propiedades de liberación controlada de fármacos cada día son más estudiados. Dentro de este grupo de materiales se encuentran los polímeros, biopolímeros de preferencia. En trabajos previos hemos preparado membranas de acetato de celulosa (AC) y poli(vinilpirrolidona) (PVP) por la técnica de electrohilado [1], son membranas fibrosas y homogéneas en cuanto al diámetro de las fibras. Estas membranas fueron embebidas con amoxicilina en la parte exterior de las fibras presentando tiempos de liberación de hasta 15 días a diferentes valores de pH [2]. Posteriormente, preparamos membranas de AC y PVP por electrohilado y utilizando un arreglo coaxial de agujas, se incorporó la amoxicilina dentro de la fibra, evitando así la pérdida del fármaco durante el proceso de incorporación [3]. En este trabajo se presentará la preparación por electrohilado y caracterización de membranas de AC-PVP con triclosan, buen agente antibacteriano y fungicida, evaluando las propiedades de liberación del fármaco para su uso potencial como apósito en mucosas y piel.

Referencias

[1]. M.M. Castillo-Ortega, Journal of Applied Polymer Science, 116, 1873-187

ORAL

ELABORACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE UN SÁNDWICH ALUMINIO/POLIPROPILENO REFORZADO CON FIBRAS DE ARAMIDA

José Gonzalo Carrillo Baeza, Nancy Guadalupe González Canché

Centro de Investigación Científica de Yucatán, Mérida Yucatán, México.
Tel: 044 99 91 64 23 64, Correo electrónico: nancy_g_19@hotmail.Com

RESUMEN

Los laminados metálicos fibroreforzados (FMLs) son materiales compuestos híbridos estructurales que consisten de láminas de aleación metálica alternadas con láminas de un material compuesto fibroreforzado. Los FMLs se emplean en la industria aeronáutica ya que son materiales que presentan mayor absorción de energía y mejor resistencia a la propagación de grietas que el aluminio, además poseen alta resistencia mecánica y baja densidad. En la elaboración de FMLs se han utilizado principalmente resinas epóxicas como matriz, las cuales tienen un largo proceso de curado. Un método de manufactura más rápido, haría posible introducir los FMLs a otros mercados como la industria automotriz. Una alternativa es el uso de matrices termoplásticas como el polipropileno (PP), con tiempos de procesamiento más cortos que los polímeros termofijos y que puede ser reforzado con fibras de ingeniería como las de aramida. Este trabajo se enfoca en el análisis de la adhesión interfacial y la caracterización de las propiedades a tensión de FMLs elaborados a base de aluminio y polipropileno modificado con anhídrido maleico (PPMAH) reforzado con un tejido de fibras de aramida Kevlar®. Para el análisis de la adhesión interfacial se realizó la prueba de microgota para el sistema PPMAH-fibra, pruebas de adhesión a cortante en uniones por traslape, así como la determinación de la tenacidad a la fractura interlaminar en modo I entre los componentes FML. El empleo de PPMAH como matriz mostró mejora en la resistencia interfacial comparada con la de sistemas PP-fibra de aramida de la literatura. La adhesión a cortante fue comparable a valores reportados entre la matriz y el aluminio; en las superficies de desunión, se observó que el anclaje mecánico contribuye a la buena adhesión del FML estudiado.

ORAL

MEJORAMIENTO DE UN SISTEMA ESTRUCTURAL SÁNDWICH HÍBRIDO TIPO PANAL.

Anhuar De Jesus Xool Chuil

Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., Merida, Mexico.
Tel: 9991555828, Fax: 981-3900, Correo electrónico: anhuar@cicy.mx

RESUMEN

Actualmente existe una variedad de materiales considerados de ingeniería, pero pocos tienen las propiedades mecánicas necesarias para prevalecer en las diversas áreas de la industria debido a las constantes mejoras. Por ejemplo en medios de transporte es necesario el uso de materiales ligeros, resistentes al impacto. Pero difícilmente se presentan juntas estas propiedades en un material. Por ello se ha conducido a investigar y desarrollar nuevas tecnologías, como es el caso de los materiales sándwiches tipo panal o "honeycomb". Estos sistemas fabricados en su forma más simple, consisten de dos láminas externas (superior e inferior) y un núcleo con una configuración tipo panal de abeja, como la más popular en su categoría. La particularidad de estos materiales se debe a su excelente resistencia mecánica, resaltando su rigidez bajo flexión y su ligereza. Estos materiales son atractivos para diversas aplicaciones como es el caso de paredes, pisos de vehículos, sistemas de absorción a impacto y sonido, aislamiento térmico, etc. En el presente proyecto se diseña un sistema sándwich de aluminio con núcleo tipo panal usando adhesivos termofijos para lograr la consolidación de las partes con alto desempeño a cargas estáticas y dinámicas (impacto). Para el diseño del sistema tipo panal se propone la integración de una espuma de poliuretano en el núcleo de aluminio que proporcione nuevas características en éste, tanto mecánicas como físicas. Se espera que esta espuma polimérica ayude a mejorar la estabilidad del sistema, especialmente en el núcleo donde ocupa los espacios vacíos, pudiendo contribuir a unir las paredes que conforman los hexágonos del núcleo. El trabajo incluye pruebas a flexión donde se identifican valores mecánicos a la falla al igual que analiza los puntos de debilidad del material para un posible reforzamiento. Referencias

- [1] William J. Gilwee. Honeycomb laminate composite structure, Elsevier Science, Oxford appl.698, 646, (1976).
- [2] M.F. Gibson, L.J. Ashby, Cellular Solids, second ed. Cambridge University Press, (1997).
- [3] A.G. Evans, J.W. Hutchinson. The topological design of multifunctional cellular materials, Prog. Mater. Sci. 46. 309-327, (2001).

ORAL

BIOPOLÍMEROS ELECTROLITOS CON LÍQUIDOS IÓNICOS PARA SU POSIBLE USO EN BATERÍAS DE LITIO

Dora P. Nava, Pedro Raymundo García Morán, Ignacio González Martínez², Judith Cardoso Martínez¹

Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa, Ciudad de México, México.
Tel: 58044625 Ext 104 y 111, Correo electrónico: p_garcia_moran@yahoo.com.mx

RESUMEN

Las baterías poliméricas recargables de ion litio (BPLi) son consideradas como la siguiente generación de fuente energética para productos electrónicos portátiles y vehículos eléctricos [1]. Sin embargo, a temperatura ambiente, la conductividad iónica del electrolito polimérico aun es limitada [2]. Bajo este criterio se intentan mejorar las propiedades de transporte de los electrolitos poliméricos adicionándoles Líquidos Iónicos (LIs). Los LIs están conformados de cationes y aniones orgánicos; sus interacciones iónicas les brindan características muy interesantes como estabilidad térmica y electroquímica; no son volátiles; ni inflamables y presentan conductividad iónica elevada [3]. La adición de LIs en polímeros iónicos incrementa la conductividad; además, disocian sales de litio y obtienen un carácter plastificante [3]. En nuestro grupo de trabajo, se han desarrollado biopolímeros electrolitos basados en quitosano funcionalizado con grupos sulfobetaínicos [4] y se les ha adicionado un LI (N-alquil-N-metilpirrolidona bis (trifluorometanosulfonil) imida (PYR1ATFSI)) con sal de litio trifluorometanosulfonamida de litio (LiTFSI) en diferentes proporciones. Las mezclas resultantes fueron caracterizadas por DSC. El valor de conductividad fue determinado por la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS). Los resultados muestran que la Tg observada para la mezcla quitosano funcionalizado con LIs fue de 12.11°C y se apreció un cambio en la Tg del sistema polímero/IL/ sal de litio a 8.91 °C; la conductividad iónica (σ) obtenida de la relación $\sigma = l/AR$, donde A es el área de la película que se obtuvo utilizando metanol como disolvente, l es el espesor de la película y R es el valor de la resistencia obtenida de una curva de impedancias tipo Cole-Cole, para el caso del quitosano funcionalizado con líquido iónico fue de 1×10^{-4} S/cm S/cm y del sistema ternario se duplico el valor anterior. Con estos resultados se considera a este sistema como un buen candidato a ser utilizado como soporte de electrolito en una batería de litio.

Referencias

- [1] J.M. Tarascon, M. Armand, Nature (London) 414 (2001) 359.
- [2] R. Frech, S. Chintapalli, P.G. Bruce, C.A. Vincent, Macromolecules 32 (1999) 808.
- [3] H. Ohno (Ed.), Electrochemical Aspects of Ionic Liquids, John Wiley & Sons, 2005.
- [4] J. Cardoso, P. García, G. Vázquez, I. González. Second US-Mexico Meeting -Ad

ORAL

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE POLIPIRROL LITIADO COMO BASE PARA OBTENER ELECTRODOS PARA BATERIAS DE LITIO

Judith Cardoso Martínez, Pedro García-Morán, Dora Nava, Ignacio González Martínez

Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa, Ciudad de México, México.
Tel: 58044625 Ext 104 y 111, Correo electrónico: p_garcia_moran@yahoo.com.mx

RESUMEN

El interés en el desarrollo de baterías de ión litio “todo polímero” (BIL), ha impulsado la búsqueda de nuevos materiales poliméricos para su aplicación como soporte de electrolitos, separador de electrodos y como polímeros electroactivos para electrodos. Un reto en el diseño de baterías de litio es mejorar la interfase entre el soporte del electrolito (conductor iónico) y el material electroactivo del electrodo. Existen varias estrategias para preparar materiales para electrodos como sol-gel [1], reacciones de reducción-oxidación, intercambio iónico, hidrotérmicos [2] e incorporación de heteroátomos [3], entre otros. De acuerdo a lo anterior, en este trabajo se propone incrementar el contenido de litio en el cátodo utilizando polipirrol (PPY) funcionalizado con litio, estudiar su comportamiento electroquímico, evaluar su desempeño en un prototipo de batería de litio (tipo Swagelok) [4] y caracterizar su morfología por SEM. En este caso se utilizó una mezcla comercial (Aldrich) de carbón-polipirrol (C-PPy) compuesta de 20% de carbón y 80% de polipirrol. La reacción de litiación del polipirrol (C-PPy-Li), se realizó a -78°C por 30 min, adicionando gota a gota un equivalente de n-butil litio a una dispersión de carbon-polipirrol en tetrahidrofurano; se observó el desprendimiento de hidrógeno, producto de la extracción del hidrógeno unido al nitrógeno del pirrol y generando la sal entre el pirrol y el litio. Después de permitió que alcanzara la temperatura ambiente, se filtró, se lavó con acetona y se puso a secar a 50°C a vacío por 72 horas. Adicionalmente se ha empezado a explorar el uso de polipirrol preparado por plasma, PPy-plasma. Los tres materiales fueron caracterizados por calorimetría de barrido diferencial (DSC), detectándose la temperatura de transición vítrea para las muestras de C-PPy-Li y PPy-plasma de 53.34 y 48.54°C respectivamente, en tanto que la curva para la muestra comercial C-PPy no mostró una Tg clara de evaluar.

Referencias

- [1] H. Liu, Y.P. Wu, E. Rahm, R. Holze, H.Q. Wu, J. Solid State Electrochem 8, 450(2004).
- [2] L.J. Fu, H. Liu, C. Li, Y.P. Wu, E. Rahm, R. Holze, H.Q. Wu. Solid State Sciences 8 113-128 (2006)
- [3] Rafael Chinchilla, Carmen Nájera, and Miguel Yus. ARKIVOC 152-231 (2007)
- [4] S. D. Beattie, D. M. Manolescu, and S. L. Blair. J. Electrochem Soc, 156,1, A44-A47 (2009)

ORAL

EFFECTO DE LA DEGRADACIÓN EN LA ADHESIÓN DE UN SISTEMA PC-CPVC PARA APLICACIONES EN COLECTORES SOLARES

Joel David Garcia Solís

Centro de Investigación Científica de Yucatán, Ac., Mérida, México.
Tel: 9991744156, Fax: 999 981 39 00, Correo electrónico: joel.garcia@cicy.mx

RESUMEN

El uso de plástico en colectores solares está tomando gran auge en sistemas fototérmicos debido a su versatilidad y economía para dicha aplicación, en comparación con uno tradicional metálico. El presente trabajo está enfocado al empleo de materiales plásticos para su posible aplicación en el área de energías renovables, particularmente, en el uso de colectores de calentadores solares para agua. El uso de materiales plásticos para la elaboración de un colector solar para agua ha mostrado buenos resultados en comparación con materiales tradicionales como el cobre, acero o aluminio, reduciendo el peso total del colector; con ello una instalación más rápida, fácil y económica. Aquí se estudia la adhesión de dos materiales plásticos, el policarbonato (PC) y el policloruro de vinilo clorado (CPVC), con dos adhesivos diferentes, el Sikafast 3131S y el Metacrilato MP 55300. Se realizan pruebas de adhesión interfacial para medir la resistencia a cortante del adhesivo bajo condiciones específicas de temperatura y exposición al agua. Los resultados de las pruebas son comparados con la Referencia (mismo arreglo sin degradación, es decir, a temperatura ambiente controlada). Los resultados mostraron que los arreglos de PC-Metacrilato con degradación controlada presentan importante disminución de sus propiedades mecánicas a cortante en comparación con arreglos de PC-Sikafast. Para el CPVC-metacrilato y CPVC-Sikafast con su degradación correspondiente, se observó una menor pérdida en sus propiedades a cortante comparándolo con el arreglo sin degradación.

Referencias

1. C. Cristofari, G.N., P. Poggi and A. Louche, Modelling and performance of a copolymer solar water heating collector. *Solar Energy*, 2002. 72(2): p. 99- 112.
2. M. R. Riazi, J.R., A. Sadeghi, and A. Javaheri, An experimental evaluation of copper, steel and polypropylene tubes in solar water heaters with thermosyphonic flow. *Applied Solar Energy*, 2009. 45(1): p. 65- 69.
3. G. Martinopoulos, D.M., G. Tsilingiridis, K. Yakinthos, N. Kyriakis, CFD modeling of a polymer solar collector. *Renewable Energy*, 2010. 35: p. 1499- 1508.

ORAL

ESTUDIO EXPERIMENTAL DE LAMINADOS INDEPENDIENTES DE ARAMIDA/POLIPROPILENO PARA IMPACTOS DE ALTA VELOCIDAD

Ricardo Alberto Gamboa Castellanos, José Gonzalo Carrillo Baeza, Rodrigo Hervé Rafful Concha

Centro de Investigación Científica de Yucatán A.C., Mérida, México.

Tel: 044 9998994247, Fax: (52) 999 981 39 00, Correo electrónico: ceballo2002@hotmail.com

RESUMEN

Desarrollar un material el cual ofrezca grandes ventajas como ligereza, economía y alto desempeño, se vuelve un factor determinante en la constante búsqueda de mejores materiales expuestos a impactos de alta velocidad. Los materiales compuestos de grado balístico de tejido tafetán han manifestado un excelente comportamiento en comparación a otros arreglos tradicionales de fibras, tales como aramida y fibra de vidrio con otros tejidos. En estudios recientes se observó que, un arreglo de un material compuesto aramida/PP para aplicaciones balísticas incrementa su absorción de energía al encontrarse consolidado como un compuesto flexible. Esto fue logrado con varias capas del material consolidado, con una fracción volumen de fibra de 64% donde fueron evaluadas de dos a seis capas de textil. Este estudio se enfoca a relacionar el efecto de número de capas en laminados independientes de aramida/PP con la absorción de energía. El material propuesto aquí contiene un 64% fracción volumen de fibra Kevlar 724 y una matriz de polipropileno atáctico, estudiando un arreglo de capas independientes (1 a 6 capas) para evaluar la contribución de la flexibilidad en el sistema, utilizando un cañón de gas para el disparo de proyectiles esféricos. Se tiene reportado que la absorción de energía a altos impactos va disminuyendo conforme aumenta el número de capas, influenciado por una onda de propagación que se extiende a lo largo de la fibra al momento del impacto y cómo el material se rompe, por lo cual se espera un comportamiento similar en este estudio con una mejora en la absorción de energía.

ORAL

SINTESIS Y CARACTERIZACION DE COPOLIMEROS EN BLOQUE FLUORADOS PREPARADOS POR ATRP ICAR

Enrique Saldívar Guerra, Claudia Patricia Rosales Velazquez, Víctor Ivan Madrid Morelos, Jose Roman Torres Lubian

Centro de Investigación en Química Aplicada, Saltillo, Coahuila, Mexico.
Tel: 8446083054, Correo electrónico: claudia-rosales@hotmail.com

RESUMEN

El 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-tridecafluorooctil metacrilato (TDFMA) fue utilizado para la síntesis del copolímero en bloque de Poli(estireno)-b-Poli(TDFMA) de varios tamaños de cadena sintetizados por el método de ATRP ICAR para ser usados como surfactantes CO_2 filico para aplicaciones de polimerización en dióxido de carbono en condiciones supercríticas. El primer paso es la síntesis del poliestireno macroiniciador en presencia de etil 2-bromo propionato (EtBrP) y azobisisobutílnitrilo (AIBN), usando el método de ATRP ICAR.

La funcionalidad de los macroiniciadores de poliestireno fue analizada por ^1H RMN, así como su peso molecular por GPC. El análisis proporciona información detallada del porcentaje de funcionalidad de los grupos finales y de los índices de distribución de pesos moleculares. Los resultados muestran que la funcionalidad es constante para diferentes tamaños de cadena (>90%). La composición molar y el peso molecular de los copolímeros en bloque fueron determinados por análisis de ^1H -RMN. Además se determino su temperatura de transición vítrea y su espectro de infrarrojo.

Con los copolímeros sintetizados se realizaron estudios de polimerización de estireno vía NMRP en dispersión utilizando un disolvente perfluorado (perfluoro metilciclohexano) con la idea de emular el ambiente de reacción en scCO_2 . Los resultados preliminares muestran conversiones altas de polimerización y control en el peso molecular.

POSTER

PURIFICACIÓN DE BIODIESEL MEDIANTE MEMBRANAS DE MICROFILTRACIÓN A PARTIR DE POLISULFONA.

Manuel De Jesús Aguila Vega, Anahi Arreaga Cancino, José Luis Santiago García, María Isabel Loría Bastarrechea, Alejandra Aimeé Gutiérrez Mejía, Yamile Pérez Padilla

Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., Mérida, México.
Correo electrónico: indiraup@gmail.com

RESUMEN

La purificación tradicional del biodiesel, sintetizado a partir de ácido grasos, genera aguas residuales que contribuyen al deterioro ambiental[1].

Una alternativa para llevar a cabo el proceso de purificación es el uso de membranas poliméricas, las cuales han mostrado eficacia en este proceso de separación y no han sido ampliamente estudiadas [2,3]. En el presente estudio se elaboraron membranas de microfiltración a partir de dos polisulfonas comerciales, Radel® y Udel P-3500®, por el método de inversión de fase. Con el objetivo de conocer parámetros de porosidad las membranas fueron caracterizadas mediante SEM, termoporometría y el método del punto burbuja. Además, la capacidad de separación de las membranas se evaluó utilizando un biodiesel crudo, de *Jatropha*, B100 y de *Jatropha* 3% de glicerol. Esta determinación se llevó a cabo empleando una celda Sterlitech a 25°C. La concentración de glicerol, tanto en el retenido como en el permeado, se determinó de acuerdo a la ASTM D-6584. Los tamaños de poro superficiales de las membranas fueron 0.89 y 0.90 μm , para Radel® y Udel P-3500® respectivamente. Por otra parte, en la prueba de purificación de biodiesel de *Jatropha* (B100) las membranas de Sterlitech y Radel presentaron el mismo porcentaje de retención de glicerol, 30%, mientras que la membrana de Udel P-3500 fue de 12%. En los sistemas de biodiesel crudo y biodiesel con 3% de glicerol la membrana de Sterlitech® presentó un porcentaje de retención por arriba del 55%, mientras que las membranas de Radel® y Udel P-3500® mostraron porcentajes de separación de 22% y 14% respectivamente para el primer sistema. Para el segundo sistema Radel® presentó un porcentaje de retención del 4% mientras que Udel P-3500® obtuvo un porcentaje de retención del 5%. Las disminuciones del porcentaje de separación para el sistema con 3% de glicerol, se debieron a la saturación de la membrana. Los resultados indican que las membranas preparadas a partir de Radel® son adecuadas para la separación de biodiesel con glicerol, además de mostrar un comportamiento eficiente en el refinamiento de biodiesel, que puede ser comparado con las membranas comerciales debido a sus propiedades químicas y mecánicas.

Referencias

- [1]. Leung D.Y.C., Leung M.K.H., Wu X., Applied Energy, 87, 1083-1095 (2010).
- [2]. Sdrula N., Desalination, 250, 1070-1072 (2010).
- [3]. Saleh J., Tremblay A.Y., Dube M.A., Fuel, 89, 2260-22.

POSTER

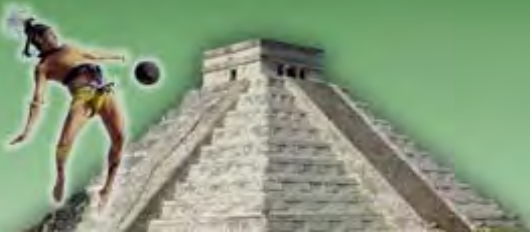
SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE POLIURETANOS-UREA USANDO COMO EXTENDEDOR DE CADENA DIAMINAS AROMÁTICAS

Manuel De Jesús Aguilar Vega, Alejandra Aimeé Gutiérrez Mejía, José Luis Santiago García, Yamile Pérez Padilla, María Isabel Loría Bastarrachea

Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., Mérida, Yucatán., México.
Correo electrónico: jlsantia@cicy.mx

RESUMEN

En el presente trabajo reportamos la síntesis y caracterización de poliuretanos-urea obtenidos a partir de polietilenglicol (PEG) de 1500 g/mol, 4,4'-metilen bis(ciclohexil) isocianato (HMDI), y utilizando como extendedores de cadena dos diaminas aromáticas, 4,4'-hexafluoroisopropiliden diamina (HFA) y 4,4'-(9-fluoroniliden) dianilina (BFA), a diferentes concentraciones molares con el fin de incrementar la concentración de segmentos rígidos. La síntesis se realizó por el método de dos pasos[1]. Los poliuretanos-urea fueron caracterizados por espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR), cromatografía de permeación en gel (GPC), pruebas mecánicas a tensión; así como también se les determinó su coeficiente de permeabilidad, P, a gases puros en una celda de permeación de volumen constante. Los resultados de FTIR confirmaron la síntesis de los poliuretanos-urea, observándose bandas de absorción a 3350 cm^{-1} (N-H), 2920 y 2865 cm^{-1} (C-H, de metilos y metilenos), 1700 cm^{-1} (C=O), 1525 cm^{-1} (C-N), y 1100 cm^{-1} (C-O-C). Por otra parte, los pesos moleculares (Mw) obtenidos de los poliuretanos-urea fueron de 8.0×10^4 hasta 2.0×10^5 g/mol. Los resultados de las propiedades mecánicas mostraron que conforme se aumenta la cantidad de extendedor de cadena el polímero se comporta como un material frágil y su deformación al esfuerzo último disminuye considerablemente. El coeficiente de permeabilidad para gases puros en todas las membranas de poliuretanos-urea mantenía el siguiente comportamiento $\text{CO}_2 > \text{He} > \text{O}_2 > \text{CH}_4 > \text{N}_2$. Siendo la membrana HPUHFA-3366 con mayor coeficiente de permeabilidad al CO_2 , 17.7 Barrer. Además, se puede observar que a medida que se incrementa el segmento rígido el coeficiente de permeabilidad disminuye.



Nanocompuestos y Materiales Nanoestructurados



ORAL

CONTROL DE TAMAÑO EN LA FORMACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE ORO UTILIZANDO AL POLI(METACRILATO DE N,N'-DIETILAMINOETOILO)

Norma Aideé Cortez-Lemus, Angel Licea-Claverie, Garbiel Alonso-Nuñez, Francisco Paraguay-Delgado

Instituto Tecnológico de Tijuana, Tijuana, México.
Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad de México, México.
Centro de Investigación en Materiales Avanzados, Chihuahua, México.
Tel: 664-6233772, Fax: 664-6234043, Correo electrónico: aliceac@tectijuana.mx

RESUMEN

Las nanopartículas de oro (NP-Au) son un tipo de nanomateriales que han despertado gran interés en la última década dadas sus propiedades únicas y su potencial de aplicación en áreas de la tecnología tan diversas como son los biomateriales, óptica, electrónica y catálisis. La química de los tioles ha sido empleada ampliamente para modificar la superficie de las NP-Au con moléculas diversas, incluyendo polímeros. Recientemente hay reportes numerosos que utilizan polímeros con grupos amino, los cuales pueden actuar como agentes reductores y como estabilizantes en la síntesis de NP-Au. En este trabajo se reporta la síntesis del poli(metacrilato de N,N'-dietilaminoetilo) (PDEAEM) utilizando la técnica de polimerización de transferencia de cadena reversible de adición-fragmentación (RAFT) para controlar su tamaño y polidispersidad. Este polímero cuenta con grupos amina terciaria en cada unidad repetitiva los cuales pueden ser ionizados en función del pH del medio. Una ruta de síntesis convencional para preparar NP-Au utilizando H₂AuCl₄ y citrato de sodio tribásico, como agente reductor suave, fue modificada para incluir al PDEAEM como agente estabilizante y reactivo adicional. Este estudio incluye el estudio del efecto del pH del medio, el uso de solventes orgánicos como medio y el estudio del efecto del peso molecular del PDEAEM, sobre la preparación de NP-Au. Se prepararon una serie de NP-Au recubiertas con PDEAEM, las cuales fueron caracterizadas por espectroscopía UV-Vis, dispersión de luz dinámica (DLS) y microscopía electrónica de transmisión (TEM). Los resultados demuestran que las NP-Au interactúan fuertemente con el PDEAEM y que el medio de reacción impacta tanto el tamaño como la geometría de las NP-Au formadas. Variando las condiciones de síntesis, es posible obt

ORAL

COMPUESTOS DE POLIPROPILENO CON NANOPARTICULAS DE GRAFITO, OXIDO DE GRAFITO, GRAFENO Y NANOTUBOS DE CARBONO.

Octavio Manero, Fausto Calderas, Citlalli Rosas, Antonio Sanchez Solis, Vanessa Sanchez, Mirna Estrada

Instituto de Investigaciones en Materiales.
Universidad Nacional Autónoma de México, Mexico, México.
Tel: 525556224584, Fax: 5556161201, Correo electrónico: sanchez@unam.mx

RESUMEN

El carbono en su forma alotrópica más estable se presenta como grafito. Este material está compuesto por placas de carbono que están unidas entre sí y cuando es tratado con nitrato de Sodio, ácido sulfúrico y permanganato de Potasio se torna a una masa gris parduzca, que al lavarla con una solución de peróxido de Hidrógeno cambia a color amarillo-marrón, siendo éste un grafito oxidado [1]. Las láminas de óxido de grafito todavía permanecen juntas en capas y para separarlas se intercalan compuestos orgánicos, que sirven como agentes expansores, para después llevarlas a altas temperaturas donde el intercalante se degrada y las láminas de carbono quedan separadas, obteniéndose láminas de grafeno [2]. En este trabajo se evalúan las diferentes estructuras y propiedades que se alcanzan con dos agentes intercalantes orgánicos, urea y el aminoácido L-lisina, para obtener láminas de grafeno, así como las propiedades con óxido de grafito y nanotubos de carbono [3]. Resultados de rayos-X, mostraron que el grafito tiene la menor distancia entre láminas (3.36 Angstrom) mientras que el grafeno, a partir de óxido de grafito sin intercalantes, presentó el mayor espaciado (5.4 Angstrom). El módulo elástico del compuesto de PP-grafito a concentración de 2 phr mejoró con respecto al PP virgen 61 %, mientras que con óxido de grafito, grafeno-urea y grafeno-lisina, a la misma concentración, disminuyó en promedio 23 %. La deformación a la fractura aumentó considerablemente en el compuesto PP-óxido de grafito en 62 %. Para el compuesto PP-nanotubos de carbono con 2 phr el módulo elástico disminuyó 18 % y la deformación a fractura tuvo una disminución de 62 %. El análisis morfológico por SEM muestra que el grafito se encuentra apilado en estructuras laminares de aproximadamente 100 nanómetros, las láminas de grafeno-urea, grafeno-lisina y óxido de grafito también se encuentra apiladas y presentan espesores de menos de 10 nanómetros. Los nanotubos de carbono hacen un enrejado con la matriz del polímero con hilos de aproximadamente 50-80 nm

ORAL

**SINTESIS Y CARACTERIZACIÓN MORFOLOGICO/MECANICA DEL COPOLIMERO ACIDO (L-LÁCTICO/GLICÓLICO)
HÍBRIZADO CON SILICA MESOPOROSA.**

Francisco J. Medellin Rodriguez, Mariana Gutiérrez Sánchez

Centro de Investigación y Estudios de Posgrado, Facultad de Ciencias Químicas, Uaslp, San Luis Potosí, México.
Tel: 0444441521086, Fax: (444) 826-23-72, Correo electrónico: iq.marianagtz@gmail.com

RESUMEN

En este trabajo se sintetizó silica mesoporosa, de la familia MCM, con un área superficial de $1584\text{m}^2/\text{g}$ y un diámetro de poro de 19Å utilizando el método sol-gel: La síntesis fue seguida de un post-tratamiento hidrotérmico durante 24hrs a la temperatura de síntesis. La silica mesoporosa fue utilizada para hibridarla con copolímeros de ácido L-láctico y glicólico en diferentes relaciones molares. El propósito fue obtener un producto nanoestructurado pero biodegradable, por lo que se procedió a estudiar sus propiedades morfológicas y termo-mecánicas. Esto en función de la concentración del material mesoporoso y la composición del copolímero. La hibridación de los materiales poliméricos se realizó durante la policondensación directa de los monómeros de ácido L-láctico (L-AL) y ácido glicólico (AG), utilizando catalizadores de cloruro de estaño dihidratada/ácido p-toluenosulfónico al 0.4wt% en una relación molar 1/1. Se utilizaron diversas técnicas experimentales para caracterizar los productos, como difracción de rayos-X y espectroscopia infrarroja. Los resultados de los copolímeros sintetizados indicaron concordancia con espectros de los copolímeros de Referencia, no obstante, los productos dieron lugar a bajos pesos moleculares bajo las condiciones de síntesis utilizadas. 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. En relación a los primeros productos híbridos, se observó que existe una interacción química entre los grupos superficiales del material mesoporoso y los monómeros del copolímero.

ORAL

PROCESSING STRATEGIES FOR GRAPHENE POLYMER MATRIX NANOCOMPOSITES

José Maria Kenny

Instituto de Ciencia y Tecnología de Polimeros, Madrid, España.
Correo electrónico: kenny@ictp.csic.es

RESUMEN

Graphene, a new class of two-dimensional sp^2 carbon nanostructure, holds great promise for potential applications of their polymer matrix nanocomposites in many technological fields. This emphasis can be partially attributed to the intrinsic properties of the graphene (high mechanical properties, high thermal conductivity, high electrical conductivity, etc.), which result in remarkable property improvements at low graphene concentrations. For this purpose the mechanical cleavage of graphite is very easy but not efficient in terms of yield. The graphite exfoliation into graphene oxide sheets is an alternative route to obtain larger and soluble graphene quantities but graphene oxide is electrically insulating and it needs of further reduction steps that are not always possible to perform during the processing of polymer composites.

The most common preparation method of graphene, other than mechanical cleavage of graphite and chemical vapour deposition, starts from the oxidative exfoliation of graphite to graphene oxide (GO) consisting of sheets decorated with hydroxyl, carbonyl and epoxy functional groups. These functional groups render GO intrinsically hydrophilic and its dispersion in water is easily achieved. The treatment of GO together with water-soluble groups can lead to the derivatization of both the edge carboxyl and surface epoxy functional groups; for example soluble alkylated reduced GO nanosheets can be easily used as fillers in nanocomposites with polymeric materials. For this approach the critical issue in terms of physical properties and coating uniformity remains the reaggregation of the reduced GO sheets after the dispersant evaporation. Along this line, the current interest is designing new soluble polymer-modified reduced graphene oxide materials that can be directly used to fabricate graphene-based molecular photoresponsive devices.

The aim of the present work was to review the different strategies to disperse graphene and graphene oxide in different polymeric matrices, combining melt and reactive polymer processing and graphene reduction for obtaining graphene based polymer composites through the direct exfoliation of graphite platelets.

ORAL

**EFFECTO DEL MÉTODO DE MODIFICACIÓN SUPERFICIAL DE NANOPARTÍCULAS DE HIDRÓXIDO DE MAGNESIO
SOBRE LAS PROPIEDADES DE NANOCOMPUESTOS HDPE/MH**

Edgar Nazareo Cabrera Alvarez

Centro de Investigación en Química Aplicada, Saltillo Coahuila, México.
Tel: (045) 8441450681, Correo electrónico: edgar_ca21@hotmail.com

RESUMEN

En este trabajo se evaluó el efecto del método de modificación superficial de nanopartículas de hidróxido de magnesio (MH) sobre las propiedades mecánicas, reológicas y antiplama en nanocompuestos de HDPE/MH. Se realizó la modificación superficial del hidróxido de magnesio mediante varios métodos, utilizando una mezcla de trietoxivinil silano (TVS) y ácido bórico en una proporción 2:1 a una concentración del 5% en peso con respecto a la masa del MH. Se encontró la formación de un enlace Si-O-Mg en la superficie del hidróxido de magnesio, debido a la reacción de condensación que se lleva a cabo entre el TVS y el MH. Por otro lado se encontró que cuando se elaboraron los nanocompuestos de HDPE con MH modificado superficialmente, las propiedades mecánicas de los compuestos se mantuvieron similares que cuando se utiliza hidróxido de magnesio sin modificar, pero cuando se usa hidróxido de magnesio modificado superficialmente las propiedades de retardación a la flama mejoran.

ORAL

INFLUENCE OF TREATMENT CONDITIONS AND NANOTUBE TYPE ON THE DECORATION OF MWCNTS WITH MAGNETIC PARTICLES

Guillermo J. Cruz, Mark H. Rummeli, Juan V. Cauich Rodríguez, Ronny Schönfelder, Erbin G. Uc Cayetano, Francis Avilés, Alicja Bachmatiuk, Fausto Rubio, María Del P. Gutiérrez

Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Ocoyoacac, México.

Leibniz Institute for Solid State and Materials Research Dresden (Ifw Dresden), Dresden, Germany.

Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., Mérida, Yucatán, México.

Instituto de Cerámica y Vidrio Campus de Cantoblanco, Madrid, España.

Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, D. F., México.

Correo electrónico: eguc_2909@hotmail.com

RESUMEN

Multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs) are attractive materials which are generally used for the reinforcement of polymeric matrices due to their good mechanical, electrical and magnetic properties when decorated with suitable particles. In this work, MWCNTs were decorated with iron oxide nanoparticles obtained by oxidation with a mixture of nitric and sulfuric acid with subsequent hydrolyzation at high temperature in the presence of triethylene glycol and Iron (III) chloride as metal precursor. The influence of the treatment conditions, concentration of iron precursor and reflux time in the hydrolysis, as well as the structural quality and diameter of the MWCNTs on the decoration were investigated. EDS, HRTEM, Raman spectroscopy, XRD, TGA, XPS and vibrating sample magnetometry were used to characterize the decorated MWCNTs. The results indicate that a more homogeneous decoration and higher saturation magnetization was achieved for MWCNTs with smaller diameter and greater density of defective/reactive sites.

ORAL

EFEECTO DEL GRADO DE DISPERSIÓN SOBRE LAS PROPIEDADES REOLÓGICAS EN FUNDIDO DE NANOMATERIALES

COMPUESTOS TERMOPLÁSTICOS REFORZADOS CON PALIGORSKITA

Pedro Iván Gonzáles Chi, Genaro Antonio Soberanis Monforte

Centro de Investigación Científica de Yucatán, Mérida, México.
Tel: 9995766253, Correo electrónico: genaro.soberanis@cicy.mx

RESUMEN

El grado de dispersión y la interacción interfacial entre una nanoarcilla y una matriz termoplástica pueden ser evaluadas utilizando pruebas reológicas en fundido, ya que el comportamiento viscoelástico en fundido de nanomateriales compuestos polímero-arcilla 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 nanomateriales compuestos con diversos grados de dispersión e interacción interfacial.

Por medio de barridos de frecuencia se evaluó la interacción entre la matriz y su nanorefuerzo. Las curvas maestras del módulo de almacenamiento (G'), módulo de pérdida (G'') y viscosidad compleja (η^*) Vs Frecuencia angular (ω) mostraron un incremento en la interacción interfacial polipropileno/paligorskita, cuando la superficie de la arcilla fue modificada químicamente.

Finalmente, los resultados obtenidos de los estudios reológicos fueron comparados con otras técnicas de caracterización usadas actualmente para determinar el nivel de exfoliación en nanomateriales compuestos (Microscopía Electrónica de Transmisión y Rayos X), de tal manera que se pueda establecer una correlación entre el comportamiento reológico del material y la morfología del mismo.

ORAL

ESTUDIO DE LA ESTRUCTURA CELULAR Y DE LAS PROPIEDADES DE ABSORCIÓN DE AGUA EN ESPUMAS DE PP REFORZADO CON PALIGORSKITA.

R. R. Pérez Matú¹, P. I. González Chi, C. Martin Barrera

Centro de Investigación Científica de Yucatán (Cicy), Mérida, México.
Tel: 9992592833, Fax: 9999813900, Correo electrónico: ruben.perez@cicy.mx

RESUMEN

La estructura celular de una espuma es un factor que influye en las propiedades de absorción y compresión; la obtención de espumas termoplásticas reforzadas con nanoarcillas han sido estudiadas y reportadas, presentando mejoras en dichas propiedades. La arcilla comúnmente utilizada es Mormorilonita, una arcilla laminar que debido a su morfología actúa como un centro nucleante para el crecimiento de la espuma¹.

El presente trabajo se enfoca en el estudio de la estructura celular y la absorción de agua en un PP espumado reforzado con paligorskita. Esta arcilla fue colectada en suelos de Yucatán, tiene una estructura fibrilar y posee una gran afinidad para la absorción de agua¹. La paligorskita fue purificada y analizada mediante FTIR y SEM para observar los cambios químicos y físicos respectivamente causados por el proceso de purificación.

El nanomaterial compuesto espumado (NMCE) se produjo en un extrusor de doble usillo, utilizando azodicarbonamida como agente de espumado. La caracterización de la espuma reforzada con paligorskita se realizó según las normas; ASTM D 1621-00 para compresión y ASTM D 3576 - 98 para el cálculo de la densidad y tamaño de celda. La cantidad de agua absorbida se calculó empleando la segunda ley de Fick³. La presencia de la paligorskita mejoró las propiedades de absorción de agua de las espumas ya que es altamente hidrofílica. Mediante un análisis SEM se observó que las celdas de las espumas nanoreforzadas presentaron mayor uniformidad en comparación con el PP espumado, así como una mayor densidad celular. Esto se debe a que las arcillas están actuando como centros de nucleación². La resistencia a compresión también presentó un incremento en comparación con el PP espumado bajo las mismas condiciones.

Ref.

[1] Velde, B. Introduction to clay minerals. Chapman & Hall, London.

[2] Handbook of polymer foams. Rapra Technology Limited, (2004).

[3] A. Ladhari, H. B. Daly, Hedi Belhadjsalah. Investigation of water absorption in clay reinforced polypropylene nanocomposites. Polymer degradation and stability, 95 (2010) 429-439.

ORAL

**ESTUDIO DE LAS CONDICIONES DE PROCESO PARA LA PREPARACION DE PELÍCULAS DELGADAS A PARTIR DE
POLIPROPILENO NANOREFORZADO CON PALIGORSKITA**

Josue Francisco Chi Caballero

Centro de Investigacion Cientifica de Yucatan (Cicy), Merida, Yucatan, Mexico.
Tel: 9992441162, Fax: 9999813900, Correo electrónico: josuechi@cicy.mx

RESUMEN

Los nanomateriales compuestos a base de polímero y silicatos laminares han atraído la atención a causa de sus sorprendentes propiedades mecánicas y térmicas con respecto a polímeros puros y materiales compuestos con refuerzo convencional. Estas propiedades dependen de la distribución de las nanoláminas en la matriz polimérica que genera diferentes tipos de morfologías: intercalada, exfoliada o ambas.

El presente trabajo utiliza la arcilla llamada paligorskita, extraída de los suelos de Yucatán, esta arcilla fue sometida a un proceso de purificación. La superficie de la arcilla purificada fue modificada con 3-aminopropiltrietoxisilano para hacerla compatible con polipropileno; una vez silanizada la arcilla, se estudiaron las condiciones de proceso para la obtención de películas delgadas a partir de polipropileno con diferentes cantidades de carga de nanoarcilla. Las películas nanoreforzadas fueron analizadas por microscopia electrónica de barrido para determinar los cambios ocurridos en la superficie de las películas a causa de las nanopartículas. Se evaluaron las propiedades mecánicas a tensión, el grado de compatibilidad de las películas con agua fue determinada por ángulo de contacto, y finalmente su permeabilidad a CO₂ fue determinada.

Las películas delgadas mostraron un aumento de la rugosidad superficial al aumentar la cantidad de nanoarcilla; el ángulo de contacto demostró una mejora en la humectabilidad de las películas, las curvas esfuerzo-deformación mostraron la mejora de las propiedades mecánicas con la incorporación de la nanoarcilla, y finalmente se determinó que las películas delgadas son permeables al CO₂.

Referencias

- [1]. Isphording W. C., "The clays of Yucatán, México: A contrast in genesis" *Developments in Sedimentology* 37 59 -73(1984).
- [2]. Ataefard M., Moradian S., Surface properties of polypropylene/organoclay nanocomposites, *Applied Surface Science*, 257, 2320-2326(2011).
- [3]. Cantor. K. "blown Film Extrusion an Introduction", Hanser Publishers, Munich, cap 1(2006).

ORAL

SÍNTESIS DE NANOESTRUCTURAS DE POLIANILINA EN PRESENCIA DEL ÁCIDO L-GLUTÁMICO

Dora Evelia Rodríguez Félix, Cinthia Jhovanna Pérez Martínez, Teresa Del Castillo-Castro

Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales, Universidad de Sonora, Hermosillo, México.

Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C, Chihuahua, México.

Tel: 662 2592161, Fax: 662 2592216, Correo electrónico: terecat@polimeros.uson.mx

RESUMEN

La incorporación de moléculas bioactivas en los polímeros electroconductores (PE) 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 [1]. La importancia de los PE en el área biomédica se fundamenta 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 [2-4]. En el presente trabajo se llevó a cabo la síntesis química de nanoestructuras de polianilina en presencia de ácido L-glutámico. Se utilizaron diferentes proporciones estequiométricas de monómero-agente oxidante-aminoácido y los productos obtenidos se caracterizaron mediante mediciones de conductividad eléctrica, XPS, FTIR, espectroscopia de absorción UV-vis, SEM y TEM. La incorporación del aminoácido favorece la formación de nanotubos de polianilina con una alta relación longitud/diámetro. La estabilidad de las suspensiones acuosas del sistema nanoestructurado, así como la morfología observada por TEM, sugiere que el aminoácido recubre las nanoestructuras fibrilares previniendo su aglomeración y favoreciendo su posible uso para la inmovilización de biomoléculas u otras especies bioactivas.

Referencias

- [1]. Cui, X., VA Lee, Y. Raphael, JA Wiler, J.F. Hetke, D.J. Anderson, D.C. Martin Journal of Biomedical Material Research, 56: 261 (2001). [2]. Jae Y. Lee, Chris A. Bashur, Aaron S. Goldstein, Christine E. Schmidt. Biomaterials, 30 (26): 4325 (2009). [3]. Jun Ge, Evgenios Neofytou, Thomas J. Cahill, Ramin E. Beygui, Richard N. Zare. ACS Nano, 6 (1) 227 (2012). [4]. M.M. Castillo-Ortega, T. Del Castillo-Castro, V.J. Ibarra-Bracamontes, S.M. Nuño-Donlucas, J.E. Puig, P.J. Herrera-Franco. Sensors and Actuators B: Chemical, 125 (2): 538 (2007).

ORAL

PREPARACIÓN Y PROPIEDADES DE NANOCOMPUESTOS DE PMMA/ PARTÍCULAS INORGÁNICAS SINTETIZADAS POR EL PROCESO SOL-GEL

Miguel Antonio Domínguez Crespo, María Angélica Reyes Acosta, Aidé Minerva Torres Huerta, Abelardo I. Flores Vela

Instituto Politécnico Nacional, Cicata-Altamira, Altamira, Tamps., México.
Instituto Politécnico Nacional, Cnmn, México, D.F., México.
Tel: 01 (833) 2100174, Fax: Ext. 87521, Correo electrónico: mreyesa0803@ipn.mx

RESUMEN

La incorporación de nanopartículas inorgánicas dentro de matrices poliméricas ha recibido gran interés, debido a que mejoran las propiedades de los polímeros o se obtienen polímeros con nuevas funciones[1]. Dentro de las propiedades físicas que pueden ser mejoradas se encuentran las propiedades mecánicas, ópticas, eléctricas y térmicas; sin embargo, las propiedades de los nanocompuestos están fuertemente ligadas a las propiedades “moleculares”, y en particular de la naturaleza y dimensiones de las interfases, mecanismos de interacción y propiedades estructurales de ambas fases[2]. El PMMA es un polímero ampliamente utilizado en el sector de la construcción por su alta transparencia[3], alta resistencia y excelente estabilidad dimensional; no obstante, presenta algunas desventajas como pobre resistencia al calor, baja ductilidad y baja resistencia al impacto. En este trabajo, se sintetizaron nanopartículas inorgánicas de ZrO₂, ZnO y CeO₂ por el proceso sol-gel, siendo posteriormente incorporadas como componente inorgánico en la matriz polimérica PMMA por el proceso de extrusión en 1.0, 2.5 y 5.0 % en peso; el material obtenido fue procesado por moldeo por compresión. El objetivo principal es estudiar las propiedades del polímero, además de evaluar el efecto del tipo y tamaño de partícula y la absorción de radiación UV. Para determinar la estructura y la compatibilidad química entre la matriz polimérica y las nanopartículas se analizaron las muestras por FTIR, DSC-TGA, DRX y UV-vis. El estudio de las propiedades mecánicas y morfología están en progreso.

Referencia

- [1] Hu Y. et al., Polymer, 52, 122-129 (2011).
- [2] Saladino M.L. et al., Polymer Degradation and Stability, 97, 452-459 (2012).
- [3] Zeng W.R. et al., Journal of Fire Sciences, 20, 297-317 (2002).

ORAL

ORGANOARCILLAS PRODUCIDAS POR UNA COMBINACIÓN DE TENSOACTIVOS Y SUS NANOCOMPOSITES DE PETE

Musa R. Kamala, Jorge Alonso Uribe Calderón

Universidad de McGill, Montreal, Canadá.

Centro de Investigación Científica de Yucatán, Mérida, México.

Tel: 999 942 8330 Ext 291, Fax: 999 981 39 00, Correo electrónico: jorge.uribe@cicy.mx

RESUMEN

Arcilla natural se modificó con una combinación de tensoactivos de amonio y fosfonio. La organoarcilla producida combina al mismo tiempo una alta estabilidad térmica, un espaciado basal alto y valores de energía superficial en el rango de organoarcillas comunes. Nanocompuestos de PETE/arcilla fueron producidos por mezclado en fundido. El grado de dispersión de la arcilla, la intercalación del polímero o exfoliación de la arcilla puede ser explicado en términos de parámetros de energía superficial y de la configuración de los tensoactivos en la organoarcilla. El uso de una combinación de tensoactivos es una buena alternativa para producir organoarcillas con propiedades de superficie específicas y estabilidad térmica.

ORAL

POLIMERIZACION IN SITU DE ETILENO Y NANOTUBOS DE CARBONO CON SISTEMAS ALUMINOHIDRUROS DE ZIRCONOCENOS

Maricela García Zamora, Odilia Pérez Camacho, Cristal Cabrera Miranda, Juanguillermo Martínez Colunga, Carlos Avila Orta

Centro de Investigación en Química Aplicada, Saltillo, Coahuila, México.
Tel: 844 4389830, Fax: 844 4389839, Correo electrónico: odilia@ciqa.mx

RESUMEN

En el presente estudio se reporta la síntesis de nanocompuestos basados en polietileno de alta densidad (HDPE) con nanotubos de carbono (NTC), mediante la técnica "Polymerization Filling Technique", utilizando como pre-catalizador un aluminohidruro de zirconoceno en fase heterogénea. [1-2] Con el fin de examinar la dispersión y morfología de los NTC en la matriz polimérica los nanocompuestos obtenidos se analizaron por Microscopía electrónica de barrido (SEM), observándose una incorporación homogénea. Por otra parte, el análisis por TGA da evidencia de que con la adición del NTC al proceso se mejora la estabilidad térmica del material al comparar los resultados obtenidos con un HDPE sintetizado bajo las mismas condiciones de síntesis, sin las nanopartículas de carbono. El estudio por DSC de los nanocompuestos, revela claramente un incremento de temperatura en el pico de fusión, lo cual es un indicio positivo de la presencia de cristales que son termodinámicamente más estables, concluyendo que aunque los NTC disminuyen la cristalinidad del material, desempeñan al mismo tiempo la función de agente nucleante. [3] Las propiedades mecánicas y eléctricas también fueron evaluadas por Análisis termo-mecánico (TMA) y pruebas de conductividad eléctrica, respectivamente; es importante mencionar en este punto que la presencia del NTC mejora en gran medida la conductividad del material, sin modificar la estructura cristalina del HDPE como se observó por Rayos-X. Finalmente, se evaluó la cantidad de alúmina residual procedente del método de síntesis por Absorción atómica (AA), se determinó el peso molecular de los nanocompuestos de HDPE/NTC por Cromatografía de permeación en gel (GPC) y se monitoreó la cinética de reacción midiendo el consumo de etileno con respecto al tiempo.

1. R. Charles; R. González; O. Pérez; S. Collins J Mol Cat A 2009, 307, 98-104.
2. R. Charles; A. N. Estrada; L. Lugo; J. Revilla; M. García; O. Pérez Macromol. Symp. 2009, 285, 90-100.
3. F. Xiang; Y. Shi; X. Li; T. Huang; C. Chen; Y. Peng; Y. Wang European Polymer Journal 2012, 48, 350-361.

ORAL

**COMPORTAMIENTO MORFOLÓGICO Y ESTRUCTURAL DE NANOCOMPUESTOS DE HULE
NATURAL/ARCILLA/DIOXIDO DE TITANIO**

Selene Sepúlveda Guzmán, Eduardo Ramírez Vargas, Asunción Yescas Yescas, Eric Adrian Juarez Arellano, Mario

Valera-Zaragoza, Andres Aguirre Cruz

Centro de Innovación, Investigación y Desarrollo en Ingeniería y Tecnología, Uanl, Monterrey, N. L., México. Centro
de Investigación en Química Aplicada, Saltillo. Coahuila, México.

Instituto de Química Aplicada, Universidad del Papaloapan (Unpa), Circuito Central 200, Col. Parque, Tuxtepec,
Oaxaca, México.

Tel: 287 8759240 Ext. 220, Fax: 287 8759240 Ext.131, Correo electrónico: mario_valzar@hotmail.com

RESUMEN

Por varios años, la dispersión nanométrica de partículas inorgánicas sobre una matriz polimérica ha sido muy conveniente debido al efecto reforzante y a las propiedades específicas que las partículas inorgánicas dispersadas finamente pueden generar sobre el polímero. Debido al alto consumo del hule natural, se han llevado a cabo varios estudios sobre la incorporación de arcilla ó dióxido de titanio (TiO₂) sobre este polímero

[1,2]. Aún cuando las partículas de dióxido de titanio son del orden de nanómetros, la adhesión interfacial entre las partículas genera la formación de aglomerados de dimensiones micrométricas o milimétricas. Las propiedades fotocatalíticas del TiO₂ pueden ser más aprovechadas si se genera una dispersión nanométrica de las partículas del TiO₂ sobre el polímero o si el polímero funciona como un soporte de las nanopartículas del TiO₂. Lo anterior, debido a que las partículas individuales o agregados de algunas partículas pueden generar mayor área superficial y como consecuencia mayor capacidad fotodegradativa [3]. El presente trabajo muestra la obtención de materiales nanoestructurados a partir del anclaje de partículas de dióxido de titanio sobre una arcilla organomodificada y la dispersión de ambos sobre hule natural, mediante mezclado mecánico en látex y usando glicerol como agente dispersante. El estudio fue realizado en función del contenido de TiO₂. El análisis por microscopía electrónica de barrido (SEM) mostró que nanopartículas individuales y pequeños agregados de TiO₂ son depositados uniformemente sobre la superficie de la arcilla. La atracción interfacial entre arcilla y TiO₂ compite con la adhesión interfacial entre partículas, favoreciendo la dispersión nanométrica.

Referencias

[1]. Valadares L.F. et al., Polymer 47, 672-678 (2006).

[2]. Sriwong C. et al., Catal. Commun. 9, 213-218 (2008).

[3]. Dong H. et al., J. Nanopart. Res. 3, 141-147 (2001).

ORAL

SINTESIS DE INJERTOS CONTROLADOS DE POLIESTIRENO SOBRE NANOMAGNETITA FUNCIONALIZADA CON GRUPOS NITROXIDO

Jose Bonilla Cruz

Centro de Investigación en Materiales Avanzados S.C., Nuevo Leon, México.
Tel: 81 1156 0809, Fax: 81 1156 0820, Correo electrónico: jose.bonilla@cimav.edu.mx

RESUMEN

La síntesis de híbridos del tipo núcleo-coraza (nanopartícula magnética-polímero) son materiales de gran relevancia científica e industrial por sus potenciales aplicaciones en bioingeniería y biomedicina[1]. No obstante, la aglomeración debida al tamaño y en particular su magnetismo evitan una buena dispersión de las nanopartículas magnéticas en casi cualquier matriz. Un método que contribuye a evitar la agregación es la modificación química de la superficie (funcionalización) de las nanopartículas con grupos orgánicos. En particular, pocos trabajos reportan la funcionalización de magnetita (nanométrica) con grupos nitróxido, para posteriormente hacer crecer injertos de polímero[1-3]. La mayoría de los trabajos recurren a elaborados métodos de síntesis para generar una alcoxiamina (NO-X) poseyendo grupos de anclaje (-OH) los cuales se fijan a la nanopartícula; y en un segundo paso de síntesis en presencia de monómero se generan los injertos controlados de polímero sobre la superficie de la nanopartícula funcionalizada. Así, la búsqueda de nuevos métodos de funcionalización en un solo paso son muy deseables. Por otra parte, en nuestro grupo hemos encontrado que las sales de oxoamonio (Br-TEMPO) en presencia de una base pueden funcionalizar las nanopartículas de magnetita en un solo paso de síntesis en solución bajo sonificación. La magnetita-TEMPO obtenida fue caracterizada por espectroscopia de infrarrojo (FTIR) para evidenciar los nuevos grupos orgánicos y por análisis termogravimétrico (TGA) se estimó el % funcionalización (14%). Posteriormente, se realizó una cinética en viales para dar seguimiento al crecimiento de los injertos controlados por el TEMPO. Así, La magnetita-TEMPO en presencia de monómero de estireno produjo materiales del tipo nucleo-coraza en donde el tamaño de la coraza (es controlado por el tamaño del injerto) y está en función de la concentración de nitróxido (TEMPO). El tamaño de la coraza se evidenció por microscopía electrónica de barrido (SEM). Finalmente se evaluó el efecto del tamaño de la coraza, en las propiedades de permeabilidad magnética de los materiales híbridos obtenidos, en donde se evidencia que las nanopartículas son superparamagnéticas hasta un cierto tamaño de injerto (o coraza), para posteriormente comportarse como materiales paramagnéticos. La respuesta magnética es inversamente proporcional al tamaño de la coraza.

POSTER

STUDY OF THE ULTRASOUND-EXTRUSION EFFECT ON FLAME RETARDANT PROPERTIES ON POLYPROPYLENE NANOCOMPOSITES

Octavio Manero Brito, Edtson Emilio Herrera Valencia, Guadalupe Sánchez Olivares, Luis Medina Torres, Alejandro Rivera Gonzaga, Fausto Calderas García, Antonio Sanchez-Solis

Instituto de Investigaciones en Materiales-Unam, México, D.F., México.

Facultad de Química-Unam, México, D.F., México.

Ciatec, A.C., León, México. Facultad de Química-Unam, México, D.F., México.

Tel: 4777100011, Correo electrónico: gsanchez@ciatec.mx

RESUMEN

In this work, the effect of the twin and single screw extrusion processes using ultrasound vibrations in order to optimize the use of a flame retardant intumescent system on polypropylene nanocomposite was studied. The single screw extrusion process was adapted with a static-mixing die placed at the end of the screw and where the sonication vibrations were applied. Flame retardan (horizontal and vertical position by UL94 standards), thermal, mechanical, rheological, and morphological properties were evaluated in this study. The results showed that by using sonication vibrations with single extrusion process and the addition of nanoclay particles, the content of intumescent flame retardant system is diminished from 30 phr to 21 phr and a material is obtained with V0 rating according with UL94 standards, furthermore mechanical properties, Izod impact strength, strain at break and tenacity are higher than those obtained with no sonication system. Morphological and rheological studies showed that the application of sonication vibrations produce an excellent distribution and dispersion effect of the intumescent flame retardant system on the polypropylene matrix.

POSTER

CARACTERIZACION DIELECTRICA Y TERMICA DE NANOCOMPUESTOS POLIMERO/ARCILLA

Asdrubal Cedeño

Universidad de Oriente, Cumana, Venezuela.
Correo electrónico: asjece@gmail.com

RESUMEN

En los últimos años, ha habido mucho interés en estudiar el refuerzo de materiales poliméricos mediante la incorporación de arcillas volcánicas. Al incorporar un nano-refuerzo inorgánico en la matriz polimérica se pueden mejorar las propiedades térmicas, las propiedades mecánicas y las propiedades de barrera entre otras. En este trabajo se estudian las propiedades dieléctricas y térmicas finales de nanocompuestos formados por una matriz polimérica de diglicidil éter de bisfenol-A (DGEBA), curada con diaminodifenilmetano (DDM), y modificada con la arcilla volcánica bentonita. Diferentes cantidades pesadas de la arcilla, comprendidas entre 0 y 10 % en peso en las respectivas mezclas, se usaron en la preparación de los nanocompuestos. Las propiedades dieléctricas se analizan en función de la frecuencia del campo aplicado y en función de la temperatura. Para el estudio de las propiedades térmicas de los nanocompuestos se usó la técnica de DSC estándar. Los resultados muestran el efecto, sobre las propiedades estudiadas, de la incorporación de la bentonita en la matriz polimérica.

POSTER

SITIOS POLIMÉRICOS TERMOSENSIBLES ENTRECruzADOS USADOS COMO PROMOTORES EN LA SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE PLATA

Ana C- Lara-Ceniceros, Tania E. Lara-Ceniceros, Aldo Flores-Almaraz

Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Coahuila, Saltillo, México.
Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C.-Unidad Monterrey, Apodaca, México.
Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Nuevo León, Monterrey, México.
Tel: 8111560826, Fax: 81 11 56 08 00, Correo electrónico: tania.lara@cimav.edu.mx

RESUMEN

Los hidrogeles a base de PNIPAM, son un excelente material termosensible que presenta cambios repentinos en respuesta a estímulos externos, tales como: pH, temperatura, fuerza iónica, campo eléctrico, entre otros. Este hidrogel presenta una separación de fases (LCST) a 33°C[1], lo cual repercute en cambios perceptibles de volumen en el hidrogel, además pueden ser considerados como “micro-reactores” en la polimerización de monómeros hidrófobos[2].

Una serie de hidrogeles termosensibles han sido sintetizados vía polimerización radicalica en medio acuoso. Se trata de microgeles de copolímeros basados en poli(NIPAM-co-AS) sintetizados con diferentes composiciones molares. Se estudió el efecto de la cantidad de agente entrecruzante (MBA) utilizado en la polimerización con la finalidad de obtener variación el grado de entrecruzamiento. Una vez purificados los hidrogeles se sintetizaron in situ nanopartículas de plata (AgNP's) mediante una reducción de las sales de plata (AgNO₃) con NaBH₄. Las AgNP's han demostrado ser materiales antibacterianos, además de ser amigables desde un punto de vista ambiental.[3] Se propone que el uso del AS promueven sitios de interacción con los grupos amida de la NIPAM,[4] delimitando físicamente los “nanoreactores” donde se lleva a cabo la reducción de las sales de plata para la obtención de sus correspondientes nanopartículas. Al mismo tiempo se propone que la obtención de nanopartículas de menor tamaño pueden ser obtenidas empleando un hidrogel altamente entrecruzado, esto fue corroborado por análisis de microscopía electrónica de barrido (SEM). Resultados de análisis de SAXS y RAMAN nos llevan a concluir fenómenos interesantes enfocados a las interacciones entre los grupos funcionales que conforman el polímero entrecruzado y las nanopartículas de plata.

POSTER

EFFECT OF BORIC ACID ON FLAME RETARDANT PROPERTIES OF POLYETHYLENE BASED NANOCOMPOSITES AND MAGNESIUM HYDROXIDE MODIFIED

Luis Francisco Ramos De Valle, Edgar Nazareo Cabrera Alvarez, Saul Sánchez Valdes

Centro de Investigación en Química Aplicada, Saltillo, México.
Correo electrónico: devalle@ciqa.mx

RESUMEN

The study includes the surface modification of Magnesium Hydroxide (MH) nanoparticles with triethoxyvinylsilane (TVS) during the melt mixing of MH and TVS with HDPE. For this purpose, the MH and TVS were first mixed in a high intensity powder mixer. The MH/TVS mixture with the HDPE, were thereafter melt processed in a twin screw extruder for the preparation of the nanocomposites. The effect of the TVS surface modification on the mechanical properties and the flame retardant characteristics of the nanocomposites were studied. It was found that the mechanical properties remained as when using unmodified MH, but the flame retardant properties improved markedly. The effect of adding boric acid as a synergic additive for the flame retardant properties was studied; and it was found that rate of the flame propagation was markedly reduced when including boric acid. Rheological and mechanical properties, as well as flame retardant properties of the nanocomposites were evaluated

POSTER

EFFECT OF ORGANOMODIFIED CLAYS ON THE DISPERSION, PHYSIC-MECHANICAL PERFORMANCE AND BARRIER PROPERTIES OF LINEAR LOW DENSITY AND CYCLIC OLEFINS (LLDPE/COC) BLENDS

Eduardo Ramírez Vargas

Ciqa, Saltillo, México.

Tel: 844 1603746, Correo electrónico: evargas@ciqa.mx

RESUMEN

Polyolefins such as LLDPE have excellent properties to be used as film packaging applications, that include optical properties, ease of sealing, excellent water vapor barrier. However it has great disadvantages such as its low module, poor flame retardant properties and poor oxygen, carbon dioxide, aromas and flavors barrier properties, which makes it unsuitable for applications in long shelf packaging. While cycle olefin (COC) represent a new type of polymer which exhibit excellent properties; such as a relative high glass transition temperature, high thermal and chemical stability, low moisture absorption, excellent barrier to gases and moisture, transparency, low shrinkage and excellent mechanical properties, which makes them ideal for engineering applications of higher physic-mechanical performance such as special packing films. On the other hand, polymeric nanocomposites based on nanometer size inorganic particles and a polymer matrix have recently reached a great interest technological, due to the considerable improvement in physical and mechanical properties compared to conventional composites. Clay nanoparticles have a great potential to increase module and enhance gas barrier properties by providing a labyrinth of exfoliated layers into the polymer matrix and thus a decrease in the gas diffusion rate. This also would increase its flame retardant characteristics. In the present work, we studied the effect of LLDPE/COC ratio, type of cycle olefin (COC) and type and concentration of organomodified clay, as well as the content of compatibilizer on the clay dispersion (intercalation-exfoliation) and on mechanical, thermal and gas barrier properties of nanocomposites of LLDPE/COC blends. Two types of COC (8008T, 6509T) were used; two types of nanoclays (I28E, 20A) and two types of compatibilizer agents

(LLDPE-MA, EVA-MA) were used. The results indicated that higher mechanical properties, module and tensile strength were obtained in blends with higher COC content while deformation properties were enhanced when LLDPE was increased in the blend. The barrier properties were improved directly with the increased contents of COC. The incorporation of organomodified nanoclays enhanced the barrier and mechanical properties. This was attributed to a synergic effect between the nanoclay and the COC. The compatibilizer had a direct influence on the clay dispersion.

POSTER

ESTUDIO DE LA INCORPORACION DE ARCILLAS Y DEL ENTRECruzAMIENTO POR RADIACION EN EL DESEMPEÑO MECÁNICO Y TERMICO DE UN COMPUESTO DE PVC RIGIDO.

Fernando De Jesus Ramirez Arevalo, Saul Sanchez Valdes, Juan Guillermo Martinez Colunga

Centro de Investigacion en Quimica Aplicada, Saltillo, Coahuila, Mexico.
Tel: 8444389830, Fax: 8444389839, Correo electrónico: gmartine@ciqa.mx

RESUMEN

En este trabajo se estudio la incorporación de nanoarcillas de distinto tipo como la Cloisite A20 y Nanomer i28E en PVC rígido en presencia de un agente de entrecruzamiento trifuncional como el Trimetilolpropano Trimetacrilato (TMPTMA) y su efecto en las propiedades mecánicas y de estabilidad térmica antes y después de irradiación en un acelerador de electrones. Los resultados obtenidos en rayos X y STEM antes de la irradiación mostraron una buena dispersión exfoliación de la arcilla en el nanocompuesto de PVC con el contenido de TMPTMA, obteniéndose mejores grados de dispersión exfoliación con la arcilla i28E, así como un reforzamiento con el contenido de las arcillas y TMPTMA al incrementar la resistencia a la tensión, donde los nanocompuestos con arcilla 20A mostraron los menores valores, también la rigidez fue determinada por el modulo de flexión del nanocompuesto de PVC donde se aumentó por la arcilla sin mostrar efecto por la presencia del TMPTMA. Por otro lado, se observo una disminución en tan delta y un desplazamiento hacia temperatura mayores principalmente en función del TMPTMA. Por lo tanto, la Tg de estos nanocompuestos con mayor contenido de arcilla y TMPTMA mostro el mayor incremento de aproximadamente 5°C. Lo nanocompuestos irradiados a 65KGy y 90KGy mostraron un aumento en la resistencia a la tensión y una disminución del modulo en función del TMPTMA este último contrario a los esperado debido a que la arcilla disminuye el numero de enlaces de entrecruzamiento. La tan delta mostro un incremento al igual que la Tg que tubo un desplazamiento hacia temperaturas mayores de hasta 10°C, lo cual corrobora la mayor estabilidad dimensional del PVC a mayores temperaturas.

Referencias

- [1]. Nethsinghe L.P., Gilbert M., Polymer, 30, 35-39 (1989) [2]. Peprnicek T. et al. Polym. Deg. Stab., , 91, 1855-1860 (2006).
[3]. Chantara T. R. Nasir M. Baharin A., Polymer testing, 20, 485-490 (2001).
[4]. Peprnicek T. et al. Polym. Deg. Stab., , 91, 3322-3329 (2006).

POSTER

SINTESIS VERDE Y CARACTERIZACION DE NANOPARTICULAS DE ORO EMPLEANDO UN COPOLIMERO DE BLOQUE (F127)

Valeria Jordana González Coronel, Carmina Tecuapetla Herrera, Daniel Cruz González, Nancy Tepale Ochoa, Angélica Vázquez Martínez

Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Puebla, México.
Tel: 2225487870, Correo electrónico: ntepale@hotmail.com

RESUMEN

Las nanopartículas de oro han llamado la atención debido a su capacidad de biofuncionalizarse, por lo cual han sido utilizadas con fines médicos y biológicos [1]. El método de un solo paso desarrollado por Sakai et al., utiliza como reductor-estabilizador un copolímero tribloque PEO-PPO-PEO o pluronics, el cual ha sido aprobado en la industria farmacéutica ya que no es tóxico, es económico y de fácil reacción [2,3]. Estos copolímeros disueltos en agua, en función de la temperatura y la concentración forman agregados, desde micelas hasta estructuras líquido- cristalinas, por lo cual resulta atractivo su uso en la síntesis de nanopartículas [3]. En este trabajo se presenta la síntesis en un solo paso de nanopartículas de oro, estos nanomateriales se obtuvieron mezclando una solución acuosa de H_{Au}Cl₄, 2mM, con una solución acuosa de Pluronic F127, este copolímero actúa como reductor y estabilizador coloidal. La reacción se llevó a cabo a diferentes concentraciones de F127 (0.1% - 15% peso) a diferentes temperaturas de reacción (30, 40, 50 y 70 °C) durante cierto intervalo de tiempo hasta completar la reacción. La formación de nanopartículas, se monitoreo con la ayuda de un espectrómetro UV-VIS (Genesys 10S, Thermo Scientific), mediante el cual se detectaron cambios en los espectros de absorción; una vez concluida la reacción se observo el pico característico de las nanopartículas de oro a 540 nm, demostrando así la formación de las mismas, mediante esta técnica se pudo observar que a bajas concentraciones de F127 no hay formación de nanopartículas; sin embargo, con el aumento de la temperatura se promueve la formación de éstas. El tamaño de los nanomateriales se obtuvo a partir de un dispersor de luz, DLS (Zetasizer Nano ZS90, Malvern), donde se observó que un incremento en la temperatura de reacción produce partículas de menor tamaño. Además, se realizaron pruebas reológicas de corte en estado transitorio y estacionario empleando un reómetro rotacional (Anton Paar, Rheolab QC). A bajas concentraciones se observó un comportamiento Newtoniano; sin embargo la presencia de nanopartículas produce una ligera disminución de la viscosidad. A concentraciones superiores (15% peso) el copolímero tribloque y el coloide con nanopartículas de oro, exhibieron adelgazamiento al corte.

POSTER

ESTRUCTURA DE PARTÍCULAS COMPUESTAS DE POLIPIRROL Y ÓXIDO DE TITANIO SINTETIZADAS POR PLASMA

O. Geovanni López Gracia, Maribel González Torres, Lidia Ma. Gómez J., Guillermo J. Cruz Cruz, Ma. Guadalupe Olayo Gonzalez, Genoveva García Rosales

Univerisdad Autonoma del Estado de Mexico, Toluca Mex., México.
Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Ocoyoacac, Mex., México.
Instituto Tecnológico de Toluca, Metepec, Mex., México.
Tel: 722-271-1182, Fax: 55 5329 7301, Correo electrónico: guadalupe_olayo@hotmail.com

RESUMEN

Las síntesis por plasma de materiales permiten obtener polímeros diferentes ya que están formados con mecanismos de reacción que se basan en el rompimiento de los enlaces de menor energía y mayor exposición a colisiones en el monómero y en sus descendientes. En estas condiciones se forman nuevas estructuras uniendo monómeros y eventualmente algunos de sus fragmentos. Este proceso puede ser ajustado con otros tipos de moléculas de tal forma que se creen materiales híbridos con monómeros y óxidos metálicos. En este trabajo se estudian las condiciones de síntesis por plasma para formar polipirroles con óxidos de titanio (PPy-TiO) a partir de pirrol y tetrapropóxido de titanio. Los resultados indican que se pueden obtener partículas organometálicas de PPy-TiO con diámetro promedio en el intervalo de 360 a 800 nm, donde el principal estado químico de Ti es O-TiO₂-O (titanio rodeado de oxígenos) y el del C es C=CH-C que tiene su origen en uno de los carbonos del anillo pirrólico. La difracción de rayos X de las partículas muestra estructura amorfa posiblemente debido a la naturaleza organometálica de las partículas.



POSTER

CINÉTICA DE LA POLIMERIZACIÓN DE PIRROL EN HETEROFASE ASISTIDA POR ULTRASONIDO

José C. González-Iñiguez, Víctor M. Ovando-Medina, Alfredo Marquez-Herrera, Ma. Elizabeth Castillo-López,
Miguel Angel Corona-Rivera

Universidad de Guadalajara, Guadalajara, Mexico.
Universidad Autonoma de San Luis Potosi, Matehuala, Mexico.
Tel: 4888827215, Correo electrónico: ovandomedina@yahoo.com.mx

RESUMEN

Durante las últimas dos décadas se ha observado un incremento importante en el desarrollo de películas delgadas conductoras con transparencia óptica debido a sus diversas aplicaciones en tecnologías tales como pantallas de cristal líquido, celdas fotovoltaicas, espejos de calor y escudos de interferencia electromagnética [1]. Uno de los polímeros con propiedades conductoras que más interés ha tenido es el polipirrol (PPy) debido a su buena estabilidad ambiental, facilidad de síntesis y a su alta conductividad, entre otras características.

En este trabajo, se realizó la polimerización de pirrol en régimen semicontinuo en presencia de ultrasonido, empleando dodecil sulfato de sodio como surfactante y persulfato de amonio como agente oxidante. Se empleó una velocidad constante de adición de monómero. Las reacciones se llevaron a cabo a 50 °C. Se observaron altas velocidades de polimerización con conversiones finales de 97% determinadas por gravimetría. Mediante este proceso se obtuvieron nanopartículas de polipirrol mucho más estables y de menor tamaño con distribuciones de tamaño más estrechas que las que se obtienen cuando no se utilizó ultrasonido.

Referencias

[1]. Jang J., Oh J.H., Adv. Funct. Mater. 15, 494-502 (2005).

POSTER

OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES COMPUESTOS DE NANOTUBOS DE CARBONO (CNT) Y POLIPROPILENO (PP).

Francis Avilés-Cetina, Otilio Zetina-Hernández, Santiago Duarte-Aranda, Gonzalo Canché-Escamilla

Centro de Investigación Científica de Yucatán A.C., Mérida, México.
Tel: 999428330, Fax: 9999813900, Correo electrónico: sanduart@cicy.mx

RESUMEN

En los últimos años, se ha incrementado el uso de los nanotubos de carbono (CNT) en un gran número de aplicaciones, que van desde dispositivos electrónicos en el área de medicina hasta la fabricación de materiales compuestos conductores aprovechando sus propiedades eléctricas (1). En general, estas nanoestructuras electroconductoras presentan problemas de procesamiento debido a que son rígidas y no fluyen, por lo cual es necesario soportarlos en una matriz polimérica (2). Los materiales compuestos con CNTs presentan mejoras en características tales como la resistencia mecánica, conductividad eléctrica y calorífica, así como mejor estabilidad térmico-oxidativa (1,3).

En este proyecto, se obtuvieron materiales compuestos de nanotubos de carbono, provenientes de fuentes comerciales y una matriz de PP. Se evaluó el efecto del porcentaje de nanoestructuras en las propiedades mecánicas a tensión y en la conductividad eléctrica de los materiales compuestos. Se observó que la adición de CNTs redujo la resistencia a la tensión de la matriz debido a la baja adhesión interfacial CNT-matriz, pero esta resistencia se mantuvo con el incremento del contenido de los CNT. El módulo incrementó proporcionalmente con el aumento del contenido de CNTs, hasta casi el doble con el 10% de CNTs. Se registró un incremento en la conductividad eléctrica de los materiales compuestos, con respecto a la matriz, de 3 órdenes de magnitud con el 6% de CNTs y de 7 órdenes para el 8% de CNTs.

Referencias

- [1]. Sang-Do Lee, et al, *Fibers and Polymers*, 10, 1 71-76 (2009).
- [2]. Josef Z. Kovacs, et al.. *Carbon*, 45, 1279-1298 (2007).
- [3]. A. G. Bannov, et al., *Nanotechnologies in Russia*, 7, 3, 169-177 (2012).

POSTER

OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE NANOTUBOS ESTRUCTURADOS DE POLIPIRROL/POLIMETILMETACRILATO

Elda A. López Ek, G. Canché Escamilla*, S. Duarte Aranda

Centro de Investigación Científica de Yucatán, Merida, México.
Tel: 932 37 39, Fax: 981 39 00, Correo electrónico: dael_iq_@hotmail.com

RESUMEN

Los nanotubos poliméricos han sido sintetizados por sus potenciales aplicaciones, tales como transistores nanométricos, pantallas y sensores [1]. El polipirrol es de particular interés ya que es uno de los polímeros conductores más estudiados debido a su estabilidad ambiental, síntesis fácil, alta conductividad eléctrica y puede ser obtenido en forma nanotubos [2]. Sin embargo, se ha limitado su uso en ciertas aplicaciones, ya que presenta propiedades mecánicas pobres, por ejemplo, es muy frágil y tienen una mala procesabilidad. Estas desventajas pueden ser superadas elaborando estructuras núcleo-coraza, donde las nanotubos conductores son recubiertos con materiales poliméricos con mejores propiedades mecánicas [3,4].

En este trabajo se presenta la síntesis de nanoestructuras tubulares de polipirrol (PPy)/polimetilmetacrilato (PMMA) mediante polimerización en microemulsión en dos etapas. Los nanotubos de PPy/PMMA obtenidos fueron caracterizados por espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR), Análisis Termogravimétrico (TGA), microscopía electrónica de barrido (MEB) y pruebas de conductividad las dimensiones geométricas de los nanotubos se determinaron mediante el análisis de las imágenes obtenidas por MEB. Se obtuvieron nanotubos con diámetros de 160 nm y conductividades de 3.24 S/m. El espectro de FTIR de los nanotubos de PPy presentó bandas en 3453, 1550 y 1458 cm^{-1} correspondientes a las vibraciones N-H de estiramiento, a los grupos N-H de las vibraciones típicas de estiramiento del anillo pirrol y al estiramiento de C-N conjugado, respectivamente. En los nanotubos de PPy/PMMA se observó además, las bandas a 1731 y 1150 cm^{-1} correspondientes a los enlaces de C=O y C-O del PMMA.

Referencias

- [1]. Jang J., Yoon H., Chem. Commun.720-721 (2003), doi: 10.1039/b211716a
- [2]. Wang H., Lin T., Kaynak A., Synthetic Metals 151, 136-140 (2005.)
- [3]. Jang J., Oh J. H., Adv. Funct. Mater. 15, 494-502 (2005.)
- [4]. Ovando-Medina V. M., Peralta RD Mendizábal E. Martínez-Gutiérrez H. Lara ceniceros T., Ledezma-Rodríguez R. Colloid Polym. Sci. 289, 759-765 (2011).

POSTER

ESTUDIO FOTODEGRADATIVO DE NANOCOMPUESTOS DE HULE NATURAL/ARCILLA/DIOXIDO DE TITANIO SOBRE AZUL DE METILENO

Eduardo Ramírez Vargas, Mario Valera Zaragoza, Beatriz Castro Hilario, Alejandro Aparicio Saguilán, Laura Patricia Rivas Vazquez

Centro de Investigación en Química Aplicada, Tuxtepec, Oaxaca, México.
Instituto de Química Aplicada, Universidad del Papaloapan (Unpa), Tuxtepec, Oaxaca, México.
Tel: 287 8759240 Ext. 220, Fax: 287 8759240 Ext.131, Correo electrónico: mario_valzar@hotmail.com

RESUMEN

El dióxido de titanio (TiO_2) es un semiconductor utilizado ampliamente por sus características fotocatalíticas [1]. El comportamiento fotodegradativo del TiO_2 es diferente si las partículas están aglomeradas o dispersadas nanométricamente. Algunos polímeros han sido utilizados como soportes o como matrices para la dispersión del TiO_2 , el hule natural es uno de ellos [2,3].

El presente trabajo muestra los estudios de la capacidad fotodegradativa del nanocompuesto de hule natural/arcilla/ TiO_2 sobre la degradación de azul de metileno (AM). Se prepararon muestras sólidas circulares del nanocompuesto, se sumergieron en una solución de AM y se irradiaron con luz ultravioleta, bajo agitación. Se llevaron a cabo dos estudios. El primero fue el efecto del tiempo de irradiación de las muestras, a 2, 4, 6, 8 y 12 h y el segundo el efecto del contenido de TiO_2 en los materiales nanoestructurados, utilizando aquellos con 3, 7 y 9 % en peso de TiO_2 . Los resultados por espectroscopía ultravioleta-visible mostraron que la degradación del AM ocurre en función del contenido de TiO_2 y del tiempo de irradiación. Con un estereomicroscopio fue observada la formación de una monocapa de AM adsorbida en la superficie de los materiales nanoestructurados. La formación de esta monocapa favoreció el efecto fotodegradativo del TiO_2 sobre las moléculas de AM. El análisis termodegradativo (TGA) mostró que la matriz de hule natural no sufre efectos de degradación, al menos hasta el tiempo máximo de prueba de irradiación (12 horas). No obstante, las curvas de degradación mostraron pérdidas de peso a baja temperatura, menor a la Tonset de la degradación de las cadenas poliméricas. Esto indicó la presencia de compuestos orgánicos de bajo peso molecular formados como consecuencia de la fotodegradación de AM.

Referencias

- [1]. Fujishima A. et al., J. Photoch. Photobio. C. 1, 1-21 (2000).
- [2]. Sriwong C. et al., Catal. Commun. 9, 213-218 (2008).
- [3]. Lin G. et al., Polym. J. 5, 498-502 (2006).

POSTER

SINTESIS Y CARACTERIZACION DE LAS PROPIEDADES ESTRUCTURALES, TÉRMICAS Y MORFOLÓGICAS DE NANOCOMPÓSITOS DE PMMA-HfZr1-XO2

Arturo Ponce, Luis Alfonso Garcia Cerda, Bertha Puente, Ruben Avila

University of Texas At San Antonio, San Antonio, Estados Unidos.

Centro de Investigación en Química Aplicada, Saltillo, México.

Tel: 844 4389830 Ext. 1335, Correo electrónico: lagarcia@ciqa.mx

RESUMEN

En este trabajo se prepararon nanocompósitos de PMMA-HfZr1-xO2 y se estudiaron sus propiedades estructurales, térmicas y morfológicas. Las nanopartículas de HfZr1-xO2 se obtuvieron por el método de Pechini. Con el fin de conocer las fases cristalinas y características morfológicas de las nanopartículas se usaron las técnicas de difracción de rayos X (XRD) y microscopía electrónica de transmisión (TEM). La fase cristalina presente en la muestra de HfO2 fue del tipo monoclinica, el ZrO2 presentó una fase tetragonal. Cuando se hicieron mezclas de Hf y Zr (HfZr1-xO2), se encontró una mezcla de fases de los óxidos puros. El tamaño de las partículas obtenidas para las muestras estudiadas fue menor a 20 nm. Los nanocompósitos de PMMA- HfZr1-xO2 se obtuvieron mediante moldeo por solución, se prepararon muestras con diferentes concentraciones de carga con el propósito de estudiar las propiedades estructurales, morfológicas, estabilidad térmica y transparencia óptica. Para esto se utilizaron técnicas como XRD, TEM, SEM, TGA, DSC, y UV-Vis. La estabilidad térmica de los nanocompósitos se incrementó, debido a la presencia, dispersión y concentración de nanopartículas en la matriz de polímero. La transparencia óptica de los nanocompósitos disminuyó como función del contenido en peso de nanopartículas adicionadas a cada muestra.

Referencias

- [1]. Gross S, Camozzo D, Di Noto V, Armelao L, Tondello E. *European Polymer Journal*. 43 (3), 673-696 (2007).
- [2]. Moncada E, Quijada R, Retuert J. *Nanotechnology*. 18 (33), 335606 (2007).
- [3]. Tanaka T, Montanari G.C, Mulhaupt R. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*. 11 (5), 763-784 (2004).
- [4]. García-Cerda L.A, Puente-Urbina B.A, Quevedo M, Gnade B.E., Baldenegro L, Husam N. Alshareef, Hernández M.A. *Materials Science Forum*. 644, 113-116 (2010).

POSTER

EFEECTO ANTIBACTERIAL EN COMPÓSITOS POLIMÉRICOS UTILIZANDO ALUMINOSILICATOS COMO SOPORTE DE NANOPARTÍCULAS DE PLATA

Ana Claudia Lara-Ceniceros, Fátima Pérez-Rodríguez, Guillermo Acosta-González, Tania E. Lara-Ceniceros, José Bonilla-Cruz, Gregorio Vargas-Gutiérrez

Universidad Autónoma de Coahuila, Facultad de Ciencias Químicas, Saltillo, México.
Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C.-Unidad Monterrey, Apodaca, México.
Cinvestav-Saltillo, Ramos Arizpe, México.
Tel: 8111560826, Fax: 81 11 56 08 00, Correo electrónico: tania.lara@cimav.edu.mx

RESUMEN

El desarrollo de materiales con propiedades antibacteriales ha tomado un interés científico y tecnológico de gran interés debido a las aplicaciones potenciales de estos materiales en la industria de empaques alimenticios y en sistemas para aplicaciones biomédicas. Recientemente se han desarrollado materiales híbridos orgánicos/inorgánicos basados en matrices poliméricas termoplásticas con la finalidad de obtener efectos antibacteriales utilizando nanopartículas de plata (AgNP's). Estos esfuerzos han presentado ciertos retos importantes, entre los que destaca la incorporación de nanopartículas metálicas en el medio orgánico (polimérico), para este fin se ha recurrido a la utilización de soportes inorgánicos que presenten la cualidad de actuar como acarreadores de nanopartículas.

En el presente trabajo se utilizaron aluminosilicatos (Zeolitas) que poseen la capacidad de intercambio iónico² como soporte en la síntesis de nanopartículas de plata y se obtuvieron compósitos poliméricos con propiedades antibacteriales. Los aluminosilicatos resultaron ser una excelente herramienta para intercambio catiónico de iones K⁺ por iones Ag⁺ durante la síntesis de AgNP's en medio acuoso. Se analizó la morfología de las AgNP's final por SEM, donde se observó que las AgNP's se encuentran decorando tanto superficies como cavidades de las zeolitas. Una caracterización más detallada se llevó a cabo utilizando SAXS. Espectros de UV-Vis y RAMAN soportan estos resultados. Aunado al soporte de las AgNP's en la Zeolita, se obtuvieron compósitos de polipropileno utilizando un extrusor doble husillo co-rotatorio. Finalmente, se realizaron probetas por moldeo por inyección y sobre estas superficies se realizaron evaluaciones antibacteriales para E.Coli y S.

Aureus utilizando el método de prueba JIS-Z28013, mostrando una efectividad de moderada a alta dependiendo de la concentración del soporte en la matriz polimérica.

POSTER

OBTENCIÓN Y EVALUACIÓN DE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DE UN MATERIAL REFORZADO CON NANOFIBRAS DE CELULOSA DE HENEQUÉN USANDO LA TÉCNICA DE ELECTROHILADO.

María Mónica Castillo Ortega, Pedro Jesus Herrera Franco, Gener Antonio Kauil Castillo, Veronica Moreno Chulim

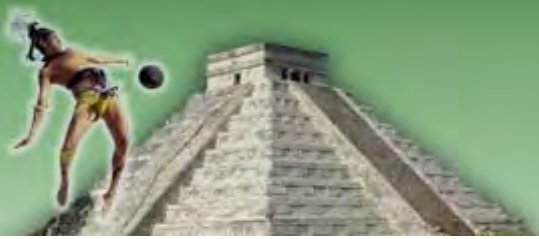
Unison, Mérida, México.

Centro de Investigación Científica de Yucatán, Mérida, México.

Tel: Cel: 9991-329071, Fax: 999 981 39 00, Correo electrónico: generantonio27@hotmail.com

RESUMEN

En la actualidad el uso de los materiales compuestos se ha extendido a diversas aplicaciones que requieren características muy específicas en sus propiedades. La posibilidad de lograr propiedades controladas a nivel nanométrico abre toda una gama de posibilidades de desarrollo de nuevos materiales. En este trabajo se estudió la factibilidad de desarrollar un material compuesto en forma de membrana, a base de nanofibras de Acido poliláctico (PLA), con inclusiones de nanofibras de celulosa obtenidas de henequén (NC), así como también, se estudió el efecto que causa, en las propiedades mecánicas la orientación preferencial de las nanofibras del material compuesto, depositado en un hilador cilíndrico. Las nanofibras de celulosa se utilizaron con la finalidad de aumentar las propiedades mecánicas de la fibra de PLA y consecuentemente las del material compuesto. En la elaboración del nanocompuesto se utilizó la técnica de electrohilado. Para la caracterización de las membranas del material compuesto, se utilizaron las siguientes técnicas: SEM para determinar el diámetro de las nanofibras, FTIR para determinar los tipos de enlace químicos presentes en el material y, pruebas de tensión con la finalidad de cuantificar las propiedades mecánicas.



Poliolefinas



ORAL

MONITOREO CINÉTICO DE LA POLIMERIZACIÓN DE ETILENO VÍA METALOCENOS

Jose Ramiro Infante Martinez

Centro de Investigación en Química Aplicada, Saltillo, Coahuila, México.
Tel: 844 4389830 Ext. 1254, Correo electrónico: rinfante@ciqa.mx

RESUMEN

Se ilustra el empleo de 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. El método calorimétrico aquí desarrollado está orientado a su implantación por parte del químico practicante ya que se emplean nociones y principios que son del dominio común o de rápida asimilación.

POSTER

**POLIETILENO FUNCIONALIZADO CON ÁCIDO ITACÓNICO Y AMINO ALCOHOL COMO AGENTE
COMPATIBILIZANTES EN NANO-COMPUESTOS DE POLIETILENO/ARCILLA/PLATA.**

Eduardo Ramírez Vargasa, Saul Sánchez Valdes, Maria Cristina Ibarra Alonso

Ciqa, Saltillo, México.

Tel: 01-844-4340615, Fax: (844) 4389839, Correo electrónico: cristina.ia@hotmail.com

RESUMEN

En este trabajo se realizó como etapa uno, la funcionalización del Polietileno (PE), con dos diferentes monómeros polares; el ácido itacónico (IA) y 2-[2-(dimetil-amino)-etoxi] etanol (DMAE). El ácido itacónico se injertó en el PE en estado fundido para obtener PE-g-AI, después, se hizo reaccionar el DMAE con PE-g-AI, también en estado fundido para obtener PA-g-AIDMAE. Se comparó el desempeño de estos PE modificados con un PE modificados con anhídrido maléico, que existe comercialmente, al cual también se modificó con DMAE, para obtener PE-g-AMDMAE. La modificación química del PE, se llevó a cabo en mezclado en fundido mediante extrusión reactiva. En la etapa dos, mediante el empleo de la técnica sonoquímica, se realizó la síntesis y deposición de las nanopartículas de plata, en la matriz polimérica. Esta deposición, se realizó mediante dos métodos distintos, el primer método se basó en recubrir con NP-Ag, la superficie de una película de PE/Agente acoplamiento/Arcilla, la película se sumergió en una disolución acuosa de nitrato de plata y etilenglicol y se irradió la disolución con ultrasonido de alta intensidad. El segundo método consistió en disolver el agente de acoplamiento en tetrahidrofurano, después se agrega la cantidad calculada de la disolución de nitrato de plata, finalmente se añade gota a gota una disolución de Borohidruro de Sodio, para obtener las NP-Ag incrustadas en el agente de acoplamiento, finalmente mediante extrusión se agregó la órgano-arcilla. La presencia de nanopartículas de plata en estos nanocompuestos mostró actividad antimicrobiana, mientras que las nano-partículas de la órgano-arcilla, mejoró propiedades tales como; mecánica, térmica, barrera gas entre otras.

Recubrimientos



ORAL

DEPOSITACIÓN DE AZUFRE EN PELICULAS POLIMERICAS MEDIANTE LA TÉCNICA PACVD EMPLEANDO UNA MEZCLA DE H₂S/CO₂

Yibrán Argenis Perera Mercado, Claudia Guadalupe Hernández Ramos, María Guadalupe Neira Velázquez, Antelmo Rodolfo Yasser Ruiz Martínez, Ernesto Hernández Hernández

Centro de Investigación en Química Aplicada, Saltillo, México.
Tel: 8441650711, Fax: 844 438 9839, Correo electrónico: yasserruiz@yahoo.com

RESUMEN

Las partículas de azufre con dimensiones de micro y nanómetros usualmente presentan propiedades antibacterianas e hidrófobas las cuales abren nuevas oportunidades de aplicación de estos materiales. En el presente trabajo se utilizó la técnica de deposición química de vapor asistido por plasma (PACVD) de una mezcla de H₂S/CO₂ 50/50 para depositar azufre sobre películas de polietilentereftalato (PET) con la finalidad de cambiar sus propiedades superficiales. Las películas se introdujeron en un reactor de plasma cilíndrico y se modificaron a potencias desde 50 hasta 300 W con un flujo de entre 2 a 8.5 x10⁻¹ mbar. La morfología, composición química, propiedades térmicas y características superficiales de las películas modificadas se determinaron por microscopía electrónica de barrido (SEM), energía dispersiva de rayos X (EDX), espectroscopia de infrarrojo y mediciones de ángulo de contacto. Se observó que hay una dependencia tanto de la morfología como de la composición química con el flujo de gas empleado y de la potencia aplicada al sistema. Lo anterior se refleja en un cambio en el ángulo de contacto indicando la posibilidad de manipular las propiedades superficiales con las condiciones de tratamiento. Las propiedades térmicas de los depósitos de azufre sugieren la formación de dos fases cristalinas del azufre que son formadas en condiciones de vacío. Estos resultados son prometedores ya que las películas modificadas podrían presentar propiedades antimicrobianas cuyas aplicaciones extenderse a la industria biomédica, alimentos, textiles, entre otras. Referencias

- [1]. Clemens B., Xiaobo C., Radha N. Mostafa A. E., Chem. Rev. 105, 1025-1102 (2005).
[2]. Sebastian E., Robert L. B., Florian W., Gottlieb S. O., Dustin N. David B. G., Cecily A. Eric A. H. Plasma Process. Polym. 6, 484-489 (2009)
[3]. Antonella M., Rosa D. M., Fabio P., Pietro F., Francesco F., Riccardo A. Plasma Process. Polym. 6, 460-466 (2009).

POSTER

**LIBERACION DE AMPICILINA SÓDICA DESDE HIDROGELES DE COPOLÍMEROS DE N-ISOPROPILACRILAMIDA.
EFECTO DEL PH.**

J. Cortés, O. Arias, E. Mendizabal, J.E. Puig, R. Torres Vitela, A. Peregrina

Universidad de Guadalajara, Guadalajara, México.
Universidad del País Vasco, Lejona, España.
Correo electrónico: Cddciq@ucei.udg.mx

RESUMEN

Los hidrogeles son polímeros que poseen ciertas características particulares: son insolubles en agua, blandos, elásticos y en presencia de agua se hinchan, aumentando considerablemente su volumen, pero manteniendo su forma hasta alcanzar un equilibrio termodinámico. Cuando se utilizan monómeros ionizables para preparar los hidrogeles se puede obtener un material sensible al pH, esto es cambia su capacidad de hinchamiento con el pH1-3. Esta característica los hace materiales interesantes para diferentes usos. Una aplicación de los hidrogeles por la que existe un gran interés es la de utilizarlos para dosificar fármacos. En este trabajo se presenta una comparación del comportamiento de liberación de ampicilina sódica como función del pH del medio desde hidrogeles basados en N-isopropilacrilamida copolimerizada con ácido itáconico o con monoitacónato de 2-etoxietilo. Los pH seleccionados para este estudio corresponden a los del tracto intestinal. Además se reporta un estudio in vitro de su capacidad antibacteriana. Referencias

- [1] I. Katime, J.L. Velada, R. Novoa, E. Díaz de Apodaca, J.E. Puig, E. Mendizábal E. Polymer International 40, 281,(1996).
- [2] S. Kang. and Y Bae. Macromolecules, 34 :23 8173,(2001).
- [3] S. Sasaki, S. Okabe. Journal Physical Chemistry, B, 114:46, 14995(2010)

POSTER

SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE PLATA; EFECTO DE LA AGITACIÓN Y VELOCIDAD DE ADICIÓN DEL AGENTE PRECIPITANTE.

R.G. López-Campos, J.A. Ruvalcaba, E. Mendizábal, Jorge E. Puig

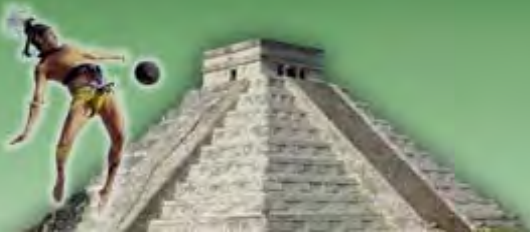
Centro de Investigación en Química Aplicada, Saltillo, México.
Universidad de Guadalajara, Guadalajara, México.
Correo electrónico: Cddciq@ucei.udg.mx

RESUMEN

Existe un creciente interés en la obtención de nanopartículas metálicas y entre ellas destaca la obtención de nanopartículas de plata debido a sus múltiples aplicaciones (en catálisis, en la tecnología óptica lineal, como agente bactericida entre otros[1-2]). La síntesis de nanopartículas de plata empleando microemulsiones bicontinuas permite obtener un mejor rendimiento y productividad que cuando se utilizan microemulsiones inversas[3]. Sin embargo se ha reportado que al utilizar microemulsiones bicontinuas usando como tensoactivo mezcla de AOT/SDS y como agente precipitante borohidruro de sodio se obtienen 2 poblaciones de partículas; unas partículas tienen forma esferoidal con diámetros entre 2 y 20 nm y otras tienen forma de gusanos con una longitud promedio de 480 nm y diámetro promedio de 40 nm[3]. Las partículas esferoidales representan alrededor del 97% en número pero sólo representan alrededor del 15% en peso. En este trabajo se estudia el efecto de la agitación y velocidad de adición del agente precipitante sobre la relación de partículas esferoidales y tipo gusano que se obtiene. Las partículas obtenidas se caracterizaron por microscopía electrónica de transmisión (TEM), difracción de rayos X y espectroscopia de absorción atómica

Referencias

- [1] N. Pradhan, A. Pal, and T. Pal, *Colloids and Surfaces A*, vol. 196, no. 2-3, 247-257, (2002).
- [2] Y.D. Sosa, M. Rabelero, M. E. Treviño, H. Saade, and R.G. Lopez. *Journal of Nanomaterials*. Vol 2011, Article ID 431382 (2011).
- [3] M. A. Pedroza-Toscano, R. G. Lopez, M. Rabelero-Velasco, E. Mendizábal and J. E. Puig *Journal of Nanomaterials*. Vol 2012, 7 pages, doi:10.1155/2012/975106 (2012).



Síntesis y Modificación de Polímeros

ORAL

SYNTHESIS OF MELANIN BASED AND ASSESSMENT OF THEIR POTENTIAL TO DEGRADE OF AZO COMPOUNDS

Laura Berenice Jiménez Bermúdez, Vladimir Alonso Escobar Barrios

Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, San Luis Potosí, S.L.P., México.
Tel: 4441598134, Correo electrónico: laura.jimenez@ipicyt.edu.mx

RESUMEN

Melanin, a biopolymer, is considered an amorphous semiconductor [1]; among its many properties are strong broad band ultra violet-visible (UV-VIS) absorption and marked redox properties [2]. While, there are potential applications in industries that make use of redox reactions including electronics, electrochemistry and water treatment [3]. However, to date, no evidence has been found concerning the use of melanin containing polymer composites with the ability to promote degradation processes of recalcitrant contaminants. Melanin based composites using an acrylic polymer matrix were synthesized and their suitability for use in the degradation of azo dye compounds was evaluated. The effects of temperature, concentration of melanin and the addition time of the melanin during the synthesis of the composite were evaluated. It is expected that the inclusion of melanin in the composite will impart semiconductor character, and therefore promote redox reactions that degrade azo compounds. The composites were characterized by infrared spectroscopy (FTIR), swelling-deswelling properties, UV resistance, scanning electron microscopy (SEM), thermal differential scanning calorimetry thermogravimetry (DSC) and thermogravimetry (TGA). In addition, the capacities of the composites to absorb and degrade the azo dye were evaluated using high pressure liquid chromatography (HPLC), UV-VIS spectrophotometry and FTIR. The results show that the synthesized composites can absorb the dye and degrade it by redox action.

References

- [1]. McGinness, J.E., Corry, P., Proctor. P. Amorphous semiconductor switching in melanins. Science 183, 853-854 (1974).
[2]. Riley, P. A. Melanin. Int. J. Biochem. Cell Biol. 29: 1235-1239 (1997). [3]. Crittenden, J. C., Rhodes Trussell, R., Home, K. J., & Tchobanoglous, G. Water Treatment: Principles and Design. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc (2005).

ORAL

OBTENCIÓN DE POLI(ÁCIDO LÁCTICO) MEDIANTE POLIMERIZACIÓN DIRECTA.

José Antonio Arcos-Casarrubias, Humberto Vázquez-Torres

Tecnológico de Estudios Superiores de Ecatepec, Ecatepec, México.
Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, México, D.F, México.
Tel: 55 57422584, Fax: 55 58044611, correo electrónico: hvto@xanum.uam.mx

RESUMEN

La producción de polímeros biodegradables está creciendo, principalmente del poli(ácido láctico), PLA, debido a que es amigable con el medio ambiente y puede ser utilizado en diferentes campos como en medicina, agricultura, textil, etc.; de ahí la importancia de estudiar el proceso de polimerización y sus parámetros cinéticos. Las condiciones del proceso de obtención del PLA son importantes porque afectan su estructura y, por tanto, sus propiedades mecánicas y térmicas. Se han reportado varios estudios sobre su obtención mediante la polimerización en fase sólida¹ y directa a partir del ácido láctico^{2,3}. En este trabajo se aplicaron ambos métodos de obtención de PLA, ya sea sin usar catalizador o con mezcla de ácido p-toluensulfónico y SnCl₂ como catalizador. El PLA se obtuvo a temperatura de 130 °C y presión de vacío de hasta 0.3 bar absoluta. La calorimetría diferencial de barrido, operando en modo modulado (MDSC), se usó para estudiar el comportamiento térmico de PLA, como T_g y cambios en el proceso de cristalización y de fusión. Los cambios ocurridos en el PLA se siguieron también mediante espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR), y la masa molar se midió mediante viscosimetría.

Referencias

- [1]. Orozco V. H., Vargas A. FLópez., B. L., Macromol Symp., 258, 45-52 (2007).
- [2]. Harshe Y. M., Storti G., Morbidelli M., Gelosa S., Moscatelli D., Macromol. React. Eng. 1, 611-621 (2007).
- [3]. Achmad F., Yamane K., Quan S., Kokugan T., Chem. Eng. J., 151, 342-350 (2009).

ORAL

ESTUDIO CINÉTICO POR DILATOMETRÍA DE REACCIONES DE POLIMERIZACIÓN VÍA RADICALES LIBRES CONVENCIONAL Y CONTROLADA DE MONÓMEROS METACRÍLICOS

María Eugenia Castro Sánchez, María Judith Percino Zacarías, Jesús Guillermo Soriano Moro, Víctor Manuel Chapela

Castañares, Margarita Cerón Rivera

Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Puebla, México.
Tel: 222 2295500 X7299, Correo electrónico: jesus.soriano@correo.buap.mx

RESUMEN

Nuestro grupo de investigación ha implementado el uso de la dilatometría como un método robusto para estimar el avance en la conversión en reacciones de polimerización a bajos porcentajes de conversión ($< 10\%$). Dicho método, se basa en el cambio en la densidad entre el polímero y de monómero; expresado como un coeficiente de contracción (k). La principal ventaja que presenta la dilatometría contra otras técnicas de monitoreo tales como la gravimetría, es que es posible evaluar con gran precisión tiempos cortos de reacción, además el equipo para la el seguimiento cinético de la reacción no es muy costoso. Actualmente, otros grupos de investigación han adoptado esta técnica por la información que aporta a tiempos cortos de reacción. En la presente contribución se exponen los resultados adquiridos por dilatometría sobre en reacciones de homo y copolimerización tanto por vía radicales libres convencional como controladas (RAFT y ATRP) de monómeros vinílicos con grupos funcionales a diferentes condiciones de reacción.

Referencias

- [1]. Soriano-Moro G., Percino J., Chapela V.M., Cerón M., Castro M.E. J. Mat. Sci. Res. 1, 96-105 (2012).
- [2]. Soriano-Moro J.G., Percino M.J., Chapela V.M., Guerrero-Santos R. J. Polym. Res. 18, 1821-1827 (2011).
- [3]. Percino M.J., Chapela V.M., Camacho A., Soriano-Moro G., Cerón M. J. Polym. Res. 18, 559-568 (2011).



ORAL

SYNTHESIS OF HIGH IMPACT POLYSTYRENE FROM HETEROGENEOUS SOLUTION: INFLUENCE OF MOLECULAR WEIGHT OF POLYSTYRENE ON THE PHASE INVERSION, MORPHOLOGY DEVELOPMENT AND IMPACT STRENGTH.

Arely Cano Martinez, Graciela Morales Balado, Pablo Acuña Vazquez, Florentino Soriano Corral

Instituto Politécnico Nacional, D.F, México.
Centro de Investigación en Química Aplicada, Saltillo, México.
Tel: 528444389830, Correo electrónico: fsoriano@ciqa.mx

RESUMEN

High Impact Polystyrene (HIPS) was synthesized using polybutadiene (PB) or poly(butadiene-*b*-styrene) copolymer (S:B/30:70), in the presence of 0, 5 and 7.5 wt-% of polystyrenes (PS) (with a Mn of 103 and 66 kg/mol) in styrene monomer. The interval of phase inversion (PI) was determined through the evolution of melt flow index (MFI) and corroborated by transmission electron microscopy (TEM), the conversion (X) and grafting degree (GD) were gravimetrically determined and impact strength (IS) tests were performed according to ASTM D256. When PS was added in the presence of SB or PB, the PI shifted to earlier values of polymerization time as it was expected. The morphology of the reference HIPS (using SB) was of the core shell type and in the case of adding 5 or 7.5 wt-% of PS (Mn=66 kg/mol) the morphology at the PI interval changed to a quasi-salami type. In the case of the adding PS (5 and 7.5 w-%) with a Mn of 103 kg/mol a bimodal morphology was observed (core-shell/salami). When PB was used as the precursor rubber, the particle size increased from 0.5 μm for the reference HIPS, to 4 μm . Its behaviour was attributed to the high interfacial tension generated by the PS added at the beginning of the reaction due to the incompatibility between PS and PB. The IS increased from 20 (reference HIPS) to 30 J/m for HIPS with 7.5 wt-% of PS and SB as a precursor rubber. Meanwhile, using PB the IS did not have significant changes and remained at 60 J/m (± 2 J/m) for all the synthesized HIPS. It was attributed to the poor anchorage of higher rubber particles in the PS matrix due to a low GD.

ORAL

EFFECTO DE EXTENSORES DE CADENA SOBRE LA ESTRUCTURA Y PROPIEDADES DEL ÁCIDO POLILÁCTICO.

Miguel Antonio Domínguez Crespo, Claudia Angélica Ramírez Herrera, Aidé Minerva Torres Huerta, Abelardo Irineo Flores Vela

Instituto Politécnico Nacional, Cicata-Altamira, Altamira, Tamaulipas, México.

Instituto Politécnico Nacional, Cnmn, México, D.F., México.

Tel: 8332944444, 8332219756, Fax: 87521, Correo electrónico: cramirez1100@alumno.ipn.mx

RESUMEN

El ácido poliláctico (APL) es un poliéster termoplástico biodegradable sintetizado a partir de ácido láctico, el cual es producido por la fermentación del maíz por la acción de microorganismos [1,2]. Presenta buenas propiedades físicas; sin embargo, sus aplicaciones son limitadas como consecuencia de su fragilidad y su baja flexibilidad, por lo que es necesario modificarlo [3]. Este trabajo, considera la introducción de extensores de cadena durante el proceso de polimerización y también a través de un proceso de extrusión, como una manera de aumentar el peso molecular y mejorar las propiedades mecánicas del APL. El ácido poliláctico se sintetizará por medio de policondensación directa de ácido láctico empleando extensores de cadena durante las etapas de la polimerización, así como también mediante un proceso de extrusión donde se realizará la mezcla del polímero y el extensor de cadena a diferentes temperaturas de proceso. Los productos serán caracterizados mediante EITF, Espectroscopia Raman, RMN, DRX para su análisis estructural, por ATG-CDB para el análisis térmico, por MEB para el análisis morfológico, por CPG para calcular la distribución de peso molecular, así como también se realizará una caracterización mecánica por medio de ensayos de tracción, impacto y dureza. Por último, se realizará una evaluación de intemperismo acelerado para analizar el grado de degradación del material obtenido.

Referencias

- [1]. Tuominen J. et al., Polymer. 43, 3-10 (2002).
- [2]. Lasprilla A.J.R. et al., Biotechnology Advances. 30, 321-328 (2012).
- [3]. Yuanliang W. et al., Journal of Wuhan University of Technology-Mater. 25, 774-779 (2010).

ORAL

NANOGELES DE POLI(N- ISOPROPIL ACRILAMIDA) VÍA POLIMERIZACIÓN EN FASE HETEROGÉNEA EN FLUJO SEMICONTINUO

Francisco Javier Moscoso Sanchez, Oscar Jaime Rios Díaz, Marizol Diaz González, Jacobo Aguilar Martinez, Victor Vladimir A. Fernández Escamilla, Jorge Emilio Puig Arévalo

Universidad de Guadalajara, Guadalajara, México.
Universidad de Guadalajara, Ocotlan, México.
Correo electrónico: jax781023@hotmail.com

RESUMEN

Partículas de microgel son ideales para usarse en la liberación controlada de fármacos por administración parenteral, para esta clase de aplicaciones, se requieren tamaños nano y micro, y una gran fracción de volumen para preservar el estado conformación del fármaco(1). Los microgeles también tienen pueden ser usados en separaciones químicas, sensores y catálisis (2, 3). En este trabajo se reporta la síntesis de partículas de Poli(N-isopropil acrilamida) entrecruzadas a escala de los nanómetros; la polimerización se realizó a diferentes velocidades de adición (R_a , 0.2 y 0.5 g/min) en fase heterogénea, en el cual se estudia el efecto de velocidad de adición sobre la conversión, tamaño de partícula, características y propiedades del polímero. La conversión se midió por gravimetría, siendo de 92 (0.2 g/min) y 89 % (0.5 g/min), aunado a esto se encontró que a menor velocidad de adición, la reacción en flujo semicontinuo se aproxima a condiciones ávidas de monómero, donde la velocidad de adición (R_a) es muy cercano a la velocidad de polimerización (R_p). Los tamaños partícula obtenidos mediante DLS después de la polimerización 21 y 24 nm, para los nanogeles completamente hinchados fue de 124 y 164 nm a las velocidades de $R_a=0.2$ y 0.5 g/min, respectivamente. De los estudios de DSC en los nanogeles se obtuvo la temperatura de disolución mínima de (LCST)~32 °C y un volumen de transición de fase de 34 °C. Finalmente, mediante FTIR se demuestra la obtención la N-isopropilacrilamida.

ORAL

PREPARACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE POLI (METACRILATO DE HEXILO) MEDIANTE POLIMERIZACIÓN EN NANOEMULSIÓN MEDIANTE EL MÉTODO PIT

Jorge Emilio Puig Arévalo, Martín Rigoberto Arellano Martínez, Abraham Gabriel Alvarado Mendoza, Martín Rabelero Velasco, Lourdes Adriana Pérez Carrillo, Eduardo Mendizábal Mijares

Universidad de Guadalajara, Guadalajara, México.
Tel: 0443411008477, Correo electrónico: agauss_1986@hotmail.com

RESUMEN

Nanopartículas de poli(metacrilato de hexilo) fueron obtenidas mediante la polimerización de nanoemulsiones preparadas por el método temperatura de inversión de fase (PIT), variando la cantidad de tensioactivos. Este trabajo se divide en tres partes: obtención de un diagrama de fases para determinar las temperaturas y concentraciones de tensioactivo a las cuales se forman microemulsiones unifásicas, síntesis y caracterización de las nanoemulsiones de metacrilato de hexilo y síntesis y caracterización de las nanopartículas de poli(metacrilato de hexilo).

En el diagrama de fases obtenido se puede apreciar el comportamiento típico de sistemas formados por agua, un hidrocarburo alifático y un tensioactivo etoxilado.[1,2] Los látex obtenidos fueron estudiados tanto por dispersióncuasielástica de luz (QLS) y microscopía electrónica de transmisión (TEM), con lo cual se comprobó que las partículas tienen forma casi esférica y muestran tamaños de partícula en el intervalo de 30-45 nm con baja polidispersidad; además, el tamaño de las nanopartículas no difiere en más de 10 nm de las nanogotas emulsificadas lo cual demuestra que la técnica PIT es muy útil en la obtención de nanopartículas usando nanoemulsiones como plantillas.

En la cinética de reacción se observan conversiones del 97%, independientemente de la concentración de tensoactivo, las cuales se alcanzan a los 4 minutos de reacción. La transición vítrea (T_g) se encuentra en el intervalo de temperatura de $-3\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $3\text{ }^{\circ}\text{C}$, y no se observa tendencia alguna con respecto a la cantidad de tensioactivo empleado.

En peso molecular y su polidispersidad indican que los polímeros obtenidos tienen similar polidispersidad en pesos moleculares ($M_w/M_n = 1.5$) y valores de M_n del orden de 1×10^6 g/mol, independientemente de la concentración de tensioactivo empleada.

Referencias

[1] Kunieda H., Shinoda K., J Colloid Interface Sci, 107, 129-137, (1985). [2] Kahlweit M., Firman S., Haase D., Jen J., Schomaker R., Langmuir, 4, 499-511, (1988).

ORAL

MEJORAMIENTO DE LA MORFOLOGÍA DEL HDPE EN POLIMERIZACIONES CON ALUMINOHIDRUROS DE ZIRCONOCENO EN FASE HOMOGÉNEA

Maricela García Zamora, Ma. Teresa Córdova Alonso, Odilia Pérez Camacho

Centro de Investigación en Química Aplicada, Saltillo, Coahuila, México.
Tel: 844 4389830, Fax: 844 4389839, Correo electrónico: odilia@ciqa.mx

RESUMEN

Los complejos aluminohidruros de zirconocenos con ligantes n-Bu-Cp, Me₅-Cp y SiMe₃-Cp, reportados anteriormente como catalizadores en la polimerización de olefinas, resultaron ser altamente activos en la polimerización de etileno en fase homogénea, o en fase heterogénea soportados en sílica. En general los complejos aluminohidruros de zirconocenos son derivados de metallocenos, los cuales muestran ser más sensibles que sus precursores dicloruros de zirconocenos, sin embargo, presentan mayor actividad catalítica. En este trabajo se estudió la polimerización de etileno en fase homogénea utilizando el complejo aluminohidruro de zirconoceno con ligantes isopropilo como pre-catalizador. El $iPr-Cp_2ZrH_3AlH_2$ se activó con tris-pentafluorofenilboro $[B(C_6F_5)_3]$, formando el complejo catiónico $[iPr-Cp_2ZrH_2AlH_2]^+[HB(C_6F_5)_3]^-$ el cual fue activo en la polimerización de etileno, utilizando triisobutilaluminio (TIBA) como purificador del medio o “scavenger” en tolueno o benceno como disolvente. Las polimerizaciones se llevaron a cabo en slurry, utilizando tres tipos de disolventes, y sus mezclas (isooctano, hexano y heptano), a temperaturas de 70oC, 50oC y 30oC, con presión de etileno de 42 psi ó 65 psi, fijando la concentración de catalizador a 3.5×10^{-6} mol de Zr, y velocidad de agitación de 500 rpm para todas las polimerizaciones. La relación B/Zr se probó a 10, 5, y 1 equivalentes, donde la relación B/Zr = 5 mostró la mayor actividad catalítica.

Al igual que la mayoría de los complejos metallocenos el control de la morfología del polímero formado requiere ser controlada, por lo que generalmente los complejos metallocenos deben ser soportados en sílica esférica. Este trabajo se enfocó también al estudio del control de la morfología del polietileno de alta densidad (HDPE) formado con el sistema $[iPr-Cp_2ZrH_2AlH_2]^+[HB(C_6F_5)_3]^-$, utilizando mezclas de disolventes hexano/heptano, con la finalidad de reducir la solubilidad del complejo catiónico, simulando la polimerización en fase heterogénea, sin contar con la ayuda de un soporte inorgánico como la sílica. Las polimerizaciones con mezclas hexano:heptano en relación 2:1, mostraron buen control de la morfología, sin disminuir la actividad catalítica en el proceso.

1. R. Charles; R. González; O. Pérez; S. Collins J Mol Cat A 2009, 307, 98-104.
2. Ribeiro M.R., Deffieux A., Portela M.F., Ind. Eng. Chem. Res.1997 36(4) 1224-1237.
3. Chien J.C., He D. J. Polym. Sci. A: Polym. Chem. 1991, 29, 1603.

ORAL

SOportes ORGÁNICOS BASADOS EN TERPOLÍMEROS DE POLI(ESTIRENO-DVB-ACIDO ACRILICO) PARA METALOCENOS APLICADOS A LA POLIMERIZACIÓN DE ETILENO

Maricela García Zamora, Odilia Pérez Camacho, Clara Isabel Villasana Salvador, René Daría Peralta Rodríguez

Centro de Investigación en Química Aplicada, Saltillo, Coahuila, México.
Tel: 844 4389830, Fax: 844 4389839, Correo electrónico: odilia@ciqa.mx

RESUMEN

El control de la morfología de los polímeros obtenidos en “slurry” en procesos de polimerización por coordinación ha sido un tema de amplio estudio, desde hace varias décadas, donde los soportes inorgánicos como la sílica porosa han mostrado ser las mejores opciones para el soporte de catalizadores tipo metalocenos. Los catalizadores metalocenos soportados en sílica producen poliolefinas con buenas propiedades de densidad de masa, evitando la formación de partículas finas que causan en “fouling” o ensuciamiento de los reactores de polimerización, sin embargo, el uso de la sílica porosa para soporte generalmente esta restringido por diversas patentes. Recientemente se ha reportado otro tipo de soportes orgánicos basados en copolímeros entrecruzados, los cuales han mostrado ser una opción viable en el soporte de complejos metalocenos, reduciendo la formación de partículas finas en el proceso.

En este trabajo se reporta el uso de nuevos soportes orgánicos, basados en terpolímeros de poli(estireno-divinilbenceno-ácido acrílico), obtenidos mediante polimerización en miniemulsión, utilizando surfactantes polimerizables, cuyos látices mostraron tamaños de partículas promedio de 210 nm.

Las partículas dializadas y sin dializar fueron probadas como soportes en la heterogenización de complejos aluminohidruros de zirconocenos, derivados de metalocenos nunca antes probados como catalizadores en soportes orgánicos funcionalizados.

Los sistemas soportados fueron activados con MAO utilizando tolueno e isoctano 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. 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.

1. Kappler M, Jang Y-J, Bieber K, Nemnich T, Nenov N, Mullen K. Macromol Symp, 213, 131; 2004.
2. R. Charles, R. González, J. Revilla, G. Cadenas, O. Pérez-Camacho, S. Collins J. Mol. Cat. A: Chemical, 2009, 307, 98-104.

ORAL

DETERMINACION DE RELACIONES DE REACTIVIDAD DE ESTIRENO-ACRILONITRILO POR POLIMERIZACION RADICALIDA CONVENCIONAL Y CONTROLADA (TEMPO)

Enrique Saldívar Guerra, Ernesto Elizalde Herrera, Marisol González Pluma

Centro de Investigación en Química Aplicada, Saltillo, Coahuila, México.
Tel: (844)2120255, Correo electrónico: mirosol16@hotmail.com

RESUMEN

Las reacciones de copolimerización [1] hacen posible el poder determinar la reactividad que tienen monómeros hacia ciertos radicales, al tener los valores de reactividad es posible predecir la composición del copolímero para cualquier alimentación y comprender los aspectos cinéticos y mecanísticos de copolimerización. Es especialmente útil para conocer la relación entre la estructura química de las unidades monoméricas y su reactividad, además permite preparar un número ilimitado de compuestos poliméricos con solo variar la naturaleza y cantidad del monómero en la reacción. En el presente trabajo de investigación se presenta la determinación de relaciones de reactividad de estireno y acrilonitrilo (r_1 y r_2) a partir de sistemas de copolimerización por radicales libres [2] y polimerización controlada por nitroxidos (TEMPO) [3].

Las reacciones de copolimerización entre el estireno y acrilonitrilo se llevaron a cabo en solución de N-dimetilformamida para los dos sistemas de polimerización. Las copolimerizaciones por radicales libres se realizaron empleando el 2% de iniciador (AIBN y BPO) con respecto al monómero a bajas conversiones, la temperatura para AIBN a 70°C y para BPO a 95°C, en el caso de la polimerización por nitroxidos se empleó una relación de iniciador (BPO) / TEMPO / monómero de 1.0/1.3/300 a 125°C.

La composición de los copolímeros se determinó por análisis de espectroscopia de resonancia magnética nuclear, NMR. Las determinaciones de las relaciones de reactividad (r_1 y r_2) en las reacciones de copolimerización se basaron en los métodos de Fineman-Ross [4] y Kelen Tudos [5], en base a las composiciones del copolímero.

Referencias

- [1]. Frank R. Mayo and Cheves Walling, General Laboratories, United States Rubber Company, 191-282, (1949).
- [2]. Frederick M. Lewis, Frank R. Mayo and William F. Hulse, General Laboratories, United States Rubber Company, 1701-1705 (1945).
- [3]. Robert B. Grubbs, Polymer Reviews, 51, 104-137 (2011).
- [4]. Fineman, M. and Ross, S. D. J. Polym. Sci., 5, 259-262 (1950).
- [5]. Kelen T. and Tu

ORAL

**SÍNTESIS DE ESTRELLAS POLIMÉRICAS DE TRES Y CUATRO BRAZOS DE POLI-(N-VINILCAPROLACTAMA)
UTILIZANDO CTA'S MULTIFUNCIONALES TIPO R Y Z.**

Norma Aide Cortez Lemus

Instituto Tecnológico de Tijuana, Tijuana, Bc, Mexico.
Tel: 664-6233772, Correo electrónico: normanacl@yahoo.com

RESUMEN

Las estrellas poliméricas han resultado muy atractivas debido a sus excepcionales propiedades en razón de la relación entre el número de brazos, peso molecular y viscosidad en solventes. Además de que las estrellas poliméricas han tenido un creciente interés debido a que pueden ser utilizadas como vehículos de liberación de fármacos así como contenedores unimoleculares. En este trabajo, se han sintetizado agentes de transferencia de cadena tipo R y Z para la preparación de polímeros tipo estrella de poli-(N-vinilcaprolactama) usando el método "primero el núcleo" en el cual el número de brazos queda predeterminado al preparar un agente RAFT multifuncional. Así mismo, se estudia el comportamiento de polimerización de N-vinilcaprolactama frente a estos CTA's tipo tritiocarbonatos

POSTER

SÍNTESIS ENZIMÁTICA DE POLÍMEROS BIODEGRADABLES MEDIANTE LIPASAS INMOVILIZADAS

Rubén De Regil Hernández, Georgina Sandoval, Ivanna Yvonne Rivera Espinosa

Centro de Investigación y Asistencia Tecnológica del Estado de Jalisco (Ciatej), Guadalajara, México.
Tel: 3316047935, Fax: 3333455200, Correo electrónico: ruben_de_regil@yahoo.com

RESUMEN

La síntesis enzimática de polímeros con lipasas ha sido abordada con gran interés en los últimos lustros debido a las ventajas técnicas y en sustentabilidad que presenta el uso de lipasas y esterasas para este fin [1]. La síntesis enzimática de poliésteres generalmente se realiza por policondensación con diversos monómeros de partida o por la vía de apertura de anillos de lactonas (ROP) en diversas condiciones de reacción, con y sin disolventes orgánicos, con el fin de conocer las capacidades de la enzima usada en este tipo de síntesis y optimizar las condiciones de reacción. En este trabajo se presenta el uso de lipasas inmovilizadas de producción propia para la síntesis de polímeros mediante policondensación de diácidos con glicerol y 1,8-octanodiol. Se observó en general buena tolerancia a los disolventes, mostrando en algunos casos conversión equiparable a la lipasa comercial inmovilizada Novozym 435. Las diferentes estructuras moleculares de los polímeros sintetizados dan lugar a productos de diferente viscosidad que pueden ser utilizados como hidrogeles en aplicaciones biomédicas [2].

Referencias

- [1]. Yu Y., Wu D., Liu C., Zhao Z., Yang Y., Li Q. Proc. Biochem. 47, 1027-1036 (2012). [2]. Djorjevic I., Choudhury N.M., Dutta N. K., Kumar S. Polym. Int. 60, 333-343 (2011).

POSTER

COMPORTAMIENTO REOLOGICO DE POLIACRILAMIDAS HIDROFOBAMENTE MODIFICAS SINTETIZADAS VIA RAFT

J. Deysi Santamaria Juarez, Everardo Ortega Pasten, Valeria Jordana Gonzalez Coronel

Buap-Fiq, Puebla, Mexico.

Tel: 2222295500ext2970, Correo electrónico: valeria.gonzalez@correo.buap.mx

RESUMEN

Durante varias décadas se han dedicado extensas investigaciones al estudio de polímeros hidrosolubles hidrófobamente modificados, debido a sus aplicaciones en diversas áreas, siendo la más usual la de la industria de los recubrimientos. En estas investigaciones mucho se ha dicho sobre el efecto que tiene la localización de los grupos hidrófobos en las cadenas hidrosolubles en la viscosidad de las soluciones de tales polímeros, sin embargo tales efectos se analizaban en polímeros telequéricos (tipo HEUR), y polímeros multiunión (tipo HASE), sin embargo la cadena hidrosoluble es de diferente naturaleza química por lo que las comparaciones y conclusiones no son tan validas. Recientemente Jiménez Regalado y col., sintetizo una serie de familias de polímero base acrilamidas, tipo telequérico (grupos hidrófobos en los extremos), multiunión (grupos hidrófobos en el interior) y combinados (en los extremos e interior de la cadena polimérica); y observo un efecto sinérgico en este último tipo de polímeros, ya que fueron los que presentaron los valores de viscosidad, tiempo de relajación y modulo elástico mas altos. Sin embargo quedo a discusión si las viscosidades que presentaban todos estos polímeros estaba siendo afectadas por el peso molecular tan alto que poseen (del orden de 250000g/mol), ya que se sintetizaron vía radicales libres en solución. En este trabajo se pretende demostrar que las propiedades reológicas excepcionales de estas estructuras poliméricas se deben a la localización de los grupos hidrófobos y no al tamaño de la cadena hidrosoluble. Por lo que se sintetizaron tres estructuras poliméricas vía polimerización controlada RAFT. La polimerización se llevo a cabo en solución, utilizando como agente de transferencia el ditiobenzoato de bencilo en una relación 2:1 con el iniciador. Con los polímeros sintetizados se prepararon soluciones acuosas. Estas se analizaron en un reómetro para observar la variación de la viscosidad en función de la velocidad de corte. Se observo que las soluciones menos concentradas muestran un comportamiento newtoniano, y las más concentradas muestran un plato newtoniano seguido de un comportamiento reoadelgazante. De acuerdo a las concentraciones analizadas se observo que el polímero con valores de viscosidad mas bajos fue el multiunión, seguido del telequérico y finalmente el combinado tiene las viscosidades más altas.

POSTER

OBTENCIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE POLIPIRROL MEDIANTE POLIMERIZACION EN HETEROFASE

José Carlos González Iñiguez, Eduardo Mendizábal Mijares, Jorge Emilio Puig Arévalo, Victor Manuel Ovando Medina

Universidad de Guadalajara, Guadalajara, México.
Tel: 3335777536, Correo electrónico: iq.josecarlos@hotmail.com

RESUMEN

Nanopartículas conductoras de polipirrol (PPy) fueron químicamente sintetizadas vía polimerización semi-continua en heterofase de pirrol usando dodecil sulfato de sodio (SDS) como tensoactivo aniónico, pentanol como co-surfactante y FeCl₃ como agente oxidante. Se mantuvo una relación molar de agente oxidante a monómero de 1:1. Se obtuvieron nanopartículas esféricas de 30-50 nm de diámetro cuya conductividad específica está en el rango de 0.6-1.1 S/cm dependiendo de las condiciones de polimerización. El pentanol induce una mejor conjugación de la cadena del polipirrol obteniéndose una relativa alta conductividad de las nanopartículas de polipirrol. Cuando se utilizó etanol en lugar de pentanol la conductividad de las nanopartículas fue menor.

También, se pudo observar que conductividades mucho mayores se obtuvieron cuando se utilizó SDS, como tensoactivo, que cuando se utilizó bromuro trimetil dodecil de amonio (DTAB). Mediante espectroscopia infrarrojo FT-IR se confirmó la presencia de las bandas características del polipirrol, confirmándose la obtención de este polímero conductor.

POSTER

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE POLI(ACRILAMIDA-CO-ÁCIDO ACRÍLICO/AG+)

Salvador García Enriquez, Maria Teresa Hajar Estrada, Haydeé Dávila Soto, Fernando Bautista Rico, Juan Jaime Sánchez Escobar

Centro de Enseñanza Técnica Industrial, Guadalajara, México.
Universidad de Guadalajara, Guadalajara, México.
Tel: 33 11 63 08 68, Correo electrónico: sgarcia@gdl.ceti.mx

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 del ácido acrílico y la acrilamida 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, espectroscopia de infrarrojo, conductividad eléctrica, índice de difracción y microscopia de barrido electrónico.

POSTER

CAPACIDAD DE HINCHAMIENTO DE HIDROGELES DE POLI(ÁCIDO ACRÍLICO-CO-3 SULFOPROPIL ACRILATO DE POTASIO)

Ignacio Reyes González, Juan Reyes Gómez, Rosa María Jiménez Amezcua, Salvador Garcia Enriquez, Haydeé Dávila Soto

Universidad de Guadalajara, Guadalajara, México.
Universidad de Colima, Colima, México.
Tel: 33 11 63 08 68, Correo electrónico: sgarcia@gdl.ceti.mx

RESUMEN

Los hidrogeles son materiales poliméricos que poseen características únicas: tienen una gran capacidad de absorción de agua, pero son insolubles en ella, cuando la absorben se hinchan, y aumentan considerablemente su volumen manteniendo su forma, son blandos y elásticos. La capacidad de absorción de agua ocurre hasta alcanzar un equilibrio fisicoquímico, como respuesta a diferentes tipos de estímulos como pueden ser; la luz, fuerza iónica, temperatura, potencial de Hidrógeno, campo eléctrico o concentración de disolvente. La capacidad de hinchamiento se debe fundamentalmente a la presencia de algunos grupos funcionales, tales como: -OH, -COOH, -CONH₂, -CONH. Así como también depende del grado de entrecruzamiento, de la flexibilidad de las cadenas, de la tacticidad o cristalinidad del material, así como de la historia térmica de la reacción. En este trabajo reportamos la capacidad de hinchamiento de hidrogeles de Poli(ácido acrílico-co-3 sulfopropil acrilato de potasio), donde variamos la composición química del copolímero, y la cantidad de entrecruzante (diacrílate de glicerol). Fueron sintetizados en un sistema de solución y con iniciación redox. Se evaluó la capacidad de hinchamiento mediante la técnica de gravimetría.

POSTER

UTILIZACIÓN DE CAN COMO SISTEMA INICIADOR EN LA COPOLIMERIZACIÓN INJERTO DE HEMA SOBRE PLUMAS DE POLLO

Ulises Páramo García, Jose Luis Rivera Armenta, Ana María Menzoza Martínez, María Yolanda Chávez Cinco, Jesica Sosa Mena, Nancy Patricia Díaz Zavala

Instituto Tecnológico de Ciudad Madero, Ciudad Madero, México.
Tel: 833 3574820, Correo electrónico: jlriveraarmenta@itcm.edu.mx

RESUMEN

La copolimerización injerto de matrices poliméricas es una vía muy utilizada para la modificación de propiedades de los materiales. Muchas fibras de origen natural, principalmente de plantas (cuyo principal componente es la celulosa) han sido estudiadas ampliamente empleando una variedad de monómeros acrílicos y diferentes sistemas iniciadores, siendo uno de los más empleados el nitrato de cerio amoniacal (can), el cual ha demostrado tener muy alta velocidad de polimerización en pequeñas concentraciones. Sin embargo, pocos trabajos se han reportado para fibras obtenidas de fuentes animales, como el caso de las plumas de aves, las cuales tienen como principal componente la queratina, que es una mezcla de proteínas y que por lo mismo tienen diferente comportamiento a las fibras que provienen de plantas. De los reportes existentes de copolimerización injerto de plumas de pollo (rivera y col, 2012; martínez-hernández y col. 2005) el sistema iniciador fue a partir de ácido malico y permanganato de potasio en un medio ácido con monómeros acrílicos, en los cuales se reportaron porcentajes de injerto de hasta un 90% como máximo. En el presente trabajo se utilizó como sistema iniciador can para llevar a cabo la copolimerización injerto de hidroxietil metacrilato (hema) sobre fibras de pluma de pollo. Se evaluaron 3 diferentes concentraciones de can, 3 concentraciones de hema y 2 diferentes tiempos de reacción a una temperatura constante de 60°C. Se determinó el porcentaje de injerto después de realizar una hidrólisis a los productos de reacción, encontrándose valores que no fueron superiores al 20% en peso. Mediante espectroscopía de infrarrojo fue posible corroborar que la reacción de injerto se llevó a cabo al identificar grupos funcionales tanto de la pluma como del hema en el producto final. Se evaluó también la estabilidad térmica del copolímero injerto mediante análisis termogravimétrico, las transiciones térmicas fueron determinadas mediante calorimetría diferencial de barrido. Además se estudió la morfología mediante microscopía electrónica de barrido, encontrando que el hema polimerizó sobre la superficie de la fibra cubriéndola.

POSTER

MONITOREO DE LA REACCIÓN DE POLIMERIZACIÓN DE ACRILAMIDA MEDIANTE ESPECTROSCOPIA RAMAN

Francisco López-Serrano, Benjamín Aguilar González,

Unam, México, México. Unam, México, México.
Correo electrónico: flserr@hotmail.com

RESUMEN

En el presente trabajo se presenta el monitoreo, mediante espectroscopía Raman, de la conversión de la reacción de polimerización de la acrilamida en solución acuosa vía radicales libres, tanto en condiciones isotérmicas como cuasi-adiabáticas. La evolución de la reacción se realiza siguiendo el decremento de la intensidad del pico en 1287 cm^{-1} , perteneciente a la deformación en el plano del enlace vinílico C-H de la molécula de acrilamida [1,2]. En sistemas isotérmicos, en un rango de $50\text{-}65^\circ\text{C}$, se obtuvo la constante cinética global, incluyendo el prefactor de Arrhenius y la energía de activación. Los valores se comparan con los reportados en la literatura. En condiciones cuasi-adiabáticas, se midió el coeficiente de transferencia de calor y únicamente se ajustó la energía de activación dado que en este caso la iniciación fue redox con esto se estimó la curva del incremento de temperatura durante la reacción. La predicción se compara con datos experimentales.

1. Introducción Las espectroscopias Raman e Infrarrojo (IR) proveen de información cualitativa y cuantitativa de los detalles estructurales de diversos materiales poliméricos. Debido a la sensibilidad de la espectroscopia Raman e IR a cambios de las vibraciones moleculares en la polarizabilidad y momento dipolar, respectivamente. La espectroscopia Raman es especialmente valiosa para la caracterización de polímeros homonucleares mientras que, la espectroscopia de infrarrojo proporciona mejor información para identificar grupos polares. Algunas vibraciones que son activas en Raman pueden ser inactivas en el Infrarrojo, y viceversa. La naturaleza complementaria del análisis con Raman e Infrarrojo es de particular importancia para la caracterización de estructuras macromoleculares [3]. la espectroscopia Raman tiene ventajas notables sobre IR para el estudio de los polímeros [3,4], estas son: (i) se pueden examinar muestras de cualquier forma y tamaño, (ii) no se requiere una extensa preparación de muestras, (iii) las soluciones acuosas pueden ser analizadas, debido a que el agua tiene una dispersión Raman débil, y (iv) puede utilizarse fibra óptica para el muestreo remoto.

Aunque la técnica de la espectroscopia Raman fue descubierta muchas décadas atrás, la espectroscopia Raman comenzó a usarse con mayor frecuencia a finales de los años 80 y en la década de los 90. Esto, en parte, fue debido a la introd

POSTER

SYNTHESIS OF POLYURETHANES FROM CHEMICAL MODIFICATION OF FATTY ACIDS OF COTTONSEED OIL

Erika Flores Loyola, Ilse Cristal Novoa De León

Universidad Autónoma de Coahuila, Torreón, Coahuila, México.
Tel: 8711445749, Fax: 8717571785, Correo electrónico: ilsenovoa@hotmail.com

RESUMEN

Polyurethanes are polymers with multiple industrial uses, their development have particular interest in the automotive and construction industry, to name a few. They are synthesized from non-renewable petroleum derivatives, ethylene oxide and propylene oxide, therefore is necessary to find new renewable raw materials for their synthesis. In this regard, cotton oil is composed of 75% unsaturated fatty acids, of which linoleic and oleic acids, can be chemically modified to polyol, which is the precursor of polyurethanes. In this work, the fatty acids of cottonseed oil were modified by a simple and fast method, using H₂O₂ 30% , acetic acid, and H₂SO₄ as catalyst. Obtained polyols were reacted with metylenediphenylenediisocyanate (MDI) and toluene diisocyanate (TDI) with different ratios of isocyanate for the preparation of polyurethane films. Obtained polyols showed hydroxyl values of 284.57 mgKOH/g. The Fourier transform IR Spectroscopic analysis of PU showed the typical structure for these polymers. The thermal behavior of the PU was determined by differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (TGA), the PU shown to be thermally stable below 200 ± 2 °C, the results of DCS indicate elastomeric type properties with T_g below 0 °C. All polyurethane films showed physical and structural characteristics comparable to those polyurethanes prepared from petroleum derivatives, and from vegetable oils, which indicate that cottonseed oil can be used as a renewable raw material for polymer obtaining.

POSTER

ESTUDIO DE LA DEGRADACION TÉRMICA DE ALGUNOS BIOPOLÍMEROS POR TGA/FTIR

José Manuel Cervantes-Uc, María Isabel Loría-Bastarrachea, Humberto Vázquez-Torres, Juan Valerio Cauch-Rodríguez, Wilberth Antonio Herrea-Kao

Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., Mérida, Yucatán, México.
Universidad Autónoma Metropolitana-Unidad Iztapalapa, Cd. de México, D.F., México.
Tel: 999-9428330, Fax: 999-9813900, Correo electrónico: manceruc@cicy.mx

RESUMEN

El análisis termogravimétrico (TGA) acoplado a la Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR) es una técnica que ha sido utilizada extensamente para estudiar la degradación térmica de polímeros ya que con ésta no solo se puede determinar la pérdida de masa de una muestra, sino también la naturaleza de los gases emitidos en ella. En este trabajo se estudia el efecto de la temperatura sobre la degradación de 3 diferentes biopolímeros que contienen grupos ésteres en su cadena principal: el poliláctico (PLA), la policaprolactona (PCL) y el polihidroxibutirato (PHB). Los resultados obtenidos por TGA muestran que estos biopolímeros presentan una sola pérdida de masa y ésta se encuentra a 395°C para el PLA, 430°C para la PCL y 303°C para el PHB. Los espectros de FTIR de los gases obtenidos en los máximos de emisión, muestran bandas en 3578 cm⁻¹, del estiramiento O-H; bandas en el intervalo de 3060-2700 cm⁻¹ relacionadas con el estiramiento C-H;

bandas de carbonilos (1790-1760 cm⁻¹) y bandas relacionadas con el estiramiento C-O en el intervalo de 1344-1146 cm⁻¹. Como era de esperarse, las bandas relacionadas con el estiramiento C-H son más intensas en los espectros de la PCL. En todos los casos hay evidencia de la emisión de CO₂, pero solo en el PLA hay emanación de CO. Por último, conviene señalar que aunque en todos los casos hay bandas de carbonilos, la frecuencia de absorción no es la misma para todos los casos. Las muestras degradadas parcialmente fueron examinadas por GPC en donde se pudo apreciar una pérdida significativa de la masa molecular.

POSTER

MODIFICACIÓN SUPERFICIAL DE MATERIALES CELULÓSICOS PARA LA SÍNTESIS DE HIDROGELES BIODEGRADABLES.

Marco Antonio Sánchez Castillo, Juan Carlos Sánchez Díaz, Agustín Martínez Ruvalcaba, David Guevara Ruiz, Alejandro González Álvarez, Fausto Becerra Bracamontes, Luis Emilio Cruz Barba

Universidad Autónoma de San Luis Potosí, San Luis Potosí, México.
Universidad de Guadalajara, Guadalajara, México.
Tel: +52 3314210338, Correo electrónico: guevararui@hotmail.com

RESUMEN

Un gel es una estructura polimérica entrecruzada, la cual en presencia de un líquido compatible se hincha permaneciendo insoluble sin perder su forma original [1]. En recientes investigaciones se ha incrementado el interés en varios tipos de geles en áreas como la farmacéutica, la química de los alimentos, medicina y biotecnología [2]. La composición química de un hidrogel es de vital importancia en el diseño y control de algunas de sus propiedades tales como: su biocompatibilidad, propiedades mecánicas y propiedades superficiales. Para muchas aplicaciones se requiere un hidrogel con buenas propiedades mecánicas y con una gran capacidad de hinchamiento [3].

Actualmente la mayoría de los hidrogeles están basados en polímeros sintéticos, aquí se propone la utilización de dos compuestos naturales derivados de la celulosa, la carboximetil celulosa sódica (CMCNa) y la hidroxietil celulosa (HEC), además de utilizar ácido cítrico (AC) como entrecruzante, obteniendo así un hidrogel completamente biodegradable, biocompatible y seguro (no tóxico). Para el estudio de estos materiales, se determinan las condiciones óptimas de polimerización, tales como las concentraciones y la temperatura. Además de caracterizar dichos materiales en cuanto a su cinética de hinchamiento y sensibilidad al pH del medio, lo que nos brinda información del comportamiento de los hidrogeles.

Las técnicas de modificación superficial que utilizan plasmas permiten adaptar las propiedades de la superficie de los materiales tratados a las condiciones de servicio, satisfaciendo así necesidades funcionales imposibles de cumplir por el material base [4]. Las propiedades de los polímeros usados en la síntesis de los hidrogeles se modifican selectivamente mediante un tratamiento superficial en sistemas de descargas de barrera dieléctrica (sistema plasma). Como consecuencia de dicha modificación, se obtiene un cambio significativo en las propiedades de los hidrogeles preparados a partir de compuestos tratados con plasma comparados con aquellos que no han sido tratados.

Referencias

1. Pedley, G., Skelley, P.J. y Tighe, B.J., Brit. Polym. J.; 12, 99 (1980).
2. Hoffman, A. S., Adv Drug Deliv Rev; 54, 3 (2002).
3. Peppas, N. A., Eur J Pharm Biopharm; 50, 27 (2000).
4. Rodrigo, A., Rev. Argent Nuclear, 8:57, 31-42 (1996).

POSTER

USO DE SEMI-IPN EN LIBERACIÓN CONTROLADA DE FERTILIZANTE

Alejandro González-Álvarez, Jessica Patiño-Espinosa, Fausto Becerra-Bracamontes, Emilio Cruz-Barba, Agustín Martínez-Ruvalcaba, Juan Carlos Sánchez Díaz

Universidad de Guadalajara, Guadalajara, México.
Tel: 0133 13785900, Correo electrónico: sanchezdiaz@gmail.com

RESUMEN

En la actualidad existen diversos programas nacionales para hacer frente al creciente demanda de fertilizantes. El fertilizante ideal es aquel que provee los nutrientes esenciales y preferentemente con una razonable retención de agua. El fertilizante debe proveer a la planta los nutrientes esenciales tales como el nitrógeno, fósforo, potasio y zinc, y buscar que la matriz de la cual se lleva a cabo la liberación sea de lenta velocidad de liberación (Corradini, et al., 2010). Por otro lado, también se pretende que dicho fertilizante se libere desde materiales amigables con el medio ambiente, por lo que en este trabajo se lleva a cabo la síntesis, caracterización y las pruebas de liberación. Los hidrogeles son polímeros que son capaces de alterar sus arreglos y extensiones en el espacio en respuesta a cualquier esfuerzo a que sean sometidos. Las cadenas están unidas por enlaces covalentes que forman nudos o puntos de reticulación. Se llama densidad de nudos al número de puntos de entrecruzamiento por unidad de volumen que hay en el material. En el caso de redes poliméricas entrecruzadas, el entramado molecular esta fijado por nudos formados por enlaces covalentes. La apariencia externa de un gel depende de la proporción líquido/sólido. En el caso de polímeros entrecruzados, los geles tienen un aspecto de sólidos elásticos [Rojas et al., 2004].

En 2005 Helaly et. al., publicaron un artículo en el que llevan a cabo liberación lenta de Urea desde hidrogeles poliméricos de acrilamida con ácido acrílico y ácido maléico, por lo que en este trabajo se llevan a cabo las experimentaciones y cálculos necesarios para determinar los coeficientes de difusión desde el copolímero de acrilamida-co-ácido acrílico/almidón hidroxietilado.

Referencias

[1] A preliminary study of the incorporation of NPK fertilizer into chitosan nanoparticles; E. Corradini, M. R. de Moura, L. H. C. Mattoso; eXPRESS Polymer Letters Vol.4, No.8 (2010) 509-515

[2] Slo



POSTER

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS DENSAS A BASE DE POLIÓXIDO DE ETILENO ENTRECruzADO CON GRUPOS EPOXI

Manuel De Jesús Aguilar Vega, Alejandra Aimeé Gutiérrez Mejía, José Luis Santiago García, María Isabel Loría Bastarrachea

Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., Mérida, Yucatán, México.
Correo electrónico: jlsantia@cicy.mx

RESUMEN

El empleo de polióxido de etileno (PEO) para elaborar membranas densas capaces de separar CO₂ de gases ligeros, ha sido una estrategia para sustituir los procesos tradicionales. Sin embargo, las membranas densas de PEO puro no pueden existir debido a su cristalinidad y a sus pobres propiedades mecánicas[1]. Con base en lo anterior, en el presente trabajo reportamos la síntesis y caracterización de nuevas membranas a base de polióxido de etileno funcionalizado con aminas terminales, Jeffamine T-3000 y ED-2001, entrecruzado con 1,4-ciclohexano dimetanol diglicidil éter. Todas las membranas tienen la misma composición química pero muestran una variación sistemática en el grado de entrecruzamiento, lo cual fue estimado por experimentos de absorción de agua. Además, fueron caracterizadas por espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) y termogravimetría (TGA). Por otra parte, el coeficiente de permeabilidad a gases puros, He, O₂, N₂, CH₄ y CO₂, se determinó en una celda de permeación de volumen constante. Los resultados de FTIR mostraron picos de absorción característicos de PEO a 2920 cm⁻¹ (C-H), y 1100 cm⁻¹ (C-O-C). Por otra parte, en el análisis de TGA se encontró que las membranas presentaban un inicio de descomposición a 358°C y una descomposición máxima a 390°C. En términos generales, el coeficiente de permeabilidad del CO₂, PCO₂, de estas membranas estuvo por arriba de 100 Barrer. Esto sitúa a las membranas como una de las más permeables al CO₂.

Referencia

[1] H. Lin and B.D. Freeman, J. Membr. Sci. 239 (2004) 105-117.

POSTER

SINTESIS DE MEMBRANAS IONICAS MEDIANTE POLIMERIZACIÓN INTERFACIAL PARA OSMOSIS INVERSA

Manuel De Jesus Aguilar Vega, Maria Isabel Loría Bastarrachea, Yamile Pérez Padilla, Jose Luis Santiago García

Centro de Investigación Científica de Yucatán, Mérida, México.
Tel: 9999536639, Fax: 999 981 39 00, Correo electrónico: padillapy@cicy.mx

RESUMEN

La tecnología de ósmosis inversa (OI), desarrollada hace más de medio siglo, es considerada hoy en día un camino prometedor para la obtención de agua limpia; es un método de filtración, basado en la tecnología de membranas el cual es empleado para remover muchos tipos de moléculas y iones presentes en una solución, mediante la aplicación de presión. Este proceso comienza a ser posible y práctico con el desarrollo de membranas compuestas de capa fina basadas en poliamidas aromáticas (thin film composite, TFC), la cual consiste de una delgada película de polímero depositada sobre una capa de soporte poroso por medio de una polimerización interfacial; éstas, presentan ventajas como altos flujos de agua y mayor retención de sales, resistencia a la presión de compactación, rango más amplio de temperatura de operación y pH, así como alta estabilidad a ataques biológicos. (Cao Yi-ming, 2012). Uno de los principales obstáculos en el uso generalizado de estas membranas, es la tendencia a la formación de depósitos de solutos o partículas en la superficie de esta, provenientes del flujo de agua, lo que provoca la disminución del flujo y afecta la calidad el agua producida. (Cao Yi-ming, 2012)(Jung B., 2012)

Un camino efectivo para mejorar la permeabilidad del agua y la retención de iones ha sido la adición de grupos iónicos hidrofílicos (sulfonatos o carboxilatos) dentro del polímero. Los nuevos monómeros usualmente contienen más grupos funcionales o polares, que permitan obtener superficies en la membrana más lisas y más hidrofílicas, lo cual es ventajoso para mejorar las propiedades antiincrustantes. (Cao Yi-ming, 2012)

En este estudio, se prepararon membranas TFC mediante una polimerización interfacial, empleando como soporte una membrana de UF comercial, basada en polisulfona; se empleó una diamina con carga iónica, ácido 2,4-(diaminobencenosulfónico), (DABS), y la diamina m-fenilendiamina (MPD), así como el cloruro de trimesoilo (TMC). Se varió la concentración de la diamina sulfonada con el fin de evaluar el efecto que ésta provoca sobre las propiedades de flujo y retención de iones.

POSTER

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES POLIMÉRICOS POROSOS DE METACRILATO DE METILO
UTILIZANDO COMO PLANTILLA EMULSIONES ALTAMENTE CONCENTRADAS**

Concepción Solans Marsá, Jorge Emilio Puig Arévalo, Lourdes Adriana Pérez Carrillo, María Guadalupe Pérez
García, Jordi Esquena Moret, Juan Humberto Pérez López

Instituto de Química Avanzada de Cataluña, Barcelona, España.
Universidad de Guadalajara, Guadalajara, México.
Tel: 36398594, Correo electrónico: lourdesapc@yahoo.com.mx

RESUMEN

Las emulsiones altamente concentradas, también denominadas emulsiones-gel, se caracterizan por poseer fracciones de volumen de la fase dispersa superiores a 0.74, límite correspondiente al empaquetamiento máximo de esferas monodispersas[1-4]. Debido a ello, poseen una estructura parecida a la de las espumas, formada por gotas poliédricas separadas entre sí por una película fina de fase continua[3]. Las propiedades de las emulsiones altamente concentradas las hacen de especial interés en muchas aplicaciones y en estudios teóricos. Son ampliamente usadas en la formulación de alimentos, cosméticos, farmacéuticos, aunque una de las más prominentes aplicaciones es su uso como medios de reacción. En este contexto han recibido una gran atención para su utilización como plantillas para la preparación de estructuras porosas avanzadas. El objetivo de este trabajo fue la síntesis y caracterización de materiales de poli(metacrilato de metilo) usando emulsiones altamente concentradas como plantillas. La primera etapa de este trabajo consistió en obtener emulsiones altamente concentradas de metacrilato de metilo, para la obtención de estas emulsiones se empleó el método convencional de emulsificación, el cual consiste en disolver el tensoactivo en el componente que constituirá la fase continua, seguido de la adición gota a gota del componente que constituirá la fase dispersa, manteniendo durante todo el proceso agitación continua. Las emulsiones altamente concentradas resultantes se observaron mediante microscopía óptica. El material polimérico se obtuvo polimerizando en la fase externa de las emulsiones altamente concentradas. La estructura porosa de los materiales se estudio mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía electrónica de transmisión (TEM), superficie específica BET y porosimetría. Estas técnicas confirmaron la presencia de una compleja textura porosa en los materiales. Además se realizaron análisis mediante espectroscopia de infrarrojo (FTIR) para confirmar la polimerización.

[1] J. Esquena, C. Solans, en: "Emulsions and emulsion stability" (Ed. J. Sjöblom) Marcel Dekker (Surfactant Science Series), Amsterdam, 2005.

[2] K.J. Lissant. J. Colloid. Interface Sci., 22:462, 1966.

[3] H.M. Princen. J. Colloid Interface Sci., 71:55, 1979.

[4] C. Solans, R. Pons and H. Kunieda. In: B.P. Binks (ed.), Modern Aspects of Emulsion Science, 1998.

POSTER

SÍNTESIS DEL COPOLIMERO PDMS-CO-PVMS OMEGA FUNCIONALIZADO

Claudia Yanet Yeverino Miranda

Centro de Investigación en Química Aplicada, Saltillo, México.
Tel: 8441650711, Correo electrónico: claudiayeverino@gmail.com

RESUMEN

La polimerización por Apertura de Anillo (ROP) por vía aniónica es la técnica mas utilizada para la síntesis de poli(siloxanos) debido a que por medio de esta técnica se obtiene un mejor control sobre la longitud de cadena, la composición, los grupos terminales y la microestructura del polímero. La correcta elección de un compuesto electrófilo como agente de terminación ofrece la posibilidad de obtener una funcionalidad al final de la cadena. La posterior manipulación de esta funcionalidad ofrece la opción de poder obtener copolímeros en bloque o agentes de acoplamiento. En el presente trabajo se sintetizaron y caracterizaron copolímeros al azar de poli(dimetilsiloxano-co-vinilmetilsiloxano) PDMS-co-PVMS-(Me) omega funcionalizado con dimetilsilano, variando la composición del comonomero 1,3,5-trivinil-1,3,5-trimetil-ciclotrisiloxano en 0, 1, 5, 10 y 15 % molar. La caracterización se realizo por Resonancia Magnética Nuclear de Protón (RMN 1H) y los pesos moleculares fueron obtenidos por Cromatografía de Permeación por Gel (GPC). Se obtuvieron copolímeros con pesos moleculares alrededor de 20,000, rendimientos por arriba del 90 %, con índices de polidispersidad (IPD's) inferiores a 1.1, funcionalidades al final de la cadena superiores al 90 % en relación con la composición del comonomero. Posterior modificación empleando el protocolo de Karsted's se logro la adición del 3-buten-1-ol al final de la cadena polimérica en rendimientos cercanos al 95%. Sin embargo se observo una disminución en el rendimiento con el incremento de vinil metilsiloxano en el copolímero. Este copolímero funcionalizado puede ser empleado como agente de acoplamiento con diversas cargas minerales en procesos de formulado de hules silicón.

POSTER

Cp*RUCL(PMEPH2)2 COMO NUEVO SISTEMA CATALITICO EN LA POLIMERIZACIÓN DE ESTIRENO POR ATRP.

José Román Torres Lubián, José Manuel Muñoz Avila, J. Guadalupe Telles Padilla

Ciqa, Saltillo, Mexico.

Tel: 844 438 9830, Correo electrónico: rtorres@ciqa.mx

RESUMEN

Los compuestos organometálicos de estructura medio sándwich de Ru(II) han mostrado ser activos catalizadores en la polimerización de monómeros vinílicos por ATRP. La relativa facilidad de síntesis de éstos con diferentes tipos de fosfinas, permite variar gradualmente la densidad electrónica y el volumen estérico que circunda al metal de transición en los complejos formados y así estudiar los efectos en la catálisis por ATRP.

La síntesis del complejo Cp*RuCl(PMePh2)2 (1) fue reportada desde 1988 por Lehmkuhl y colaboradores pero hasta donde sabemos no se han reportado estudios sobre su acción catalítica en ATRP. Dada su similitud estructural con el complejo Cp*RuCl(PPh3)2 (2), con frecuencia estudiado en las polimerizaciones por ATRP, supusimos que se podían aliviar algunas de las complicaciones que presenta el complejo 2 en las polimerizaciones de estireno (St) y metracrilato de metilo (MMA), como son la oxidación irreversible en el ciclo catalítico, así como la alta actividad al inicio de la polimerización, en el caso del MMA. La PMePh2 comparada con la PPh3 tiene un ángulo de cono menor (136 vs 145), y una basicidad mayor que la de la PPh3 (4.57 vs 2.73), parámetros que en principio ocasionaría una mayor densidad electrónica y menor congestión estérica en el catalizador 1, ayudando así a reducir los efectos indeseados ya comentados.

La polimerización de St con 1 como catalizador se realizó a una concentración 6 M en tolueno a 90°C, usando como iniciadores; cloro 4-metoxibencen sulfonilo, cloro 4-metilbencen sulfonilo y 2-bromo propionato de etilo. Bajo estas condiciones y con los tres iniciadores probados la velocidad de polimerización fue lenta, requiriendo tiempos de alrededor de 70 hrs. para lograr una conversión de alrededor de 50%.

Comparativamente la velocidad de polimerización fue más lenta que la obtenida con el complejo 2 como catalizador, bajo condiciones similares. En cuanto al control de la polimerización, se observó menor control que el obtenido con 2. Estos resultados mostraron un gran efecto en la catálisis al sustituir las fosfinas más voluminosas PPh3 por la PPh2Me en el fragmento Cp*RuCl del catalizador.

POSTER

GENERACIÓN DE GRADIENTES QUÍMICOS DE POLÍMEROS SINTETIZADOS POR PLASMA

R. Olayo, J. Morales-Corona, C. López-Cobá

Uam-I, D.F., México.

Correo electrónico: oagr@xanum.uam.mx

RESUMEN

La técnica de polimerización por plasma permite sintetizar polímeros sobre las superficies que se expongan al plasma. Esta síntesis implica la ruptura de los enlaces del monómero en cuestión y la reorganización de los fragmentos resultantes en las superficies dentro o fuera de la zona del plasma, logrando la modificación de las propiedades químicas y físicas de las diferentes superficies expuestas al plasma. Se ha demostrado que la respuesta celular a las superficies de biomateriales dependen de la química de la superficie y de la topografía de la superficie del material. Estas mismas variables son importantes en la unión y proliferación en el cultivo celular. Los gradientes químicos son un formato especialmente adecuado para estudiar la respuesta celular a la química de la superficie, el formato permite que una variable sea cambiada de manera continua, como la densidad en el grupo funcional, con respecto a la posición sobre una superficie. La polimerización por plasma se presta a la formación de la superficie de gradiente ya que soporta la introducción de una amplia gama de composiciones químicas superficiales y formas de capas de polímero bien adheridas en una gama de sustratos.

Empleando esta técnica, se generaron gradientes químicos por polimerización por plasma de Pirrol en la parte superior de un sustrato utilizando un deslizamiento inclinado de 12° y 18° . Se utilizaron tiempos largos de polimerización para la formación del gradiente, en un reactor tubular de vidrio, en condiciones de vacío.

También en este trabajo, se presenta la caracterización superficial. Se lleva a cabo determinando los ángulos de contacto con el agua, la composición elemental, espesor del recubrimiento y la topografía de los gradientes químicos, los cuales se llevaron a cabo sobre portaobjetos de vidrio. Para la formación del gradiente de Pirrol hemos trabajado con geometrías restrictivas que limitan el depósito generando un gradiente en la cobertura superficial. A los sustratos se les hicieron pruebas de FTIR-ATR, a lo largo del gradiente, con este análisis se determinó que el sustrato no se cubría de manera uniforme de polímero y que las propiedades químicas variaban según la zona del gradiente.

POSTER

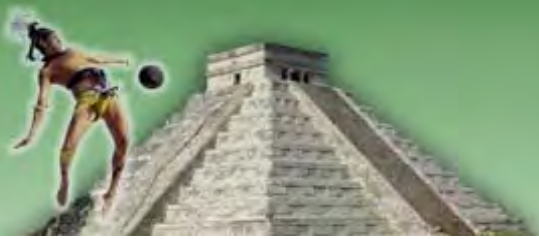
MODELING OF FREE-RADICAL POLYMERIZATION SYSTEMS OF ACRYLONITRILE-VINYL ACETATE FOR THE PRODUCTION OF PRECURSOR POLYMERS.

C. A. Soto Becerra, J. G. Luna-Bárceñas, G. G. De-Alba-Pérez-De-Gracia, Juan-Carlos Tapia-Picazo, A. Bonilla-Petriciolet

Instituto Tecnológico de Aguascalientes, Aguascalientes, México.
Correo electrónico: resumen_spm@cicy.mx

RESUMEN

Carbon fibers find an important place in hi-tech areas like aerospace and defense applications due to their excellent properties such as ability to resist high temperature and chemical and environmental effects. Among of precursors are available, polyacrylonitrile (PAN) based fibers remain like one of the best materials for making carbon fibers. The quality of the carbon fiber depends largely of the precursor material. PAN precursor is modified to improve its properties by incorporation of suitable acidic comonomer during polymerization to produce a polymer whose precursor improve the elasticity and porosity. The copolymerization of AN with other comonomers can be done by various method such as solution and suspension polymerization. Among these, solution polymerization is the most advantageous since it yields a precursor with lower stabilization temperature and fewer molecular defects. In addition, the polymer solution can be converted directly to the spinning dope for fiber production [1, 2]. Several papers [2-4] have been published concerning the kinetic, molecular and thermal properties. In this study, we have developed a mathematical model for free radical copolymerization reactions of the acrylonitrile (AN) and vinyl acetate (VA) in batch, CSTR and tubular reactors. Specifically, the modeling of gel effect was computed from two different types of correlations, one semiempirical and one based on the free-volume theory [5, 6]. We have used Simulated Annealing method (SA) to get the gel effect parameters for the AN homopolymerization for both gel effect correlations [7]. Polymer properties like average molecular weights and polydispersivities were computed by the method of molecular weight moments [8]. The model is validated using experimental data from AN polymerization and AN-VA copolymerization in batch and CSTR reactors. Therefore, we analyze this system and an industrial case of study (series of 3 CSTR) to propose several process modifications to reduce reaction time. The analysis was carried out by considering residence time, conversion, comonomer concentration, average molecular weight and polydispersivity. Our results are consistent with experimental data. The process modifications in the indu



Tópicos Generales en Polímeros



ORAL

CARACTERIZACIÓN DE RESINAS ACRILICAS COMERCIALES PARA BASE DE DENTADURAS EN PROTESIS TOTAL O PARCIAL

L. Alexandrova, Salvador López Morales, R. D. Venegas Lancón, O. Novelo Peralta, F. Solórzano Lemus, G. Montoya Ayala, Y. Bonilla Rodriguez, V. Moreno Maldonado

Instituto de Investigaciones en Materiales Unam, Distrito Federal, México.
División de Estudios de Posgrado E Investigación Facultad de Odontología, Unam, Distrito Federal, México.
Tel: 56 22 45 83, Fax: 56161201, Correo electrónico: slm@iim.unam.mx

RESUMEN

El sistema estomatognático es un conjunto de estructuras anatómicas que conforman una unidad morfológica responsable de las relaciones maxilomandibulares y sus funciones como la masticación, la fonación y la deglución. La pérdida de dientes produce alteraciones tanto en la vida social y de relación personal, así como en las funciones del sistema estomatognático.

Los polímeros empleados en la elaboración de Prótesis Total o Parcial, presentan instrucciones de procesamiento, manipulación y uso específico. El correcto procesamiento de las resinas para base de dentaduras, deben mantener la cantidad de monómero residual en rangos de concentración tolerables (de acuerdo a la NORMA ISO 1567:1999), se ha observado que varios pacientes que utilizan prótesis presentan úlceras, irritación bucal, reacción alérgica, entre otros, lo cual puede ser causado por los altos niveles de monómero residual.

Los materiales utilizados, proporcionan ventajas estéticas y funcionales, pero también sirven como reservorio de microorganismos, aunadas a las características propias de la cavidad bucal, o problemas sistemáticos del paciente, los cuales, contribuyen a la colonización y adherencia de *Candida albicans*, que juega un rol importante en procesos infecciosos.

En el presente trabajo, se lleva a cabo un estudio del contenido de monómero residual en diferentes resinas comerciales acrílicas, por medio de Cromatografía de Gases, bajo las condiciones de procesamiento del fabricante, así como variando la temperatura y tiempo de polimerización. Además de la adherencia in vitro de *Candida albicans* y las características de superficie de las resinas, por Microscopia Electrónica de Barrido.

La fracción en masas de monómero residual contenido en las resinas acrílicas, indican que cumplen con los estándares de calidad, los cuales tienen valores por debajo del 2.2%, que es el máximo tolerable para el ser humano según la ISO 1567:1999.

Referencias

- [1]. Christie Y.K. Lung, Brian W. Darvell, Journal of Chromatography A 1061, 93-98, (2004).
- [2]. K. Bulad, R. L. Taylor, J Verran, J. Fraser McCord, Dental Materials 20, 167-175, (2004)
- [3]. V.M. Urban, A.L. Machado, R.V. Oliveira, et al., Dental Materials 23, 363-368, (2007).
- [4]. Peter Pfeiffer and Ernst-Ulrich Rosenbauer, J. of Prosthetic Dentistry 29, 72-78, (2004)

ORAL

ENZYMATIC SYNTHESSES AND CHARACTERIZATION OF POLY(ϵ -CAPROLACTONE) DIOLS

Antonio Martinez-Richa, Karla Alejandra Barrera Rivera

Universidad de Guanajuato, Guanajuato, Mexico. Universidad de Guanajuato, Guanajuato, Mexico.
Tel: +52 (473)7320006*8135, Correo electrónico: karlangass2001@yahoo.com.mx

RESUMEN

Enzymatic polymerizations are a powerful and versatile approach which can compete with chemical and physical techniques to produce known materials (such as 'commodity plastics') and also to synthesize novel macromolecules so far not accessible via traditional chemical approaches. Enzymatic polymerizations can prevent waste generation by using efficient catalytic processes with high stereo- and regio-selectivity, prevent or limit the use of hazardous organic reagents by, for instance, using water as a green solvent, design processes with higher energy efficiency and safer chemistry by conducting reactions at low temperatures under ambient atmosphere, and increase atom efficiency by avoiding extensive protection and deprotection steps. Because of these characteristics, enzymatic polymerizations can provide an essential contribution to achieving industrial sustainability in the future. *Yarrowia lipolytica* lipase has demonstrated to be efficient in the synthesis of different biodegradable polyesters, obtained by ring-opening polymerization of cyclic esters. Using biocatalysis with YLL, oligomeric PCL diols can be efficiently produced. These bifunctional monomers can then be used to prepare biodegradable linear polyester urethanes. 2-5

The enzymatic synthesis of ω -telechelic polycaprolactone diols (HOPCLOH) was studied. Synthesis of ω -telechelic PCL diols was achieved by enzymatic ring opening polymerization with *Yarrowia lipolytica* lipase immobilized on macroporous resins (Lewatit VP OC 1026, Lewatit K2629 and amberlyst15) and using triethyleneglycol, 1,3-propanediol, tetraethyleneglycol, 1,6-hexanediol and 1,8-octanediol as initiators. Biodegradable linear poly ester-urethanes were prepared from synthesized PCL diols and hexamethylenediisocyanate (HDI). Depending on the length of PCL in HOPCLOH, the polymers were amorphous or semicrystalline.

Referencias

- [1]. Katja L. Biocatalysis in Polymer Chemistry. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, (2011)
- [2]. Barrera-Rivera, K.A.; Marcos-Fernández, A.; Martínez-Richa, A. Chemo-enzymatic syntheses of polyester-urethanes. In: Cheng, H.N.; Gross, R.A. Green polymer Chemistry: Biocatalysis and Biomaterials. ACS Symposium Series 1043, (2010)
- [3]. Barrera-Rivera, K.A.; Marcos-Fernández, A.; Vera-Graziano, R.; Martínez-Richa, A. J. Polym. Sci. A, 47, 5792-5805 (2009)
- [4]. Barrera-Rivera, K.A.; Martínez-Richa, A. Macromol. Symp. 283-284, 144-151 (2009)
- [5]. Barrera-Rivera, K.A.; Flores-Carreón, A.; Martínez-Richa, A. J. Appl. Polym. Sci. 109(2), 708-719 (2008)

ORAL

TENSOACTIVOS EN LOS PROCESOS DE MICELIZACIÓN Y SEGREGACIÓN

Jesús Gracia Fadrique, Andrés Adolfo Velasco Medina

Facultad de Química, Unam, Distrito Federal, Mexico.
Tel: 0155 56184172, Correo electrónico: aavelascom@gmail.com

RESUMEN

Los tensoactivos etoxilados son polímeros de bajo peso molecular empleados en diferentes aplicaciones, como lo es la polimerización en emulsión, donde el tipo de tensoactivo, así como su comportamiento en diferentes condiciones, es una variable determinante. En diferentes fuentes bibliográficas emplean métodos empíricos, como el HLB, para su clasificación y adecuada selección. Sin embargo, éstos no proporcionan una explicación del porqué algunos prefieren la segregación de fases a la micelización.

El presente trabajo muestra las variables involucradas en la selección entre el proceso de micelización y la segregación de fases de tensoactivos etoxilados en medio acuoso. El problema se aborda desde dos puntos de vista, la influencia del medio sobre el tensoactivo y el impacto de las interacciones entre tensoactivos con diferentes características estructurales. El efecto del medio se evaluó a partir de la variación de la tensión superficial, de una familia homóloga de tensoactivos etoxilados en etilenglicol. Los resultados se compararon con los reportados en medio acuoso. Los integrantes de la familia homóloga presentan segregación de fases en medio acuoso, mientras que en etilenglicol no. Los resultados mostraron que el medio tiene un fuerte impacto sobre el comportamiento del tensoactivo; la diferencia entre la polaridad del agua y el etilenglicol, influye en la magnitud del efecto hidrofóbico sobre las moléculas de tensoactivo. El efecto de las interacciones entre tensoactivos se obtuvo de la caracterización, vía tensión superficial, de la variación de la concentración micelar crítica con respecto a la proporción de tensoactivos, en una mezcla formada por el n-octilpentaóxietileno y el n-octi-beta,D-glucopiranosido, en medio acuoso. La interacción entre tensoactivos se obtuvo mediante el modelo de coeficientes de actividad de Margules con tres sufijos, acoplado al modelo de Rubingh y Holland, que es ampliamente usado en la descripción de sistemas micelares mixtos. El modelo de Margules con tres sufijos se presenta como una mejor alternativa, en comparación con el modelo de teoría de solución regular, que es usado en la descripción de estos sistemas; resultado de comparar alrededor de 140 sistemas reportados en la bibliografía. Los resultados muestran que las interacciones entre tensoactivos tienen efectos favorables o no favorables sobre la micelización.

ORAL

DETERMINACIÓN DE LA CONDUCTIVIDAD TÉRMICA POR MEDIO DE UN CALORÍMETRO DIFERENCIAL DE BARRIDO DE POTENCIA COMPENSADA

Nancy ArandaCirerol, Ricardo Ochoa Sosa, Fernando Hernández-Sánchez

Laboratorio Estatal de Salud Pública y Referencia Epidemiológica. Servicios de Salud de Yucatán., Mérida, México.
Centro Mario Molina, Mérida, México.

Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., Mérida, México.
Correo electrónico: fhs@cicy.mx

RESUMEN

La determinación de la conductividad térmica (k) por medio de la calorimetría diferencial de barrido (DSC) ha tenido un relativo éxito con el trabajo de Hakvoort y Reijen en 1989 (1). Ellos usan un DSC tipo flujo de calor (un solo horno) colocan dos muestras (para determinar su k) en forma de cilindro sobre un disco de aluminio, en los lugares correspondientes a la muestra y la Referencia del horno del DSC. El cilindro que se encuentra en el sitio para las muestra, se le coloca en la parte superior un disco de indio. Se programan diferentes rampas de calentamiento (de $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ a $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$), de tal forma que al llegar a la temperatura de fusión del indio, la temperatura del cilindro en la parte superior permanece a temperatura constante y en la parte inferior la temperatura aumenta dependiendo de la rampa de calentamiento impuesta. Ellos suponen que hay un perfil de temperatura constante a lo largo y dentro del cilindro, cosa que no es cierta.

En este trabajo se utiliza la configuración propuesta por Hakvoort para la muestra, pero se utiliza un DSC de potencia compensada (dos hornos) y en el horno de la Referencia solo se pone un disco de aluminio. En este caso, se mantiene el sistema a dos grados por debajo de la temperatura de fusión del indio, se aplica una rampa de calentamiento de $450^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta una temperatura de dos grados por arriba de la temperatura de fusión del indio y, se deja isotérmicamente a esa temperatura durante cinco minutos. Como el calentamiento es rápido (en 0.53s hace el cambio de temperatura más cinco segundos para la estabilización del sistema), se observa un pico que corresponde al efecto de la capacidad calorífica (2) y posteriormente se observa en el termograma que el flujo de calor se hace constante durante unos segundos. Esto último corresponde a que la temperatura en el indio (fusión) y la temperatura en la base del cilindro son constantes, o sea que el perfil de temperatura dentro y a lo largo de la muestra cilíndrica es constante.

Reference:

1 G. HakvoortX and L.L. van Reijen, Measurement of the Thermal Conductivity of Solid Substances by DSC. *Thermochemical Acta*, 93 (1965) 317-320.

2 F. Hernández-Sánchez, Heat Capacity Measurement in polymers Using a Differential Scanning Calorimeter: Area Measurement Method. *Journal of Applied Polymer Science*, 105 (2007) 3562-3567.

ORAL

CONTRACCIÓN 3D EN MUESTRAS DE POLIPROPILENO CON FIBRAS NATURALES ANALIZADA MEDIANTE EL MÉTODO TAGUCHI

Sergio Alonso Romero, Jaime Navarrete Damián, Francisco Javier Ornelas Rodríguez, Roberto Zitzumbo Guzmán

Ciatec, A. C., León, Guanajuato, México.
Instituto Tecnológico de Celaya, Celaya, Guanajuato, México.
Cicata-Ipn Querétaro, Querétaro, México.
Tel: 4611719317, Correo electrónico: jaimemonarca@hotmail.com

RESUMEN

La contracción de muestras de polipropileno con fibra de cebada fue estudiada mediante el método de diseño de experimentos (DOE) Taguchi. La contracción de las muestras fue medida con un nuevo método propuesto, utilizando un escáner laser 3D. La técnica de análisis de imágenes fue utilizada para determinar la contracción volumétrica de las muestras estudiadas. Los factores de control estudiados son: Presión Remanente, Tiempo de Remanencia, Velocidad de Inyección y Temperatura de Plastificación. Además fueron considerados 2 factores de ruido: Contenido de Fibras y Temperatura Ambiente. El objetivo del DOE fue minimizar la respuesta Contracción de las muestras en tres dimensiones (3D). Se encontró que al utilizar el método de medición propuesto se puede obtener precisión aceptable para estudiar la contracción en piezas con geometría compleja. Las condiciones óptimas para minimizar la contracción y las condiciones óptimas para robustecer el proceso al ruido fueron determinadas mediante la técnica de Taguchi y un análisis de varianza (ANOVA). Se encontró que los factores de proceso que son más significativos en la contracción de las muestras son Tiempo de Remanencia y Presión Remanente.

Referencias

- [1]. Chavez, Miriam L. et al., Polymer Engineering And Science, 50, 1268-1279. (2010)
- [2]. Prashanta, K. et al., Express Polymer Letters, 3, 630-638. (2009)
- [3]. Wang, Lixia et al., Polymer-Plastics Technology and Engineering, 47, 30-35. (2008)
- [4]. Speranza, V. et al. Polymer Engineering And Science, 1788-1795. (2007)
- [5]. Shen, Changyu et al., Polymer-Plastics Technology and Engineering, 46, 219-225. (2007)
- [6]. Liao, S. J. et al., Polymer Engineering and Science, 44, 917-928. (2004)
- [7]. Chang, Tao C. y Faison III, Ernest. Polymer Engineering And Science, 703-710.(2001)

ORAL

SINTESIS POR PLASMA Y CARACTERIZACION DE POLIFURANO PARA SU APLICACION EN MEMBRANAS DE SEPARACION DE GASES.

Roberto Olayo, Diana Rodríguez, Juan Morales-Corona

Universidad Autonoma Metropolitana, D.F., Mexico.

Tel: 55-58-04-46-25, Fax: 55-58-04-46-26, Correo electrónico: jmor@xanum.uam.mx

RESUMEN

En los últimos años los polímeros semiconductores como la polianilina, polipirrol, y polifurano han sido aplicados a membranas de separación de gases, dispositivos electroluminiscentes y baterías recargables. Se les ha sintetizado a través de métodos químicos, electroquímicos y por polimerización por plasma. En este trabajo se presenta la síntesis por plasma de película delgada y polvos de polifurano. El polifurano se sintetizó a potencias de 10, 20, 30, 50 y 100W en un reactor tubular de vidrio con un mecanismo de acoplamiento resistivo. El tiempo de síntesis fue de 60 minutos para todas las potencias y se usó una presión de 8×10^{-2} Torr. Las películas se caracterizaron por medio de FTIR-ATR, ángulo de contacto, microscopía SEM, fluorescencia y espectroscopia Raman. El análisis de FTIR-ATR se realizó a la película y al polvo, no hay diferencia en sus espectros de infrarrojo. Los espectros muestran bandas amplias y complejas características de los polímeros sintetizados por plasma. Se puede ver la vibración correspondiente a los carbonos alifáticos (CH₂ y CH₃) en 2937cm⁻¹, se observa alrededor de

2166cm⁻¹ un triple enlace del carbón lo que indica que el anillo aromático del furano se rompió indicando entrecruzamiento y ramificación de la cadena principal. En 1379cm⁻¹ este pico representa el modo de estiramiento del anillo de furano y pueden asociarse al enlace de C-O.

Agradecimientos.

Los autores agraden 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.

ORAL

MONITOREO DE LA REACCIÓN DE POLIMERIZACIÓN DE ACRILAMIDA MEDIANTE ESPECTROSCOPIA RAMAN DE BAJA RESOLUCIÓN

Benjamín Aguilar González, Francisco López-Serrano

Facultad de Química, Unam, Mérida, México.
Correo electrónico: flserr@hotmail.com

RESUMEN

Las espectroscopias Raman e Infrarrojo (IR) proveen de información cualitativa y cuantitativa de los detalles estructurales de los materiales poliméricos en estudio. Debido a la sensibilidad de la espectroscopia Raman e IR a cambios en la polarizabilidad y momento dipolar, respectivamente, de las vibraciones moleculares, la espectroscopia Raman es especialmente valiosa para la caracterización de polímeros homonucleares mientras la espectroscopia de infrarrojo da una mejor información para identificar grupos polares. Vibraciones que son activas en Raman pueden ser inactivas en el Infrarrojo, y viceversa. La naturaleza complementaria del análisis con Raman e Infrarrojo es de particular importancia para la caracterización de estructuras macromoleculares. A pesar de esto la espectroscopia Raman tiene algunas ventajas notables sobre IR para el estudio de los polímeros, estas son: (i) se pueden examinar muestras de cualquier forma y tamaño, (ii) no requiere una extensa preparación de muestras, (iii) las soluciones acuosas pueden ser analizadas, debido a que el agua tiene una dispersión Raman débil, (iv) puede utilizarse fibra óptica para el muestreo remoto.

En el presente trabajo se realiza el monitoreo de la conversión de la reacción de polimerización de la acrilamida, en solución acuosa vía radicales libres, a condiciones isotérmicas y cuasi-adiabáticas con un espectrómetro Raman de baja resolución. El monitoreo de la reacción se realiza siguiendo el decremento de la intensidad del pico en 1291.51cm^{-1} perteneciente a la de tensión de enlace $=\text{CH}_2$ vinílico de la molécula de acrilamida. En condiciones isotérmicas, variando la cantidad de iniciador y la temperatura, se obtienen y se comparan con valores de la literatura, la constante cinética global, la energía de activación global en el rango de temperaturas de $35\text{-}55^\circ\text{C}$ y con esto se obtiene una expresión de la ecuación de la rapidez de reacción para la polimerización. A condiciones cuasi-adiabáticas, se calcula el coeficiente de transferencia de calor por el método integral y se compara la curva del perfil de temperatura contra el tiempo con los resultados experimentales.

POSTER

MODIFICACIÓN DE LA ESTRUCTURA DE UNA POLIIMIDA MEDIANTE RETICULACIÓN QUÍMICA.

Salvador López Morales, Deisy Santamaría Juárez, Ramón Hernández Pérez, José Alberto Galicia Aguilar, Karen Juárez Peralta

Instituto de Investigaciones en Materiales, Unam, Mexico, Mexico.

Facultad de Ingeniería Química, Buap, Puebla, Mexico.

Ingeniería Bioquímica, Instituto Tecnológico de Tepic, Nayarit, México.

Tel: 01(222)2295500 Ext. 7250, Fax: 01(222)2295500 Ext. 7250, Correo electrónico: jose.galicia@correo.buap.mx

RESUMEN

Las membranas a base poliimididas aromáticas se han recomendado para la separación de gases dada su alta selectividad, estabilidad química, mecánica y térmica. No obstante, durante el proceso de separación de gases, las membranas presentan problemas intrínsecos a la operación que dañan su estructura, como la degradación por añejamiento. El añejamiento reduce la movilidad de las cadenas, y provoca que la permeabilidad aumente con la consecuente disminución de la selectividad. La reticulación química de la membrana ofrece una solución para reducir este problema. La velocidad de permeación es el factor de respuesta para evaluar el efecto de la reticulación, el cual a su vez se asocia a la fracción de volumen libre en la membrana.

En este trabajo, realizamos la modificación química de una membrana a base de poliimididas fluoradas, mediante la reticulación química de su estructura. Con objeto de determinar las condiciones óptimas de la membrana y de la etapa de reticulación, se realizó un diseño de experimentos considerando el espesor de la membrana y el porcentaje en peso del polímero como las variables clave para la etapa de la formación de la película. Por su parte, el tiempo de inmersión y el tipo de agente reticulante se tomaron como las variables clave para la etapa de la reticulación química. El parámetro de respuesta es la fracción de volumen libre de la membrana, que se calcula a partir de datos experimentales de densidad y el método de contribución de grupos de Bondii.

Este tipo de estudios permite optimizar tanto las variables en la preparación de las membranas, así como el número de experimentos de permeabilidad.

Referencias

- [1]. Chang K. S., Tung C. C., Wang K. S., Tung K. L., J. Phys. Chem. B, 113, 9821-9830 (2009).
- [2]. Shao L., Liu L., Cheng S. X., Huang Y. D., Ma J., Journal of Membrane Science, 312, 174-185 (2008).

POSTER

DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS MACROMOLECULARES POR DISPERSIÓN DE LUZ DE POLIELECTROLITOS SOLUBLES EN AGUA

María Eugenia Castro Sánchez, Margarita Cerón Rivera, María Judith Percino Zacarías, Jesús Guillermo Soriano Moro, Víctor Manuel Chapela Castañares

Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Puebla, México.
Tel: 222 2295500 X7299, Correo electrónico: jesus.soriano@correo.buap.mx

RESUMEN

Los polielectrolitos tienen una amplia aplicación como floculantes, agentes espesantes, en la recuperación de petróleo, pinturas, cosméticos etc. Sin embargo, el conocimiento de su comportamiento en medio acuoso en comparación con polímeros sin carga (neutros) es muy importante. Al respecto, el uso de la cromatografía de exclusión por tamaño (SEC) acoplada a dispersión de luz ha permitido determinar el peso molecular absoluto y la distribución completa de pesos moleculares (DPM) de polielectrolitos así como su comportamiento conformacional que adquieren. En el presente trabajo se reportan parámetros macromoleculares de copolímeros de o-metacrilatoilaminofenilarsonato de sodio con metacrilato y acrilamida, poli(o-MAPHA-Na-co-AM-Na) y poli(o-MAPHA-Na-co-AAD), en función del pH.

Referencias

- [1]. Wyatt P., Anal. Chim. Acta 272, 1-40 (1993).
- [2]. Anderson M. Wittgren B., Wahlund K.-G., Anal. Chem. 75, 4279-4291 (2003)
- [3]. ¿agar E., Acta Chim. Slov. 52, 245-252 (2005).
- [4]. Yáñez-Martínez B.A., Percino J., Chapela V.M., J. App. Polym. Sci. 118, 2849-2858 (2010)

POSTER

CHARACTERIZATION OF NANOCOMPOSITES OF POLY(N-VINYLAMIDE)-CLAY-COMPLEXES

Stefan Lehmann, Karl-Friedrich Arndt

Correo electrónico: stefan.lehmann@tu-dresden.de

RESUMEN

The biocompatibility and water-solubility of polyvinylamides is important for their applications in medicine, agriculture, biotechnology or as absorbents. Due to the amide group, polyvinylamides have a high tendency to adsorb on soil minerals. The combination of polyvinylamides like Poly(N-isopropyl-acrylamide) (PNIPAAm) with clay-particles leads to new polymer materials with enhanced properties such as mechanical strength, which can be applied in medicine or industry [1].

For these different applications, it is important to get knowledge about the phase behavior of polymers in dependence of environmental parameters. Parameters like, temperature, ionic strength or solvent can lead to different structural conformation due to different hydrophilic-hydrophobic interactions. Some water-soluble polymers demix from their solutions in water when the temperature increases. PNIPAAm or poly(N-vinylcaprolactam) (PVCl) are such thermosensitive polymers, which show a coil-globule transition at a lower critical solution temperature (LCST) [2].

The aim of this work is to characterize complexes by mixing a polymer with clay-particles at different conditions (molecular weight, concentration, monomer-ratio). PVCl was chosen to examine the possible thermo-sensitive behavior of the polymer-clay-complexes. Polyvinylpyrrolidone (PVP) was taken because of its common use in medicine. The copolymer of PVP and PVCl serve for the comparison of different complexations of PVP and PVCl. The polymers were purchased from BASF with different molecular weights. The following polymers were used: PVP (Luvitec®) K17 (10×10^3 g/mol), K30 (44×10^3 g/mol), K60 (370×10^3 g/mol), K85 ($1,1 \times 10^6$ g/mol); PVCl (Luviskol® Plus) (70×10^3 g/mol); Copolymer of PVP and PVCl (Lucitec® VPC 55 K 65 W) (750×10^3 g/mol). The clay-particles Laponite® XLS were purchased from Rockwood.

In the present work we could show the successful synthesis of nanocomposite-complexes by mixing polymers with clay-particles in a solution in dependence of molecular-weight, concentration and weight ratio. We could also show different behaviors at a lower critical solution temperature which occur by different interactions between polymers and clay [3]. We could observe an aggregation of complexes, caused by an decrease in solvent quality.

The change in temperature leads to the swelling or shrinking of microgels made of PVCl and Copolymer with clay. This was followed by turbidity measurements. Also dynamic and static light scattering was carried out to determine molecular weight, radius of gyration, hydrodynamic radius and distribution.

References

1. Ferse, B.; Graf, M.; Krahl, F. & Arndt, K.-F. Macromol. Symp. 2011, 306-307, 59-66
2. Makhaeva, E. E.; Tenhu, H.; Khokhlov, A. R.; Polymer, 2000, 41, 9139-9145
3. Osaka, Noboru; Endo, Hitoshi; Nishida, Toshihiko; et al. M. Phys. Rev. E 2009, 79, 060801

POSTER

ANÁLISIS COMPUTACIONAL DE IPN'S DE PU/PANI/PVP MEDIANTE MÉTODOS SEMI-EMPÍRICOS

Ana Maria Mendoza Martinez, Francisco Rodriguez Felix, Norma Aurea Rangel Vazquez

Ictm, Cd. Madero, Mexico.

Universidad de Sonora, Hermosillo, Mexico.

Instituto Tecnológico de Aguascalientes, Aguascalientes, Mexico.

Correo electrónico: norma_rangel79@yahoo.com.mx

RESUMEN

Los polímeros conductores son materiales novedosos que presentan diversas propiedades de interés tecnológico pero que a su vez, poseen serias limitaciones al momento de su implementación, debido principalmente a su baja procesabilidad. Para eliminar este inconveniente son combinados con otros materiales o conformados como nanoestructuras. Los materiales compuestos de PU/PANI/PVP deberán ser altamente compatibles con el tejido huésped para evitar que la interacción entre el material y el tejido no sea afectada por las características del material como tensión superficial, energía libre en superficie, morfología (rugosidad, textura y porosidad) y propiedades eléctricas. En este estudio se calculó mediante diferentes métodos semi-empíricos (PM3, MNDO y AMI), la energía total existente en las IPN's de PU/PANI/PVP (Poliuretano/Polianilina/Polivinilpirrolidona) (70/15,15, 80/10/10), también se obtuvo el espectro de FTIR para identificar los picos característicos del entrecruzamiento de las IPN's en las diferentes relaciones, así como el espectro de ^{13}C -RMN utilizando el software Hyperchem 8, y así determinar las aplicaciones médicas de las IPN's sintetizadas.

POSTER

ISOLATION AND CHARACTERIZATION OF TRITICALE STARCH AND ITS THERMOPLASTIC FILMS.

José Luis Jiménez Pérez, Claudio José Pérez Castillo, Ana Magdalena Valdebenito Soto, Pamela Andrea González Fuentes, Claudia Lorena Tramón Pregnan, Zormy Nacary Correa Pacheco

Unidad Profesional Interdisciplinaria en Ingeniería y Tecnologías Avanzadas (UPIITA), Ciudad de Mexico, Mexico.
Instituto Nacional de Investigaciones Agropecuarias (INIA), Chillan, Chile.

Universidad de Concepcion, Chillan, Chile.

Tel: 55 49589819, Correo electrónico: zormynacary@yahoo.com

RESUMEN

Due to its physico-chemical properties, starch is a carbohydrate used in different applications such as food and as a raw material for polymeric biodegradable materials like in packaging. Triticale (X Triticosecale Wittmack) is an intergeneric cross between wheat (*Triticum* spp.) and rye (*Secale* spp.). Triticale has high levels of adaptation to stress conditions such as acidic soils, excess moisture and is mildew resistant. Triticale grain yields are about 17% percent greater than wheat, depending on growing conditions. The starch content is around 85% and amylose content is between 12.8 and 35.1%. Today, in Chile, triticale is mainly used as animal feed. The aforementioned characteristics make triticale an attractive source for applications in the biopolymer manufacturing industry.

The aim of this work was the isolation and physico-chemical and rheological characterization of three varieties of triticale starches (Aguacero, Faraón and Peteroa). Morphology and mechanical properties of thermoplastic films were evaluated.

The triticale granules were pretreated in hot water before isolation. The starch content was between 70 and 75% (dry weight) and amylose percentage was almost 21% for the three varieties. The Aguacero and Peteroa starches morphology and granule size were similar. Lipids content was between 1 and 2% and protein content was approximately 5% (dry weight) for the three starches. Pasting behavior was assessed. For the thermoplastic films elaboration, glycerol and water were used as plasticizers. Corn films were also elaborated in order to compare the mechanical properties. Thermoplastic films from triticale were more flexible than the corn films. On the other hand, Young's modulus was higher for the corn films compared to triticale.

POSTER

**DISEÑO, CONSTRUCCIÓN Y AUTOMATIZACIÓN DE UN MICROTENSÓMETRO PARA TENSIÓN DE FIBRAS
POLIMÉRICAS**

José Gonzalo Carrillo Baeza, Miguel Ángel Arcique Uicab, Ricardo A. Gamboa Castellanos

Centro de Investigación Científica de Yucatán A.C., Mérida, México.

Tel: 0449991267458, Fax: (52) 999 981 39 00, Correo electrónico: mike_33bmw@hotmail.com

RESUMEN

En el ámbito científico contar con equipos que contribuyan y faciliten los estudios a realizar de forma confiable y precisa es de vital importancia. Tal es el caso de los equipos de microtensión que se utilizan para la caracterización de fibras y sistemas compuestos fibra/matriz con diferentes técnicas como el jalado de fibra, fragmentación y tensión. Como parte de mejorar el sistema de análisis y ensayo de pruebas micro-mecánicas se desarrolló un equipo de microtensión para fibras tanto naturales como sintéticas que pueda proporcionar resultados confiables con un sistema simple de manejar. Hoy en día el tema de la automatización ha tomado mucho auge debido a los avances tecnológicos y la necesidad de reducir errores en los procesos de ensayo. LabVIEW es un software desarrollado por la compañía National Instrument y es uno de los pioneros en la instrumentación virtual. Con dicho software como soporte es posible la integración de sistemas de medición y adquisición de datos de diversos dispositivos.

El desarrollo del presente equipo, utilizó un microtensómetro que cuenta con un motor electrónico DC a pasos de dos fases de alta precisión, el cual está acoplado a un carro que proporciona un total de 100 mm de desplazamiento lineal con velocidades que van de los 0.001 a 20 mm/seg. Este sistema usa como elemento de medición, celdas de carga de alta sensibilidad que asegura una excelente precisión en la adquisición de datos. Al integrar todo lo anterior en un software desarrollado en LabVIEW se obtuvo una plataforma que integra una interfaz simple y de fácil uso, que además de permitir al usuario observar en tiempo real el proceso del ensayo, permite recuperar los datos para su posterior análisis. El equipo fue validado con una fibra de aramida bien caracterizada en varios trabajos, validando la confiabilidad y precisión del equipo.

POSTER

NANOPARTICULAS DE HEXAMETILDISILOXANO POR MEDIO DE PLASMA ATMOSFERICO

Olayo Gonzalez Roberto, Pimentel Tinoco Ofelia G, Lopez Barrera Jose Antonio, Morales Corona Juan

Universidad Autonoma Metropolitana, Cd de Mexico, Mexico.
Universidad Autonoma de La Ciudad de México, Cd de Mexico, Mexico.
Tel: 5540907919, Correo electrónico: polimerosplasma@gmail.com

RESUMEN

En los últimos años la polimerización por plasma ha mostrado la importancia de hacer películas protectoras, capaces de no degradarse al estar frente a los ataques cotidianos de sistemas biológicos (microorganismos, bacterias, etc.) o también a condiciones ambientales (calor extremo, humedad, lluvia acida, salinidad, etc.). Se ha reportado que las películas de hexametildisiloxano (HMDSO) sintetizadas por plasma generan películas altamente hidrofobicas y con buena resistencia mecánica [1]. Sin embargo este tipo de protección basa sus resultados en depositar películas homogéneas sobre superficies regulares o irregulares, lo cual es bueno pero también perfectible. Se ha demostrado que si se hacen depósitos de tamaño nanométrico, se puede tener mejor resistencia mecánica al impacto o al mismo cambio extremo de temperatura.

Existe una industria muy extensa donde se pueden aplicar los materiales nanoestructurados como en las industrias médica, electrónica, eléctrica, militar, aeroespacial, etc. En todas estas su aplicación está en la tecnología aplicada de última generación. (bio-ensamble, conductor selectivo, recubrimiento protector, etc.) Una de estas aplicaciones de partículas de silano sintetizadas por plasma, se da cuando se obtienen cristales nanoestructurados, y que comúnmente se usan en la industria electrónica, aplicados como: leds, fotosensores y celdas solares [2].

En el presente trabajo se obtienen depósitos de partículas de tamaño nanométrico sintetizados por plasma atmosférico. La potencia utilizada es de 115 W. a un tiempo de exposición de 30 minutos y presión atmosférica relativa. El tamaño de partícula depositado es de 50 y 100 nanómetros, el tamaño de partícula si obtuvo por TEM.

POSTER

**SIMULACIÓN DINÁMICA MOLECULAR DEL COEFICIENTE DE DIFUSIÓN DE GASES EN UNA POLIAMIDA AROMÁTICA
A BASE DE TRIMETROPIM**

Manuel De Jesús Aguilar Vega, José Luis Santiago García

Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., Mérida, Yucatán, México.
Correo electrónico: jlsantia@cicy.mx

RESUMEN

La simulación dinámica molecular es una herramienta teórica muy aceptada para predecir las propiedades físicas y procesos dinámicos en materiales poliméricos[1]. En el presente estudio los coeficientes de difusión de cinco gases, He, O₂, N₂, CH₄, CO₂, en una poliamida aromática preparada a base de ácido isoftálico y 2,4-diamino-5-(3,4,5-trimetoxibenzil)pirimidina, conocida como trimetoprim, fueron calculados utilizando simulación dinámica molecular. Algunas propiedades físicas y de transporte fueron calculadas utilizando el modulo Synthia del programa Materials Studio 6.0. A modo de comparación, la densidad calculada con el modulo Synthia resulto ser más baja (1.2635 g/cm³) a la obtenida después de un proceso de relajación, NVT y NPT, la cual fue 1.2978 g/cm³. Esta densidad se utilizó para construir 10 celdas amorfas periódicas para cada gas, con 10 moléculas de gas y una cadena polimérica de 20 unidades repetitivas, cada una. El coeficiente de difusión se determinó en las celdas amorfas unitarias, empleando una simulación dinámica molecular de enfriamiento con un ensamble NVT, y posteriormente un ensamble NVE durante 1000 ps. Los datos de coeficiente de difusión fueron validados graficando el log del desplazamiento cuadrado medio (MDS) contra el log del tiempo. Este estudio de simulación puede proveer una guía para explorar las propiedades de difusión de gases en nuevas poliamidas aromáticas.

Referencia

[1] D. Frenkel and B. Smit, Understanding Molecular Simulation: From algorithms and applications. Second Edition. Academic Press, USA, 2002.

POSTER

ESTUDIO CINÉTICO DE LA SORCIÓN DE IONES CU (II) MEDIANTE UN CRIOGEL DE QUITOSANO.

Beatriz García Gaitán, Pedro Ávila Pérez, Anete Jessica Arcos Arévalo, Rosa Elvira Zavala Arce

Instituto Tecnológico de Toluca, Metepec, México.
Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Salazar, México.
Tel: 7222087224, Correo electrónico: rzavalaa@ittoluca.edu.mx

RESUMEN

La sorción es, en gran medida el método más versátil y es ampliamente utilizado para la recuperación de metales de efluentes acuosos. La mayoría de los materiales poliméricos utilizados en éste método, son polímeros sintéticos, por lo que su biocompatibilidad y su biodegradabilidad son mucho más limitadas que en los polímeros naturales, que pueden tener excelentes propiedades tales como la biocompatibilidad, biodegradabilidad, no toxicidad, entre otras [1]. Uno de estos polímeros naturales es el quitosano, ya que debido a la presencia de grupos amino e hidroxilo en su estructura, es capaz de interactuar y formar complejos con iones metálicos. Este material se ha utilizado en diferentes formas (polvo, hojuelas, perlas, entre otras) [2] para la sorción de iones metálicos, entre ellos el cobre, mostrando resultados favorables. Una de las estructuras a base de quitosano que recién se encuentran estudiando para tal fin son los criogeles (materiales estructurados y porosos obtenidos por el congelamiento y posterior descongelamiento de geles acuosos) [3 y 4]. El presente trabajo consistió en estudiar criogeles de quitosano como sorbentes de iones de Cu (II) realizando un estudio cinético con los mismos. Los criogeles de quitosano evaluados fueron cuatro, diferenciándose entre sí en el nivel de entrecruzamiento utilizado y la velocidad de inmersión con que se sintetizaron de acuerdo al método especificado por Arcos (2011) [5]. La evaluación de los criogeles como materiales sorbentes se realizó mediante la obtención de sus cinéticas a dos diferentes temperaturas (25 y 30 °C). A través de estos estudios se pudo determinar el tiempo en el que el proceso de sorción llega al equilibrio, la capacidad máxima de sorción obtenida y cómo la temperatura influye en estos valores; así mismo los datos experimentales obtenidos a las dos diferentes temperaturas 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; obteniéndose que todos los materiales presentaron una R² superiores a 0.98 para el modelo de Ho y cuyos valores fueron mayores que las obtenidas para el modelo de Lagergren, lo que predice que la velocidad de sorción depende de la capacidad de sorción en el equilibrio y no de la concentración del sorbato; así como también este modelo supone que el sorbato se sorbe en dos sitios activos de la biomasa [6].

POSTER

PROTOCOLO DE ENVEJECIMIENTO Y REVERSIBILIDAD DE HIDROGELES DE PNIPAM

H. Mercado-Uribe, F. Gómez-Galván

Cinvestav Unidad Monterrey, Monterrey, México.

Correo electrónico: fegomez@cinvestav.mx

RESUMEN

La PNIPAM (Poli-N-Isopropilacrilamida) en solución acuosa presenta una transición de fase alrededor de los 32 °C, temperatura cercana a la del cuerpo humano. Existen diferentes factores que pueden afectar el comportamiento físico de las soluciones acuosas de PNIPAM, entre ellos, la temperatura y el envejecimiento de las muestras. Se han realizado diferentes estudios donde analizan la influencia de la variación en la tasa de calentamiento, el historial térmico en la dinámica de relajación y el envejecimiento de muestras de PNIPAM para medir propiedades reológicas. Sin embargo, no se han realizado estudios sobre cómo afectan ambos factores en la LCST y la reversibilidad del proceso de transición de fase en polímeros de PNIPAM. En este trabajo se realizó un protocolo para medir los efectos de temperatura y envejecimiento de muestras de PNIPAM. Se sintetizaron hidrogeles de PNIPAM variando la cantidad de agente entrecruzante y la concentración del hidrogel en solución acuosa. Se implementó un dispositivo especial que permite medir la resistencia eléctrica en función de la temperatura, en un rango de 30 a 40 °C. Las mediciones se realizaron para diferentes tasas de calentamiento y en condiciones de envejecimiento. Los resultados muestran la existencia de una meseta en las curvas de resistencia, la cual nos indica que la transición de fase ha ocurrido. Para los casos de 0.5 y 1 °C/min se observa una doble meseta, lo que sugiere la existencia de una pre-transición. La reversibilidad se vio afectada en una de las muestras. El envejecimiento de éstas afecta la temperatura de transición de fase, ya que se observó que existe una diferencia en los rangos de temperatura con respecto a las muestras que no presentan envejecimiento. Mediante este protocolo se obtuvieron resultados que permiten una mayor comprensión del sistema de PNIPAM bajo diferentes condiciones de almacenamiento y de medición.

POSTER

ELABORACIÓN DE PELÍCULAS COMESTIBLES A PARTIR DE LA MEZCLA DÁTIL(Phoenix DACTYLIFERA L) - HIGO (FICUS CARICA L).

Tomás J. Madera Santana, Luz C. Montoya Ballesteros, Anahí Cozaín Montiel, Luis E. Ozuna, Yésica Martínez Núñez

Centro de Investigación en Alimentación y Desarrollo, A.C., Hermosillo, México.
Tel: 6622-89-24-00, Fax: 662-280-0422, Correo electrónico: lmontoya@ciad.mx

RESUMEN

Los extractos de las frutas naturales son fuente importante de biopolímeros, con los cuales se pueden producir películas comestibles [1]. El dátil (Phoenix dactylifera L) de la variedad Metjool, posee un alto contenido de fibra dietaria (17.4%) y sólidos solubles (70.02%). En el caso del higo (Ficus carica L) de la variedad Kadota tiene una fibra dietaria 9%, donde un porcentaje significativo son pectinas de alto metoxilo (73-89%) y peso molecular viscosimétrico en el intervalo de 26,000 a 58,000 Da. Estas características son importantes para desarrollar películas comestibles. El objetivo de este estudio fue elaborar películas comestibles a partir de la mezcla de extractos de dátil e higo, y evaluar sus propiedades fisicoquímicas. Las formulaciones de los extractos de dátil:higo ensayadas fueron: 100:0, 88:12, 80:20, 72:28 y 64:36. Las películas de las mezclas de los extractos se obtuvieron por el proceso de solución-vaciado en moldes de teflón y secadas en una estufa de convección a 40 °C. Las películas obtenidas fueron caracterizadas en sus propiedades fisicoquímicas, como son: humedad, espesor, mecánicas y térmicas. Así, la formulación 80:20 ha mostrado la mayor elongación (55 %) y resistencia a la tensión (5,971.24 MPa). Los resultados de las propiedades térmicas mostraron que las temperaturas de transición vítrea (Tg) y de fusión (Tm) disminuyen significativamente conforme se incrementa el contenido de extracto en la mezcla. Sin embargo, la temperatura de descomposición (Td) de las mezclas no mostró un cambio significativo ($p > 0.05$). La velocidad de transmisión al vapor de agua (WVTR) de las formulaciones experimentadas presentó una disminución conforme se incrementó el contenido de higo hasta la formulación (80:20) a partir de la cual, se observó un incremento significativo en los valores de WVTR. Los cambios en las propiedades antes mencionadas se atribuyen a que los componentes de las formulaciones (pectinas, gomas, oligosacáridos, proteínas, etc.) presentaron interacciones, las cuales se manifiestan en sinergismos (incrementos en las propiedades) y en otros antagonismos [2]. Los resultados de este estudio indican que es posible producir películas comestibles a partir de las mezclas de extractos de dátil e higo, las cuales podrían ser utilizadas en recubrimientos comestibles de frutos frescos cortados entre otros.

POSTER

ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES MECANICAS DE MATERIALES COMPUESTOS ESPUMADOS Y ESTRUCTURADOS DE POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD/FIBRA DE AGAVE PROCESADOS POR INYECCION

Rubén González-Núñez, Mitlon Oswaldo Vázquez Lepe, Francisco Javier Moscoso Sánchez, Denis Rodrigue, Cédric Tissandier, Roberto Carlos Vázquez Fletes

Department of Chemical Engineering, Quebec City, Canadá.
Tel: 331-441-9876, Correo electrónico: rocaeuamex@hotmail.com

RESUMEN

La mayoría de los plásticos que se utilizan en la vida cotidiana son materiales con poca capacidad a la degradación, permaneciendo por muchos años como residuos. En consecuencia ha existido un gran interés por el desarrollo de compuestos de madera plástica o WPC por sus siglas en inglés (Wood Polymer Composites), mismos que han ganado una aceptación por ser un novedoso grupo de materiales amigables con el ambiente [1]. Estos presentan diversas ventajas tales: bajo costo de producción, materiales no abrasivos, infinidad de aplicaciones, amigables con el ambiente, etc. Uno de los procesos de mayor reconocimiento en la fabricación de piezas WPC es el proceso de inyección, obteniendo piezas de buen acabado y alta reproducibilidad. Con este proceso es posible la producción de piezas espumadas, mismas que han sido objeto de estudio por diversas propiedades que poseen: baja densidad, buenos aislantes térmicos, absorción de ruido, etc. [2]. Diversas investigaciones se han centrado en el estudio de estos materiales [3-4]. Sin embargo este tipo de materiales no han sido plenamente estudiados en especial los WPC espumados.

En este estudio, materiales compuesto espumados y estructurados de polietileno de alta densidad/fibra de agave fueron producidas por inyección mediante el uso de un agente espumante químico. Se usaron diferentes temperaturas en los moldes (parte móvil y parte fija) para determinar el efecto de esta variable en la estructura tipo emparedado. Los cuales fueron observados por un microscopio electrónico de barrido y caracterizándolas en términos de las propiedades mecánicas. La temperatura aplicada a los moldes es factor importante para variar el espesor superior o inferior del material compuesto ya que en el centro de este se encuentran las burbujas. En consecuencia las propiedades mecánicas al impacto incrementaron con el aumento de los espesores de piel, sin embargo, al incrementar la cantidad de fibra la energía de impacto en los materiales compuestos disminuye. Respecto a las propiedades mecánicas de tensión, se observó un incremento en el modulo de Young y un decremento en el esfuerzo máximo cuando el aumenta la cantidad de fibra.

[1] Zengshe L., SevimZ E., Danny E., Barton F., J. Agr. Food Che., 54: 2134-2137 (2006) [2] Younggon S., Kyung H. A., Kookheon C., Polym Eng Sci, 40: 1376-1384, (2000)

[3] R. Gosselin, B. Riedl and D. Rodrigue,

POSTER

**POLÍMEROS NATURALES UTILIZADOS PARA LA MODIFICACIÓN DE UNA MEMBRANA DE POLIPROPILENO
MEDIANTE FOTOPOLIMERIZACIÓN**

Iván García-Orozco, Fernando Cortés-Gúzman, Omar A. Hernandez-Aguirre, Rosa M. Gómez-Espinosa

Correo electrónico: rosamarigo@gmail.com

RESUMEN

Las membranas poliméricas tienen una gran variedad de aplicaciones, principalmente en el tratamiento de aguas residuales, sin embargo debido a las características propias de algunos de los polímeros, las aplicaciones de este tipo de membranas se ven limitadas. Por esta razón, requieren ser modificadas incorporando grupos funcionales reactivos a la cadena polimérica. Estos grupos funcionales le otorgan a los polímeros diferente reactividad frente a distintos agentes e introducen nuevas propiedades o potencian propiedades ya presentes. Dentro de las ventajas ofrecidas por los materiales poliméricos funcionalizados se encuentra la modificación de materiales inertes, los cuales una vez funcionalizados pueden ser utilizados como adhesivos, materiales biocompatibles, catalizadores y hasta incluso ser reciclados. Además, la introducción de grupos funcionales sirve como punto de anclaje de diferentes moléculas orgánicas, partículas metálicas, etc., teniendo una gran variedad de aplicaciones tanto de interés biológico como en otras aéreas.

Así mismo, debido a las tendencias hacia la sustentabilidad de los procesos químicos, se hace necesario la disminución de residuos sintéticos por resinas naturales o biodegradables.

La modificación de la membrana de polipropileno se llevo a cabo utilizando monómeros naturales como celulosa y almidón, con el uso de ácido acrílico (AAc) como reactivo entrecruzante, benzofenona como fotoiniciador radicalario y radiación ultravioleta. La membrana modificada se caracterizó utilizando las técnicas FT-IR-ATR, ángulo de contacto y la evaluación de su permeabilidad mediante una curva de hinchamiento.

Referencias

- [1] Hai-YY, Zhi-Kang X, Hao L, Meng-Xin H, Qian Y. 2007. Photoinduced graft polymerization of acrylamide on polypropylene microporous membranes for the improvement of antifouling characteristics in a submerged membrane-bioreactor. Separation and purification technology. 53:119-125.
- [2] Musale DA, Kulkarni SS. 1996. Fouling reduction in poly(acrylonitrile-co-acrylamide) ultrafiltrationmembrnaes. JMemb Sci 111:49-56.
- [3] Hester JF, Banerjee P, Mayes AM. 1999. Preparation of protein-resistant surface on poly (vinylidene fluoride) membranes via surface segregation. Macromolecules 32:1643-50.
- [4] Bucio E, Burillo G. 1996. Radiation-grafting of 2-bromoethylacrylate onto polyethylene film by preirradiation Method. Radiat. Phys Ch

XXV Congreso Nacional de la Sociedad Polimérica de México

AÑO DE LA CULTURA MAYA

Del 7 al 10 de Noviembre de 2012

Mérida, Yucatán, México

MEMORIAS ORALES POSTERS



[IR A CONTENIDO](#)

XXV Congreso Nacional de la Sociedad Polimérica de México

AÑO DE LA CULTURA MAYA

Del 7 al 10 de Noviembre de 2012

Mérida, Yucatán, México

ORALES



[IR A CONTENIDO](#)



XXV
Congreso Nacional
de la Sociedad
Polimérica de México

Mérida, Yucatán, 7-10 de Noviembre de 2012

Inmovilización de Proteínas en Superficies Poliméricas Sintetizadas por Plasma.

B. Cruz-López¹, Omar F. Fabela-Sánchez², J. Morales-Corona³, R. Olayo³

¹Departamento de Química, ²Departamento de Ingeniería Eléctrica, ³Departamento de Física, Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Iztapalapa, Apdo. Postal 55-534, Iztapalapa, México, D. F.

jmor@xanum.uam.mx

RESUMEN

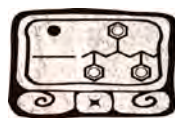
La técnica de polimerización por plasma permite sintetizar polímeros con grupos funcionales (como el grupo amina) en la superficie del mismo. Logrando la modificación de las propiedades químicas y físicas de las diferentes superficies poliméricas se tiene un amplio campo de aplicación en el área de biomateriales. Siguiendo esta tendencia en este trabajo se depositó una película delgada de Polipirrol (PPy), Polianilina (PAn) y Polialilamina (PALLY) con una carga superficial activa positiva consiguiendo la inmovilización de proteínas las cuales tiene una carga eléctrica opuesta a la de la superficie polimérica, la inmovilización se logra a través de la interacción electrostática de cargas opuestas dada por la fuerza de Coulomb.

También en este trabajo, se presenta la caracterización del material polimérico; PPy, PAn y PALLY, sintetizados sobre cubreobjetos de vidrio (Corning, 22mmX22mm) a diferentes condiciones de operación en un reactor de plasma de acero inoxidable. Se caracterizan por medio de las técnicas estándares para polímeros; espectroscopia de infrarrojo de reflectancia total atenuada (FTIR-ATR), ángulo de contacto, Microscopía electrónica de barrido (SEM), XPS y análisis elemental. Con el material caracterizado se inmovilizó a la proteína por medio de la inmersión de los sustratos en una solución de proteína con agua destilada. Posteriormente se le realizaron pruebas de FTIR-ATR caracterizando el material polimérico con la proteína.

Introducción

En los últimos años se han desarrollado dos tendencias de la técnica de polimerización por plasma, una es la síntesis por plasma de finas estructuras macromoleculares (depósito de capas y/o injerto de estructuras) y la otra es la funcionalización de superficies de materiales poliméricos. Esta síntesis implica la disociación de los materiales de partida (monómero) y la reorganización de los fragmentos de las moléculas neutras y cargadas resultantes en las superficies dentro o fuera de la zona del plasma.

La primer tendencia está enfocada hacia la obtención de materiales poliméricos semiconductores, y polímeros biocompatibles [1-4]. La segunda tendencia está enfocada a la modificación de las propiedades químicas y físicas de las superficies para su aplicación en el área de biomateriales. Siguiendo esta tendencia se depositó una película delgada polimérica con una carga superficial activa positiva, debido a los grupos funcionales del polímero (grupos amina) y por medio de esta se logró la inmovilización de proteínas con una carga eléctrica opuesta, promoviendo la interacción electrostática entre las cargas opuestas del material polimérico y la proteína (adsorción física) [3, 5-8].



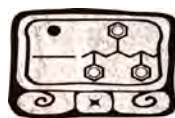
Experimental

En el trabajo se utilizó un reactor de plasma, construido completamente de acero inoxidable, cuenta con cuatro mirillas para poder monitorear el depósito de la película delgada y para acoplarle instrumentos de medición para el 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 que 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 a tierra 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), los tres marca Aldrich grado reactivo, sobre cubreobjetos de vidrio (Corning, 22mmX22mm). La separación entre electrodos fue de 1cm y se utilizaron diferentes condiciones de síntesis las cuales se muestran en la Tabla 1. Al final de la reacción el reactor permaneció por una hora en una atmósfera del monómero correspondiente con el fin de cerrar los radicales que permanecen activos al final de la polimerización y evitar la oxidación superficial de la película, posteriormente el reactor se abrió y se extrajeron los cubreobjetos (sustratos) con el material polimérico sintetizado en ellos, guardándose en cajas de Petri.

Tabla 1. Materiales poliméricos y condiciones de síntesis.

POLÍMERO	POTENCIA Watts (W)	TIEMPO Minutos (min.)
POLIALILAMINA	30	15
	30	30
	50	30
POLIANILINA	15	15
	30	15
	30	30
POLIPIRROL	15	15
	30	15
	30	30

Para llevar a cabo la inmovilización de la proteína por medio de adsorción física, se realizó la inmersión de los sustratos con el material polimérico en una solución de proteína con agua destilada a razón de 1 mg/ml. Por 20 minutos se sumergen la muestra, en un vaso de precipitado con 3ml de solución y posteriormente se lavan con agua destilada. En este trabajo la primera proteína utilizada fue la Fosfatasa Alcalina (FA).



Resultados y Discusión

Espectroscopia de FTIR-ATR

Para el análisis por espectroscopia de infrarrojo de reflectancia total atenuada (FTIR-ATR) se utilizó un espectrofotómetro Perkin Elmer GX System modelo 1600, al cual se le colocó un accesorio ATR Smith de diamante DuraSample II, que permite el análisis de muestras tanto sólidas como líquidas. En la Figura 1 se muestran los espectros de infrarrojo de los tres polímeros usados. Para tomar estos espectros se utilizó una pastilla de KBr que se colocó junto a los portaobjetos al momento de la polimerización y con ella se realizó el espectro de IR.

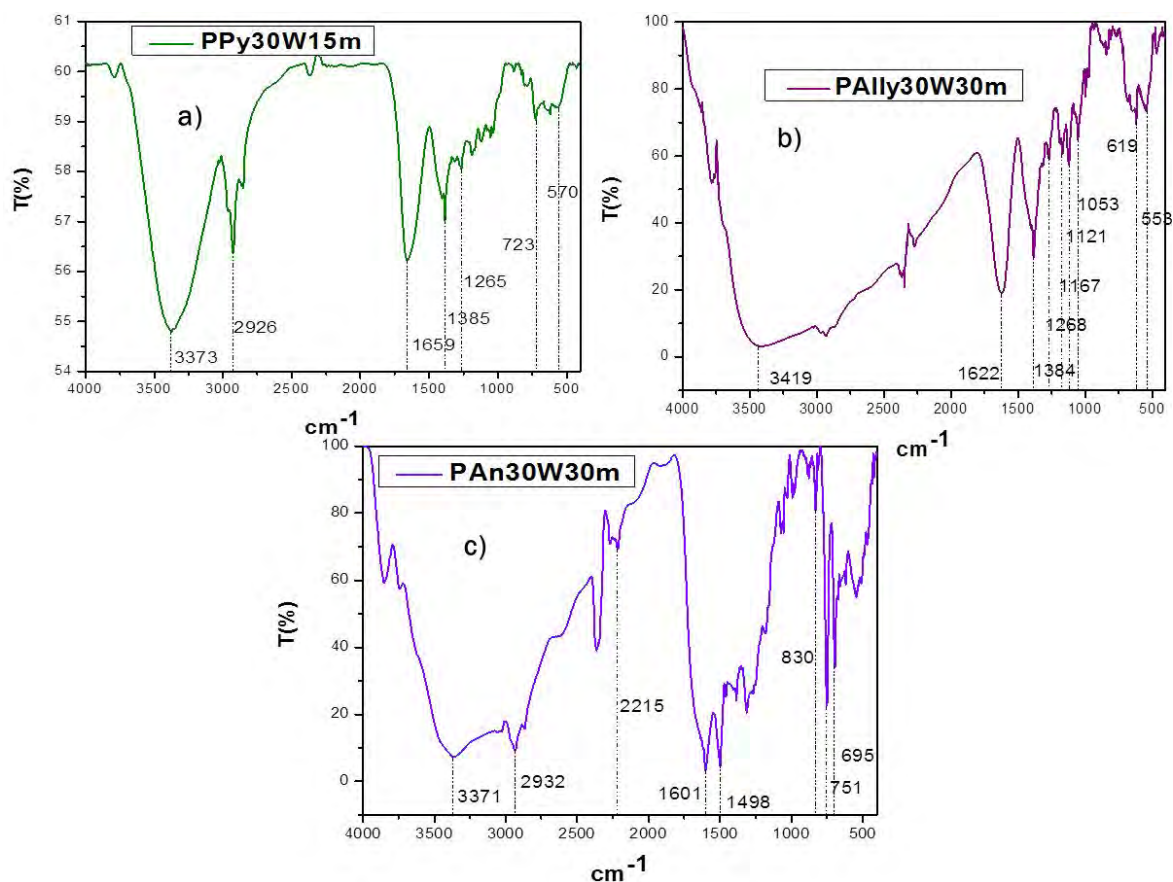
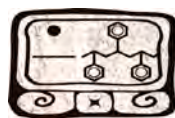


Figura 1. Espectros de infrarrojo tomados sobre una pastilla de KBr de los polímeros a) Polipirrol, b) Polialilamina y c) Polianilina.

Los espectros muestran bandas amplias y complejas características de los polímeros sintetizados por plasma. La estructura de PPy, PAlly y PAn [4-8] se encuentra reportada en la literatura. Los espectros muestran bandas de absorción características, en la región de 3500-3300 cm⁻¹ se



encuentra la presencia de enlaces de NH por parte del pirrol, de NH_2 de la anilina, también esta absorción es parte de la molécula de alilamina. Las dos bandas de absorción en 3459 y 2950 cm^{-1} pueden asignarse a los enlaces del C=C y CH respectivamente, la primera producto del rompimiento de los anillos de los monómeros.

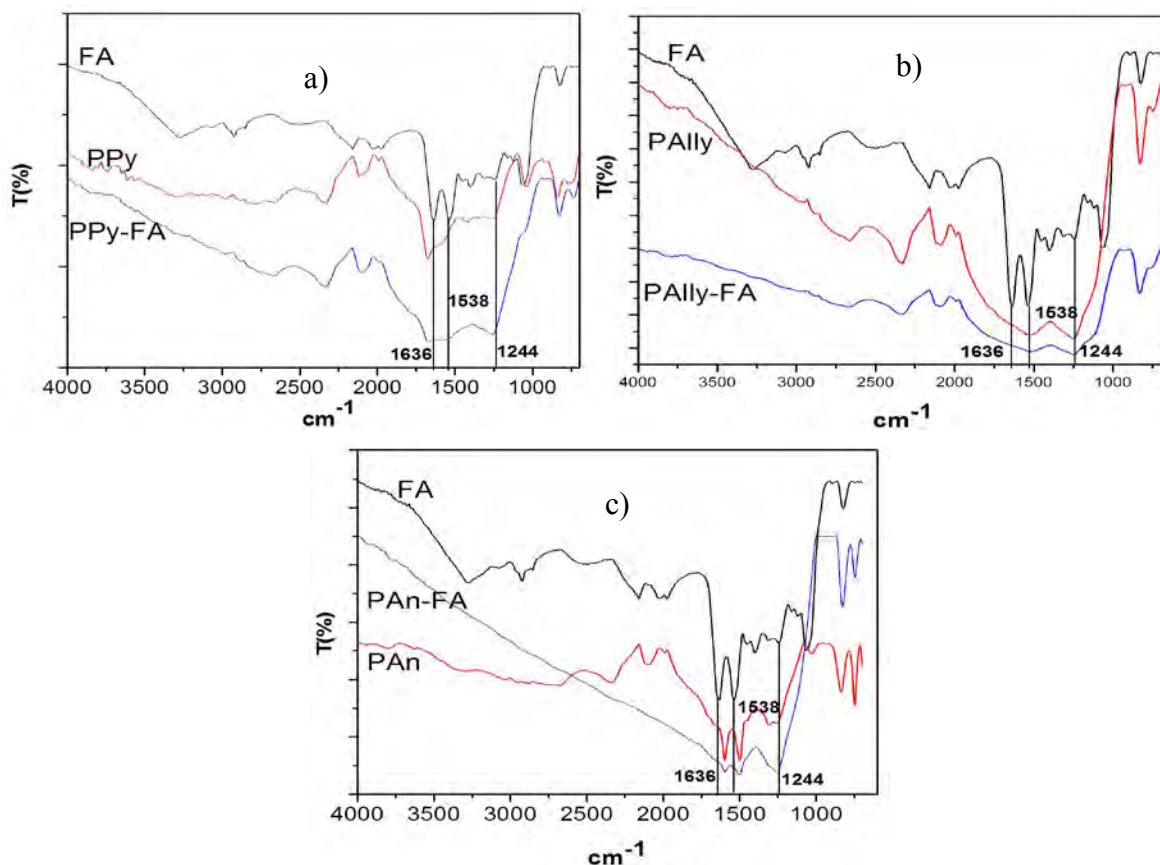


Figura 2. Espectros FTIR-ATR de a) FA, PPy y PPy-FA, b) FA, PAn y PAn-FA y c) FA, PAlly y PAlly-FA.

En la Figura 2 se puede apreciar los espectros de FTIR-ATR de la FA, PPy, PAn, PAlly, así como del PPy-FA, PAn-FA y PAlly-FA. El espectro de la fosfatasa alcalina presenta las bandas características de los compuestos orgánicos. Presenta una vibración de estiramiento del enlace N-H como parte del grupo amida secundaria $[-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-]$, la cual está localizada a 3287 cm^{-1} , las siguientes dos bandas corresponden a las vibraciones de estiramiento antisimétricas y simétricas de los carbonos alifáticos $(-\text{CH}_2-)$, localizadas a 2968 y 2948 cm^{-1} , a continuación se identifica la banda correspondiente a 1636 cm^{-1} , denominada Amida I, esta banda se origina por la vibración de estiramiento del enlace C=O del grupo amida $[-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-]$, esta sirve de patrón para determinar la estructura secundaria nativa de la proteína, la banda denominada Amida II se



XXV
Congreso Nacional
de la Sociedad
Polimérica de México

Mérida, Yucatán, 7-10 de Noviembre de 2012

localiza en 1538 cm^{-1} , y corresponde a la vibración de deformación del enlace C-N-H en el grupo amida secundaria [-C(=O)-NH-], por otra parte, la banda que se encuentra en 1453 cm^{-1} , corresponde a la vibración de deformación de los grupos metilenos (-CH₂-), la banda localizada en 1376 cm^{-1} , corresponde al estiramiento del enlace C-N del grupo amida secundaria [-C(=O)-NH-], también se identifica la banda denominada Amida III, la cual está localizada a 1244 cm^{-1} y que corresponde a la vibración de deformación del enlace C-N-H del grupo amida secundaria [-C(=O)-NH-]. Finalmente presenta una banda correspondiente a la vibración de estiramiento del enlace C-N del enlace amida secundaria [-C(=O)-NH-], y está localizada en 1063 cm^{-1} .

En el espectro correspondiente al polipirrol con la absorción de proteína (FA), PPy-FA (Figura 2a), se pueden identificar picos que corresponden a ambos materiales, pero en 1600 cm^{-1} se muestra la absorción de la amida I mientras que en $1550, 1258$ y 1057 cm^{-1} se encuentran las vibraciones de la amida II lo que confirma la inmovilización de la proteína sobre el Polipirrol. Si observamos el espectro de la absorción de FA (Figura 2c) se identifican picos correspondientes a PAN-FA que coinciden en 1538 cm^{-1} correspondientes a la absorción de la amida I, mientras que en 1244 cm^{-1} se encuentran las vibraciones de la amida II lo que confirma la inmovilización de la proteína sobre la Polianilina. De la misma manera observando la Figura 2b correspondiente al espectro de la absorción de FA, PAlly-FA se identifican picos que coinciden en 1538 y 1244 cm^{-1} se encuentran las vibraciones de la amida II lo que confirma la inmovilización de la proteína sobre la Polialilamina.

Conclusiones

Se sintetizaron películas delgadas de PPy, PAN y PAlly sobre cubreobjetos de vidrio a diferentes condiciones de síntesis. Los espectros de FTIR-ATR muestran que la FA se puede inmovilizar sobre los diferentes sustratos, se aprecia mejor en los materiales sintetizados a 30W por 30 min. El ángulo de contacto muestra que se tiene una superficie más hidrofóbica con la PAN y es más hidrofílica con PAlly.

Agradecimientos

Los autores agradan 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.



XXV
Congreso Nacional
de la Sociedad
Polimérica de México

Mérida, Yucatán, 7-10 de Noviembre de 2012

- [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 osteinductor, *Superficies y Vacío 23(S) 166-171*
- [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).



Sociedad Polimérica de México, A.C.



Centro de Investigación
Científica de Yucatán, S.C.



Crecimiento celular bidimensional sobre biopolímeros sintetizados por plasma para su uso en ingeniería de tejidos.

Juan Morales-Corona^{1*}, M. Vasquez-Ortega², Raquel G. Vargas-Jiménez³, Atlántida M. Raya-Rivera³, Nancy C. Islas-Arteaga⁴, Rafael Godínez-Fernández⁴, Roberto Olayo¹

¹ Departamento de Física, Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa, Av. Michoacán y Purísima, Col. Vicentina-Iztapalapa, D.F., CP 09340, México D. F. jmor@xanum.uam.mx

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.

³ Hospital Infantil de México Federico Gómez, Depto. de Urología, Laboratorio de Ingeniería de tejidos. Calle: Dr. Márquez No.162, Col. Doctores, Delegación: Cuauhtémoc, México D.F. C.P 06720 México, D. F.

⁴ Departamento de Ingeniería Eléctrica, Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa, Av. Michoacán y Purísima, Col. Vicentina-Iztapalapa, D.F., CP 09340, México D. F.

RESUMEN

El uso de polímeros biodegradables o biocompatibles en ingeniería de tejidos se ha incrementado en la última década. Entre estos polímeros se encuentra la polianilina, polipirrol, polipirrol dopado con yodo, polialilamina, polialilamina dopada con yodo y policaprolactona. Estos materiales se pueden sintetizar a través de métodos químicos, electroquímicos y por polimerización por plasma. Cuando la síntesis se realiza por plasma, la alta energía de los electrones del plasma producen un material entrecruzado y ramificado con una gran variedad química superficial que permite su interacción con diferentes tipos celulares. En este trabajo se sintetizan por plasma los cuatro materiales mencionados con diferentes condiciones de síntesis y sobre ellos se lleva a cabo el crecimiento celular de hepatocitos humanos HepG2 y células musculares. Se presenta también la caracterización de los polímeros por medio de las técnicas estándares para estos materiales como son FTIR-ATR, SEM, ángulo de contacto, etc.

Introducción

La síntesis por plasma de una película delgada de material polimérico es un método que se usa para modificar las propiedades físicas y químicas de la superficie de diferentes materiales. Se pueden sintetizar películas ultradelgadas, con espesor del orden de nanómetros, con funcionalidad química específica que se pueden usar para modificar propiedades superficiales sin comprometer las propiedades de bulto del material. Esta técnica es cada día más usada en el campo de los biomateriales, tanto *in vitro* como *in vivo*. *In vitro* se usan como sustratos para cultivo de células, promover o prevenir la absorción de proteínas y como membranas de biosensores. *In vivo* para recubrimiento de lentes de contacto e implantes biocompatibles [1-3]. Para algunas aplicaciones en biomateriales son de particular interés superficies ricas en grupos amino, porque se conoce que influyen en la absorción de proteínas y en la adhesión de células. Básicamente se usan dos procesos de plasma para introducir grupos amino sobre una superficie. En el primero, una superficie polimérica se expone a un plasma de un gas no polimerizable tal como nitrógeno o amoníaco, produciendo una superficie que contiene aminas, amidas, e imidas. En este tipo de modificación sólo algunas capas moleculares del material sufren cambios en su estructura y propiedades, mientras que las propiedades globales del polímero permanecen invariantes. Se sintetiza por plasma una película delgada rica en aminas, adherida a los sustratos en un proceso libre de solventes y de un solo paso [4-6]. En este trabajo se busca depositar



películas delgadas ricas en grupos amino como son polianilina, PAn, polipirrol, PPy, polipirrol dopado con yodo, PPy-I, polialilamina, PAlly, polialilamina dopada con iodo, PAlly y policaprolactona, PCL.

Experimental

La polimerización por plasma de los polímeros de PPy, PPy-I, PAn, PAlly, PAlly-I, y PCL se realizó en un reactor tubular de vidrio, ver Fig. 1. El reactor consta de un tubo de vidrio de 25cm de largo y 10cm de radio. Cuenta con dos tapas de acero inoxidable y al centro de las tapas hay un acceso para los electrodos también de acero inoxidable. El reactor esta conectado a una fuente de RF de 13.56MHz marca Dressler modelo Cesar 1350. El sistema de vacío cuenta con una trampa para partículas enfriada con nitrógeno líquido y una bomba mecánica. También tiene acoplado un sensor tipo pirani para monitorear la presión dentro del reactor. Los cuatro polímeros se sintetizaron a las mismas condiciones: presión 5×10^{-2} Torr, Potencia 30W, tiempo de síntesis 60 minutos.

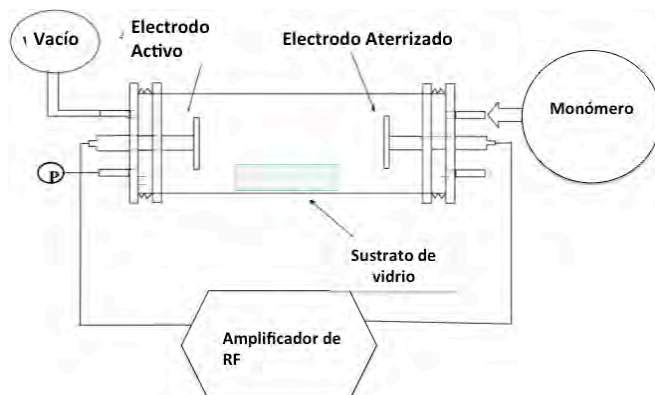


Fig. 1 Esquema del reactor de polimerización.

Resultados y Discusión

En la Figura 2 se muestran los espectros de FTIR en modo de reflectancia total atenuada (ATR) de los polímeros sintetizados por plasma. Los espectros tienen bandas de absorción anchas y complejas características de los materiales sintetizados por plasma. La Fig. 2(a) corresponde al polipirrol y al polipirrol dopado con yodo. La Fig. 2(b) corresponde a la polialilamina y polialilamina dopada con yodo. La Fig. 2(c) es el espectro de polianilina y el espectro de 2(d) corresponde a la policaprolactona. Los espectros de PPy-I, PPy, PAn, PAlly y PAlly-I muestran aproximadamente en 3350cm^{-1} la vibración que es característica de los grupos aminas primarias y secundarias. A excepción de 2(b), en aproximadamente 2930cm^{-1} se aprecia la vibración del enlace $-\text{CH}_2$ de los carbonos alifáticos de la estructura aromática de los monómeros. En 2200cm^{-1} se aprecia la vibración de los grupos $\text{C}\equiv\text{N}$ que indica el rompimiento del anillo aromático y el entrecruzado del material polimérico. En 2(a y b) se muestra en 852cm^{-1} la interacción del carbono con yodo. En 2 (d) en 1741cm^{-1} aparece la vibración del grupo carbonilo $\text{C}=\text{O}$. La banda centrada en 1190 es resultado de la vibración de estiramiento del enlace CO-O .

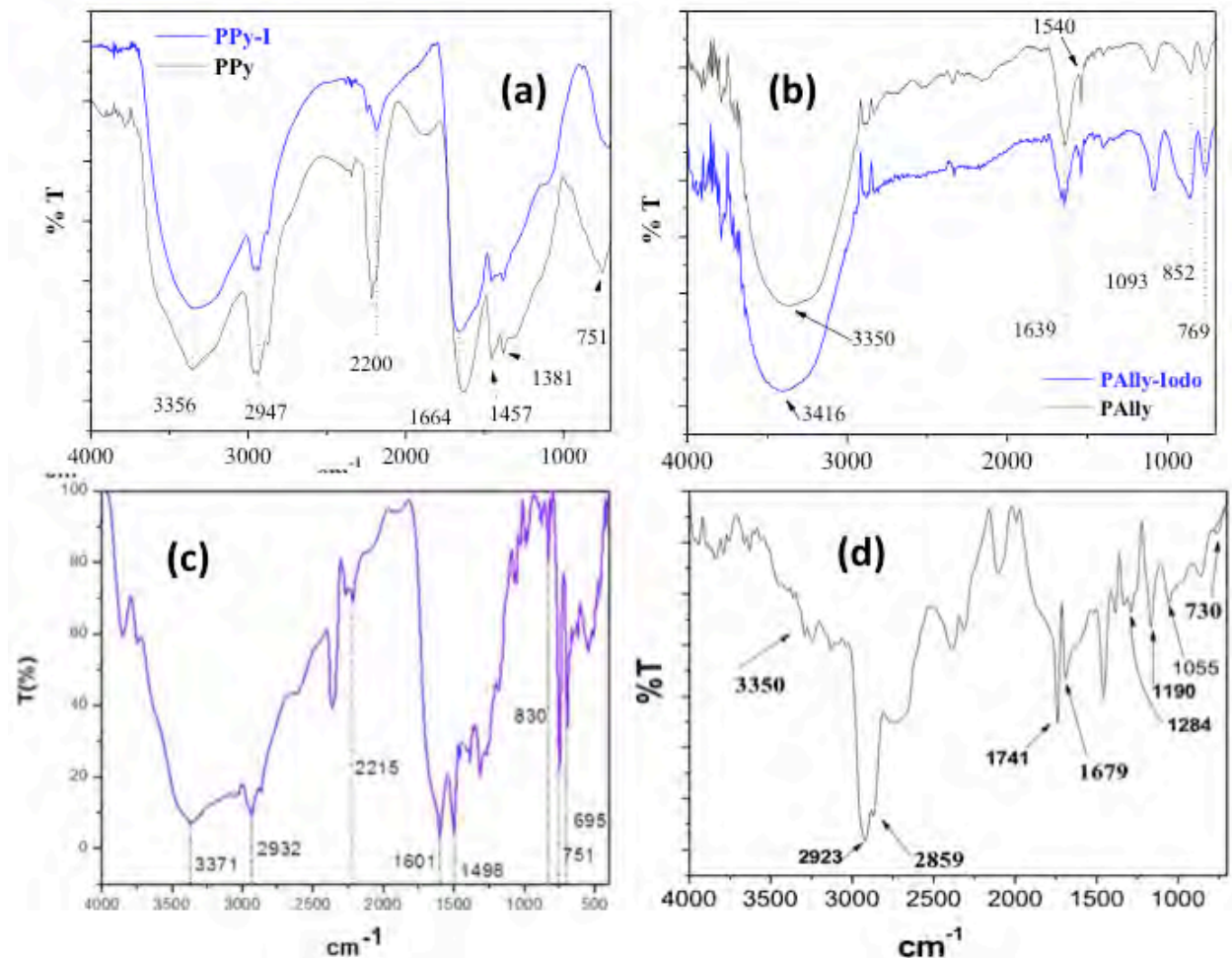
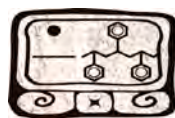


Fig. 2 (a) Espectro IR-ATR de PPy y PPy-I. 2(b) Espectro IR-ATR de PAlly y PAlly-I. (c) Espectro IR-ATR de PAn. (d) Espectro IR-ATR de PCL.

En la Fig. 3 se aprecia el cultivo celular de hepatocitos, HepG2 sobre sustratos de PPy (a), PPy-I (b), PAlly (c) y PAlly-I (d). En las cuatro fotografías se aprecian hepatocitos de forma poligonal que se han adherido a los sustratos y que muestran diferenciación. Estos materiales son aptos para el crecimiento de HepG2. Como se aprecia en la imagen (d) es la tiene mayor cantidad de células sobre la superficie. Esto indica que la PAlly-I es la mejor superficie para el cultivo celular de HepG2. A las 72 horas de cultivo se logro la formación de una monocapa celular sobre esta superficie, no se muestra la imagen.

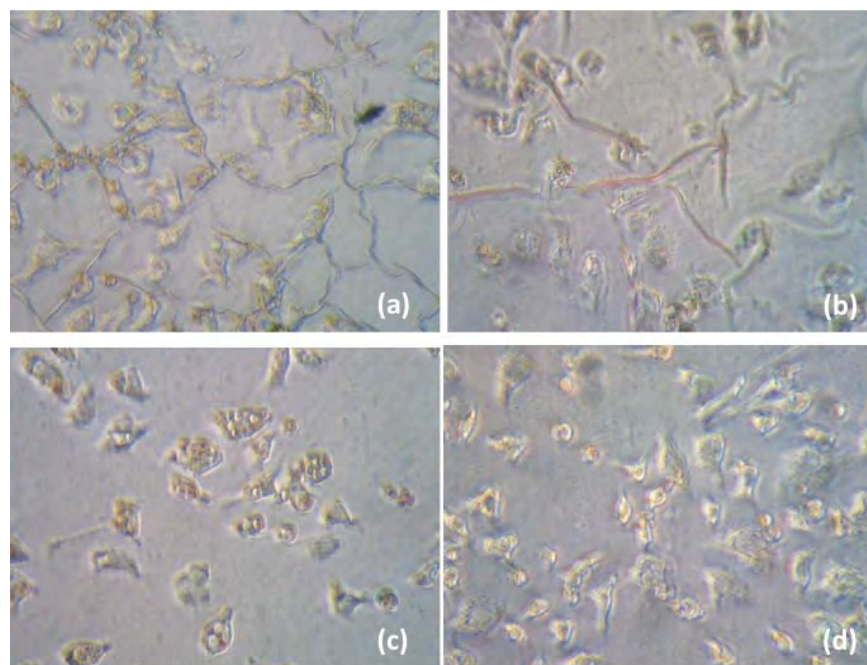


Fig. 3 Cultivo celular de hepatocitos humanos HepG2 sobre (a) Polipirrol, (b) Polipirrol dopado con yodo, (c) Polialilamina y (d) Polialilamina dopada con yodo.

La Fig. 4 (a) muestra el cultivo celular de HepG2 sobre polianilina, en (b) se muestra el cultivo de HepG2 sobre policaprolactona y (c) muestra el crecimiento celular de neuroblastoma de ratas, línea celular N1E115. La Figura (a) muestra la formación de una monocapa de HepG2 sobre el polímero de polianilina, se puede apreciar una distribución homogénea de células y que éstas están bien ancladas y diferenciadas. En (b) se aprecia la clásica morfología poligonal de los hepatocitos lo que indica que las células proliferaron, se diferenciaron y se anclaron al sustrato hasta formar la monocapa celular. En (c) se aprecia que las células están extendiendo sus axones y que se tocan unas con otras posiblemente para establecer comunicación y la transmisión de señales eléctricas a través de la formación de una posible red neuronal. Estas células tienen la morfología característica y también tienden a formar una monocapa, o red neuronal.

Conclusiones

Los biopolímeros sintetizados por plasma como el PPy, PPy-I, PAlly, PAlly-I, PAn y PCL contienen grupos amina los cuales les permiten soportar el crecimiento y diferenciación de hepatocitos humanos. Sobre ellos es posible formar una monocapa celular que se mantiene funcional. Estos materiales tienen amplias posibilidades de ser empleados en el campo de la Ingeniería de Tejidos.

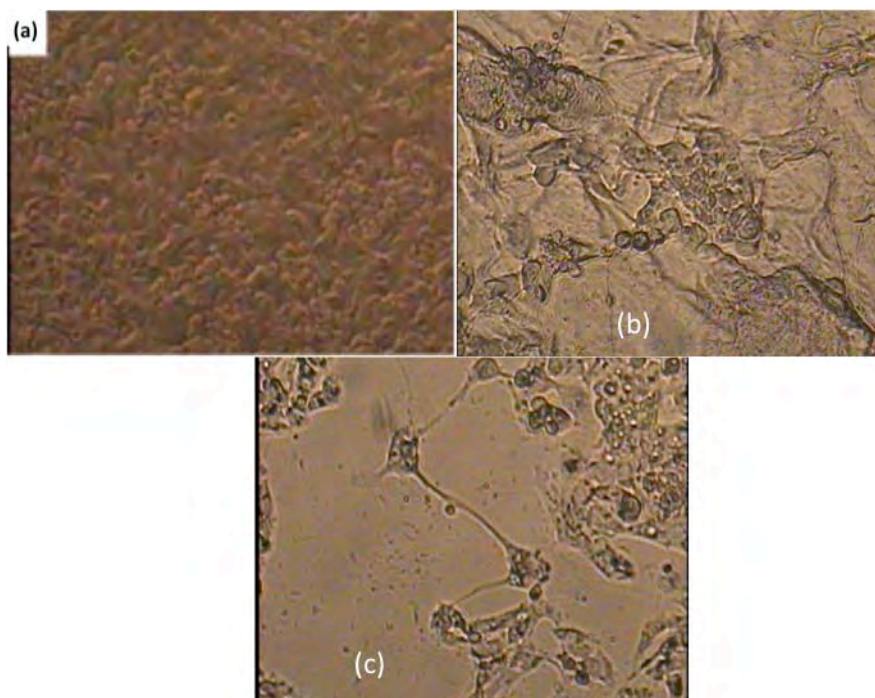


Fig. 4 (a) Hepatocitos creciendo sobre PAN, (b) Hepatocitos creciendo sobre PCL, (c) neuronas creciendo sobre PCL.

Agradecimientos.

Los autores agraden 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 – Castner David G., Ratner Buddy D., 2002, Biomedical surface science: Foundations to frontiers, Surface Science 500, 28–60.
- 2 – Gancarz Irena, Pozniak Gryzelda, Bryjak Marek, Wlodzimierz Tylus, 2002, Modification of polysulfone membranes: 5. Effect of n-butylamine and allylamine plasma, European Polymer Journal, 38, 1937–1946.
- 3 – Hidenobu Aizawa, Shigeru Kurosawa, Kuniyuki Kobayashi, Kazuya Kashima, Tomoya Hirokawa, Yasuo Yoshimi, Minoru Yoshimoto, Toshihiro Hirotsu, Jun Miyake, Hideo Tanaka, 2000, Turning of contact angle on glass plates coated with plasma-polymerized styrene, allylamine and acrylic acid, Materials Science and Engineering C, 12, 49–54.
- 4 – Minh Tho Nguyen, Steven Creve, Tae-Kyu Ha, 1998, On the formation of the PCH CH CH₂NH₂ distonic radical cation upon ionization of cyclopropylamine and allylamine, Chemical Physics Letters 293, 90–96.
- 5 – M. T. van Os, B. Menges, R. Foerch, G. J. Vancso, W. Knoll, 1999, Characterization of Plasma-Polymerized Allylamine Using Waveguide Mode Spectroscopy. *Chem. Mater.*, 11, 3252-3257.
- 6 – Whittle J. D., Short R. D., Douglas C. W. I., and Davies J., 2000, Differences in the Aging of Allyl Alcohol, Acrylic Acid, Allylamine, and Octa-1,7-diene Plasma Polymers Studied by X-ray Photoelectron Spectroscopy, *Chem. Mater.*, 12, 2664-2671.

Electrohilado y modificación superficial de polímeros para su uso en ingeniería de tejidos

Roberto Olayo^{1*}, Juan Morales-Corona¹, Raquel G. Vargas-Jiménez², Atlántida M. Raya-Rivera², Nancy C. Islas-Arteaga³, Josué Austria-Pérez³.

¹Departamento de Física, Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa, Av. Michoacán y Purísima, Col. Vicentina-Iztapalapa, D.F., CP 09340, México D. F. jmor@xanum.uam.mx

²Hospital Infantil de México Federico Gómez, Depto. de Urología, Laboratorio de Ingeniería de tejidos. Calle: Dr. Márquez No.162, Col. Doctores, Delegación: Cuauhtémoc, México D.F. C.P 06720 México, D. F.

³Departamento de Ingeniería Eléctrica, Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa, Av. Michoacán y Purísima, Col. Vicentina-Iztapalapa, D.F., CP 09340, México D. F. oagr@xanum.uam.mx

RESUMEN

La gran versatilidad que da el electrohilado para construir materiales porosos con gran superficie y con capacidad de biodegradación, lo hace una técnica ideal para ser utilizada en Ingeniería de Tejidos. El presente trabajo presenta el trabajo de nuestro laboratorio en andamios electrohilados y su modificación por plasma, se discuten los equipos diseñados, sus capacidades y las combinaciones que permiten obtener resultados con diferentes tipos celulares contrastados por medio de pruebas in vitro y en vivo, y la obtención de materiales compuestos electrohilados para aplicaciones específicas como tejido óseo y nervioso.

Introducción

En los últimos años la Ingeniería de tejidos se ha consolidado como una esperanza en el remplazo de órganos y tejidos afectados por diferentes patologías. Una de sus principales componentes son los andamios o soportes en los que se da el crecimiento celular para después buscar su implante. El electrohilado es una de las técnicas que ha demostrado tener gran capacidad para adaptarse a las necesidades de los andamios requeridos. El manejo de sus variables ha permitido incidir en su morfología [1], combinar la función de sostén con la de dosificación de drogas [2,3], buscar formas alternativas que permitan mejorar los andamios tridimensionales [4], y explorar materiales compuestos con características particulares que den ventajas fisiológicas o estructurales [5,6]. La superficie del andamio juega un papel fundamental para su aplicación en la ingeniería de tejidos, por lo que la modificación por plasma permite manejar esta variable con versatilidad ya que puede ser desde simple modificación química de la superficie o alterar las propiedades del bulto cambiando propiedades como su tiempo de biodegradación o su conductividad eléctrica.

El presente trabajo discute los equipos que se están desarrollando en el laboratorio de polímeros de la Universidad Autónoma Metropolitana, así como los resultados en diferentes materiales electrohilados y pruebas in vitro y in vivo de los mismos.

Experimental

El equipo de electrohilado se ha modificado en base al equipo original [7], fundamentalmente automatizándolo acoplándole una computadora portátil que maneja los motores y un control de temperatura que permite trabajar con soluciones más concentradas y solventes menos volátiles, entre ellos agua. La Figura 1 muestra una imagen del equipo construido y los detalles se describen en otro trabajo [8].

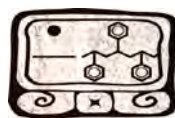


Figura 1 Sistema de electrohilado con control de temperatura e interfase táctil para controlar los procesos.

La segunda etapa pretende acoplar el sistema de electrohilado a una impresora tridimensional con capacidad de estruir polímeros biodegradables para combinar la habilidad de reproducir piezas con forma predeterminada con la porosidad y soporte que da el electrohilado. La Figura 2 muestra el impresor tridimensional (Makerbot) y un esquema del equipo en construcción.

Por su parte el electrohilado ha permitido la producción de andamios con componentes de más de un polímero permitiendo que su morfología y composición den como resultado diferentes tiempos de degradación. Otras capacidades que permite explorar el electrohilado son: la carga de sustancias para su dosificación, la generación de hilos de materiales compuestos para el control de sus propiedades mecánicas, y la producción de hilos de mezclas poliméricas que pueden producir morfologías específicas o liberación de polímeros con objetivos específicos como puede ser el quitosano.

Los resultados presentados son con andamios combinados de policaprolactona (PCL) y poli ácido lactico (PLA), hilos de polivinil alcohol (PVA) con ácido ascórbico, PLA con quitosano, PLA



con Hidroxiapatita (HPA), en experimentos con diferentes tipos celulares tanto en vitro como en vivo. Dado que los resultados de adhesión celular han mejorado fuertemente si la superficie es de polipirrol depositado por plasma (PPy), en todos los casos los andamios tienen este tratamiento, esto además de mejorar la adhesión celular permite modificar el tiempo de degradación de acuerdo a el grueso de la capa que se deposita. [9-11].

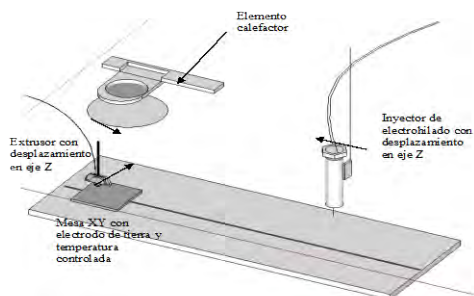
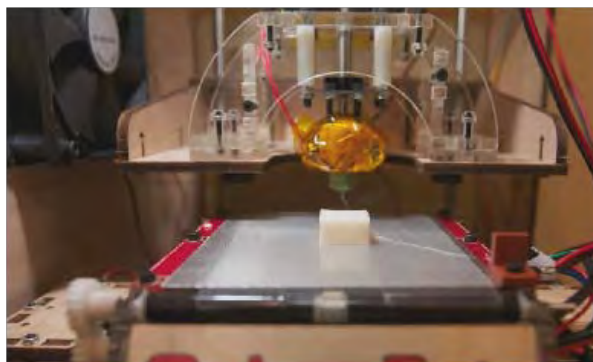


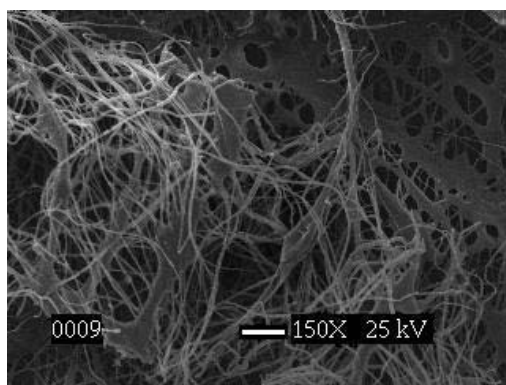
Fig. 1. Esquema simplificado del aparato híbrido extrusión/electrohilado, la muestra se posiciona alternadamente al alcance de ambos cabezales para su crecimiento por capas.



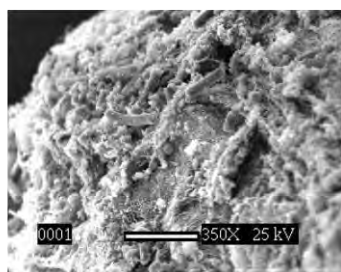
(a)

(b)

Figura 2. Esquema del sistema combinado en construcción (a), Imagen del impresor tridimensional (b).



(a)



(b)

Fig. 26 Imagen SEM. Membrana a los 30 días de implantación en conejo

Figura 3. Andamios de PCL y PLA cubiertos con PPy (a), el mismo andamio después de implantado durante 30 días en un conejo [12].

Resultados y Discusión

La Figura 3 muestra el andamio construido con hilos combinados de PCL y PLA cubiertos de PPy (Figura 3a), el efecto del hilado permite que uno de los polímeros se degrade primero dado que se puede hilar mucho más delgado (PCL), y el tratamiento de pirrol prolonga el tiempo de



degradado y da una mayor adhesión celular, como se puede ver de la muestra in vivo después de 30 días de implantada en un conejo (Figura 3b).

La Figura 4 presenta un andamio de PLA e HAP cubiertos con PPy, dependiendo de la concentración de HAP la rigidez del andamio cambia, se logro hilar hasta con un contenido de 30% de HAP, lo que le da una consistencia rígida pero con flexibilidad suficiente para adaptarlo a la forma. Los andamios se probaron in vitro con osteocitos logrando su proliferación [14].

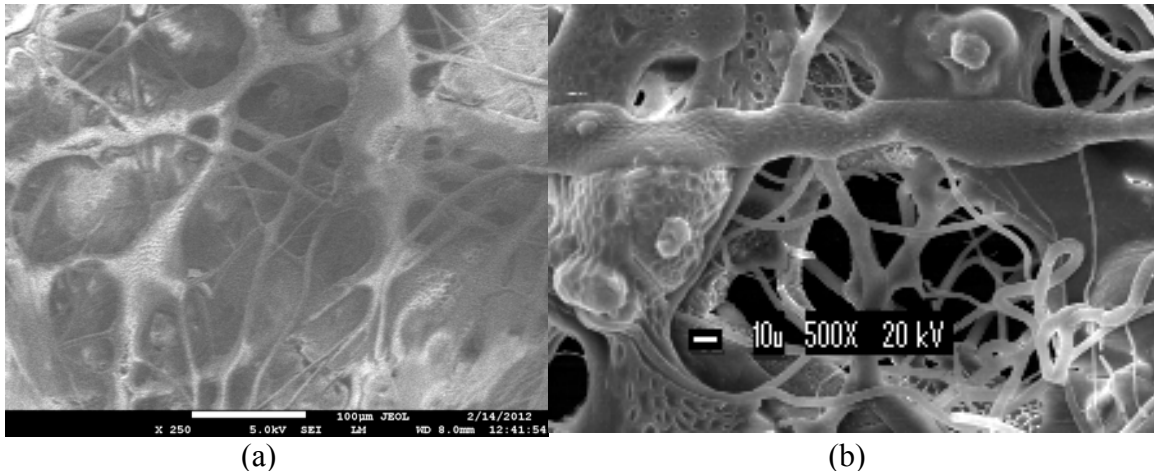


Figura 5 Andamios de PLA con HAP cubiertos con PPy (a), Los mismos andamios después del cultivo de osteocitos in vitro (b).

Polímeros como el quitosano se han logrado hilar pero dan como resultado un andamios rígido y frágil en su manejo, lo que nos llevo a hilar una mezcla de quitosano con PLA, que permite su manejo y presenta la perspectiva de liberación del quitosano. La posibilidad de combinarlo con otros polímeros que se degraden más rápido nos permite presentar un potencial interesante y con muchas posibilidades. La Figura 6 muestra la microfotografía de la mezcla PLA-quitosano.

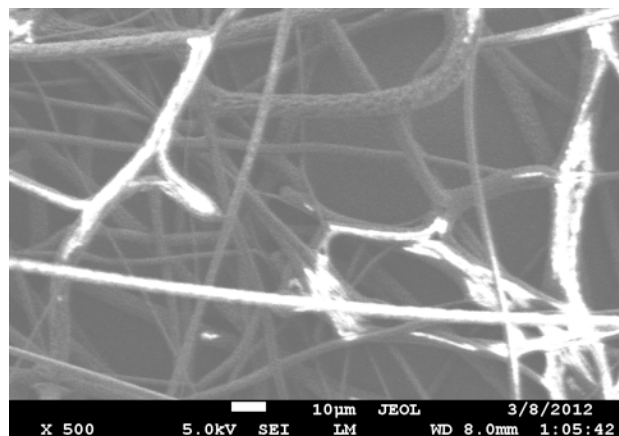


Figura 6 Microfotografía del electrohilado de la mezcla PLA-quitosano.

Conclusiones

El electrohilado a mostrado ser una buena técnica para producir andamios para Ingeniería de Tejidos, su versatilidad da oportunidad al investigador para variar: morfología, propiedades mecánicas, propiedades superficiales y tiempos de degradación. Esto permite el diseño de andamios que van del crecimiento bidimensional a un crecimiento tridimensional activo.

Agradecimientos

Los autores agradecen el soporte parcial del ICYT-DF (Instituto de Ciencia y Tecnología del Distrito Federal) a través del proyecto PIUTE 10-63, ICyTDF 276/2010.

Referencias

- [1] C. Vaquette, J. Cooper-White, *Acta Biomaterialia* (2011), doi: 10.1016/j.actbio.2011.02.036
- [2]. B. Song, C. Wu, J. Chang, *Acta Biomaterialia* (2012), doi: 10.1016/j.actbio.2012.01.020
- [3]. Yue-E Miao et al, *Materials Chemistry and Physics*, doi:10.1016/j.matchemphys.2012.03.041
- [4]. Yoshiro Yokoyama et all, *Materials Letters* 63 (2009) 754–756
- [5]. Molamma P. Prabhakaran et all, *Journal of Bioscience and Bioengineering* VOL. 112 No. 5, 501–507, 2011
- [6]. Mehdi Pakravan et all. *Polymer* 52 (2011) 4813-4824
- [7] Austria J., Severiano E., Morales-Corona J., Olayo R.. *Andamios Poliméricos para Reconstrucción Ósea Con Ingeniería De Tejidos.*, **XXII Congreso Nacional de la Sociedad Polimérica de México AC**.Memorias pag. 38, 2009.
- [8] Itandehui Hernández Aguilar, Trabajo terminal de Ingeniería Biomédica, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa 2012.
- [9] Cruz G.; Morales J.; Olayo R. **Thin Solid Films**, 342, 119-126, 1999
- [10] 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
- [11] 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.
- [12] Lizeth Ávila Gutiérrez, Trabajo terminal de Ingeniería Biomédica, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa 2011.
- [13] María Guadalupe Flores Sánchez, Tesis de Maestría Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa 2012.

Efecto del Intemperismo Acelerado y el Ataque de Termitas sobre Materiales Compuestos a base de Residuos de HDPE y Madera de Pino

Edgar J. López-Naranjo¹, Ricardo H. Cruz-Estrada^{*1}, Liliana M. Alzate-Gaviria², Galdy Hernández-Zárate³, Javier Reyes-Trujeque⁴

¹Centro de Investigación Científica de Yucatán, Unidad de Materiales, Calle 43 No.130, Col. Chuburná de Hidalgo, C.P. 97200, Mérida, Yucatán, México. *rhcruze@cicy.mx

²Centro de Investigación Científica de Yucatán, Unidad de Energía Renovable, Calle 43 No.130, Col. Chuburná de Hidalgo, C.P. 97200, Mérida, Yucatán, México.

³Instituto Tecnológico de Boca del Río, Área de Biología Molecular, Km 12 carretera Veracruz-Córdoba, C.P. 94290, Boca del Río, Veracruz, México.

⁴Universidad Autónoma de Campeche, Centro de Investigación en Corrosión, Av. Agustín Melgar S/N entre Calle 20 y Juan de la Barrera, Col. Buenavista, C.P. 24039, Campeche, Campeche, México.

RESUMEN

A pesar de que los materiales compuestos a base de madera y plástico (*WPC*, por sus siglas en inglés) son ampliamente utilizados en la industria de la construcción, su durabilidad constituye aún un tema del que mucho se desconoce sobretodo cuando son utilizados en aplicaciones al aire libre. Es así, que el presente trabajo de investigación da cuenta sobre los efectos causados tanto por agentes bióticos como abióticos sobre las propiedades a flexión y la calidad estética de dos diferentes WPC preparados a partir de polietileno de alta densidad reciclado (HDPEr) y residuos de madera de pino. Las muestras analizadas fueron obtenidas mediante moldeo por compresión a partir de dos mezclas formuladas con un 40% de madera y un 60% de HDPEr, a las cuales se adicionaron 0 y 5% de agente de acoplamiento respecto al contenido de madera respectivamente. Las muestras fueron expuestas a ciclos de 0, 1000 y 2000 h de intemperismo acelerado (IA) utilizando un equipo ATLAS UVCON con lámparas de luz ultravioleta UVA-340. Posteriormente, fueron expuestas al ataque de termitas (AT) de la especie *Nasutitermes nigriceps* durante 15 y 30 días. Se realizaron ensayos a flexión para evaluar las propiedades de las muestras después de su exposición a IA y AT empelando una máquina de pruebas universales Instron 5500R (1125). De manera similar, la calidad estética fue estudiada con un Colorímetro Minolta CR-200 y un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-6360 LV. Los resultados de este trabajo muestran que los decrementos en las propiedades a flexión causados por IA resultaron ser significativos en un 87.5% de los casos estudiados, en tanto que por efecto de AT lo anterior se redujo a un 68.7%. En lo que respecta a la calidad estética de las muestras, se observó que ambos agentes de degradación afectaron negativamente la superficie del material tal y como se observa en las variaciones registradas en los cambios de color y micrografías de las muestras estudiadas.

Introducción

Los residuos de madera y plástico son algunos de los principales componentes de los residuos sólidos urbanos. En el caso de los plásticos, se sabe que su consumo aumentó de 5 millones de toneladas en 1950 a 100 millones en el 2001 [1]. Adicionalmente, se sabe que de igual forma cada año se generan alrededor del mundo toneladas de materiales lignocelulósicos, los cuales simplemente se acumulan en los diferentes sitios de disposición final existentes [2]. Sin embargo, ambos tipos de residuos pueden ser aprovechados en la obtención de productos tales como, materiales compuestos a base de madera y plástico (WPC) [3]. Aunque el empleo de estos materiales como materiales de construcción es muy amplio debido a que se les ha promovido como productos que requieren poco mantenimiento, su desempeño en aplicaciones exteriores en



las cuales se encuentran en contacto directos con diversos agentes, tanto bióticos como abióticos, que pueden llegar a degradarlos es aún un tema del que mucho se desconoce [4]. La falta de información a este respecto es aún mayor en el caso de materiales fabricados a partir de materias primas recicladas [5]. Como causantes de la degradación biótica de un WPC, se incluyen agentes tales como hongos, termitas, algas y perforadores marinos. Por otro lado, en el caso de los agentes abióticos, se sabe que los más importantes son la humedad, la luz ultravioleta y la temperatura [6]. En el caso específico de la degradación causada por termitas, la información disponible en la literatura es por demás insuficiente, a pesar de que estos insectos constituyen el grupo más importante a nivel mundial causante de la destrucción de la madera [7]. Aunque se sabe que las termitas pueden llegar a tener preferencia por ciertos tipos de madera, de manera general todos aquellos materiales que contienen celulosa pueden ser utilizados como fuentes de alimentación. En el proceso de búsqueda de alimento, estos insectos pueden llegar a penetrar y dañar distintos materiales no-lingocelulósicos, incluyendo plásticos, aún cuando éstos no puedan ser digeridos [7]. Las termitas (orden Isoptera) abarcan una gran variedad de especies, las cuales se dividen de manera general en las así llamadas *termitas mayores* y *termitas menores*. Siendo las primeras las más abundantes, llegando a representar tres cuartas partes del total de especies existentes. En lo que respecta a los efectos de los factores abióticos sobre el desempeño de los WPC, la información disponible en la literatura es mucho más amplia [8, 9]. Se sabe por ejemplo, que la luz ultravioleta genera grietas sobre la superficie de los materiales, dejando la madera expuesta al medio ambiente en contacto directo con la humedad, la cual provoca su hinchamiento y posterior deterioro dando lugar a huecos en el interior del material. La aparición de este tipo de grietas y huecos da lugar a rutas de acceso para los agentes bióticos presentes en el medio ambiente mediante las cuales pueden acceder a la madera, degradando el material compuesto [7, 10]. En lo que se refiere a los efectos causados por la fotodegradación, se encuentran la pérdida de calidad estética así como la disminución de sus propiedades mecánicas. A este respecto, algunos autores han reportado que los principales cambios en la claridad relativa de un WPC ocurren durante las primeras 700 h de exposición a la luz ultravioleta, en tanto que otros investigadores reportan que los cambios continúan aún después de 2000 h de exposición. De igual forma, en lo que se refiere a la pérdida de propiedades mecánicas existe una gran disparidad en la información existente en la literatura. Por ejemplo, aunque algunos estudios han demostrado que las propiedades a flexión de un WPC con un 50% de polietileno de alta densidad (HDPE) decrecen durante las primeras 1000 h de exposición, otros autores afirman que para materiales con la misma formulación, la mayoría de dichos cambios ocurren únicamente después de que las muestras han sido expuestas a 2000 h de radiación [4]. En lo que respecta a los cambios en la calidad estética y las propiedades mecánicas ocasionados por el ataque de termitas la falta de información en la literatura resulta evidente [6]. Es así, que en el presente trabajo de investigación se examinó el comportamiento de dos diferentes materiales compuestos con un 40% en peso de madera expuestos a intemperismo acelerado (IA) y al ataque de termitas (AT) de la especie *Nasutitermes nigriceps*. Las muestras ensayadas fueron obtenidas mediante moldeo por compresión y fueron expuestas a 15 y 30 días de ataque biótico después de haber sido previamente degradadas por efecto de IA durante 0, 1000 y 2000 h utilizando un cámara de intemperismo acelerado equipada con lámparas de luz ultravioleta UVA-340. Los cambios de

color y en las propiedades a flexión fueron investigados para evaluar los efectos de dichos agentes de degradación.

Experimental

Materiales

En el presente trabajo se utilizó polietileno de alta densidad reciclado (HDPEr) con un índice fluidez de 4.56 g/10 min proporcionado por Recuperadora de Plásticos Hernández (Mérida, México) como fase continua. Las hojuelas de HDPEr fueron molidas empleando un molino marca Brabender (modelo TI 880804) equipado con una malla con orificios de 1 mm de diámetro. Como fase dispersa se utilizaron residuos de madera de pino suministradas por Maderas Bajce (Mérida, México) la cual fue tamizada utilizando un equipo Tyler (W.S. Tyler ROTAP modelo RX-29) después de haber sido previamente molida empleando un molino Pagani modelo 1520. Adicionalmente fueron empleados un polietileno de alta densidad injertado con anhídrido maleico (Polybond 3009, Brenntag México S.A. de C.V.) como agente de acoplamiento (AA) y Struktol TPW 113 provisto por la compañía Struktol como ayuda de proceso (AP). Tanto AA como AP fueron molidos empleado el mismo equipo utilizado con el HDPEr.

Termitas

Termitas mayores de la especie *Nasutitermes nigriceps* recolectadas en nidos localizados en la zona de manglar de la Ría de Celestún en Yucatán, México (20°51'52.1" N; 90°22'58.7" W) fueron empeladas como agente biótico de degradación. Estos insectos fueron seleccionados debido a sus hábitos alimenticios, los cuales no se limitan únicamente a la xilofagia [11].

Procesamiento

La madera de pino, el HDPEr y los aditivos previamente descritos fueron inicialmente mezclados en una mezcladora de cintas (Intertécnica Co., modelo ML-5) y secados en un horno de convección (Fisher Scientific) a 105°C durante 24 h. Dos diferentes mezclas formuladas con un 40% en peso de madera de pino fueron preparadas (Tabla 1) y extruídas en un equipo Brabender (modelo EP1-V5501) para producir un material compuesto homogéneo utilizando un dado cilíndrico de 4 cm de longitud y 2 mm de diámetro interno. Durante el proceso de extrusión, la velocidad del husillo fue de 50 rpm y las temperatura de 140°C en las 3 zonas del extrusor así como en el dado. El perfil obtenido fue pelletizado en un equipo Brabender (modelo 12-72-000).

Tabla 1. Formulaciones de los materiales A y B basados en residuos de madera de pino y HDPEr

Formulación	Material	Madera (% en peso)	HDPEr (% en peso)	AA* (% en peso)	AP* (% en peso)
1	A	40	60	0	3
2	B	40	60	5	3

Nota: * corresponden a porcentajes en peso respecto al contenido de madera.

Especímenes para ensayos de flexión

Los especímenes para los ensayos a flexión fueron obtenidos mediante moldeo por compresión utilizando pellets de los materiales compuestos y una prensa automática Carver (modelo 3819) a 140°C durante 5 min empleando una fuerza de compresión de aproximadamente 26, 690 N para obtener placas de 3 mm de espesor a partir de las cuales se cortaron las muestras. En todos los casos los especímenes satisfacen las dimensiones especificadas en las norma ASTM D 790 (i.e., 3.2 x 12.7 x 127 mm) [12].

Intemperismo Acelerado

Se llevó a cabo utilizando un equipo ATLAS UVCON en donde las muestras fueron expuestas a ciclos de radiación de 4 h con luz ultravioleta a 60°C empleando lámparas UVA-340 seguidos de ciclos de condensación de 4 h a 50°C utilizando la norma ASTM D 4329 como referencia [13]. Previo a su exposición, 10 muestras de cada material fueron acondicionadas acorde a lo establecido en la norma ASTM D 618 (105°C durante 24 h) [12]. Posteriormente las muestras fueron envejecidas durante 0, 1000 y 2000 h y a lo largo del texto se hará referencia a ellas como 0IA, 1000IA y 2000IA respectivamente.

Ensayos con termitas

Muestras previamente envejecidas y no-envejecidas fueron expuestas al ataque de termitas, tomando como referencia la norma ASTM D 3345 [14]. Las muestras fueron colocadas sobre una cama de arena alrededor de una sección de un termitero durante un máximo periodo de 30 días. Dos contenedores de vidrio (40 x 20 x 30 cm) sellados con cinta adhesiva de 3 cm de ancho fueron utilizados para llevar a cabo los experimentos. Los contenedores se mantuvieron a una temperatura de entre 25.5 a 27°C a lo largo del tiempo de exposición a las termitas. Una vez que las pruebas terminaron, los termiteros fueron destruidos y las termitas fueron recolectadas y pesadas. Un promedio de 25 g de termitas fueron encontradas en cada uno de los recipientes. Adicionalmente, se utilizaron cinco recipientes con arena y termitas pero sin muestras de material compuesto para evaluar el vigor de los insectos y dar validez a la prueba. Las muestras fueron expuestas durante 0, 15 y 30 días y serán referenciadas en el texto como 0AT, 15AT, 30AT respectivamente.

Caracterización

Colorimetría

La calidad estética del material fue estudiada mediante la determinación de los cambios de color en la superficie de las muestras expuestas a IA y AT utilizando un colorímetro Minolta CR-2000 (Minolta Corp., Ramsey, NJ) y el sistema de color CIELAB. Los parámetros L (claridad) y, a y b (coordenados cromáticos) fueron obtenidos por quintuplicado para cada tipo de muestra. El cambio total de color (ΔE_{ab}) se determinó utilizando la ecuación (1) tal como se indica en la norma ASTM D 2244 [15]

$$\Delta E_{ab} = (\Delta L^2 + \Delta a_2 + \Delta b_2)^{1/2} \quad (1)$$

donde ΔL , Δa y Δb representan las diferencias entre los valores iniciales (de referencia o estándares L_s , a_s , b_s) y los valores del espécimen de prueba (L_B , a_B , b_B). En lo que respecta al análisis de los efectos causados por IA, los valores de 0AW corresponden a los valores de referencia, en tanto que los valores de 1000AW y 2000AW representan los valores de los especímenes de prueba. Por otra parte, en el caso del estudio de los efectos del AT, los valores de las muestras envejecidas son los valores de referencia y los de las muestras expuestas a AT después del mismo tiempo de exposición a IA constituyen los valores de prueba.

Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

El análisis morfológico de las muestras expuestas a IA y AT fue realizado mediante MEB. Los especímenes estudiados fueron cortados en pequeñas secciones de aproximadamente 6 x 6 mm y colocadas sobre porta-muestras antes de ser cubiertos con una capa de oro. Las muestras fueron examinadas con un equipo JEOL JSM-6360 LV a una distancia de trabajo de 10 mm y un voltaje de 10 kV a una magnificación de 100X. Se analizaron muestras expuestas a 0, 15 y 30 días de AT previamente envejecidas y no envejecidas.

Ensayos a Flexión

Los ensayos a flexión fueron llevados a cabo empleando una máquina de pruebas universales Instron 5500R (1125) acorde a lo indicado en la norma ASTM D 790 [12]. Se utilizó el sistema de 3 puntos de apoyo con una velocidad de cabezal de 10 min/min y una celda de carga de 500 kg. En cada caso 10 especímenes fueron ensayados para obtener el módulo de elasticidad y resistencia a flexión. Las muestras previamente envejecidas fueron secadas en un horno a 105°C durante 24 h antes para eliminar cualquier residuo de humedad existente y asegurar las mismas condiciones de acondicionamiento que en el caso de las muestras no envejecidas. Todas las muestras fueron colocadas en un ambiente controlado a 23±2°C y 50±5% HR durante al menos 40 h antes de ser ensayadas.

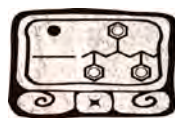
Análisis Estadístico

Los datos generados en los ensayos a flexión fueron analizados utilizando un software estadístico (Graphpad Software, Inc., San Diego, CA, USA), llevándose a cabo análisis de varianza para mediciones repetidas (ANOVA). Adicionalmente se realizaron pruebas de Dunnett para la determinación de la significancia estadística, la cual fue definida como un valor de $P < 0.05$.

Resultados y Discusión

Colorimetría

Los cambios de color de las muestras de los materiales A y B expuestas a IA y AT se presentan en las figuras 1 y 2 respectivamente. Acorde a los resultados de este trabajo, los cambios de color debidos al intemperismo acelerado resultaron ser mucho más evidentes que aquellos causados por el ataque de termitas. De igual forma se observa que conforme el tiempo de exposición a ambos procesos de degradación se incrementó, los cambios en el color también se incrementaron. Evidentemente, cualquier cambio de color sobre la superficie de un WPC afecta su calidad



estética y es considerado como no deseable [10]. En lo que respecta a los efectos producidos por IA, se sabe que en primera instancia la humedad acelera las reacciones de oxidación en la madera y provoca cambios de volumen en la misma. Lo anterior facilita la penetración de la luz ultravioleta al interior del material afectando capas internas del mismo. Adicionalmente la humedad elimina los fragmentos de material ya degradado exponiendo nuevas superficies de madera, dando lugar a un proceso de erosión cíclica del material compuesto. La remoción de extractivos y otros componentes lignocelulósicos da por resultado los cambios de color observados en el material.

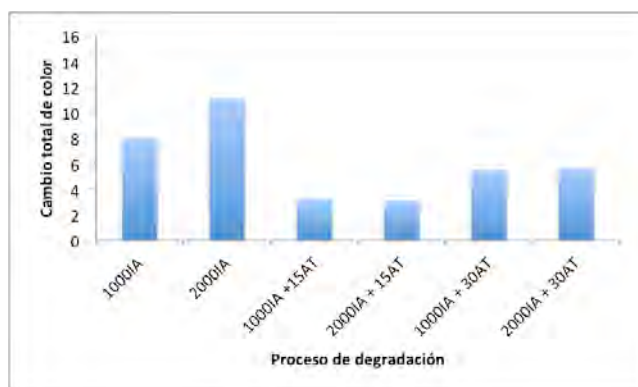


Figura 1. Cambios de color en el material A

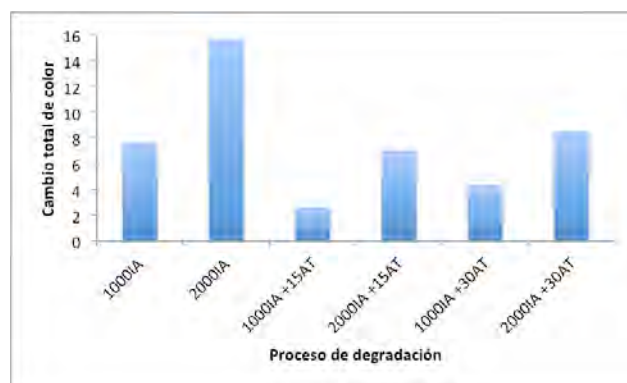


Figura 2. Cambios de color en el material B

Por otro lado, se sabe que los efectos de la radiación ultravioleta se aprecian principalmente de manera superficial [10]. Es así que cuando las termitas removieron la capa superficial de las muestras de los materiales A y B, el material degradado por la luz ultravioleta fue eliminado y los insectos accedieron a zonas no fotodegradadas. Lo anterior explica las variaciones en los cambios de color observadas en el presente estudio.

Adicionalmente, se observa que la presencia de un agente de acoplamiento en la formulación del material B, dio como resultado un mayor cambio de color en su superficie después de su exposición a IA. Lo anterior se debe a que la presencia de este aditivo origina una mayor concentración de grupos cromóforos tales como grupos carbonilo, los cuales aceleran el proceso de fotodegradación [16].

Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

Las micrografías correspondientes a las figuras 3a y 4a muestran la superficie de los materiales A y B no expuestos a ninguno de los procesos de degradación. En este caso es posible observar que la superficie de ambos materiales es lisa y no presenta grietas por lo que aparentemente el polietileno engloba por completo a las partículas de madera. Cuando este tipo de muestras fueron expuestas al ataque de termitas figuras 3d y 3g (material A) y 4d y 4g (material B) ningún daño aparente fue observado debido a que no existen rutas de acceso para que el ataque de termitas hubiera podido ocurrir. Una vez que ambos materiales fueron expuestos a IA, figuras 3b y 3c (material A), 4b y 4c (material B), se observa claramente la aparición de grietas sobre la

superficie de los mismos, lo que proporciona rutas de acceso para las mandíbulas de las termitas. El rompimiento de cadenas de HDPEr por efecto la exposición a IA origina zonas altamente cristalinas que fallan durante el proceso de envejecimiento [17] dando lugar a dichas grietas. Es así que cuando los materiales envejecidos fueron expuestos al ataque de termitas, tanto a 15 días (figuras 3e y 3f en el caso del material A, figuras 4e y 4f para el material B) como a 30 días (figuras 3h y 3i en el caso del material A, figuras 4h y 4i para el material B) fue posible observar que las fibras de madera fueron claramente degradadas por las termitas, así mismo se apreció que estos insectos fueron capaces de remover secciones de HDPEr al atacar el material compuesto.

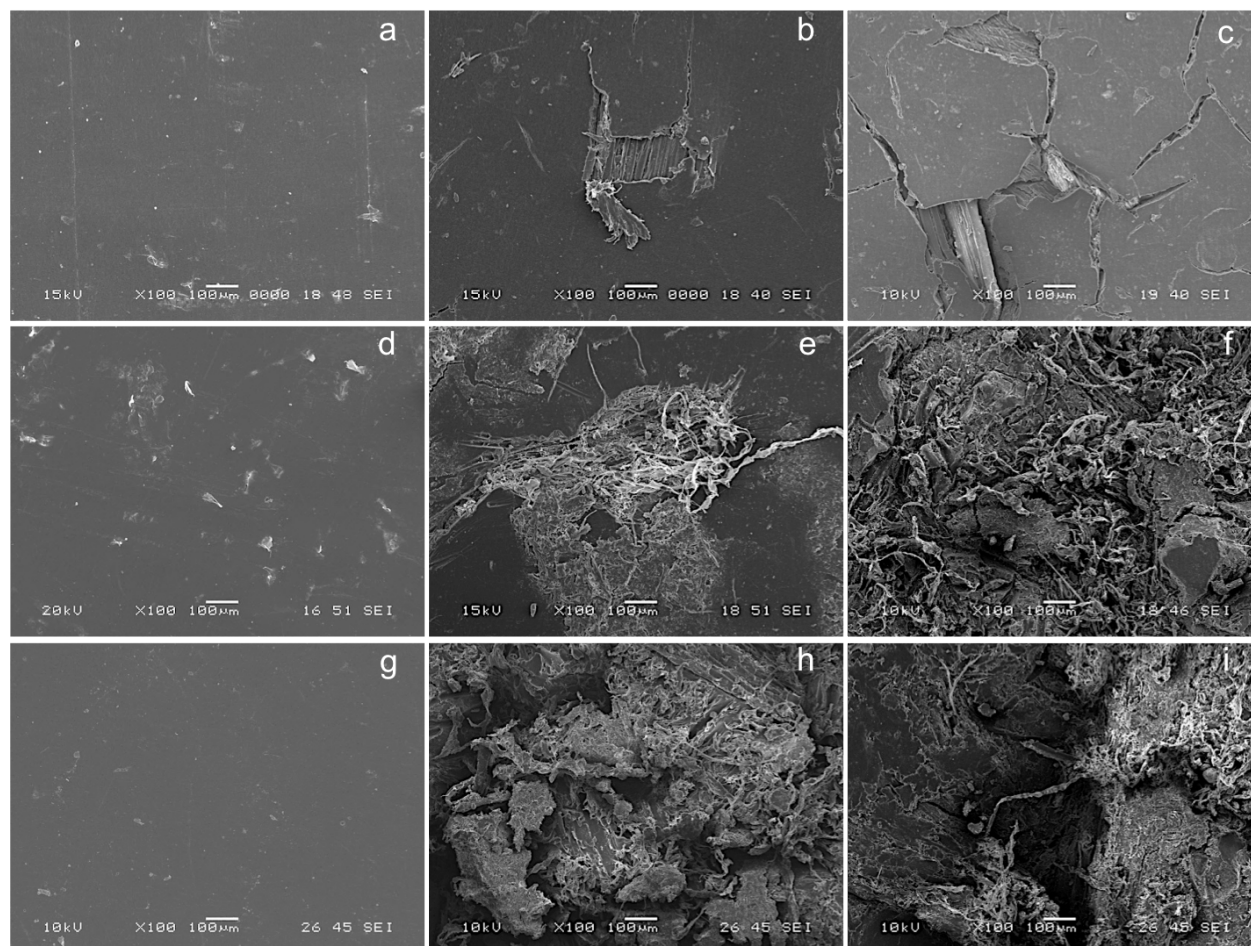


Figura 3. Micrografías del material A expuesto a los diferentes procesos de degradación estudiados: a) 0IA+0AT, b) 1000IA+0AT, c) 2000IA+0AT, d) 0IA+15AT, e) 1000IA+15AT, f) 2000IA+15AT, g) 0IA+30AT, h) 1000IA+30AT, i) 2000IA+30AT.

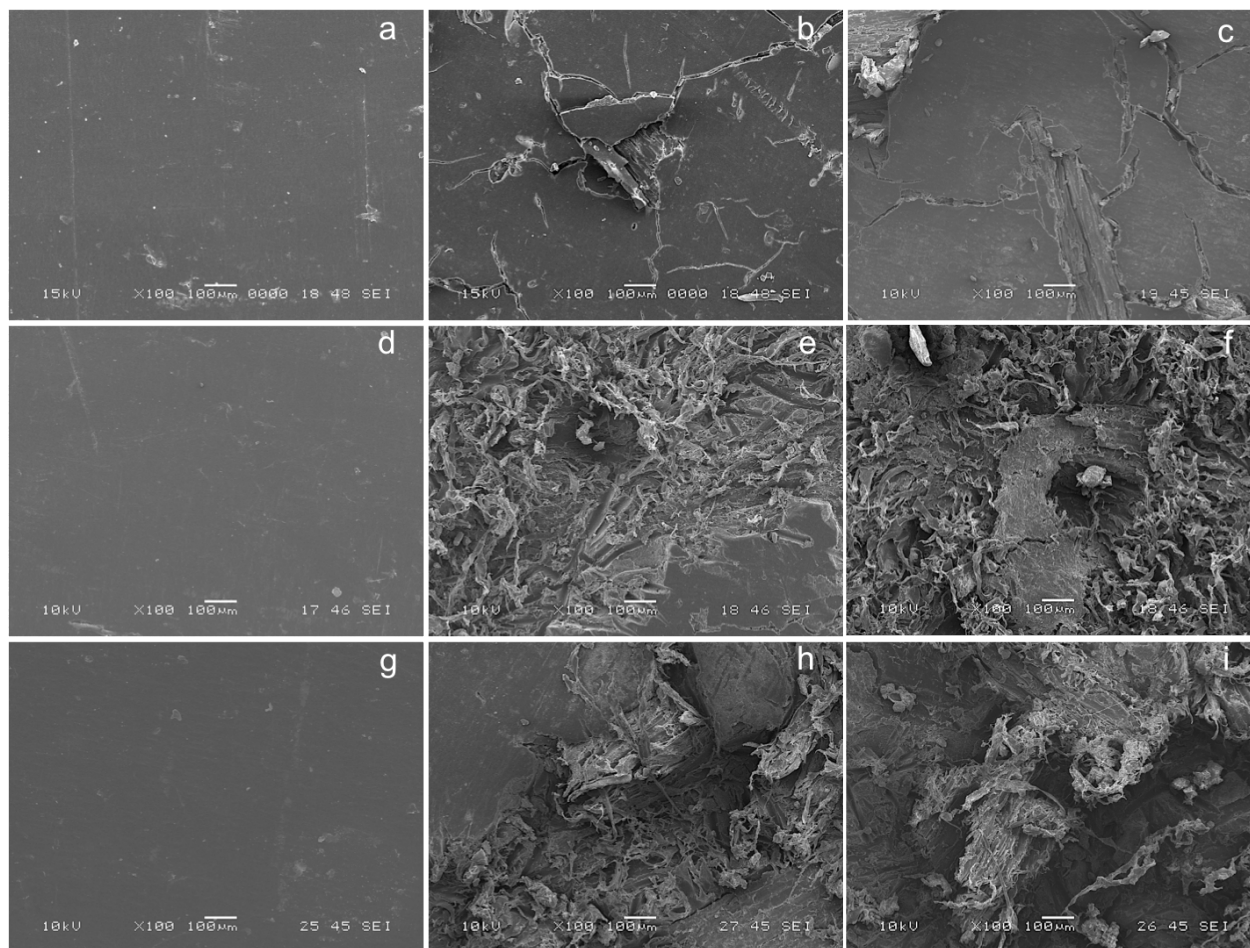


Figura 4. Micrografías del material B expuesto a los diferentes procesos de degradación estudiados: a) 0IA+0AT, b) 1000IA+0AT, c) 2000IA+0AT, d) 0IA+15AT, e) 1000IA+15AT, f) 2000IA+15AT, g) 0IA+30AT, h) 1000IA+30AT, i) 2000IA+30AT.

Ensayos a Flexión

Las propiedades a flexión de los materiales A y B se presentan en la Tabla 2. Respecto a los efectos de IA se observa que tanto el módulo como la resistencia del material A disminuyeron ligeramente después de su exposición a 1000 h. Después de 2000 h de exposición, la resistencia permaneció constante en tanto que el módulo disminuyó un 11% de su valor inicial. En el caso del material B, se apreció una ligera pérdida de propiedades después de 1000 h y un ligero decremento adicional después de 2000 h de IA. El análisis estadístico de los resultados obtenidos revela que las pérdidas de resistencia y módulo de ambos materiales fueron significativas, es decir $P < 0.05$.

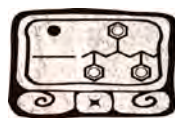


Tabla 2. Propiedades a flexión de los materiales A y B expuestos al intemperismo acelerado y al ataque de termitas.

Proceso de degradación	Resistencia Material A (MPa)	Resistencia Material B (MPa)	Módulo Material A (GPa)	Módulo Material B (GPa)
0IA	13.7 (0.53)	14.1 (0.40)	0.52 (0.06)	0.33 (0.04)
1000IA	12.2 (0.37) ^c	13.2 (0.50) ^b	0.50 (0.02)	0.31 (0.04)
2000IA	12.2 (0.38) ^c	12.2 (0.40) ^c	0.46 (0.02) ^a	0.29 (0.04)
1000IA+15AT	10.6 (0.69) ^c	12.9 (0.34)	0.38 (0.02) ^c	0.23 (0.03) ^b
2000IA+15AT	11.7 (0.68)	10.5 (0.58) ^c	0.42 (0.02) ^a	0.23 (0.02) ^b
1000IA+30AT	13.2 (0.33) ^c	13.2 (0.30)	0.48 (0.01) ^a	0.23 (0.03) ^b
2000IA+30AT	10.4 (0.22) ^c	10.6 (0.59) ^b	0.42 (0.01) ^a	0.26 (0.02) ^a

Los valores presentados representan la media de 5 especímenes por cada grupo y la desviación estándar de los mismo mostrada entre paréntesis. Los superíndices indican los valores significativamente diferentes respecto al grupo de control; ^a P<0.05, ^b P<0.01, ^c P<0.001.

Con respecto al ataque de termitas, se observa que las propiedades del material A previamente envejecido disminuyeron significativamente después de 15 y 30 días de ataque biótico. Únicamente en el caso de las muestras expuestas a 2000 h de IA en combinación con 15 días de AT se apreció que la disminución de la resistencia a flexión fue no significativa. En este caso en particular es posible que el ataque biótico no hubiera sido homogéneo en la zona de prueba de las probetas a flexión. En lo que respecta al material B, solo en el caso de muestras previamente expuestas a 2000 h de IA se registraron decrementos significativos tanto en el módulo como en la resistencia. En este caso la presencia de un agente de acoplamiento en la formulación de este material podría haber retardado el proceso de degradación del mismo.

Conclusiones

Los resultados de este estudio indican que el ataque de termitas a un WPC es posible únicamente cuando éste ha sido previamente expuesto a los efectos del intemperismo acelerado, ya que este proceso da lugar a grietas sobre la superficie de los materiales, creando de esta forma rutas de acceso para las mandíbulas de las termitas. Se observó que ambos agentes de degradación afectaron negativamente la calidad estética de los materiales acorde a los resultados de colorimetría y microscopía electrónica de barrido. Por otro lado, resulta evidente que la presencia de un agente de acoplamiento en la formulación de un WPC no evita la pérdida de propiedades mecánicas aunque si parece retrasar el proceso de degradación del material. Por otra parte, la presencia de dicho aditivo dio lugar a un mayor cambio de color en las muestras al aumentar la concentración de grupos cromóforos en las mismas.

Agradecimientos

Al Consejo Mexicano de Ciencia y Tecnología y al gobierno del estado de Yucatán por el apoyo económico proporcionado a través del proyecto YUC-2008-C06-107327 (“Fondo mixto CONACyT-Gobierno del Estado de Yucatán). De la misma forma, se agradece al Centro de Investigación en Corrosión de la Universidad Autónoma de Campeche por la ayuda provista y a los Doctores José T. Méndez-Montiel, Armando Equihua-Martínez y Reginaldo Constantino por su ayuda en la identificación de la especie de termitas utilizada en este trabajo. Adicionalmente se agradece al M.C. Jorge A. Domínguez-Maldonado por su colaboración en la recolección de insectos.

Referencias

- [1] R. Siddique, Recycled/Waste Plastic, in: Springer-Verlag (Ed.) Waste Materials and By-Products in Concrete, London, 2008, pp. 93-120.
- [2] Semarnat, in, 2010.
- [3] J.E. Winandy, N.M. Stark, C.M. Clemons, in: 5th Global Wood and Natural Fibre Composites Symposium, Kassel, Germany, 2004.
- [4] N.M. Stark, J Appl Polym Sci, 100 (2006) 3131-3140.
- [5] C.M. Clemons, R.E. Ibach, For Prod J, 54 (2004) 50-57.
- [6] A. Schirp, R.E. Ibach, D.E. Pendleton, M.P. Wolcott, Development of commercial wood preservatives: efficacy, environmental, and health issues, in: T.P. Schultz (Ed.), American Chemical Society, Washington, DC., 2008, pp. 480-507.
- [7] I. Stephan, R. Plarre, Chem Today, 26 (2008) 20-22.
- [8] J.S. Fabiyi, A.G. McDonald, D. McIlroy, J Poly Environ, 17 (2009) 34-48.
- [9] N.M. Stark, L.M. Matuana, J Appl Polym Sci, 90 (2003) 2609-2617.
- [10] N.M. Stark, D.J. Gardner, Outdoor durability of wood-polymer composites, in: K.O. Niska, M. Sain (Eds.) Wood-polymer composites, CRC Press ; Woodhead Publishing., Boca Raton Cambridge, England, 2008, pp. 142-165.
- [11] M. Ohkuma, Appl Microbiol Biotechnol, 61 (2003) 1-9.
- [12] A.S.f.T. Materials., Annual Book of ASTM Standards Standard 8.01, American Society for Testing and Materials, Conshohocken, PA, 2003.
- [13] A.S.f.T. Materials., Annual Book of ASTM Standards Standard 8.02, American Society for Testing and Materials, Conshohocken, PA, 2003.
- [14] A.S.f.T. Materials., in, American Society for Testing and Materials, Conshohocken, PA, 2003.
- [15] A.S.f.T. Materials., in, American Society for Testing and Materials, Conshohocken, PA, 2003.
- [16] L.M. Matuana, D.P. Kamdem, Polym Eng Sci, 42 (2002) 1657-1666.
- [17] J.S. Fabiyi, A.G. McDonald, M.P. Wolcott, P.R. Griffiths, Polym Degrad Stab, 93 (2008) 1405-1414.



XXV
Congreso Nacional
de la Sociedad
Polimérica de México

Mérida, Yucatán, 7-10 de Noviembre de 2012

Aprovechamiento de la Fibra del Bonote de Coco y Polietileno de Alta Densidad Reciclado para la Fabricación de un Prototipo de Mesa de Cama

Marlene del S. Ku Canche, Ricardo H. Cruz Estrada*, Carlos Vidal Cupul Manzano

Centro de Investigación Científica de Yucatán, Unidad de Materiales, Calle 43, No. 130, Col. Chuburná de Hidalgo, 97200, Mérida, Yucatán, México.

*rhcruze@cicy.mx

RESUMEN

Este trabajo se desarrolló con la finalidad de contribuir con la disminución de la contaminación, tanto del plástico como de los desechos que produce el fruto del cocotero, que es también llamado bonote de coco. En este proyecto se trabaja con polietileno de alta densidad (HDPE) reciclado, que en su uso comercial lo podemos encontrar en bolsas, recipientes diversos, tapas, botes de aceite, de lubricante, etc. Se pensó también en el uso de la fibra de coco porque en los lugares donde se produce este fruto generalmente sólo se consume el agua, y el endospermo o pulpa. En cuanto a la cáscara o fibra de bonote de coco, se considera un desecho, ya que no se utiliza.

En este estudio se elabora un material compuesto para aprovechar el polietileno reciclado y la fibra de bonote de coco. Cabe mencionar que esta fibra tiene muy buenas propiedades de acuerdo a diversos autores. Con la combinación del HDPE y la fibra de coco obtenemos la llamada madera plástica, que se puede utilizar para la fabricación de diversos productos como puertas, marcos, ventanas, etc. En este trabajo se fabricó una mesita de cama.

Se elaboraron 2 mezclas con diferentes proporciones. El procesamiento básico fue el siguiente: se molieron los componentes y se premezclaron. La incorporación se realizó por medio de extrusión de doble husillo y se obtuvieron cordones con un cabezal de 5 mm de diámetro. Éstos fueron pelletizados y moldeados a compresión para la elaboración de laminados, de los que se obtuvieron probetas para la realización de las pruebas mecánicas de tensión y flexión. El material compuesto con mejores propiedades mecánicas fue utilizado para la elaboración de las piezas de la mesita de cama.

Introducción

Los polímeros han tenido un sinfín de aplicaciones desde su aparición hasta la fecha, también tienen facilidades para ser procesados, lo que ha contribuido a que sean utilizados en trabajos donde antes sólo se podían utilizar metales o madera. El uso de los polímeros ha crecido y han tenido un mejoramiento en sus propiedades con la inclusión de refuerzos de fibras vegetales, cuya combinación comúnmente llamamos madera plástica. Ésta puede ser utilizada para la elaboración de diversos productos, en este trabajo se empleó para la fabricación de una mesita de cama. Para esto, fue necesario conocer las propiedades iniciales de los materiales principales a emplear como el polietileno de alta densidad reciclado y la fibra de bonote de coco y, posteriormente, conocer las propiedades mecánicas finales del material compuesto. En este trabajo se elaboraron dos mezclas con diferentes proporciones, una 80/20, es decir 80% de polietileno de alta densidad reciclado y 20% de fibra de bonote de coco y otra de 40/60, 40% de polietileno de alta densidad reciclado y 60% de fibra de bonote de coco. El HDPE reciclado funcionó como matriz y la fibra de bonote de coco se empleó como refuerzo.



Sociedad Polimérica de México, A.C.



Centro de Investigación
Científica de Yucatán, A.C.

Experimental

Los materiales empleados para el estudio son los siguientes:

Fibra lavada de bonote de coco del tipo del alto pacífico, adquirida de la empresa Coirtech en Colima.

Poliétileno de alta densidad reciclado (HDPE-Rec) grado inyección adquirido de la empresa Reciclado de Plásticos Hernández.

Polybond 3009 de la empresa Brentag de México como agente acoplante.

Strucktol como ayuda de proceso.

Para caracterizar la materia prima se realizaron una serie de pruebas térmicas en el TGA (analizador termogravimétrico) y en el DSC (calorímetro diferencial de barrido).

Análisis Termogravimétrico.

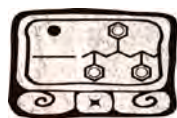
En el equipo TGA se analizaron el Polybond, con un intervalo de temperaturas de 50°C a 600°C y una rampa de calentamiento de 10° C/min, en atmósfera de nitrógeno, y El HDPE-Rec, cuyos parámetros fueron similares.

Análisis de Calorimetría Diferencial de Barrido.

Se empleó un equipo de DSC7 (siglas en inglés de Differential Scanning Calorimeter) marca Perkin Elmer para la caracterización del HDPE-Rec. Para esta prueba primero se corre una línea base, la cual es utilizada en las demás corridas. La velocidad de calentamiento empleada fue de 10°C por minuto. En el caso de agente acoplante polybond el dato de su punto de fusión se observa en la ficha técnica de dicho producto [1].

Índice de Fluidez.

Se empleó un equipo Kayeness Inc. Modelo 7053 para la realización de las pruebas de acuerdo a la norma ASTM D1238 [2]. Se pesaron 8 g de muestra para el HDPE reciclado y el Polybond 3009.



Preparación de los Materiales.



Figura 1. HDPE-Rec.



Figura 2. Fibra de bonote de coco.

El HDPE-Rec (Figura 1) se molió en un pulverizador rotatorio Brabender® con una criba de 1 mm. El Polybond, igual que el polietileno, se molió en el molino Brabender con la criba de 1 mm.

La fibra de coco (bonote) (Figura 2) se molió en un molino Pagani® modelo 1520 con una criba de 3 mm. Después, la fibra molida se secó en una estufa vertical de convección forzada a una temperatura de 80°C durante 60 hrs.

El bonote de coco se tamizó, con un equipo Rotap W.S. TYLER modelo R-30050. Para poder obtener un tamaño de partícula adecuado a emplear en el proyecto, se usaron las mallas 20 y 30 y, posteriormente, se seleccionó el tamaño de partícula retenida en la malla 30; debido a la cantidad de fibra que quedó en ésta.

Elaboración de las Mezclas.

Se elaboraron 2 mezclas con diferentes proporciones, una de HDPE-Rec80-20Coco y la otra de HDPE-Rec40-60Coco.

Las proporciones de las mezclas quedaron de la siguiente manera, de acuerdo a la cantidad de material por cada componente:

Tabla 1. Masa y porcentaje de los componentes, que se requieren para la elaboración de la mezcla 80-20.

Material	Masa (g)	Porcentaje (%)
HDPE-Rec	640	77.66
Fibra de Coco	160	19.41
Strucktol	16	1.94

polybond	8	0.97
<i>Total</i>	824	99.98

Tabla 2. Masa y porcentaje de los componentes, que se requieren para la elaboración de la mezcla 40-60.

Material	Masa (g)	Porcentaje (%)
HDPE	320	36.69
Fibra de Coco	480	55.04
Struktol	48	5.50
polybond	24	2.75
<i>Total</i>	872 g	99.98

Para el proceso de mezclado en seco se utilizó una mezcladora de cintas. Finalmente, se introdujeron las mezclas en una estufa vertical doméstica de convección forzada, para secarlas a una temperatura de alrededor de 80°C, durante un tiempo de entre 24 y 45 hrs.

Procesamiento de los Materiales.

Para el procesamiento de las mezclas se utilizó un extrusor de doble husillo cónico, con husillos co-rotantes entrelazados, tres zonas de calentamiento, y un dado de cordón con salida de 5 mm de diámetro. La temperatura de las tres zonas del extrusor, así como la del dado, fue de 140°C. La velocidad de rotación de los husillos fue de 20 rpm. El par de torsión resultante estuvo entre 27-28 Nm para la mezcla de HDPE-Rec80-20Coco y entre 13-19 Nm para la mezcla de HDPE-Rec40-60Coco. El material extrudido se pelletizó en un equipo Brabender®, con el fin de obtener el material correspondiente para el moldeo a compresión de las probetas, para las pruebas mecánicas.



Figura 3. Extrusor de doble husillo.



Fabricación de las Probetas para las Pruebas Mecánicas.

Probetas para la Prueba de Tensión.

Se elaboraron probetas para las pruebas de tensión y flexión, de las dos proporciones estudiadas. Para la elaboración de las probetas para tensión, se empleó una prensa Carver® modelo C. Se utilizaron 3 g de pellets por cada probeta tipo V del molde empleado (de acuerdo a la norma ASTM D638 [3].), a una temperatura de moldeo de 140°C en ambos platos de la prensa y con una fuerza de 5000 lb.



Figura 4. Molde para probetas Tipo V.



Figura 5. Probetas Tipo V para pruebas de tensión.

Probetas para la Prueba de Flexión.

Para la fabricación de las probetas para la prueba de flexión, primero se elaboraron unas placas cuadradas del material en una prensa automática Carver® modelo 3891. Se pesaron 90 g en pellets del material compuesto para cargar el molde, fijándose una temperatura de 145°C en ambos platos y se aplicó una fuerza de 6000 lb durante 15 minutos. Se trazaron varios rectángulos en la placa formada, con medidas de 12.7 mm de ancho, 127 mm de largo y 3.2 mm de espesor, que serían las probetas para la prueba de flexión. Después, se cortaron en una sierra cinta de banco de 10" marca Silver Line y posteriormente se pulieron para lograr las medidas adecuadas estipuladas en la norma ASTM D-790 [4]. Se obtuvieron 10 probetas por cada formulación.

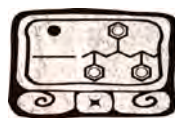


Figura 6. Molde para probetas de flexión.



Figura 7. Probetas para pruebas de flexión.

Aplicación de las Pruebas Mecánicas.

Se realizaron pruebas mecánicas de tensión y de flexión, de acuerdo a las normas ASTM.

Pruebas Mecánicas a Tensión.

Las pruebas mecánicas a tensión fueron realizadas en una máquina de pruebas universales INSTRON® modelo 1125 (Figura 8), de acuerdo a la norma estándar ASTM D638-02. Se utilizó una celda de carga de 500 Kg y la velocidad del cabezal fue de 1 mm/min.



Figura 8. Prueba de tensión en la Máquina de Pruebas Universales INSTRON.



Figura 9. Prueba de flexión.

Las pruebas mecánicas a flexión, en su modalidad de tres puntos, fueron realizadas empleando la máquina de pruebas universales INSTRON® modelo 1125 (Figura 9), de acuerdo a la norma ASTM D790-02. Se empleó una celda de carga de 500 Kg, a una velocidad de cabezal de 13.65 mm/min y con una distancia entre los soportes de 51 mm.

Resultados y Discusión

En los siguientes gráficos se presentan los resultados de las pruebas mecánicas de tensión y flexión realizadas en la máquina de pruebas universales Instron, para las 2 proporciones de mezcla estudiadas.

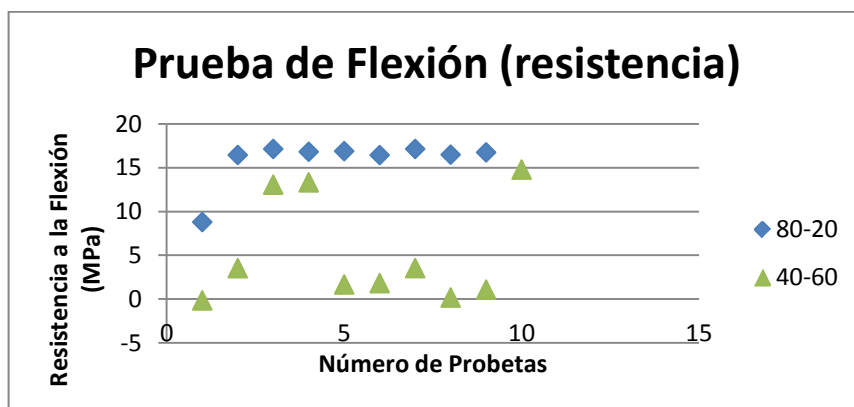


Figura 10. Resistencia a la flexión de los materiales HDPE-Rec - Coco en las proporciones 80/20 y 40/60.

Como se puede observar en la gráfica de la figura 10 de la prueba de flexión podemos notar que la resistencia de las probetas de la mezcla 80/20 está alrededor de los 17 MPa y las correspondientes a la mezcla 40/60 generalmente no pasó de los 5 MPa, lo cual nos indica que en cuanto a flexión la mezcla compuesta por 80% de HDPE-rec. y 20% de fibra de bonote de coco tiene mejor resistencia a la flexión. Debido a que la fibra posee una mayor resistencia que el plástico, se esperaría que al incrementarse la cantidad de ésta en la mezcla aumentara la resistencia del compuesto. Sin embargo, concluimos que el HDPE es el que contribuye con mayor resistencia a la mezcla, y que la fibra por lo tanto actúa como una carga y no como un refuerzo de la mezcla.

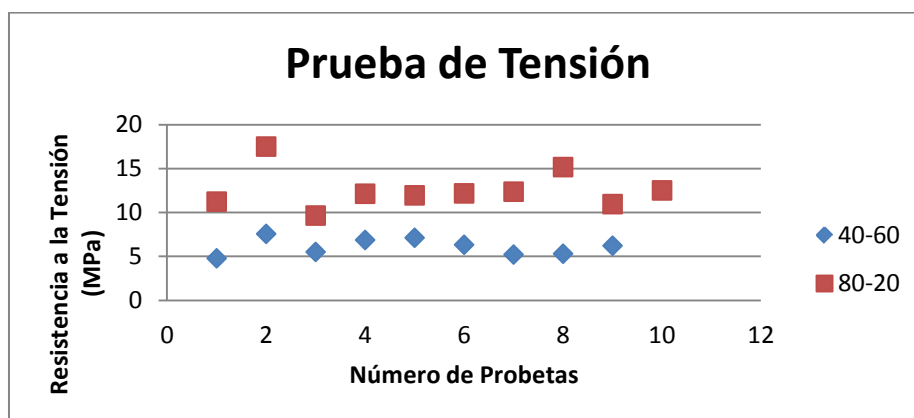


Figura 11. Resistencia a la tensión de los materiales HDPE-Rec - Coco en las proporciones 80/20 y 40/60.

La Figura 11 nos muestra los resultados obtenidos en las pruebas de resistencia a la tensión de probetas de ambas proporciones estudiadas. Se puede observar que la resistencia de la mezcla 80/20 está entre los 10 y 15 MPa. La resistencia de la mezcla 40/60 se encuentra entre los 5 y 8 MPa. De acuerdo con estos datos podemos decir que, en cuanto a esta prueba de tensión, la mezcla compuesta por 80% de HDPE-rec y 20% de bonote de coco tiene mejor resistencia a la tensión. Probablemente por las mismas causas que se citaron con anterioridad.

Conclusiones

Podemos darnos una idea de la importancia que sería la utilización de estos materiales para productos útiles para las personas; por ejemplo el plástico ya que nos ayudara a reducir las cantidades de desechos, podemos decir y llegar a la conclusión de que en comparación con las dos porciones que se realizaron que son HDPE80-20coco y HDPE40-60coco, de acuerdo a los resultados obtenidos en las pruebas mecánicas de tensión y flexión podemos notar que la mezcla con porcentaje de HDPE80-20coco es la composición que tienes mayor resistencia tanto en tensión como de flexión, debido al mayor porcentaje de HDPE ya que este material hace que no se rompa pronto el material compuesto, y en cuestión de su módulo analizamos de acuerdo a los resultados que la composición de HDPE40-60coco es bajo debido a que al contener una cantidad mayor de fibra de bonote de coco las hace más quebradizas.

La mesita de cama que se fabricó con el material reciclado resistió la prueba casera de esfuerzo, resultando un poco pequeña para el uso que se tenía pensado darle. Para la elaboración de las piezas de la mesita de cama se mandó a elaborar un molde especial para poder conseguir las dimensiones deseadas aunque no fueron las que realmente se deseaba debido al tamaño de la prensa con la que se contaba.



Figura 12 producto final (mesita de cama).

Agradecimientos

Al Fondo Institucional de Fomento Regional para el Desarrollo Científico, Tecnológico y de Innovación (FORDECyT) por el financiamiento otorgado para realizar el presente trabajo a través del proyecto 117315, “Fortalecimiento del aprovechamiento integral del cocotero”.



Mérida, Yucatán, 7-10 de Noviembre de 2012

Referencias

- [1] Ficha Técnica del Polybond 3009
- [2] **D1238 – 04** Standard Test Method for Melt Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion Plastometer ASTM copyright 2007, ASTM international, all rights reserved.
- [3] **D638 – 02** Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics ASTM copyright 2007, ASTM international, all rights reserved.
- [4] **D790 – 03** Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials ASTM copyright 2007, ASTM international, all rights reserved.



XXV
Congreso Nacional
de la Sociedad
Polimérica de México

Mérida, Yucatán, 7-10 de Noviembre de 2012

Efecto de aditivos en la resistencia a la tensión de un material compuesto preparado con residuos de madera de pino y HDPE reciclado mediante extrusión mono-husillo

García-Córdova José M., Cruz-Estrada Ricardo H.¹, Cupul-Manzano Carlos V., Guillén-Mallete Javier and Rivero-Ayala Miguel A.

¹Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C. 130 No.43, Chuburná de Hidalgo, 97200, Mérida, Yucatán, México. rhcruze@cicy.mx

RESUMEN

La producción de materiales compuestos con HDPE reciclado (PEREC) y residuos de madera de pino (REPI) pueden disminuir las tasas de generación de residuos sólidos urbanos. La experimentación a escala laboratorio relacionada con el estudio del efecto de los aditivos utilizados en la resistencia a la tensión del material compuesto PEREC-REPI obtenido utilizando un extrusor mono-husillo proporciona una alternativa de procesamiento a escala industrial-comercial, dado que la mayoría de la industria del plástico en México cuenta con extrusores mono-husillo los cuales podrían ser de mucha utilidad para la producción de diferentes productos a base de PEREC-REPI con propiedades iguales o superiores a los que se obtienen empleando extrusores doble-husillo, que son los más recomendados para la obtención de estos tipos de productos. Haciendo uso de un diseño de experimentos se predeterminó el efecto de dos aditivos en mezclas de PEREC y REPI extruidas en un mono-husillo con base en las superficies de respuesta. Los resultados indican que los aditivos Agente de acoplamiento (A/A) y Ayuda de proceso (AP), cada uno por separado y en concentraciones de 3.5 a 4 % en peso respecto de REPI, mejoran la resistencia a la tensión. Sin embargo, cuando estos se mezclan y procesan simultáneamente pueden disminuir la resistencia del material. Otro factor que puede disminuir la resistencia es la degradación de REPI en el interior del extrusor mono-husillo. La comparación de dos compuestos determinados, utilizando un análisis isotérmico de TGA, demostró que el material no sufre degradación significativa debido al corto tiempo que el material está sometido a altas temperaturas.

Introducción

La responsabilidad social en la generación de residuos sólidos urbanos y la creciente demanda de productos ecológicos, han generado la idea del aprovechamiento de los residuos sólidos. Las empresas buscan satisfacer la demanda de productos ecológicos a precios económicos utilizando maquinaria que puede ser considerada obsoleta por su antigüedad. Los materiales compuestos de polímeros termoplásticos como el polipropileno PP, polietileno de alta densidad HDPE, polímero de cloruro de vinilo PVC con fibras naturales, representan una opción para satisfacer los requerimientos económicos de las empresas y ecológicos de los consumidores. Los principales componentes de la mezcla de Maderas Plásticas MP, poseen diferentes características que los hacen, en conjunto, un producto viable desde el punto de vista de proceso y de reciclado. La utilización de fibras naturales como la fibra de madera de Pino y henequén entre otras, ha resultado en propiedades mecánicas aceptables cuando se mezclan con los materiales termoplásticos mencionados. Enfocado en el efecto del uso de aditivos y ayudas de proceso en las



Sociedad Polimérica de México, A.C.



Centro de Investigación
Científica de Yucatán, A.C.

propiedades mecánicas de un material compuesto con residuos de HDPE y madera de pino obtenido mediante extrusión mono-husillo, el presente estudio propone, una metodología de cuando se utilizan mezclas con diferentes componentes, resultando necesario apoyarse en técnicas que indiquen con mayor claridad los efectos que estos aditivos tienen en el procesamiento y en las propiedades mecánicas que se logran, en este caso se hace uso del Diseño de experimentos como método de predicción de las propiedades mecánicas de los materiales formulados y del Análisis Termo Gravimétrico (TGA) para observar comportamientos de degradación y evitar que las temperaturas de procesamiento y la extrusión misma dañen los materiales formulados.

Experimental

Los materiales utilizados en este estudio son Polietileno de alta densidad reciclado PEREC con índice de fluidez de 3.9 g/10 min (190 °C/2.16 kg), sin pigmento y procedentes del procesado de botellas formadas por inyección – soplo. El PEREC, adquirido inicialmente en forma de escama con diámetro promedio de 5mm, fue molido en un molino de cuchillas equipado con una placa tamizadora de 1mm de diámetro y secado 4 horas antes de ser mezclado y extruido para eliminar humedad. Los REPI colectados de la industria maderera de la ciudad de Mérida, Yucatán, fueron secados en una estufa vertical por 48 horas a 80 °C y reducidos en su tamaño de partícula en un molino de cuchillas posteriormente se tamizó y seleccionó únicamente las partículas con diámetro entre 0.6 y 0.425 mm. El A/A utilizado marca Polybond 3009 es anhídrido maléico injertado en Polietileno con índice de fluidez de 5 g/10min (190 °C/2.16 kg) fue disminuido en un molino de cuchillas con una placa tamizadora de 1 mm de diámetro y posteriormente secado por 4 horas antes de ser mezclado y extruido. El AP marca Struktol TPW 113 conocido como una cera fue disminuido en su partícula por compresión hasta obtener un polvo, después se secó por 4 horas para eliminar humedad antes de ser mezclado y extruido.

Utilizando una mezcladora de cintas con capacidad para 5 kg se obtuvieron las mezclas que subsecuentemente fueron secadas en una estufa vertical por un periodo de 1 hora antes de ser extruidas para evitar cualquier humedad en los materiales.

La extrusión a través de un dado capilar de 2 mm de diámetro y L/D 15, se realizó con un mono husillo de 19 mm de diámetro y L/D de 25:1 marca Brabender a la velocidad de giro de 30rpm; las 3 zonas de calentamiento en el extrusor y dado se ajustaron como sigue: zona 1 a 170 °C, Zona 2 a 180°C, zona 3 a 190 °C y Dado a 190°C. Las formulas extruidas y dictadas por el modelo de experimentos, Tabla 1, fueron seccionadas en fracciones de 2 mm de largo para que, por termo - moldeo a compresión a 150 °C, se obtuvieran probetas de tensión tipo V según norma ASTM D630, dichas probetas fueron ensayadas en una maquina universal de pruebas marca Instron modelo 1125.

Para el diseño de experimentos se determinó utilizar como variables de respuesta la resistencia a tensión, Modulo y % de deformación. Los factores que se incluyeron en el diseño y sus niveles son: residuos de pino REPI con concentraciones de 10 y 40 % en peso, A/A con niveles de 0 a 4% en peso respecto REPI y AP con niveles de 0 a 5 % en peso respecto REPI. Las variables de respuesta así como sus factores y correspondientes niveles fueron introducidos al software Minitab para su análisis.

Tabla 1. Formulación de las mezclas extruidas (A/A y AP respecto al peso de REPI).

Mezcla	% PEREC	% REPI	% A/A	% AP
1-9	90	10	0	0
2-10	60	40	0	0
3-11	90	10	5	0
4-12	60	40	5	0
5-13	90	10	0	4
6-14	60	40	0	4
7-15	90	10	5	4
8-16	60	40	5	4
17-21	75	25	2.5	2

Resultados y Discusión

El diagrama de Pareto para la Resistencia a tensión, figura 1, muestra que el factor Pino (REPI) es una influencia importante y que, en menor proporción, la interacción del Agente de acoplamiento A/A con la ayuda de proceso AP también afecta la resistencia aunque en menor proporción.

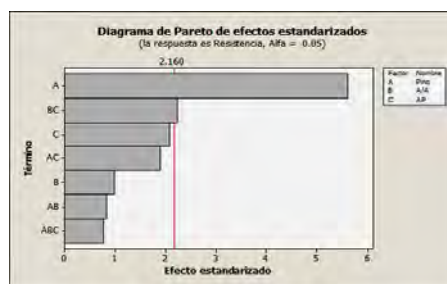


Figura 1. Diagrama de Pareto de los efectos de los factores que influyen en la resistencia a tensión.

Las gráficas de contorno para la Resistencia a Tensión en la figura 2, muestran en sus zonas más oscuras que la máxima resistencia alcanzada fue de hasta 24 MPa con formulaciones que contengan de 10 a 15 % de REPI con 3.6 a 4 % de A/A. Este nivel de resistencia es comparable con otras investigaciones que utilizaron un extrusor doble husillo para la elaboración de las mezclas [1-7]. Otra fórmula con máxima resistencia a tensión puede contener de 3.6 a 5% de A/A con 3.6% de AP condicionado al uso de 10% de REPI. De las gráficas A/A*Pino y AP*Pino se observa que con altas concentraciones de REPI se consiguen bajos niveles de resistencia a tensión porque las partículas de REPI pueden generar concentraciones de esfuerzo debido a deficiencias en la dispersión de partículas durante la extrusión con mono husillo a severación acorde con otras publicaciones [2,3].

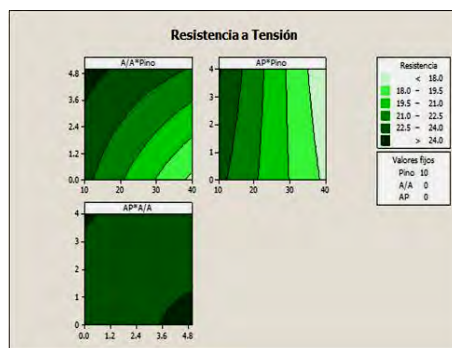


Figura 2. Gráfica de contornos de los factores que influyen la resistencia a tensión. Las zonas más oscuras representan la mayor resistencia a tensión obtenida.

La grafica de superficie de la figura 3, muestra los efectos sobre la resistencia a tensión de la interacción de los factores REPI y AP. La pendiente de la superficie muestra que con bajos niveles de REPI el ayuda de proceso puede mejorar la resistencia a tensión, este efecto puede atribuirse a que se favorece la dispersión de las partículas en el extruido, sin embargo, cuando la concentración de partículas es mayor a 30%, las partículas disminuyen su movilidad a causa de la reducción de matriz y por lo tanto menor espacio para dispersarse en el fundido.

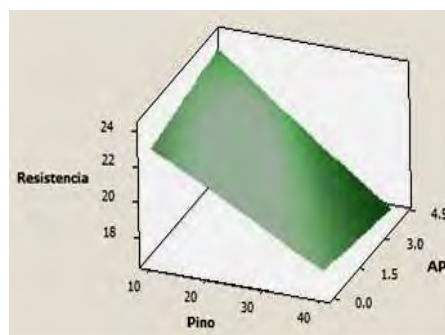


Figura 3. Gráfica de superficie que muestra los efectos de las interacciones de los factores REPI y AP sobre la resistencia a la tensión.

En la gráfica de superficie de la figura 4, se muestran los efectos de la interacción de los factores REPI y A/A sobre la resistencia a la tensión. Puede observarse que a menor concentración de REPI puede alcanzarse mayores niveles de resistencia a tensión.

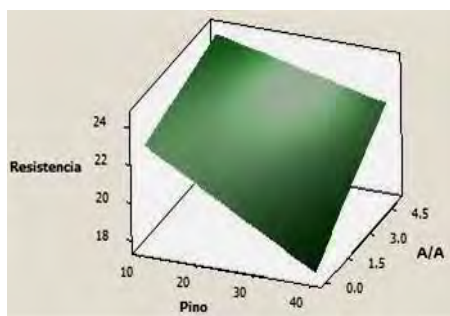


Figura 4. Gráfica de superficie que muestra los efectos de la interacción de los factores REPI y A/A sobre la resistencia a la tensión

Comparando las figuras 3 y 4 destaca que el AP disminuye sus efectos coadyuvantes en la dispersión de partículas cuando la concentración es mayor a 35 % aproximadamente, debido probablemente a la migración a la superficie del extruido. Por otra parte, la interacción química de los REPI con PEREC debido al A/A mejora la resistencia a tensión aún con concentraciones de REPI de 40 %.

El diagrama de Pareto de la figura 5 de los efectos de los factores que influyen en el Módulo a tensión muestra que el factor con mayor influencia sobre el Módulo son los REPI y en menor medida el A/A y AP así como la interacción A/A – AP – REPI

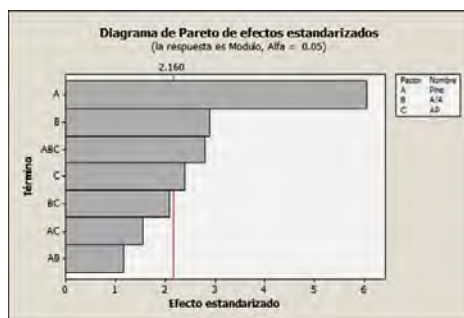


Figura 5. Diagrama de Pareto de los efectos de los factores que influyen en el Módulo a tensión.

Es sabido que los efectos dispersivos del extrusor mono husillo son menores que los del extrusor doble husillo [3]. Sin embargo, los resultados en la gráfica de contorno “A/A*Pino” de la figura 6 para la predicción del modulo muestra que el mayor modulo se logra con 40% de REPI y 4.8% de A/A (% en peso respecto REPI) pudiendo asociarse este resultado a la adecuada interface y buena distribución de partículas en la matriz debido al efecto del A/A sobre la dispersión y la interface, además de los efectos dispersivos del mono husillo. Estos efectos dispersivos a causa del A/A han sido observados en investigaciones que utilizan un extrusor doble husillo [1-7].

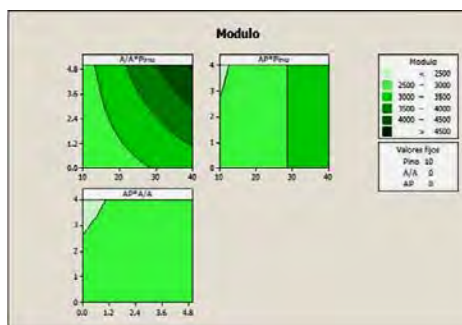


Figura 6. Gráficas de contorno para la predicción del módulo

En la figura 7 gráfica de superficie que muestra los efectos de la interacción de los REPI y A/A sobre el modulo a tensión, se observa que el A/A influye de mejor manera en la resistencia a tensión cuando la concentración de REPI es alta debido a que esto representa mayor superficie de contacto para la interacción química.

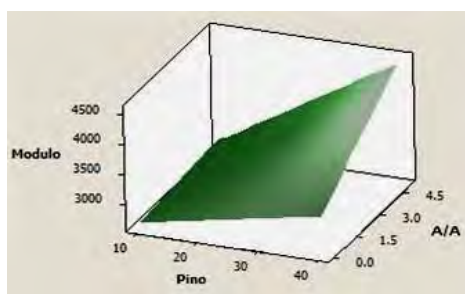


Figura 7. Gráfica de superficie que muestra los efectos de la interacción de los REPI y A/A sobre el modulo a tensión

De la figura 8 puede observarse que el A/A aumenta el módulo, sin embargo, cuando se formula en combinación con el AP existe una disminución del modulo lo cual indica que el AP obstaculiza el numero de interacciones químicas del A/A con las REPI.

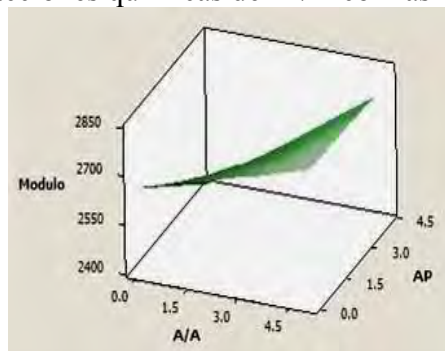


Figura 8. Gráfica de superficie que muestra los efectos de la interacción del A/A y el AP sobre el modulo a tensión

De la gráfica de superficie de la figura 9 que muestra los efectos de la interacción de REPI y el AP sobre el modulo a tensión se observa que el AP disminuye ligeramente el modulo debido a la limitación que el mono husillo tiene sobre la distribución de las REPI en la mezcla.

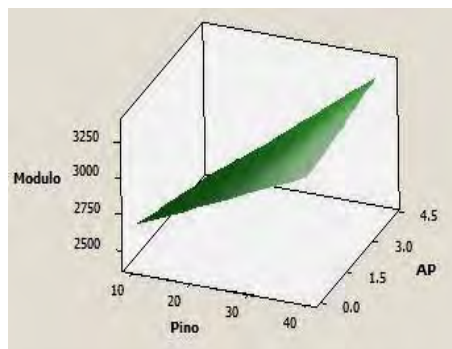


Figura 9. Gráfica de superficie que muestra los efectos de la interacción de REPI y el AP sobre el modulo a tensión

La deformación de las mezclas es ampliamente influenciada por la concentración de REPI y ligeramente por la concentración de AP como lo muestra el diagrama de Pareto de la figura 10.

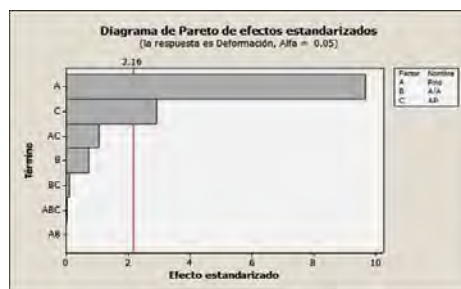


Figura 10. Diagrama de Pareto de los efectos de los factores que influyen en la deformación.

En la grafica AP*Pino de la figura 11, puede observarse que la mayor deformación puede alcanzarse con bajas concentraciones de REPI y altas concentraciones de AP atribuible a que los REPI originan concentraciones de esfuerzo que limitan la capacidad de deformación del compuesto Este mismo efecto se refleja en la grafica de superficie de la figura 12 donde se nota que a mayor concentración de REPI menor es la deformación es alcanzada.

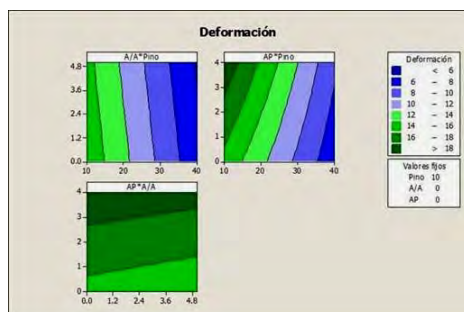


Figura 11. Gráficas de contorno para la predicción de la deformación.

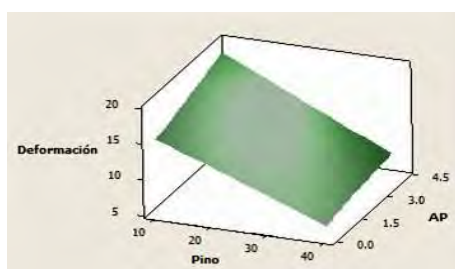


Figura 12. Gráfica de superficie que muestra los efectos de la interacción de los REPI y el AP sobre la deformación a tensión.

Las propiedades termo gravimétricas del PEREC (HDPE-R) son comparables con las propiedades de un polietileno comercial virgen (HDPE-V) que ha sido sometido a un ciclo de extrusión (HDPE-V 2c). La línea señalada con la flecha a 190°C de la figura 13, indica que a 190 °C el PEREC no exhibe efectos de degradación significativos y se mantiene estable. Este comportamiento está acorde con lo reportado en la literatura. [8]

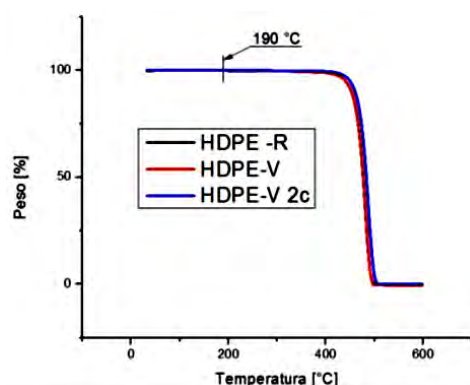


Figura 13. Caracterización en TGA del HDPE reciclado (PEREC) comparado con polietileno virgen grado comercial (HDPE-V) y sometido a un ciclo de extrusión (HDPE-V 2c).

La grafica 14 muestra el comportamiento termo gravimétrico de los componentes sin extruir de las fórmulas. Los REPI (Pino) muestran un ligero descenso en el peso alrededor de los 100°C atribuible a la pérdida de humedad de las partículas, el resto del comportamiento es similar a lo reportado en la literatura [9] con una degradación importante a partir de los 250 °C. Por su parte, el A/A, el PEREC (HDPE-R) y al Polietileno virgen (HDPE-V) usado como referencia se comportan muy similar a lo reportado en la literatura [6,8] con una disminución en la pendiente de la curva alrededor de los 265 °C y otra mas marcada a los 365 °C. El AP muestra la disminución importante de peso alrededor de 220 °C aunque a 190 °C aun puede considerarse estable.

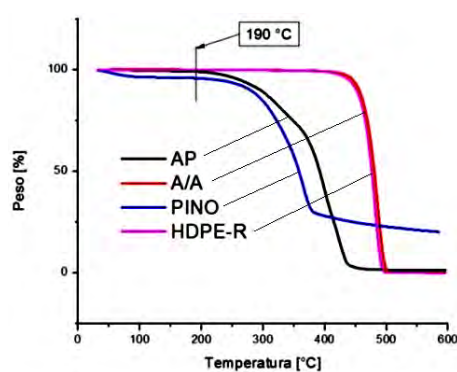


Figura 14. Caracterización en TGA de los componentes de las fórmulas sin extruir. Ayuda de Proceso (AP), Agente de acoplamiento (A/A), Residuos de Pino (Pino) y Polietileno reciclado (HDPE-R)

La figura 15 corresponde a un análisis isotérmico a 190 °C de los componentes de la fórmula. La repetición de los resultados para los REPI (Pino 1 y Pino 2) muestra el mismo comportamiento que en la grafica 14 con una disminución inicial de peso atribuida a la eliminación de humedad. El PEREC (HDPE-R) y el polietileno de alta densidad virgen (HDPE- V) tienen el mismo comportamiento sin pérdida de peso significativo por al menos 8 minutos a 190 °C. El AP presenta una ligera pérdida de peso de alrededor de 1 % al mantener la temperatura de 190 °C durante 8 minutos, lo cual no representa mayor problema de degradación debido a que el tiempo de residencia en el extrusor es de 3 minutos.

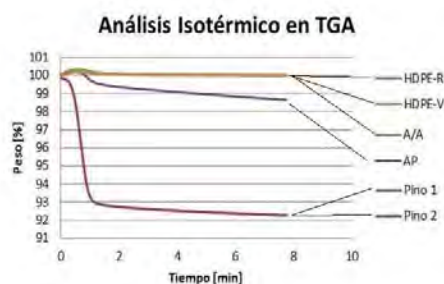


Figura 15. Caracterización TGA, isotérmica a 190 °C, de los componentes de la formula con repetición de residuos de pino mostrados en las curvas “Pino 1” y “Pino 2” cuyos comportamientos son idénticos.

La figura 16 muestra un comparativo de las mezclas extruidas en mono husillo. Se puede observar que se separan en dos grupos importantes donde lo que rige el comportamiento es la concentración de REPI que contiene su fórmula. En la parte superior de la gráfica se agrupan las mezclas con 10 % de REPI. En la parte media de la gráfica se observa una línea solitaria con 25 % de REPI (Pino) y en la parte inferior se agrupan las mezclas con 40 % de REPI con un comportamiento muy parecido. En todas las curvas de las mezclas se observan dos hombros, el primero se atribuye al contenido de REPI y el segundo al polietileno. En esta gráfica podemos observar que en la línea de 190 °C ninguna de las mezclas presenta un comportamiento que sugiera degradación significativa aún después de haber sido procesadas por extrusión.

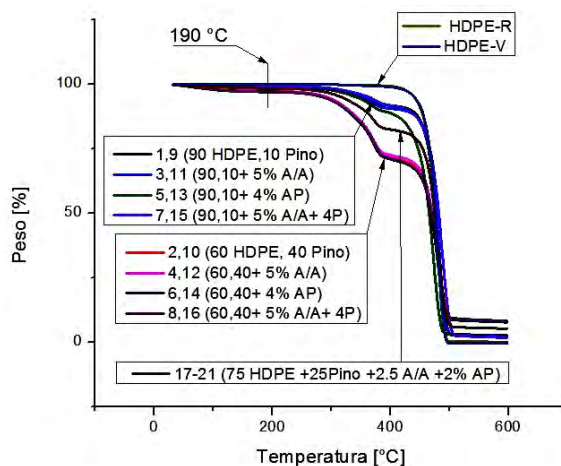


Figura 16. Comportamiento termo gravimétrico de las mezclas extruidas en mono husillo comparadas con PEREC (HDPE-R) y HDPE virgen grado comercial virgen (HDPE-V).

Conclusiones

La proporción de partículas de residuos de pino REPI es el factor más influyente en la resistencia a tensión, módulo y elasticidad de las mezclas examinadas debido a que su geometría favorece la

generación de aglomeraciones y concentraciones de esfuerzos, pudiendo incrementarse cuando la concentración es superior a 30 % en peso de la mezcla total. Por otra parte, el agente de acoplamiento A/A es un aditivo que ayuda a la dispersión de las partículas y puede también, cuando la concentración de REPI es alta, proporcionar una mejor interface entre la matriz y las partículas de manera que se obtenga una mejor respuesta a la tensión, módulo y deformación.

Por si solo, la ayuda de proceso puede mejora la resistencia a tensión, módulo y deformación siempre y cuando la concentración de partículas de pino REPI se mantenga por debajo del 30% debido a que favorece la dispersión de las partículas. Sin embargo, la interacción del AP y el A/A en la misma mezcla puede disminuir la capacidad de acoplamiento inter facial de la matriz con los REPI y por lo tanto disminuir la resistencia a la tensión, el módulo y la deformación.

Los niveles de resistencia a la tensión, módulo y deformación obtenidos en muestras elaboradas con formulas extruidas con mono husillo son comparables a los resultados obtenidos de probetas elaboradas con material extruido con doble husillo. El comportamiento mostrado por los componentes de la formula antes y después de ser extruidos no exhiben comportamiento que denoten degradación importante a la temperatura de procesamiento utilizada. Por lo tanto, la producción de maderas plásticas de polietileno de alta densidad reciclado y residuos de pino en un extrusor mono husillo es posible cuando se formulan con las concentraciones adecuadas de REPI, A/A y AP. Las graficas de superficie de las figura 3 y 4 proporcionan una guía para la selección de las proporciones de a cuerdo con los niveles de resistencia a tensión, modulo y deformación deseados.

Agradecimientos

La experimentación fue realizada en los laboratorios del CICY por lo que se agradece las facilidades y apoyo obtenido en estas pruebas. Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología de México “CONACyT” por la beca de estudios nacional. Al Instituto Politécnico Nacional “IPN” por la Beca de Estudios de COFAA.

Referencias

- [1] S. Y. Zhang, Y. Zhang, M. Bousmina, M. Sain, P. Choi. *Polymer Engineering and Science* 2007 : 1678-1687.
- [2] H. C. Chen, T.Y. Chen, C.H. Hsu. *Holz als Roh- und Werkstoff* (2006) 64: 172–177.
- [3] K. Oksman N., M. Sain. CRC Press, USA 2008.
- [4] Pei-Yu, Song-Yung W., Jin-Hau C., Huei-Chin, Ming-Jer T. *Mat. and Desn.* 30 (2009) 3489–3496.
- [5] H. Bouafif., A. Koubaa., P. Perré., A. Cloutier. *Composites: Part A* 40 (2009).
- [6] Y. Zhang, S. Y. Zhang, P. Choi *Holz Roh Werkst* (2008) 66: 267–274.
- [7] X. Min, L. Shuai *Front. For. China* 2007, 2(3): 347–349.
- [8] H.-S. Yang., M. P. Wolcott., H.-S. Kim., H.-J. Kim. *J. of Ther. Ana. and C.* 82 (2005) 157–160.
- [9] R. H. Cruz-Estrada, et all. *Waste Manag. & Research* 2010: 28: 838–847.

Preparación y Caracterización de Compuestos de Acetato de Celulosa y Reforzados con Fibras de Celulosa

Miguel Chávez Gutiérrez, M. I. Felisberti*

Instituto de Química, UNICAMP, Cidade Universitaria, CEP 13083-970, Campinas, S.P., Brasil.
misabel@iqm.unicamp.br

RESUMEN

En la década de los 90, con el fin de sustituir a la fibra de vidrio en materiales compuestos con polipropileno, se utilizó la fibra de celulosa. Este sistema tiene la desventaja de incompatibilidad entre sus fases, debido al carácter hidrofílico de las fibras e hidrofóbica de la matriz polimérica. Por esta razón, en este trabajo se presentan materiales compuestos de acetato de celulosa plastificado con ftalato de dioctil (DOP) y fibras de celulosa que puedan competir mecánicamente con los materiales compuestos tradicionales. La presencia de las fibras de celulosa en acetato de celulosa resultó en un aumento mayor al 100% en el módulo de elasticidad respecto al acetato de celulosa plastificado. Este mismo aumento se observa al aumentar el contenido de fibra. Esto se explica por el carácter hidrofílico de ambos componentes, una vez que estos presentan grupos OH, que favorecen las interacciones fibra/matriz. El efecto inverso (70%) es observado para la resistencia al impacto de los materiales. La morfología de las fracturas y la interacción fibra-matriz pudo ser observada a través de las micrografías de microscopía electrónica de barrido. El comportamiento de refuerzo mecánico de las fibras de celulosa, también fue estudiado vía análisis dinámico mecánico, mostrando que las fibras modificaron significativamente la temperatura de transición vítrea del acetato de celulosa plastificado de 78 °C a 92 °C. Por último, la presencia de las fibras no modificó significativamente el comportamiento termo-oxidativo del acetato de celulosa, principalmente por que ambos tienen naturaleza química semejante.

Introducción

Los materiales compuestos de polímeros olefinicos reforzados con fibras de celulosa tienen un gran atractivo industrial debido a la combinación de bajo costo de producción y aceptables propiedades. Sin embargo, para obtener dichas características, es importante un adecuado procesamiento de las fibras de celulosa. Una vez que estas son susceptibles a cambios físicos y químicos (cristalinidad, resistencia mecánica, color, etc.) por acción termo-mecánica, durante el procesamiento con los termoplásticos [1].

La alimentación y dispersión de las fibras de celulosa en la matriz polimérica, durante el procesamiento son un factor clave para la obtención de características deseables del producto final y en algunas ocasiones, estos factores pueden impedir el uso de estas fibras, esto es atribuido principalmente a su razón de aspecto (longitud/radio) mayor de 50, siendo que el aserrín que es normalmente utilizado en materiales compuestos con termoplásticos (WPC), presenta una razón de aspecto de 10. Es la razón de aspecto de las fibras de celulosa, junto con su baja densidad, y su consistencia esponjosa, lo que dificulta su utilización en WPC [2]. Algunos

autores sugieren una molienda previa de las fibras de celulosa en presencia de celulosa de carboximetilo (CMC) como aditivo, para obtener una considerable reducción en la razón de aspecto de la fibra, y con ello mejorar la dispersión y alimentación de las fibras [2,3]. Es importante mencionar que los WPC son normalmente utilizados en la industria de la construcción y la automovilística, por lo cual es importante el estudio de estos materiales [3].

Otro factor importante en el procesamiento de estos materiales; es la compatibilización de las fibras de celulosa con los polímeros olefinicos, debido a que las fibras tienen un carácter hidrofílico y estos polímeros normalmente son hidrofóbicos [2]. Para resolver este problema, algunos autores, promueven tratamientos físicos en la superficie de las fibras como corona (descarga eléctrica), plasma, fluidos supercríticos u otros, los cuales pueden producir aumento de superficie y cambios en la polaridad de las superficies, principalmente. Por otro lado, tratamientos químicos, como la mercerización, el uso de agentes de acoplamiento y agentes oxidantes como cloruro férrico y ferrocianuro de potasio, facilitan las interacciones fibra-matriz [4-6]. De tal forma que estas interacciones favorezcan las propiedades mecánicas [5].

La sustitución de polímeros olefinicos como polietileno o polipropileno por polímeros que sean mas compatibles con las fibras de celulosa por su carácter hidrofílico, como el acetato de celulosa, también podría ser una solución al problema de la compatibilización, dispensando el uso de tratamientos físicos y químicos en las fibras, y reduciendo los costos de producción de estos materiales [6,7]. En este trabajo se plantea utilizar acetato de celulosa reforzado con fibras de celulosa, que fueron previamente molidas sin la ayuda de aditivos o tratamientos en la superficie de las fibras.

Experimental

Fibras de celulosa donadas por Jari Celulose S.A. (Brasil) fueron utilizadas para reforzar mecánicamente acetato de celulosa. Previamente, las fibras de celulosa fueron molidas en un molino de cuchillas rotatorias, con una celda de 1 mm, sin la presencia de aditivos como coadyuvantes en el proceso de molienda. El polímero utilizado fue acetato de celulosa comercial (Tenite acetate 105, 38.7% de acetyl, $50,000 \text{ g mol}^{-1}$) de Eastman Chemical Company (USA) con 30% en peso de ftalato de dioctil como plastificante y libre de otros aditivos.

Los materiales compuestos fueron preparados utilizando 2 diferentes composiciones, las cuales son definidas en la Tabla 1.

Tabla 1. Composición de las formulaciones.

Formulación	% en peso de Fibras de celulosa	% en peso de Plastificante (DOP)
CA30D	0	30
CA30D10C	10	30
CA30D15C	15	30



Acetato de celulosa plastificado con 30% en peso de DOP fue alimentado junto con fibras de celulosa en una extrusora de doble tornillo, Coperion SZK-26. El procesamiento fue realizado con un perfil de temperaturas desde 140 °C en la alimentación hasta 190 °C a la salida del producto y una velocidad de tornillo de 300 RPM. El material obtenido fue cortado para obtener “pellets” con un radio aproximado de 5 mm. Posteriormente este material fue utilizado en una inyectora Arburg All Rounder M-250 para obtener cuerpos de prueba para ensayos mecánicos de tracción y flexión. El perfil de temperaturas utilizado fue de 180 a 215 °C entre la alimentación y la punta de inyección, además la temperatura de molde fue de 50 °C. Otros parámetros utilizados fueron; tiempo de enfriamiento de 25 s, presión de 1500 bar y presión de recalque de 700 bar.

Las pruebas mecánicas fueron realizadas siguiendo las normas ASTM D638 (tracción) y D790 (flexión) en una maquina universal EMIC modelo DL2000 con una cedula de carga de 5000 N. Previamente, los cuerpos de prueba fueron acondicionados por 48 H, a 25 °C y 50% de humedad. Pruebas de resistencia al impacto modo Izod, también fueron realizadas a los materiales compuestos, siguiendo la norma ASTM D256. El equipo utilizado fue EMIC modelo AIC-1, El martillo utilizado corresponde a 2.7 J de energía de impacto. Ocho cuerpos de prueba fueron utilizados para cada una de las pruebas mecánicas.

Análisis termo-gravimétrico fue realizado a los materiales compuestos y al polímero plastificado, en un equipo TGA 2950, en atmosfera oxidante, en un intervalo de temperatura de 25 a 700 °C y tasa de calentamiento de 5 °C/min. El análisis dinámico mecánico fue realizado en un equipo Rheometric Scientific modelo DMTA V, en modo flexión. El intervalo de temperaturas fue de -50 °C a 250 °C, La tasa de calentamiento fue fijada en 2 °C/min, con una amplitud de 0.1% y frecuencia de 1 Hz. Las muestras tuvieron las siguientes dimensiones 6x12x38 mm.

El estudio morfológico de las superficies de fractura criogénica de los materiales compuestos fue realizado con la ayuda de un microscopio JEOL modelo JSM 3690-LV, operando 20 keV. Las fracturas fueron realizadas tanto en la dirección perpendicular al flujo de inyección como paralela a esta. Para realizar el análisis las superficies de fractura fueron metalizadas.

Resultados y Discusión

En la Figura 1 se presenta las micrografías de microscopia electrónica de barrido para los diferentes compuestos, las fracturas observadas fueron realizadas tanto en la dirección paralela como perpendicular al flujo de inyección, por lo cual es posible observar una orientación aleatoria de las fibras dentro de la matriz polimérica, para las diferentes formulaciones (Figura 1a y 1b). La visión panorámica de las fracturas nos permite observar que la distribución de estas dentro de la matriz es uniforme, lo cual es un indicativo de una buena dispersión de la fibra. Para algunos autores esta buena dispersión se refleja en un mejoramiento en las propiedades mecánicas [2,4-5,8]. Las micrografías 1c y 1d nos permiten observar una buena interacción fibra/matriz, debido a que no se observa la presencia de espacios entre las fibras y la matriz, o en la matriz, además el “pull out” o desprendimiento de las fibras de la matriz durante la fractura es moderado. Un alto “pull out” es característico de materiales con bajas propiedades mecánicas



[1,6-7]. Por otro lado, cambios significativos en la morfología de las superficies de fractura de los materiales compuestos, debido al aumento de cantidad de fibra en la matriz polimérica no son observados.

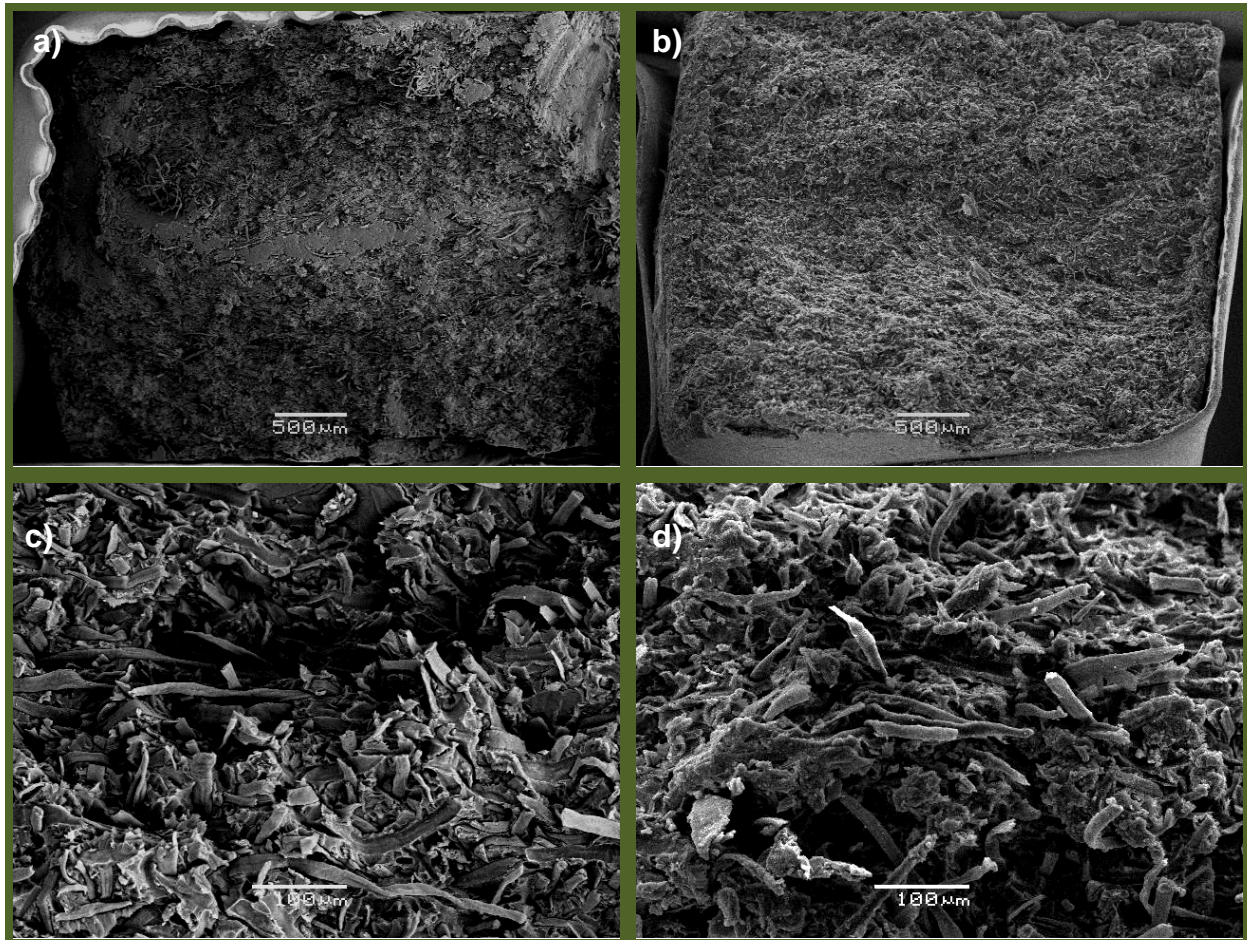


Figura 1. Micrografías de microscopía electrónica de barrido para: a) CA30D10C paralelo al flujo de inyección, b) CA30D10C perpendicular al flujo de inyección, c) CA30D10C y d) CA30D15C.

El aumento de la cantidad de fibra en los materiales compuestos se refleja en un aumento en los módulos elásticos tanto en modo flexión o tracción. Esto estaría relacionado con la excelente adhesión fibra-matriz e intrínsecamente por la presencia de las fibras. Por lo cual, observamos aumentos de entre 75 y 150% en los módulos de elasticidad. A diferencia de materiales compuestos de acetato de celulosa y fibras de Curauá que fueron reportados por Gutiérrez y colaboradores, y que presentan valores inferiores de módulos de elasticidad en modo tracción (2.2 y 2.8 GPa para 10 y 20% de fibra), estas diferencias, estarían asociadas a la presencia de sustancias como la lignina y hemicelulosa en las fibras de Curauá [6-8]. Al ser comparados los



materiales compuestos de este trabajo con materiales compuestos tradicionales de polipropileno y fibras de celulosa [2-3], compatibilizados con aditivos, ambos presentan módulos elásticos parecidos, sin embargo materiales de acetato de celulosa y fibras de celulosa, tienen la ventaja de utilizar cantidades inferiores de fibra, por lo cual su uso comercial puede ser mas interesante. Otros parámetros como fuerza en la ruptura presentan el mismo comportamiento que los módulos de elasticidad. Lo cual no es observado para la resistencia al impacto, la presencia de las fibras de celulosa afecta negativamente esta propiedad con una caída de 78%. Como es de esperarse, la deformación presenta un comportamiento similar, al disminuir de 20% a 4.3%. Esta disminución en la resistencia al impacto y en la deformación estaría relacionada con la presencia de las fibras que sirven como puntos generadores de trincas mecánicas, las cuales promueven la ruptura del material.

Tabla 2. Propiedades Mecánicas.

Formulación	Resistencia al impacto (J m^{-1})	Modulo flexión (GPa)	Modulo Tracción (GPa)	Deformación (%)	Fuerza en la ruptura (MPa)
CA30D	297±5	1.4±0.1	1.5±0.2	20.7±0.5	199±1
CA30D10C	66±2	2.58±0.06	3.3±0.1	6.6±0.7	37.1±0.6
CA30D15C	58±4	3.15±0.09	3.8±0.1	4.3±0.6	45.5±0.5

Las curvas del análisis termogravimétrico son presentados en la Figura 1, la línea negra corresponde al polímero (acetato de celulosa plastificado), este presenta 3 etapas de degradación térmica. Estas etapas de degradación en atmosfera oxidante han sido previamente discutidas [6-7]. Y estan asociadas a degradación del plastificante, a la ruptura de las cadenas poliméricas y por ultimo a la oxidación de los productos. Para lo materiales compuestos es posible observar un proceso de degradación anterior, atribuido a la presencia de humedad en las fibras de celulosa, recordemos que estas fibras tienden a absorber una gran cantidad de humedad, por la presencia de los grupos hidroxila, siendo la humedad uno de los retos en la compatibilización con polímeros hidrofóbicos [5]. Para el sistema de este trabajo la humedad podría ser favorable a las interacciones fibra-matriz, por la característica hidrofílica de ambos componentes.

El proceso de degradación que la matriz presenta a 275 °C, en los materiales compuestos es observado a temperaturas inferiores de 200 °C. En trabajos que involucran fibras vegetales o fibras de celulosa, la mayoría de los autores reportan una degradación térmica de la celulosa alrededor de 300 °C [1-2, 5-8], sin embargo, la acción de fuerzas de cizallamiento, puede ser un factor para que esta temperatura de degradación disminuya, como es observado en las líneas azul y roja de la Figura 2. Las ultimas etapas de degradación termo-oxidativa correspondiente a la ruptura de las cadenas de polímero y la oxidación de los productos, los cuales no revelan cambios significativos por la similitud de los productos.

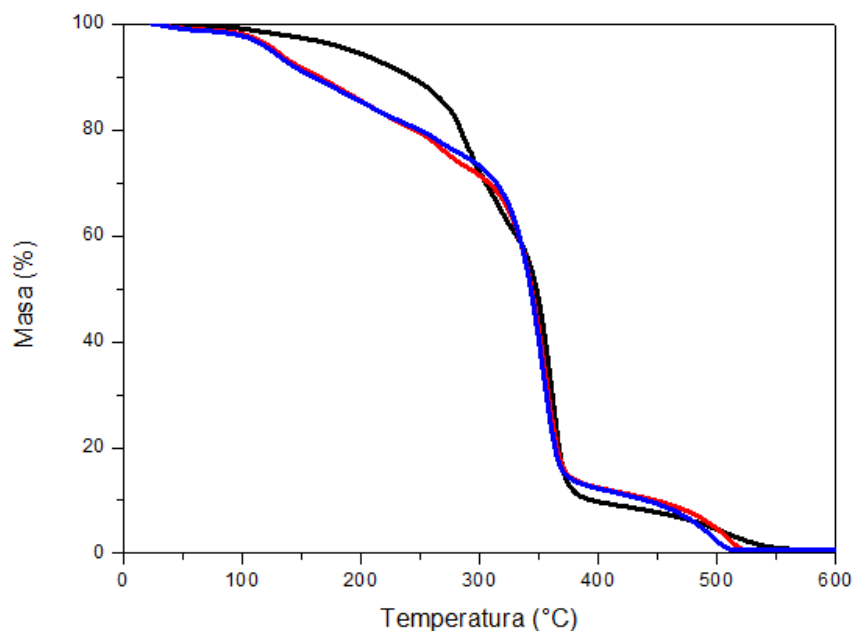


Figura 2. Curvas termogravimétricas de las formulaciones: CA30D (—), CA30D10C (—) y CA30D15C (—).

Las curvas del análisis dinámico mecánico son presentadas en la Figura 3. La Figura 3a corresponde al modulo de almacenamiento. De estas curvas es posible observar una mayor amplitud en las curvas de los materiales compuestos en comparación a la curva del modulo del acetato de celulosa plastificado, debido a un mayor numero de microambientes en las interfaces fibra-matriz, lo cual seria un indicativo del reforzamiento mecánico de las fibras.

En la Figura 3b presenta las curvas del modulo de perdida y en estas es posible observar dos picos atribuidos a las transiciones; la transición vítrea y una transición β , esta ultima se presenta para todas las formulaciones en $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$, y es atribuida a la rotación de los anillos de glucosa [6-8]. Ya la transición vítrea (T_g) presenta diferencias entre el polímero plastificado y los materiales compuestos. Estas diferencias podrían estar asociadas a la interacción entre las fibras y la matriz, como fue explicado para el modulo de almacenamiento y observado en una mayor amplitud del pico de la transición asociada a la T_g para los materiales compuestos en comparación al polímero plastificado. Esta interacción entre la fibra y la matriz podría conferir una mayor oposición al movimiento de las cadenas poliméricas y con ello el aumento en la temperatura de transición vítrea. Otra hipótesis, estaría relacionada con la absorción de plastificante por las fibras. En la Tabla 3 son presentados los valores para las transiciones observadas.

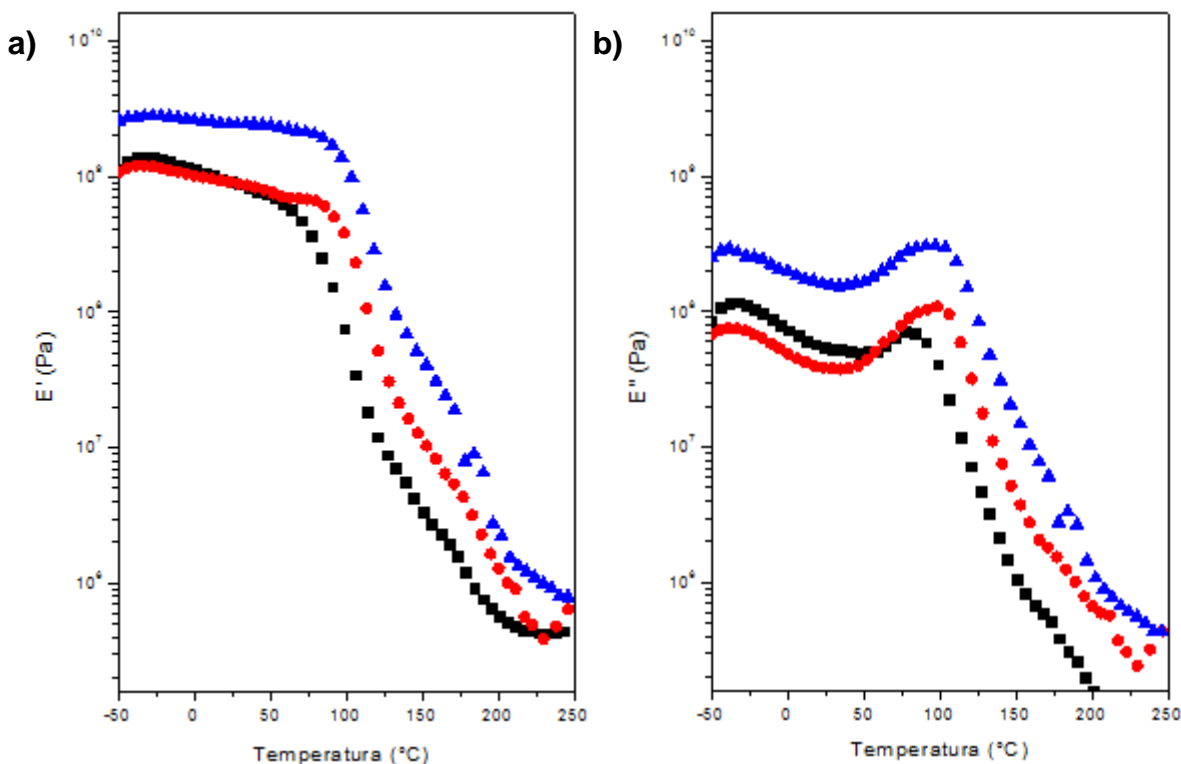
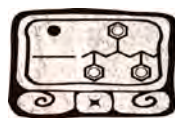


Figura 3. Curvas del análisis dinámico mecánico; a) modulo de almacenamiento y b) modulo de perdida para las formulaciones: CA30D (■), CA30D10C (●) y CA30D15C (▲).

Tabla 3. Composición de las formulaciones.

Formulación	T _g (°C)	T _β (°C)
CA30D	78	-38
CA30D10C	92	-38
CA30D15C	92	-38

Conclusiones

Los materiales compuestos de acetato de celulosa y fibras de celulosa presentaron mejores propiedades mecánicas que la matriz plastificada. Esto debido a la buena interacción entre la fibra-matriz y a las propiedades de refuerzo mecánico de las fibras. Estos materiales compuestos también resultaron altamente competitivos mecánicamente, al ser comparados con materiales compuestos tradicionales e incluso con aquellos que comparten sus características “verdes”. El procesamiento de estos materiales fue aceptable, y no fue necesaria la presencia de aditivos en la molienda de las fibras, para mejorar su distribución en la matriz como fue observado en las micrografías de microscopia electrónica de barrido. Por último, puedo observarse que la presencia de las fibras no altera significativamente el comportamiento termo-oxidativo del

acetato de celulosa plastificado.

Agradecimientos

El autor M. C. Gutiérrez agradece la beca de estudios de doctorado a la agencia brasileña CAPES (programa PEC-PG). Los autores agradecen a FAPESP por el convenio (2004/15084-6) y a JARI CELULOSE S.A. por la donación de las fibras de celulosa.

Referencias

- [1] S. Sapiaha, J. F. Pupo and H. P. Schreiber, *J. Apply. Polym. Sci.*, 37, 233 (1989).
- [2] M. Le Baillif and A. Echtermeyer, *J. Apply. Polym. Sci.*, 115, 2794 (2010).
- [3] M. Bengtsson, M. Le Baillif and K. Oksman, *Compos.: Part A.*, 38, 1922 (2007).
- [4] R. Fanguero and S. Mukhopadhyay, *J. Thermoplast. Compos. Matter.*, 22, 135 (2009).
- [5] A. K. Bledzki, S. Reihmane and J. Gassan, *J. Apply. Polym. Sci.*, 59, 1329 (1996).
- [6] M. C. Gutiérrez, M-A De Paoli and M. I. Felisberti, *Compos.: Part A*, 43, 1338 (2012).
- [7] M. C. Gutiérrez, P. T. V. Rosa, M-A De Paoli and M. I. Felisberti, *Polimeros*, 22 (3), 1 (2012)
- [8] M. C. Gutierrez and M. I. Felisberti, *Cellulose*, enviado, (2012)



XXV
Congreso Nacional
de la Sociedad
Polimérica de México

Mérida, Yucatán, 7-10 de Noviembre de 2012

Absorción de agua en aglomerados de Tetra Brik® con matriz de polietileno de alta densidad a diferente fracción volumen

Dalay A. Pool Ventura, J.G. Carrillo Baeza*, R.A. Gamboa Castellanos

Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C. 130 No.43, Chuburná de Hidalgo, 97200, Mérida, Yucatán, México. *jgcb@cicy.mx

RESUMEN

La cultura de reciclaje en México aun no se ha difundido de la forma que el País lo requiere, ya que si bien se producen miles de toneladas de desechos al día es apenas un pequeño porcentaje el que llega a las plantas de reciclaje; además de este problema también hay que mencionar que la enseñanza acerca del reciclaje es muy deficiente ya que únicamente se promueve el reciclaje de muy pocos materiales, como lo son el aluminio, el polietileno-tereftalato (PET), el papel del periódico o el cartón, lo cual hace que muchos otros materiales se vayan a los rellenos sanitarios, esto debido a que las personas tampoco tienen la educación ambiental adecuada y no separan sus desechos. Entre los materiales que tienen menos interés en el reciclaje están los envases fabricados por *Tetra Pak*® los cuales han llegado a tener tal demanda que se han convertido en un problema debido a la gran cantidad de envases que son desechados. Fue apenas en 1995 cuando la *Jr. League* inicio un programa de recolección de envases de *Tetra Pak*® poniendo puntos de acopio en diversos puntos de la ciudad de México, el problema es que se calcula que desde su inicio apenas a recolectado un poco más 1500 toneladas de material lo cual equivale a cerca de 49 millones de envases, mientras que la empresa *Tetra Pak*® México produce 6 mil millones de envases anualmente lo cual equivale a 150 mil toneladas de material anual. Es esta situación la que impulsa este estudio el cual busca una solución al problema mencionado creando aglomerados a base del llamado *Tetra Brik*®. En este trabajo se plantea el estudio de aglomerados tomando como referencia la marca predominante en el mercado, buscando mejorar las propiedades físico-mecánicas de éstos que son obtenidos del reciclado.

Introducción

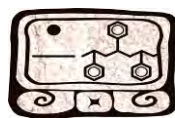
La problemática de los residuos sólidos urbanos en México es compleja y sin fácil solución. Parte de la solución ha ido evolucionando gracias a la demanda que se va generando con materiales de uso común que agarran un valor significativo en el mercado informal de la pepena. Unos de los materiales que aún no obtiene la atención suficiente para ser recolectado por su bajo valor por kilogramo en el mercado, es el de los envases multicapa, dominado por la compañía transnacional *Tetra Pak*®. Ello ha llevado a esfuerzos de instituciones y empresas de tratar de crearle un valor agregado a este tipo de material en abundancia por medio de laminados aglomerados que puedan competir con los tradicionales aglomerados de madera. Los tableros aglomerados realizados con *Tetra Brik*® han sido estudiados algunos años atrás; en México el estudio de estos tableros es prácticamente nulo ya que los reportes encontrados hasta el momento presentan muy poca información, esto debido a que mencionan el estudio de algunas propiedades pero los resultados los reducen a buenos o malos y no ofrecen valores numéricos de referencia. Esta falta de información es un problema ya que es difícil promover un producto del cual se desconocen sus propiedades, por lo cual el objetivo de este estudio es determinar las características de estos



Sociedad Polimérica de México, A.C.



Centro de Investigación
Científica de Yucatán, A.C.



tableros y también mejorarlas. Durante el tiempo que lleva esta investigación se han encontrado algunos trabajos acerca de este material pero los resultados reportados son variados, lo cual resta confiabilidad [1, 2].

Este trabajo esta enfocado en su primera fase, a estudiar los aglomerados de *Tetra Brik*[®] con un proceso básico de molienda, incluyéndole polietileno del reciclado (HDPEr) de envases para aumentar el rechazo al agua, propiedad igual de importante como su resistencia mecánica, debido a que si el aglomerado se hincha por absorber agua, eventualmente sus propiedades mecánicas caen abruptamente [3, 4]. Aquí se estudia la absorción de agua en diferentes grupos formulados con variantes de presión y HDPE reciclado, observando la contribución que cada variante puede ofrecer, pudiendo posteriormente seleccionar los grupos más óptimos con ayuda de un análisis estadístico para caracterizarlos mecánicamente.

Experimental

Diseño del experimento

El estudio está basado en un experimento de dos factores (presión y HDPEr) con cuatro niveles cada uno, es decir se trata de un diseño factorial 2⁴. La configuración del experimento se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1. Diseño del experimento.

Presión	Formulación (porcentaje de polímero)			
	0%	15%	30%	45%
1.13 MPa	X	X	X	X
2.26 MPa	X	X	X	X
3.39 MPa	X	X	X	X
4.53 MPa	X	X	X	X

Es importante señalar que este diseño es únicamente para las pruebas de absorción de agua e hinchamiento, ya que el experimento que presente mejores resultados y sea viable de escalar, será el que se estudie de forma mas completa. Esta decisión fue tomada debido a que la propiedad que se considera más importante según estudios, es la resistencia a la absorción de agua, pues, se sabe que cuando un material a base de celulosa ha absorbido cierta cantidad de agua este se vuelve mas débil y afecta sus propiedades mecánicas [5].

Recolección y molienda

Para la realización de los aglomerados se recolectaron envases de *Tetra Brik*[®] y de polietileno de alta densidad, los cuales se lavaron con el fin de eliminar residuos de lo que habían contenido. Posteriormente se dejaron secar para su molienda. Los envases de *Tetra Brik*[®] se muelen en un molino marca *Pagani* usando una criba de 7 mm; las partículas obtenidas no fueron tamizadas, se usaron todas para la elaboración de los aglomerados. En lo que se refiere a los envases de polietileno estos se molieron dos veces, primero en un molino marca *Pagani* con una criba de 5 mm y posteriormente en un molino marca *Brabender* con una criba de 2 mm; el doble proceso de



molienda se llevó a cabo debido a que los envases no podían ser molidos en el molino *Brabender* estando enteros.

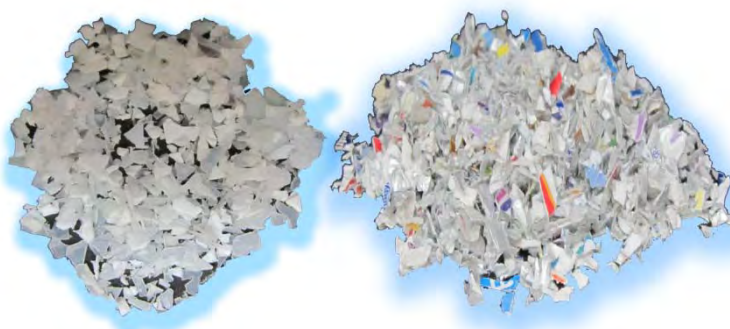


Figura 1. Molienda de HDPEr y *Tetra Brik*[®].

Determinación de las cantidades a utilizar de cada material

La cantidad de material a usar en los laminados se determinó colocando *Tetra Brik*[®] molido en el molde hasta llenarlo previo a su compactación, como se indica en la Figura 2. Luego se tomó este material y se pesó, obteniendo 175.9 g. Después de realizar varios laminados de prueba, fueron medidos para obtener el volumen de estos, el cual fue 168 cm³.

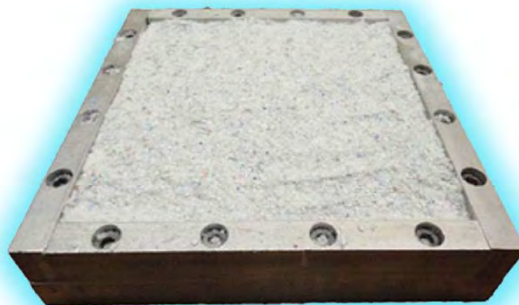
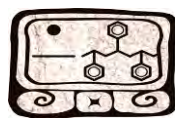


Figura 2. Molde con contenido total de *Tetra Brik/HDPE* previo laminado.

Partiendo del volumen de un laminado que contiene únicamente *Tetra Brik*[®], se realizaron los cálculos para obtener la fracción volumen de polietileno que deben contener los laminados con formulaciones de 15%, 30% y 45% de HDPE reciclado.

Prensado

Se utilizó un molde con dimensiones de 195 mm x 195 mm, y en la tapa del molde se colocó una película de papel aluminio para facilitar el desmolde de la lámina, también se utilizó dos películas de polietileno de baja densidad una se colocó en la base de la lámina y otra en la parte superior esto con el fin de disminuir la absorción de agua en las caras, el *Tetra Pak*[®] mezclado con



polietileno de alta densidad queda entre las dos películas de polietileno de baja densidad como se representa en la Figura 3.

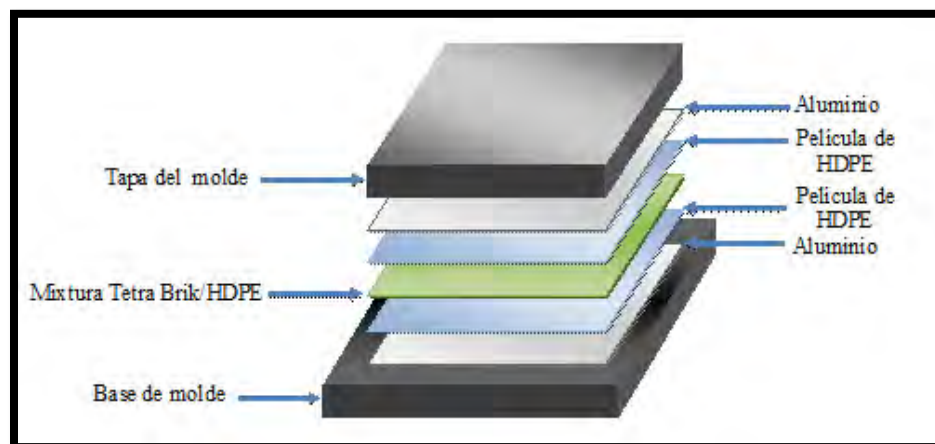


Figura 3. Representación de laminado del aglomerado.

El prensado se llevó a cabo en una prensa *Carver*, la cual se calentó hasta alcanzar 150 °C y se utilizó presiones de 1.13 MPa, 2.26 MPa, 3.39 MPa y 4.53 MPa según el experimento al cual corresponda el laminado, el tiempo de prensado en caliente es de 10 minutos, pasado este tiempo se baja la temperatura de los platos por medio de enfriamiento por agua para acelerar el enfriamiento del laminado; la presión se mantiene durante el enfriamiento el cual tarda aproximadamente 20 minutos. Las placas que se obtienen, tienen un espesor aproximado de 3.5 mm y presentan un buen acabado, ver Figura 4.



Figura 4. Aglomerado de *Tetra Brik*®.

Pruebas de absorción de agua

Las pruebas de absorción de agua se realizaron bajo la norma ASTM D 1037 – 99 [6]. Las muestras se pusieron a secar previamente en una estufa *Fisher* durante 72 horas a una temperatura constante de 60 °C. Al término de las 72 horas se trasladaron a un laboratorio de acondicionamiento a 20 °C previo a la prueba; antes de sumergir las muestras en agua se tomaron sus medidas y peso. Los mismos datos fueron tomados a dos horas y veinticuatro horas de inmersión.

Resultados y Discusión

Los valores que se obtuvieron del diseño (ver Figura 5) muestran que los laminados que no tenían HDPEr fueron los que presentaron mayor absorción de agua mientras que los que tuvieron 45% fracción volumen de HDPEr presentaron menos del 5% de absorción en todas sus presiones; observando interesantemente que el aumento de presión en este grupo (a 45% HDPEr), no mostró contribución, por el contrario, se observó que las presiones mayores mostraban aumento de absorción de agua.

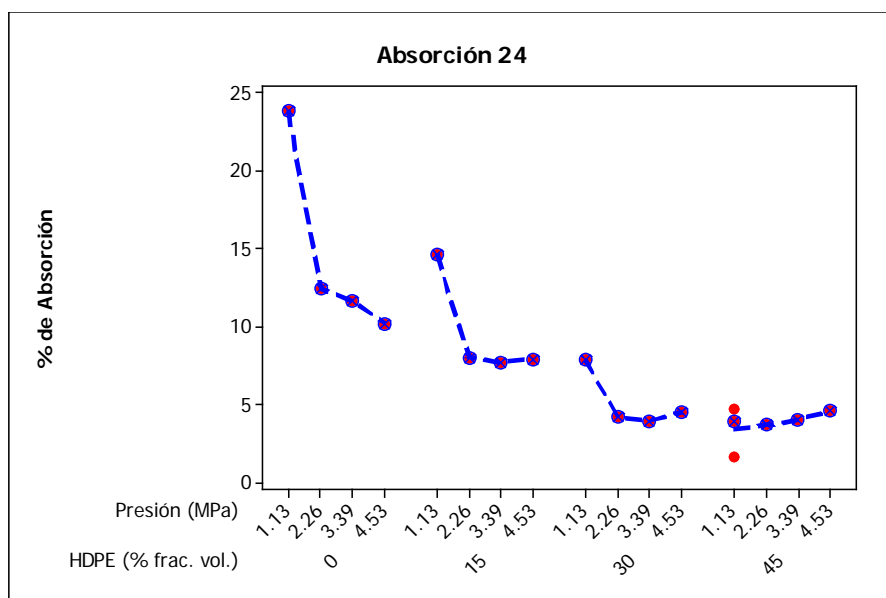


Figura 5. Resultados de Absorción de agua a 24 horas de inmersión.

Tomando como base del estudio los datos obtenidos, se realizaron nuevas pruebas de absorción pero ahora variando el tamaño de partícula del *Tetra Pak*[®], los nuevos tamaños promedios fueron de 5 mm y 3 mm. El estudio no se repitió en su totalidad, se eligió únicamente la formulación que contiene 45% fracción volumen HDPEr y una presión de laminado de 1.13MPa; esto fue debido a que las otras presiones se consideraron demasiado altas para el aterrizamiento industrial, lo cual haría que los laminados no sean de fácil reproducción, por lo que se eligió solo el que tiene 45% fracción volumen HDPEr, ya que se observa en la gráfica que de todos los laminados obtenidos a 1.13 MPa, presenta menor absorción.



Los resultados de las nuevas formulaciones de tamaño de partícula de 3, 5 y 7mm a 1.13MPa se muestran en la Figura 6. En la Figura se puede apreciar una disminución en la absorción de agua con la reducción del tamaño de partícula del grupo de 3mm, identificando las condiciones de tamaño, presión y contenido de HDPEr que ayudan a mejorar las condiciones hidrofóbicas del aglomerado.

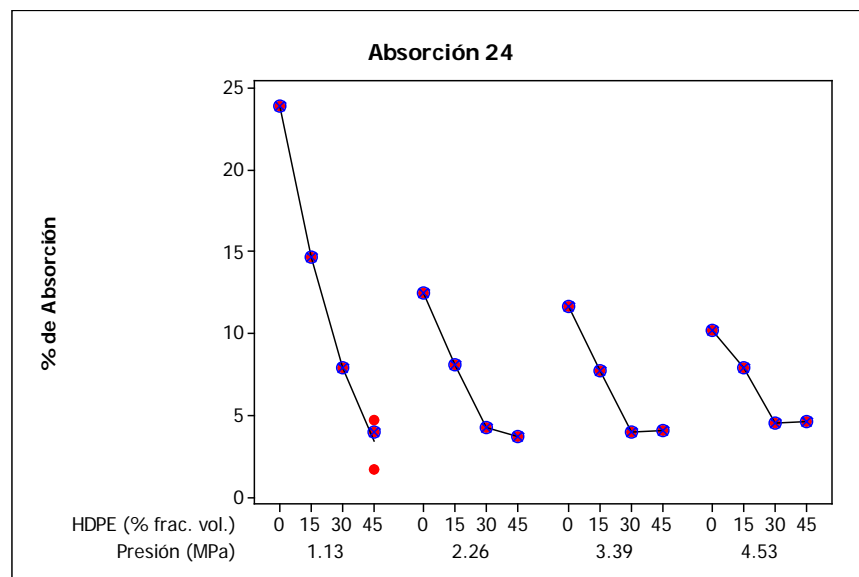


Figura 6. Absorción de agua en aglomerados con diferente tamaño de partícula a 24 horas de inmersión.

Conclusiones

Los resultados obtenidos en este estudio, muestran que los aglomerados realizados con un tamaño promedio de partícula de 3 mm, con 45% fracción volumen de HDPEr adicionado y prensados a 1.13MPa, fueron los que presentaron menor absorción de agua. En base a estos resultados se plantea reducir el número de experimentos para evaluar las propiedades mecánicas de mayor interés para aglomerados selectos (flexión, impacto y arranque de tornillo). Con un análisis más profundo de las propiedades de estos aglomerados, se espera determinar el nivel de calidad que estos materiales pudieran aportar en el competido mercado de los aglomerados tradicionales de madera.

Agradecimientos

Los autores agradecen al CONACYT el apoyo otorgado para la realización de este trabajo bajo el proyecto de Ciencias Básicas 2008, clave 101680.



XXV
Congreso Nacional
de la Sociedad
Polimérica de México

Mérida, Yucatán, 7-10 de Noviembre de 2012

Referencias

- [1] Sánchez R, Osechas V, Estrella G, Camero S, Torres R. Recuperación de Residuos de Envases Tetra Bric y su Posible Aprovechamiento en la Preparación de Tableros de Aglomerados en Venezuela. Revista de la Facultad de Ingeniería UCV. Venezuela: Universidad Central de Venezuela; 2010. p. 53-9.
- [2] M. JI, P. AC, G. JdC, D. JY, G. LR, H. DM. Diseño y Desarrollo de un Prototipo a Partir de Envases Reciclados. Diseño y Tecnología Industrial. Perú: Industrial Data; 2003. p. 7-11.
- [3] Carrillo JG, Díaz GA, Pool DA, Guillen J. Tetra Pak® de Desecho para Aglomerado Comercial. VI Congreso Internacional de Materiales. Bogotá, Colombia. 2011.
- [4] Díaz GA. Estudio de Materiales Compuestos a Base de Tetra Pak® Reciclado y su Uso Potencial para Muebles y Estructuras. Mérida, Yucatán.: Universidad Marista; 2012.
- [5] Gilbert DdRB, Naupay NAY. Proyecto de Inversión para la Elaboración de Aglomerado a Partir del Reciclaje de Tetra Pak 2006.
- [6] Materials ASfTa. ANSI/ASTM D 1037 - 99. Standard Test Methods for Evaluating Properties of Wood-Base Fiber and Particle Panel Materials. West Conshohocken.



Sociedad Polimérica de México, A.C.



Centro de Investigación
Científica de Yucatán, A.C.



XXV
Congreso Nacional
de la Sociedad
Polimérica de México

Mérida, Yucatán, 7-10 de Noviembre de 2012

Estudio de la compostabilidad de un material compuesto espumado de almidón de yuca, celulosa, PLA y carbonato de calcio

Nora M. Moo Tun¹; M.V. Moreno Chulim¹, G. Iñiguez Covarrubias² y A. Valadez González¹

¹Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C. 130 No.43, Chuburná de Hidalgo, 97200, Mérida, Yucatán, México.

²Universidad de Guadalajara, Departamento de Madera, Celulosa y Papel. Km. 15.5 carretera Guadalajara-Nogales. Las Agujas, Municipio de Zapopan, Jalisco, México

RESUMEN

Aproximadamente el 30% de los plásticos sintéticos no biodegradables usados en el mundo son envases y empaques desechables, que por lo general, se utilizan una vez y se descartan como por ejemplo el poliestireno espumado (PSE). Una alternativa que se ha planteado para reemplazar PSE es el uso del almidón termoplástico espumado debido a que es un material renovable abundante, de bajo costo y compostable. Sin embargo el almidón espumado es mecánicamente frágil y por su naturaleza hidrofílica tiene una alta capacidad de absorción de agua lo cual ha limitando su aplicación comercial. En este trabajo, se estudia el efecto de la incorporación de fibras de celulosa, poli(ácido láctico) y carbonato de calcio sobre las propiedades mecánicas y la compostabilidad de almidón de yuca (*Manihot Sculenta Crantz*) espumado. La biodegradación de las muestras se llevó a cabo en un sistema de compostaje a escala real y el análisis estadístico indica que el contenido de celulosa es el factor más importante en el aumento de la resistencia a la flexión de los materiales y el contenido de carbonato de calcio (CaCO₃) fue el más importante a considerar en el compostaje ya que es el más recalcitrante a la biodegradación.

INTRODUCCION

En las últimas dos décadas se han destinado esfuerzos importantes dirigidos a obtener materiales biodegradables con el propósito de mitigar los problemas ambientales que ocasionan los plásticos sintéticos, como por ejemplo su acumulación en los rellenos sanitarios dada a su resistencia a la degradación térmica, hidrolítica y microbiológica. Los plásticos sintéticos como el poli(etileno) (PE), poli(estireno) (PS), poli(cloruro de vinilo) (PVC), poli(uretano) (PU), poli(etilen tereftalato) (PET), entre otros, son ampliamente utilizados en envases y empaques de productos alimenticios, farmacéuticos, cosméticos, detergentes y químicos y es reconocido que estos plásticos no son biodegradables bajo las condiciones ambientales comunes en los tiraderos de cielo abierto o en los rellenos sanitarios donde comúnmente se les dispone. Aproximadamente el 30% de los plásticos desechables utilizados en el mundo pertenecen a este segmento de la industria del plástico¹ y crece a una tasa anual del 12% reemplazando al papel y otros productos basados en celulosa. El poli(estireno) espumado (EPS) es ampliamente utilizado en el área de embalaje como relleno protector y en el área de alimentos para la fabricación de envases térmicos, vasos y platos desechables. Sus tiempos de degradación son bastantes prolongados lo que causa una acumulación de estos residuos en el ambiente y cuando son degradados por tratamientos térmicos o químicos libera productos como estireno, benceno, tolueno y acroleína.² Así mismo su recuperación se dificulta por la contaminación del producto con alimentos. Una alternativa que se ha planteado para reemplazar al poli(estireno) espumado es el uso del almidón espumado debido a que es un material renovable abundante, de bajo costo y biodegradable. Por otra parte, entre las propiedades básicas que se requiere para aplicaciones de espumas



Sociedad Polimérica de México, A.C.



Centro de Investigación
Científica de Yucatán, A.C.



comerciales son la resistencia mecánica, flexibilidad y resistencia al agua, sin embargo el almidón espumado es mecánicamente frágil y por su naturaleza hidrofílica tiene una alta capacidad de absorción de agua, limitando su aplicación. Una manera de contrarrestar estos inconvenientes del almidón es mezclándolo con matrices poliméricas, sintéticas o biodegradables. La importancia del desarrollo de materiales compostables que sustituyan a los plásticos sintéticos en esta área radica en que al ser desechados al final de su vida útil son susceptibles de ser convertidos a biomasa útil por medio del compostaje tradicional. En este trabajo se estudia el efecto de la incorporación de fibras de celulosa, poli(ácido láctico) y carbonato de calcio sobre las propiedades mecánicas y la compostabilidad del almidón de yuca espumado con la finalidad de explorar la posibilidad de que represente una alternativa de sustitución del EPS utilizado en bandejas desechables.

METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Materiales

Se utilizó almidón de yuca grado comercial, poli (ácido láctico) PLA 2002D de NatureWorks, carbonato de calcio micronizado y agua destilada como plastificante y agente espumante. Las fibras de celulosa se obtuvieron de acuerdo al método descrito por Cazaurang y col.,³ a partir de las fibras de henequén. Se llevó a cabo un estudio experimental para evaluar el efecto de la incorporación de PLA, celulosa y CaCO_3 sobre las propiedades del almidón espumado utilizando un diseño experimental factorial 2^3 con tres repeticiones en el centro; seleccionándose como variables de respuesta la densidad, la absorción de humedad, la resistencia a la flexión, y la masa residual de los materiales expuestos a compostaje. En la tabla I se presentan los intervalos estudiados para cada variable y se incluye el nivel correspondiente a los puntos centrales.

Tabla I. Intervalos evaluados para cada variable.

Niveles de factor	Contenido de PLA (%)	Contenido de celulosa (%)	Contenido de CaCO_3 (%)
-1	10	5	10
0	15	7.5	15
1	20	10	20

Obtención del material compuesto espumado

Se realizó una mezcla del almidón y el porcentaje de fibras de celulosa, previamente secados a 60°C por 24 hrs, correspondiente a cada formulación. Parte de esta mezcla fue gelatinizada con un 60 % del agua total; en un intervalo de temperatura de $65\text{-}75^\circ\text{C}$ por un período de 40 minutos, la parte restante se mezcló físicamente con los demás componentes (PLA, celulosa y CaCO_3) y aditivos (1 % de goma, 5 % silicato de magnesio y 2 % estearato de magnesio). Una vez enfriada la mezcla gelatinizada de almidón-celulosa se realizó una segunda mezcla junto con los componentes restantes y el 40 % de agua destilada para la obtención de la pasta. La proporción de agua fue ajustada para dar un contenido de 48 % de sólidos. La obtención del material

compuesto espumado se realizó mediante moldeo por compresión, empleando una prensa automática marca Carver modelo 3891, Wabash Indiana, a 200 °C y una presión de 1.23 MPa. Las muestras fueron cortadas en dimensiones de 30 mm de largo x 10 mm de ancho x 1 mm de espesor aproximadamente y fueron acondicionadas durante una semana a 53% de HR y posteriormente pesadas. Las propiedades de resistencia a la flexión de tres puntos se realizaron de acuerdo a la norma ASTM D 790-02 y se determinaron utilizando un equipo Minimat. Se utilizó una celda de carga de 200 N y una velocidad de 1.5 mm/min. La prueba de compostabilidad se llevó a cabo a nivel de campo al someter a compostaje bagazo de agave de una fábrica de tequila. Las condiciones de compostaje para el bagazo de agave fueron las siguientes: relación C/N:25/1, temperatura: 45-50 °C, humedad: 40-65%. Para evaluar la compostabilidad de los materiales se colocaron 18 muestras de cada una de las formulaciones, retirando 3 réplicas de la pila de compostaje a los 1, 2, 6, 9, 16 y 30 días. El peso promedio de cada muestra fue tomado para la determinación del porcentaje de la pérdida de peso, calculado mediante la siguiente relación:

$$\% \text{ de Pérdida de peso} = \frac{[W_0 - W_x]}{[W_0]} \times 100\%, \text{ donde}$$

W_0 es el promedio del peso inicial o el peso antes del compostaje y W_x es el peso de las muestras después del compostaje. La masa residual fue obtenida por la diferencia del porcentaje inicial y el porcentaje de pérdida de masa en los días específicos de compostaje.

RESULTADOS Y DISCUSIONES

Propiedades mecánicas a flexión.

La resistencia a la flexión de los materiales compuestos espumados correspondientes al diseño experimental utilizado se presenta en la Tabla 2 al igual que la resistencia medida a bandejas poliestireno espumado disponibles comercialmente.

Tabla 2. Datos de la resistencia a la flexión de los MCE.

Material evaluado	Formulación	Resistencia a la flexión (MPa)
MCE1	75A*/10PLA /5cel**/10CaCO ₃	1.4
MCE2	65A/20PLA/5cel/10CaCO ₃	1.8
MCE3	70A/10PLA/10cel/10CaCO ₃	2.09
MCE4	60A/20PLA/10cel/10CaCO ₃	2.25
MCE5	65A/10PLA/5cel /20CaCO ₃	1.23
MCE6	55A/20PLA/5cel/20CaCO ₃	1.58
MCE7	60A/10PLA/10cel/20CaCO ₃	2.28
MCE8	50A/20PLA/10cel/20CaCO ₃	2.54
MCE9	62.5A/15PLA/7.5cel/15CaCO ₃	1.77
Bandejas de poliestireno	--	0.7

A* denota Almidón; **cel, denota celulosa



Mérida, Yucatán, 7-10 de Noviembre de 2012

En la tabla 3 se presentan los resultados del análisis de varianza de la resistencia a la flexión de los laminados espumados en donde se puede observar que las tres variables estudiadas son estadísticamente significativas con un $\alpha = 0.05$. En lo que respecta a las interacciones resultaron significativas PLA*CELULOSA y CELULOSA*CaCO₃. Los efectos del contenido de CELULOSA, PLA y CaCO₃ incrementan la resistencia a la flexión de los materiales, siendo significativos en primer instancia la celulosa, y esto puede ser atribuido a su estructura química que es similar a la del almidón; ya que ambos materiales son polisacáridos, que contienen grupos hidroxilos en su respectivas estructuras químicas lo que permite un mejor acoplamiento con la matriz del almidón, este acoplamiento permite la transferencia de esfuerzo de la matriz a la fibra, actuando este último como refuerzo del material; en segunda instancia el PLA cuya resistencia a la flexión es de 33.36 MPa lo cual contribuye a mejorar la resistencia por las interacciones físicas con la matriz, hasta un cierto contenido.

Tabla 3.- Análisis de Varianza para la resistencia a la flexión de los laminados espumados.

Análisis de Varianza para la resistencia a la flexión						
Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Regression	7	1.56351	1.56351	223358	195.2	0.001
Linear	3	1.41051	0.13086	0.043621	38.14	0.007
PLA	1	0.17346	0.02058	0.02058	17.99	0.024
CELULOSA	1	1.23559	0.0154	0.015401	13.47	0.035
CACO3	1	0.00146	0.04648	0.04648	40.64	0.008
Square	1	0.04598	0.04598	0.045978	40.2	0.008
PLA*PLA	1	0.04598	0.04598	0.045978	40.2	0.008
Interaction	3	0.10702	0.10702	0.035672	31.19	0.009
PLA*CELULOSA	1	0.01328	0.01328	0.013285	11.62	0.042
PLA*CACO3	1	0.00042	0.00042	0.00042	0.37	0.587
CELULOSA*CACO3	1	0.09331	0.09331	0.093312	81.59	0.003
Residual Error	3	0.00343	0.00343	0.001144		
Lack-of-Fit	1	0.00296	0.00296	0.002965	12.7	0.07
Pure Error	2	0.00047	0.00047	0.000233		
Total	10	1.56694				

El contenido de CaCO₃ contribuye a incrementar la rigidez del material espumado pero tiende a disminuir ligeramente la resistencia a flexión. Las interacciones PLA-CELULOSA contribuyen a mejorar la resistencia a la flexión del material espumado como resultado de un mejor acoplamiento y distribución de ambos materiales en la matriz de almidón mientras que la interacción CELULOSA-CACO₃ la disminuye debido a la incompatibilidad que existe entre ambos componentes.

Compostabilidad

Las gráficas de porcentaje de masa residual correspondientes a todas las muestras, se presenta en la figura 1. El porcentaje de masa residual de los materiales compuestos espumados fue menor al 50% en 30 días de compostaje. La biodegradación de los materiales estuvo influenciada por el contenido de almidón presente en la formulación, ya que a mayor contenido de almidón (MCE1, 75A/10PLA/5cel/10CaCO₃) se obtiene una mayor degradación reflejado en el 18% de masa

residual obtenido; mientras que, para los materiales MCE8 (50A/20PLA/10cel/20CaCO₃), la masa residual recuperada fue de 44% indicándonos una menor degradación.

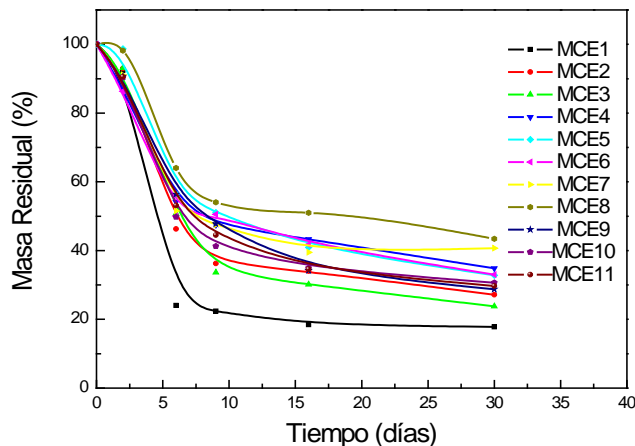


Figura 1. Masa residual de los materiales compuestos espumados en función del tiempo de compostaje

Esta tendencia puede observarse en la figura 2 que representa la masa residual de los materiales compuestos espumados en base a los componentes biodegradables (sin CaCO₃). La masa residual de los materiales fue de un 8% a 25%. La biodegradación total estimada para el almidón espumado en función de la masa residual fue de -2.57, lo cual nos indica que el material se degradaría antes del día 30. Park y col.,⁴ obtuvieron resultados de un 70 y 75% de masa residual en mezclas compuestas de 80-82% de almidón, 16-17% de PVA y de 1-3% de CaCO₃ en un periodo de 5 semanas de incubación en suelo. Greene⁵ reportó un 100% de degradación de artículos basados de PLA durante 7 semanas mientras que Kale² reportó una degradación menor a 30 días para contenedores desechables y 45 días para botellas de PLA, ambos estudios fueron realizados en un sistema de compostaje real. Estas variaciones encontradas, se atribuyen a los diferentes sistemas de biodegradación empleados (biodegradación en suelo, compostaje, así como si la prueba es realizada a escala real o a nivel laboratorio). Entre los factores que influyen en la rapidez de biodegradación son los materiales y proporciones utilizados en la formulación, es por ello que en este estudio se analiza el efecto de cada componente mediante el análisis estadístico la cual nos permite identificar que componente afecta con un mayor grado la rapidez de biodegradación de los material compuestos obtenidos.

El análisis de varianza de la tabla 4 indica que las 3 variables estudiadas (efectos principales) y las interacciones de segundo orden, son estadísticamente significativas (P<0.05). Puede observarse también que en la región experimental estudiada existe evidencia estadística de curvatura, lo cual indicaría la presencia de un máximo o un mínimo en el porcentaje de masa residual durante el compostaje.



Mérida, Yucatán, 7-10 de Noviembre de 2012

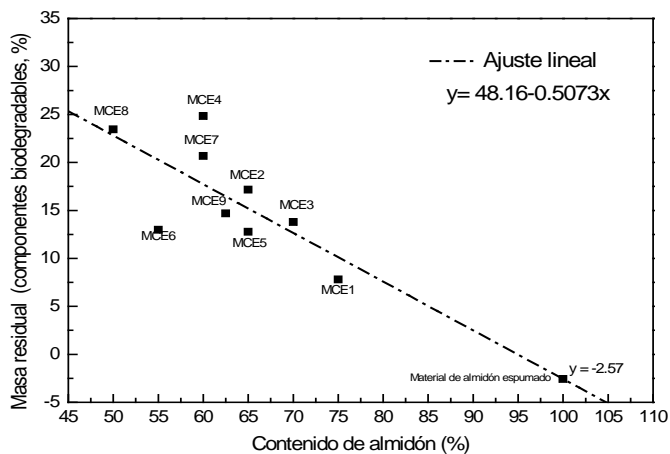


Figura 2. Porcentaje de masa residual MCE a 30 días de compostaje en función del contenido de almidón.

Los resultados del análisis estadístico muestran que la celulosa y PLA son materiales compostables, no obstante, sus tiempos de degradación en un sistema de compostaje difieren debido a los diferentes mecanismos de degradación, influenciados por la estructura química y propiedades de cada polímero como su peso molecular, cristalinidad, Temperatura de transición vítrea (T_g), grupos funcionales presentes, etc. Por otra parte, el análisis de las superficies y gráficas de contorno de el diseño estadístico experimental muestran que el CaCO_3 y la interacción PLA- CaCO_3 retardan la biodegradación del material en el compostaje y esto es congruente con los antecedentes existentes que señalan que el carbonato de calcio es un mineral recalcitrante a la biodegradación.

Tabla 4. ANOVA para el porcentaje de masa residual.

Análisis de Varianza para MCE con 30 días de compostaje						
Source	DF	SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Main Effects	3	431.83	431.83	143.943	206.89	0.001
PLA	1	75.645	75.645	75.645	108.72	0.002
CELULOSA	1	137.78	137.78	137.78	198.03	0.001
CACO3	1	218.405	218.405	218.405	313.91	0.00
2-Way Interactions	3	36.81	36.81	12.27	17.64	0.021
PLA*CELULOSA	1	0.005	0.005	0.005	0.01	0.938
PLA*CACO3	1	32	32	32	45.99	0.007
CELULOSA*CACO3	1	4.805	4.805	4.805	6.91	0.078
3-Way Interactions	1	1.62	1.62	1.62	2.33	0.224
PLA*CELULOSA*CACO3	1	1.62	1.62	1.62	2.33	0.224
Residual Error	3	2.087	2.087	0.696		
Curvature	1	0.087	0.087	0.087	0.09	0.796
Pure Error	2	2	2	1		
Total	10	472.347				



XXV
Congreso Nacional
de la Sociedad
Polimérica de México

Mérida, Yucatán, 7-10 de Noviembre de 2012

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

En base al análisis de los resultados obtenidos se concluye:

- La incorporación de PLA, celulosa y CaCO_3 mejoran la resistencia a flexión de la matriz de almidón espumada. Las resistencias encontradas son superiores a las determinadas a bandejas de poliestireno disponibles comercialmente.
- Los materiales compuestos espumados se desintegraron un 80 a 50% durante 30 días de compostaje, por lo que se pueden considerar como compostables.
- El contenido de carbonato de calcio es el factor principal que retarda la biodegradación de los materiales compuestos espumados, por lo que si se pretende obtener una rápida y mayor biodegradación de los materiales, el contenido de carbonato de calcio se debería mantener en su nivel más bajo, en este caso un 10%.

REFERENCIAS

- 1.- Andersen, P., Inorganically filled starch based fiber reinforced composite foam materials for food packaging. *Mat res innovat*, 3, 2,1999.
- 2.- Kale; G., Degradation of commercial biodegradable packages under real composting and ambient exposure conditions, *Journal polymers and the environment*,14, 317, 2006.
- 3.- Cazaurang-Martínez, N., Peraza-Sánchez, S., Cruz-Ramos, C.A., Dissolving-grade pulps from henequén Cellulose, *Chemistry and Technology*, 24, 629-638, 1990.
- 4.- Park, J. S., Yang, J.H., Kim, D.H., Lee, D.H., Degradability of Expanded Starch/PVA Blends Prepared Using Calcium Carbonate as the Expanding Inhibitor, *Journal of Applied Polymer Science*, 93, 911–919, 2004.
- 5.-Greene, J., Biodegradation of Compostable Plastics in Green Yard-Waste Compost Environment, *Journal of Polymers and the Environment*, 10.1007/s10924-007-0068-1, 2007.

Mérida, Yucatán, 7-10 de Noviembre de 2012

Evaluación de Procesabilidad y Propiedades de Mezclas Extruidas de Envases

Tetrapak, Polietileno y Aditivos

A. Aranda Ayala¹ y J. Guillén Mallette*²

¹ Facultad de Ingeniería Química, Universidad Autónoma de Yucatán

² Centro de Investigación Científica de Yucatán, Unidad de Materiales

Calle 43 Núm. 130 Chuburná de Hidalgo, 97200 Mérida, Yucatán

jguillen@cicy.mx y cicy.javier@hotmail.com

RESUMEN

El envase de cartón multilaminado, mejor conocido como envase *tetrapak*, es uno de los residuos sólidos que apenas se empieza a reciclar en México, tal y como se hace en otras partes del mundo. Es un material compuesto de polietileno (20% en peso), aluminio (5%) y fibra de celulosa (75%). En más del 97% de los casos, el reciclaje tiene como objetivo principal separar y aprovechar las fibras de celulosa, mientras que en los demás casos, este residuo es empleado en su totalidad para obtener tableros aglomerados por moldeo por compresión. En forma similar, el subproducto del reciclaje de las fibras de celulosa del *tetrapak*, conocido en el ámbito industrial como *poli-aluminio*, compuesto en su mayor parte de polietileno y aluminio, y una cantidad máxima de 30% de fibras, es empleado para la producción de láminas acanaladas también por moldeo por compresión. La rentabilidad económica del proceso de moldeo por compresión en todos los casos es mucho menor a la que se tiene en la producción de tableros aglomerados de aserrín y resinas termofijas. Esto ha provocado que la mayoría de las empresas que surgieron para reciclar *tetrapak* o sus subproductos de su reciclaje mediante moldeo por compresión, hayan desaparecido del mercado. Por lo tanto, es necesario evaluar la factibilidad de emplear tecnologías de procesamiento comunes para plásticos tales como la extrusión, para desarrollar tecnologías de producto-proceso para reciclar envases *tetrapak*. Así, este estudio presenta una selección de aditivos, polímeros y de parámetros de proceso, considerados apropiados para procesar envases *tetrapak* para obtener productos extruidos con propiedades físicas y mecánicas características. Esto se hizo mediante un diseño experimental de barrido, tipo Taguchi, que permitió además determinar las condiciones de experimentales óptimas, tanto de formulación como de procesamiento.

INTRODUCCIÓN

En la actualidad, uno de los principales residuos que se generan en grandes cantidades son los envases de cartón multilaminados¹. En Mérida y en el resto del país estos envases, las tecnologías de reciclaje existentes a nivel mundial para estos materiales son apenas incipientes.

Estos envases constan de tres elementos que le confieren sus características específicas, cartón, polietileno y aluminio. El cartón es el material que aporta al envase rigidez y resistencia físico-mecánica, además de soportar la impresión exterior. El polietileno actúa

¹ En adelante serán referidos solo como *envases*.

como aglomerante y le aporta estanqueidad. Y el aluminio les aporta resistencia a la humedad. Todas estas propiedades hacen deseable obtener nuevos materiales a partir de este residuo.

Las técnicas empleadas en diferentes partes del mundo para reutilizar los envases: despulpado, procesado en prensa y combustión, son muy costosas para poder ser implementadas en Mérida y en el país. De aquí la importancia de encontrar una manera económicamente factible para procesar estos envases. En la ciudad de Mérida se encuentran diversas empresas que procesan plásticos por medio de extrusión.

En base a lo anteriormente expuesto, este estudio pretende como primera etapa de un proyecto para reciclar estos envases, evaluar la procesabilidad de diversas mezclas de polietileno y estos envases en un proceso de extrusión, empleando un extrusor doble husillo. La procesabilidad será evaluada en términos de la presión y temperatura del material fundido, el par de torsión, la producción y la elasticidad del material resultante.

PARTE EXPERIMENTAL

Materiales

Dos tipos de PEAD fueron empleados, uno de grado de extrusión con un MFI de 3 g/10 min (PEAD-E), y otro de grado inyección con un MFI de 12 g/10 min (PEAD-I), fueron usados en diferentes mezclas con los envases. Envases de cartón multilaminados, de marca *tetrapak*[®], fueron proporcionados por LALA de Mérida. Carbonato de Calcio (CaCO₃) de Técnica Mineral S.A. de C.V., con un tamaño de partícula promedio de 1 μ m y densidad de 2.70 g/cm³ fue usado como relleno mineral. Dos tipos de agentes de acoplamiento fueron usados, uno del tipo titanato (AAT), y el segundo del tipo de copolímero polilefínico (AAP). Pigmento mineral blanco (PMB) también fue usado y también fueron empleados un compuesto orgánico como lubricante interno y externo (LIE).

Envases

Los envases fueron limpiados, cortados y procesados en un molino de cuchillas Pagani, con una malla de 6 mm. El material molido fue separado en dos fracciones empleando nuevos tamices del número 20 y 50. Luego el material fue secado en una estufa de convección a 100°C durante 24 h.

Carbonato de calcio

El carbonato de calcio fue secado en una estufa de convección a 100°C durante 24h, antes de ser empleado en los experimentos.

Diseño de Experimentos

Fueron seleccionadas las siguientes variables que posiblemente afectan la procesabilidad de las mezclas:

- tipo de PE,
- tamaño de fibra,
- cantidad de fibra,
- cantidad de PMB,
- tipo de AAP
- cantidad de AAP
- cantidad de CaCO₃,
- cantidad de AAT,
- velocidad,
- temperatura, y
- LIE.

Para cada variable se establecieron 2 niveles. Así por ejemplo, para el tipo de polietileno se emplearon dos tipos de polietileno.

Para el diseño de experimentos se utilizó el programa Qualitek-4, el cual se basa en el Método Taguchi que proporciona las condiciones de cada experimento. De esta forma, se determinó que para 2 niveles y 11 variables era necesaria la realización de 12 experimentos, en un arreglo ortogonal, cada uno de los cuales fue repetido 2 veces. Las corridas del diseño experimental se presentan en la *Tabla 1*.

Calibración de la temperatura

Antes de iniciar las corridas experimentales en el extrusor, se determinó la temperatura de la masa fundida de un material de referencia, que en este caso fue solo polietileno. Éste se procesó a la temperatura y velocidad de la corrida en turno. El diseño experimental genera cuatro posibles combinaciones con estas variables, que se repiten tres veces. De esta forma, antes de realizar una corrida, se corrió polietileno hasta obtener un material extruido con la misma temperatura de fundido de referencia. Posteriormente se inició la extrusión con la formulación prevista.

Preparación de compuestos

Los compuestos fueron formulados de acuerdo al diseño de experimentos y mezclados en un contenedor de plástico durante tres minutos. Al término, se embolsaron con triple bolsa para evitar que los compuestos absorbieran humedad, ya que ésta afecta el proceso de extrusión, así como las características finales del producto.

Procesamiento de material y toma de datos

La formulación fue colocada en una tolva dosificadora para tener un flujo de alimentación constante. La velocidad del dosificador fue de 22 rpm cuando la velocidad de extrusión fue de 25 rpm y de 30 rpm cuando la velocidad de extrusión fue de 50 rpm. La tolva fue limpiada después de la extrusión de cada experimento.

Tabla 1. Condiciones de proceso y formulaciones específicas para cada corrida experimental.

Exp.	PE (tipo)	Fibra (tamaño)	Fibra (%)	PMB (pcr)	AAP (tipo)	AAP (%PE)	CaCO3 (pcr)	AAT (%Fib)	Vel. (rpm)	Temp. (°C)	LIE (pcr)
1	PEAD-E	+20+50	20	1	1:2	5	5	0.5	25	170-180-190	0.5
2	PEAD-E	+20+50	20	1	1:2	10	10	2.0	50	170-190-180	1.0
3	PEAD-E	+20+50	30	2	2:3	5	5	0.5	50	170-190-180	1.0
4	PEAD-E	+20	30	2	2:3	5	10	2.0	25	170-180-190	1.0
5	PEAD-E	+20	20	1	2:3	10	5	2.0	25	170-190-180	0.5
6	PEAD-E	+20	30	2	1:2	10	10	0.5	50	170-180-190	0.5
7	PEAD-I	+20+50	30	2	1:2	5	10	2.0	25	170-190-180	0.5
8	PEAD-I	+20+50	20	1	2:3	10	10	0.5	25	170-180-190	1.0
9	PEAD-I	+20+50	30	2	2:3	10	5	2.0	50	170-180-190	0.5
10	PEAD-I	+20	20	1	1:2	5	5	2.0	50	170-180-190	1.0
11	PEAD-I	+20	30	2	1:2	10	5	0.5	25	170-190-180	1.0
12	PEAD-I	+20	20	1	2:3	5	10	0.5	50	170-190-180	0.5

Se empleó un extrusor doblehusillo corrotatorio y cónico, Brabender, de un L/D de 20, modelo CTSE-V/MARK-II, con un dado circular de 1 cm de diámetro. El extrusor cuenta con tres zonas de calentamiento, a cada una de las cuales se le dio una temperatura diferente dependiendo de la formulación. El orden de extrusión para cada experimento se hizo de manera aleatoria.

Para iniciar la extrusión de una formulación, primeramente se hizo pasar PEAD-I al extrusor a través de la tolva dosificadora. Este polietileno posee un índice de fluidez alto que permite perfectamente arrastrar todas las impurezas que pudiera tener el extrusor. Una vez alcanzada la temperatura de referencia se dejó de alimentar polietileno y se registraron

sus condiciones: presión y temperatura de fundido, y par de torsión. Una vez agotado el material, los parámetros comenzaron a bajar, hasta alcanzar una presión de 10 psi que indicaba que el extrusor estaba vacío. Inmediatamente se hizo pasar la formulación a través de la tolva dosificadora, y en el momento en el cual la formulación comenzaba a salir del extrusor, se iniciaba a cronometrar el tiempo. Cuando el polietileno que quedó en el dado era empujado por la mezcla, se anotaba el tiempo, el cual correspondía al tiempo de empuje. Cuando se observaba la presencia de las mezclas de envases en el interior del polietileno se anotaba nuevamente el tiempo, que correspondía al tiempo de salida del material. Se esperó a que pasara una cantidad considerable para eliminar el polietileno de purga. Posteriormente, se tomaron muestras cada 36 s, con el fin de determinar la producción (flujo másico o gasto). En cada corrida se registraron los resultados de temperatura y presión del fundido y el par de torsión. Una vez recabadas un número considerable de muestras, se tomó una más de 10 cm de longitud, la cual fue estirada de los extremos al momento de salir del dado. Esto fue con el objetivo de determinar su elasticidad de fundido. La tolva del extrusor fue limpiada después de cada extrusión, tanto del polietileno solo como de las mezclas de envases con polietileno para evitar interferencias entre experimentos.

Procesamiento de datos

Con los resultados obtenidos de presión, par de torsión, temperatura, elasticidad y gasto, se determinaron sus promedios y desviación estándar. Los promedios de cada experimento fueron introducidos al programa Qualitek-4 para determinar la influencia de las 11 variables elegidas en cada uno de estos parámetros, considerando el error experimental en cada respuesta.

RESULTADOS Y DISCUSIONES

Las once variables mencionadas con anterioridad fueron elegidas, como variables de proceso y composición, debido a que todas pueden influir de cierta manera en las procesabilidad de las muestras. No se consideraron variables externas, o ruido experimental, debido a que uno de estos posibles factores como la humedad, fue controlada en cada corrida. Esto es, los compuestos fueron secados y embolsados por triplicado hasta el momento de ser utilizados.

Los parámetros de respuesta a través de los cuales se determinó la procesabilidad de las muestras fueron la temperatura, presión y la elasticidad del material fundido, el par de torsión y la producción.

La presión indica que tan viscosa es la muestra. Si la viscosidad es alta, se necesitará una mayor presión de empuje de los husillos para poder hacer pasar el material a través del dado. Si esto ocurre, la presión aumentará, por lo que hay que tener cuidado de que la presión no exceda los 4000 psi, es decir la presión de seguridad. Por otro lado, también hay que verificar que la presión del material no sea muy baja, alrededor de 50 psi, de manera que el material patine en el equipo. Si el intervalo de presión se encuentra entre las mencionadas anteriormente, puede concluirse que las muestras son procesables en cuanto a la presión.

La temperatura es otro factor importante. Hay que verificar que la temperatura del extrusor le permita a los componentes plásticos de las mezclas puedan fundirse y envolver bien al resto de los componentes. Además, la temperatura de la mezcla fundida no debe alcanzar la temperatura de degradación del cualquiera de sus integrantes.

La producción (gasto o flujo másico) permite cuantificar la cantidad de material (kg) que se obtiene en un tiempo determinado. Lo ideal sería obtener la mayor cantidad posible de material. Podríamos esperar que la velocidad es un parámetro influyente en ella, debido a que, teóricamente, a mayor velocidad será mayor la cantidad de material extruido.

El par de torsión (torque) permite visualizar la cantidad de energía consumida por el motor para mover los husillos a la velocidad deseada. Este es proporcional a la presión, es decir, si el par de torsión aumenta significa que los husillos necesitarán mayor energía para mover el material, incrementándose con este también la presión. Es importante considerar un aumento súbito del par de torsión no mayor a 8000 m-g, como medida de seguridad.

La elasticidad del material fundido indica que tan plástico es el material en el instante en el que sale del extrusor. Este parámetro servirá, en un futuro, para identificar las posibles aplicaciones de los materiales extruidos.

La *Tabla 2* muestra las principales variables que influyen en los parámetros de respuesta, según el análisis de los resultados obtenidos, empleando el software Qualitek4. En base a estos resultados se presentan los siguientes comentarios.

Puede observarse que la presión se ve significativamente afectada por el tipo de polietileno empleado en la formulación. Esto puede atribuirse al índice de fluidez del polietileno empleado en cada formulación, los cuales son muy diferentes para cada tipo de polietileno. Para el PEAD-E se tiene un índice de fluidez de 3g/10min, mientras que para el PEAD-I tenemos una índice de fluidez de 12g/10min, ambos evaluados a 190°C y 2.6 kg, según la norma ASTM D1238. Es de esperarse que las formulaciones que contienen PEAD-E registren presiones mayores que las resultantes de emplear formulaciones con PEAD-I (ver *Tabla 3*). Sin embargo, en las pruebas experimentales se obtuvieron presiones en un rango

de 67–432 psi, lo que indica que todas las muestras son procesables debido a que no exceden las presiones de seguridad.

Tabla 2. Influencia de las variables experimentales sobre la presión

Exp.	Presión promedio (psi)
1	238
2	361
3	433
4	345
5	411
6	367
7	157
8	67
9	132
10	79
11	114
12	119

Tabla 3. Presiones obtenidas en cada experimento.

Parámetro	Variable	Influencia (%)
Presión	Tipo de PE	80
Temperatura	Perfil de temperatura del extrusor	97
Par de torsión	Tipo de PE	25
Gasto	Velocidad	52
Elasticidad	Fibra (%)	29
	PMB (pcr)	29

Para minimizar costos de proceso, es recomendable emplear el polietileno que presenta mayor índice de fluidez, lo que se vería reflejado en presiones de salida bajas, y un menor consumo de energía eléctrica por el extrusor.

En cuanto a la temperatura del material fundido, puede visualizarse que depende prácticamente del perfil de temperatura del extrusor. Las temperaturas obtenidas de manera experimental arrojan un intervalo de temperatura de 149 a 166°C, lo cual indica que las muestras se encuentran en un intervalo en el cual no se verá afectado el material por efectos de degradación (arriba de 200°C). Podemos decir entonces, que todas las muestras son

procesables debido a que ninguna excede la temperatura de degradación del material. El perfil de temperatura no afecta ningún otro parámetro de proceso (presión, gasto, torque o elasticidad). Teniendo en cuanto este factor y el hecho de que todas las muestras son procesables, puede decirse que para efectos de minimizar recursos, se sugiere utilizar temperaturas bajas para la extrusión del material.

Por otra parte, la variable que más afecta el par de torsión es el tipo de polietileno. Sin embargo no lo afecta de manera significativa. La influencia del polietileno, era de esperarse debido a que el par de torsión está relacionada de manera directa con la presión. Al obtener presiones altas se esperaría obtener un par de torsión elevada. El par de torsión obtenido en los experimentos se encuentra en un rango de 672-1231 m-g, por lo que no excede los límites de seguridad. Puede decirse que todas las muestras son procesables por el hecho de encontrarse entre los límites permitidos. Sin embargo, ahorrar energía eléctrica por el trabajo del extrusor, pueden elegirse las formulaciones que contengan el polietileno con mayor índice de fluidez.

El gasto se ve afectado de manera significativa por la velocidad. Esto es lógico, debido a que es de esperarse que a mayor velocidad haya un incremento en la salida del material. En la *Tabla 2* también podemos notar que la velocidad no afecta ningún otro parámetro, por lo que para efectos de obtener mayor cantidad de material en un tiempo determinado podemos utilizar una velocidad elevada (50 rpm) sin afectar el proceso.

La elasticidad es el único parámetro que se ve afectado por dos variables, siendo estas el contenido de fibra y la cantidad de óxido de zinc empleadas en las formulaciones. Es de esperarse que cuando hay una mayor cantidad de fibra presente en la formulación, el material sea más difícil de estirarse, debido a que el polietileno tiene que mezclarse con una cantidad mayor de fibra y otros aditivos, disminuyendo así su facilidad de estirarse. La *Tabla 4* muestra el efecto que produce los contenidos de fibra y de óxido de zinc empleada en las diferentes formulaciones en la elasticidad. De esta tabla podemos decir que las muestras que presentan mayor elasticidad son las que contienen una cantidad menor de fibra al igual que de óxido de zinc.

Tabla 4. Elasticidad obtenida en cada experimento de acuerdo a la cantidad de fibra y PMB

Exp.	Fibra (%)	PMB (pcr)	Elasticidad (%)
1	20	1	100
2	20	1	91
3	30	2	45
4	30	2	65
5	20	1	0
6	30	2	25
7	30	2	0
8	20	1	241
9	30	2	72
10	20	1	216
11	30	2	0
12	20	1	209

CONCLUSIONES

Los parámetros en conjunto indicaron que las muestras son procesables.

El índice de fluidez del polietileno afecta significativamente la presión y el par de torsión. Así, se recomienda utilizar PEAD-I, ya que proporciona presiones bajas y par de torsión bajos.

El perfil de temperatura únicamente afecta la temperatura de fundido del material por lo que, para efectos de minimizar el consumo de energía eléctrica del extrusor, se recomienda usar la temperatura más baja.

El gasto se ve afectado directamente por la velocidad. Igualmente, se sugiere emplear la velocidad más alta (50 rpm) a fin de obtener una cantidad máxima de material extruido.

La elasticidad se ve afectada por la cantidad de fibra y del PMB empleados en la formulación. Esto sugiere que para obtener mezclas plásticas y moldeables es necesario utilizar los valores mínimos de estas variables.

BIBLIOGRAFÍA

Datos recabados en la empresa SUPSA (Servicios Urbanos de Puebla S.A) empresa recolectora de basura en Mérida, Yucatán.

R.G. RAJ and B.V KOKTA, Reinforcing High Density Polyethylene with Cellulosic Fibers: The Effect of Additives on Fibers Dispersion and Mechanical Properties. *Polym. Eng. Sci.*, 31 (18), 1991.

Valadez-González, J.M Cervantes-Uc, P.J Herrera-Franco. Chemical modification of henequén fibers with an organosilane coupling agent. *Composites: Part B*, 30, 321-331(1999).

Valadez-González, P.J Herrera-Franco. Mechanical properties of continuous natural fibre-reinforced polymer composites. *Composites: Part A* 35, 339-345 (2004).

Enciclopedia del Plástico 2000. Tomo 3. Segunda edición 1999/2000. Instituto Mexicano del Plástico Industrial. Cpts. 26 y 28.

Plastics Additives Handbook 5th edition. Editada por Dr. Hans Zweifel, Hanser Publishers, Munich Hanser Gardner Publications Inc. Cpts. 5 y 17.

R.G. Raj and B.V Kokta, D. Maldas and C. Daneault. Use of Wood Fibers in Thermoplastics. VII The effect of Coupling Agents in Polyethylene-Wood Fibers Composites. *J. Appl. Polym. Sci.* 37, 1089-1103.

RECONOCIMIENTOS

Los autores declaran que la información contenida en este estudio proviene de las actividades de investigación realizadas durante el periodo que se le asignó a la estudiante Anelín Aranda Ayala para desarrollar su trabajo de tesis de licenciatura en los laboratorios del Centro de Investigación Científica de Yucatán, y que dicha información le pertenece al CICY, en los términos de la Ley de Propiedad Industrial.



Síntesis de un Copolímero a partir de Carotenos y Estireno.

Miguel Uribe Velasco¹, Ma. Guadalupe Sánchez Anguiano*¹, Joel Ricardo García González¹, Hortencia Maldonado Textle².

¹Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ciencias Químicas, Av. Universidad S/N Ciudad Universitaria San Nicolás de los Garza Nuevo León CP66451 México. *magsa73@yahoo.com.mx

² Centro de Investigación en Química Aplicada. Blvd. Enrique Reyna H. No.140, C.P. 25100. Saltillo, Coahuila, México.

RESUMEN

En el presente trabajo se llevó a cabo la síntesis de un copolímero a partir de estireno y una mezcla de carotenos extraídos de jugo de zanahoria, utilizando peróxido de benzoilo como iniciador, teóricamente las unidades estructurales del β -caroteno son injertadas al azar entre la cadena de poliestireno formada por propagación de los centros radicales en crecimiento, originados por el iniciador peróxido de benzoilo.

Se realizaron cinco extracciones de carotenos a partir de jugo de zanahoria, al cual se eliminó el agua por destilación en rotavapor, de la solución concentrada del jugo de zanahoria se extrajo con tolueno la parte orgánica, y fue identificada mediante FTIR como una mezcla de carotenos. Esta solución se mezcló con estireno en tres diferentes relaciones carotenos:estireno y se llevó a cabo una polimerización en masa; la cantidad de carotenos utilizada fue 2.5, 5.0 y 7.5 mL, en cada experimento se utilizaron 47.5 mL de estireno. A cada una de las mezclas se le agregó 0.1 g de peróxido de benzoilo como iniciador de la reacción y se calentó a 90°C durante 1.5 horas con agitación constante, bajo atmósfera de nitrógeno. Se realizó además una reacción de polimerización solo con la mezcla de carotenos con la finalidad de obtener un homopolímero y compararlo con el producto obtenido al polimerizar la mezcla con estireno.

A cada uno de los productos se les realizó análisis por calorimetría diferencial de barrido. La información obtenida de los termogramas indicó que a medida que se aumentó la cantidad de carotenos, la Tg varía en relación a la reportada para el estireno; las Tg obtenidas fueron 101, 103 y 168 °C.

Por otro lado, la distribución de peso molecular obtenida para cada uno de los tres copolímeros obtenidos fue 91841, 55159 y 44065, mientras que el PM del homopolímero de caroteno fue 26851 sintetizado bajo las mismas condiciones que el copolímero.

Introducción

Los carotenoides son compuestos que tienen propiedades de liposolubilidad, las sustancias incluidas bajo la denominación de “carotenoides” sólo pueden ser sintetizadas por las plantas y llegan a los tejidos animales a través de la dieta, en donde pueden ser modificados o acumulados.

En general los carotenoides se caracterizan por ser en su mayoría insolubles en agua y solubles en solventes orgánicos como éter de petróleo, hexano y tolueno (principalmente los carotenos); etanol y metanol (principalmente las xantofilas). De acuerdo a su estructura, los carotenoides presentan espectros de absorción y longitud de onda de máxima absorción característica para cada compuesto entre 400 y 500 nm, lo cual hace que sean fácilmente identificables para determinar de esta manera si han sufrido o no algún tipo de reacción (1).

El poliestireno es un polímero termoplástico cuyas propiedades son muy diversas y van a depender del tipo de polimerización así como del procesado del mismo, es factible que el estireno y los carotenos reaccionen al mezclarlos durante una polimerización por adición, ya que de acuerdo a la estructura de los carotenos, los dobles enlaces conjugados reaccionarán mediante



reacción de radicales libres con el estireno formando un copolímero con grupos estireno y carotenos distribuidos al azar, en cuanto a la presencia de los dobles enlaces, los carotenos se asemejan al hule, del cual se han reportado diversos trabajos de copolimerización con el estireno. G. Soto y col. estudiaron la síntesis del poliestireno a través de una serie de polimerizaciones de estireno en presencia de 6 % p/p de polibutadieno. Las reacciones fueron isotérmicas (a 70°C) y no isotérmicas (70-120°C). Estas reacciones fueron comparadas con polimerizaciones iniciadas químicamente involucrando ter-butilperoxoato (TBPO), 2,2-azobisisobutonitrilo (AIBN) y sus mezclas. En polimerizaciones no isotérmicas con AIBN puro, la eficiencia del injerto fue más baja que en polimerizaciones equivalentes sin iniciador. En polimerizaciones no isotérmicas con TBPO puro, una gran cantidad de copolímero fue injertado en la polimerización produciendo una cierta morfología (2).

A. Brydon, G. M. Burnett y G. G. Cameron estudiaron el injerto de polibutadieno en estireno en una solución de benceno a 60°C. La concentración de polibutadieno se mantuvo por debajo de 1.0 mol/L, la polimerización de estireno demostró un comportamiento normal en la cinética. Lo que aparenta que la reacción conduce a la formación del injerto es directamente atacado por los radicales del iniciador sobre el polibutadieno (3).

Premamoy Gosh y Pranab K. Sengupta estudiaron la copolimerización del hule natural y metilmetacrilato (MMA), la reacción fue llevada a cabo en presencia de peróxido de benzoilo o 2,2-azobisisobutonitrilo (AIBN) como iniciador, y peróxido de hidrogeno o benzofenona como fotosensibilizador. Del total del producto copolimerizado, los injertos de la fracción copolimerizada del hule-PMMA fueron asilados sin reaccionar y el PMMA libre y la composición caracterizada de las fracciones separadas fueron hechas por determinación de hule insaturado (4).

M. Fischer and G. P. Hellmann (1996), estudiaron el HIPS (High Impact Polystyrene) por polimerizaciones térmicas y de radicales de estireno conteniendo polibutadieno disuelto. La polimerización induce a una separación de fase y a una inversión de las fases, por lo cual en los resultados se obtiene una morfología "salami". Para elucidar el mecanismo que produce esta morfología, la polimerización de estireno y mezclas de Polibutadieno/estireno fueron estudiadas cinética y morfológicamente en una solución de tolueno (5).

Experimental

En un matraz bola de un litro forrado de papel se agregó medio litro de jugo de zanahoria y por medio del rotavapor se extrajo toda el agua posible. Posteriormente se agregaron 100 mL de tolueno para extraer los carotenos. Se llevó a reflujo durante 1.5 horas formándose dos fases, una orgánica que contiene tolueno y carotenos y otra que contiene residuos de agua que no se alcanzaron a extraer, estas fases fueron separadas en un embudo de separación. Después la fase que contiene tolueno/carotenos se colocó en el rotavapor para concentrar la solución eliminando el tolueno hasta dejar aproximadamente 30 mL.

Homopolimerización.- En la solución concentrada de jugo de zanahoria se le añadió 0.1 g de peróxido de benzoilo y se calentó a 90°C en baño de agua durante una hora con agitación constante.



Copolimerización.- La reacción de polimerización en masa se llevó a cabo en tres experimentos con diferente realación de carotenos y estireno, en los tres experimentos se utilizó un volumen total de 47.5 mL, en la Tabla 1 se indica la relación de carotenos y estireno utilizada para cada experimento. A cada una de las mezclas se agregó 0.1 g de peróxido de benzoilo y se calentó a 90°C durante 1.5 horas, con agitación constante y bajo atmósfera de nitrógeno.

Tabla 1.- Relación de carotenos y estireno utilizada en la polimerización.

Experimento No.	Carotenos (mL)	Estireno (mL)
1	2.5	45.0
2	5.0	42.5
3	7.5	40.0

Resultados y Discusión

En el producto de la polimerización de los carotenos se obtuvo un sólido color blanco; la pérdida de la coloración naranja, además de la disminución de las bandas correspondientes a los dobles enlaces en el espectro FT-IR de la Figura 1, indica que los carotenos reaccionaron entre sí a través de los dobles enlaces.

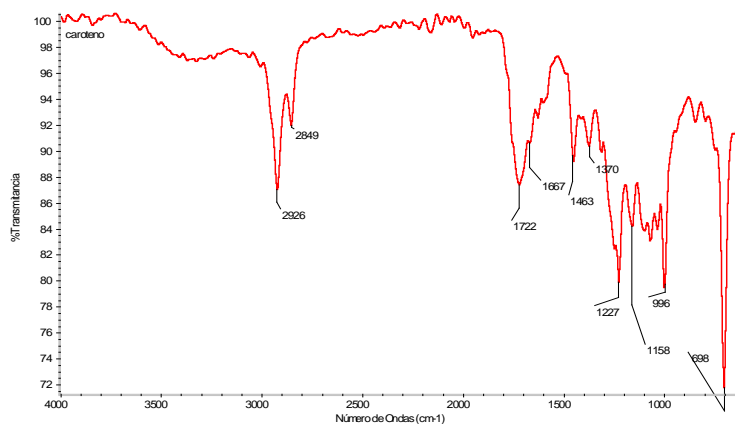


Figura 1. Espectro FTIR del producto obtenido al llevar a cabo la polimerización de los carotenos.

A los productos de los tres experimentos se les realizó un análisis mediante DSC, en los termogramas obtenidos solamente se evidenció la temperatura de transición vítrea, la cual varió de acuerdo a la cantidad de carotenos de cada experimento. En la Figura 2 se presenta el termograma correspondiente al Experimento 3, cuya Tg es 168 °C, mientras que la Tg de los Experimentos 1 y 2 resultaron en 101 y 103 °C respectivamente. Al no presentar temperatura de fusión ninguno de los tres productos, existe la probabilidad de que sean totalmente amorfos o que se descompongan antes de llegar a la fusión, para corroborar esto se tiene previsto como trabajo a futuro determinar su temperatura de descomposición.

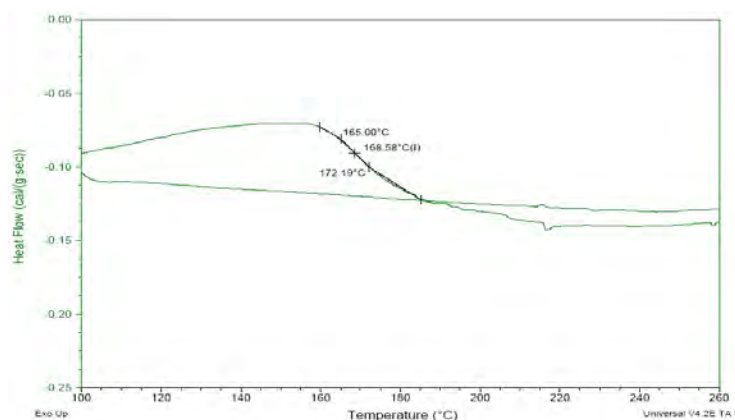
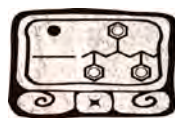


Figura 2. Termograma del producto obtenido en el Experimento 3.

En la Tabla 2 se presenta la distribución de peso molecular de los productos derivados de cada experimento, así como del producto obtenido en la polimerización de carotenos sin estireno, la distribución de peso molecular de la reacción sin estireno resultó en 26, 851. Es obvio suponer que a medida que se varía la relación de carotenos, el peso molecular variará también; sin embargo, la relación observada en los resultados es disminución del peso molecular a medida que se aumenta la mezcla de carotenos. Por otro lado, la polidispersidad aumenta con la cantidad de carotenos indicando la formación de cadenas con amplia distribución de peso molecular. La dureza Shore es una propiedad que probablemente se atribuye al poliestireno, por eso, cuando disminuye la proporción de estireno en el medio, lo hace también la dureza.

Tabla 2. Distribución de peso molecular obtenido en los productos de polimerización entre carotenos y estireno.

	Carotenos	Exp. 1	Exp. 2	Exp. 3
Mn	11,226	32,655	22,690	12,260
Mw	26,851	91,841	55,159	44,065
D	2.392	2.812	2.431	3.594
D. Shore	-	92	71	69

Conclusiones

Como resultado de la polimerización en masa de carotenos provenientes del jugo de zanahoria y estireno, se obtienen compuestos con propiedades en cuanto a Tg, dureza y peso molecular, variables de acuerdo a la relación de carotenos:estireno utilizada. El espectro infrarrojo de dichos compuestos indica que hubo reacción mediante los dobles enlaces del caroteno con el estireno, los copolímeros formados de esta manera tienen estructura que contiene estos grupos aleatoriamente. Como trabajo a futuro se pretende sintetizar las resinas con mayor proporción de



Mérida, Yucatán, 7-10 de Noviembre de 2012

carotenos e investigar su estructura mediante RMN de protones, así como las propiedades principales que den una pauta para su aplicación.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la Facultad de Ciencias Químicas de la UANL por las facilidades otorgadas.

Referencias

- [1] Contreras Oscar, tesis para el grado de licenciatura, Valdivia, Chile, 2004.
- [2] Soto, G.; Nava, E.; Rosas, M.; Fuenmayor, M.; González, I.M.; Meira, G.R.; Oliva, **J. Appl. Polym. Sci.** 2004, 92, 1397.
- [3] A. Bridon, G.M. Burnett, G. G. Cameron, **J. Applied Polym. Sci.**, 11, 1603, (1977).
- [4] Preamamoy Ghosh; Pranab K. Sengupta. **J. Polym. Sci. Chem Ed.** 1973,11, 3255.
- [5] M. Fischer, G. P. Hellmann, **Macromolecules**, 29, 2498-2505 (1996).



XXV
Congreso Nacional
de la Sociedad
Polimérica de México

Mérida, Yucatán, 7-10 de Noviembre de 2012

Preparación y Caracterización de Mezclas Extruidas de Polietileno y Quitosano Compatibilizadas con Polietileno-g-Anhídrido Maleico

D. E. Rodríguez-Félix^{1*}, J. M. Quiroz-Castillo¹, H. Grijalva-Monteverde¹, T. del Castillo-Castro¹, M. Plascencia-Jatomea² and P. J. Herrera-Franco³

¹Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales,
Universidad de Sonora, C.P. 83 000 Hermosillo, Sonora, México
e-mail: dora@polimeros.uson.mx

²Departamento de Investigación y Posgrado en Alimentos,
Universidad de Sonora, C.P. 83 000 Hermosillo, Sonora, México

³Unidad de Materiales, Centro de Investigación Científica de
Yucatán, C.P. 97200 Mérida, Yucatán, México

RESUMEN

La mezcla de polímeros sintéticos y polímeros biodegradables es un camino interesante para disminuir el problema de contaminación ambiental asociado con los desperdicios plásticos, de esta manera, considerando que el polietileno es el polímero sintético de mayor producción a nivel mundial y el quitosano es un biopolímero abundante en la naturaleza, contando ambos con un gran potencial de aplicaciones debido a sus interesantes propiedades, en el presente trabajo se prepararon películas de polietileno de baja densidad y quitosano mediante extrusión utilizando al polietileno-g-anhídrido maleico como comtabilizante y al glicerol como plastificante del quitosano. De esta manera se lograron preparar películas conteniendo hasta un 20 % en peso de quitosano, lo cual representa un resultado satisfactorio considerando la poca procesabilidad de este biopolímero, y la novedad de su uso en la preparación de mezclas mediante el método de extrusión, que es de gran utilidad a nivel industrial. Las películas preparadas se caracterizaron por FTIR, SEM, DSC, TGA y resistencia a la tensión.

Introducción

Actualmente uno de los termoplásticos más utilizados es el polietileno (PE) [1], un termoplástico es un plástico que, a temperatura ambiente, es plástico o deformable, se derrite cuando se calienta y se endurece en un estado vítreo cuando se enfría lo suficiente. La mayor parte de los termoplásticos son polímeros de alto peso molecular, los cuales poseen cadenas asociadas por medio de débiles fuerzas como interacciones dipolo-dipolo y enlace de hidrogeno o incluso anillos aromáticos apilados.

Las primeras aplicaciones del PE se basaron en sus excelentes propiedades como aislante eléctrico y hasta el año 1945 su uso como aislante en los cables submarinos y otras formas de recubrimiento de conductores absorbió la mayor parte del material fabricado. Presenta una buena resistencia química, es inodoro y no es toxico. En la actualidad se usa el PE en grado cada vez mayor para hacer botellas y otros envases, tuberías para agua, película para envolver y en la fabricación de juguetes, estos usos consumen más de la mitad del PE producido.



Sociedad Polimérica de México, A.C.



Centro de Investigación
Científica de Yucatán, S.C.



Algunas de las propiedades que presenta el PE son baja densidad, elevada fuerza de tensión y buena resistencia a químicos inorgánicos y al agua, es soluble en hidrocarburos aromáticos y purificados.

En los últimos años se ha producido un aumento en el precio del petróleo y se ha tomado mayor conciencia de que las reservas petroleras se están agotando de manera alarmante. Dentro de este contexto, se observa un marcado incremento en el interés científico e industrial en la investigación para la producción de plásticos biodegradables. La fabricación de plásticos biodegradables a partir de materiales naturales, es uno de los grandes retos en diferentes sectores; industriales, agrícolas, y de materiales para servicios varios [2]. Ante esta perspectiva, las investigaciones que involucran a los plásticos obtenidos de otras fuentes han tomado un nuevo impulso. La sustitución de los plásticos actuales por plásticos biodegradables es una vía por la cual el efecto contaminante de aquellos, se vería disminuido en el medio ambiente [3]. Los desechos de plásticos biodegradables pueden ser tratados como desechos orgánicos y eliminarlos en los depósitos sanitarios, donde su degradación se realice en mucho menores períodos de tiempo.

Mezclar polímeros naturales y sintéticos es una manera sencilla y práctica de producir nuevos materiales con propiedades útiles [4, 5]. Las películas formadas al mezclar dos o más polímeros usualmente presentan propiedades físicas y mecánicas distintas a las de los componentes iniciales. Además, ya que los polímeros sintéticos se obtienen de manera sencilla y tienen costos de producción bajos, la mezcla de polímeros naturales y sintéticos puede mejorar la relación de costo contra comportamiento de las películas resultantes. Se han reportado trabajos en los que se ha mezclado Poli(vinil alcohol), óxido de polietileno, N-metilol nylon 6 y policaprolactona con quitosano, mejorando, de esta forma, las propiedades mecánicas de las películas de quitosano [6].

La quitina, consiste en 2-acetamido-2-deoxy- β -D-glucosa, el quitosano es el derivado N-deacetilado de la quitina. La quitina y el quitosano tienen un amplio rango de aplicaciones en fotografía, cosméticos, piel artificial, ropa, alimentos, oftalmología, captura de metales en agua residual, acabados de papel, baterías, sistemas de liberación de medicinas y biotecnología. Sus propiedades más relevantes incluyen su capacidad de adhesión a las células de hueso, compatibilidad con la sangre y adhesión a células. Las películas de quitosano son biocompatibles, biodegradables y no tóxicas, por lo tanto, son utilizables en la industria farmacéutica y de alimentos [7]. Es uno de los polisacáridos que se encuentra más comúnmente en la naturaleza y tiene un potencial inmenso de utilizarse como material de empaque debido a su biodegradabilidad, biocompatibilidad y actividad antimicrobiana [8-12]. Sin embargo el quitosano es un material rígido, el cual al ser modificado con un material flexible como el poli(ácido láctico) (PLA) permite obtener un material con propiedades mecánicas intermedias y con un mayor potencial de aplicaciones, además el PLA es un biopolímero sintético con propiedades de biocompatibilidad y biodegradabilidad [13, 14].

En la bibliografía, se ha reportado el uso de polímeros injertados con anhídrido maléico como un compatibilizante para mezclas binarias inmiscibles obteniéndose buenos resultados [15-18].

Se han obtenido buenos resultados al mezclar quitosano con distintos polímeros termoplásticos, tal es el caso del trabajo de Ping Et al, en el que se mezcló Nylon 66 con

quitosano, disminuyendo el tiempo de degradación aproximadamente cuatro veces al agregar un 50% de quitosano, debido en parte al debilitamiento de los puentes de hidrogeno entre las cadenas de poliamidas. Al agregar las moléculas de quitosano al nylon 66, este distorsiona el arreglo de las cadenas del polímero, modificando, de esta forma, las propiedades del nylon 66 [19].

Experimental

Preparación de películas de PE con quitosano

El quitosano fue secado a 110°C durante 24h antes de su utilización; los otros componentes de las mezclas fueron utilizados como se recibieron. El glicerol fue seleccionado como plastificante debido a que no es toxico, tiene buena resistencia térmica y buena capacidad para plastificar [11]. La Tabla 1 muestra las cantidades de cada componente en las mezclas preparadas. La relación de peso entre el glicerol y el quitosano se mantuvo constante: 2/1.

Tabla 1. Mezclas poliméricas preparadas por extrusión.

Código	% en mezclas poliméricas			
	Polietileno (%)	Quitosano (%)	PEgMA (%)	Glicerol (g/g quitosano)
PE	100	0	0	0
PE5	95	5	0	0
PEC5	90	5	5	0
PECG5	90	5	5	2
PECG10	85	10	5	2
PECG15	80	15	5	2
PECG20	75	20	5	2
PECG30	65	30	5	2

Las mezclas poliméricas fueron preparadas en dos etapas: (1) se mezcló el quitosano con el plastificante para obtener una mezcla homogénea y (2) se mezcló el quitosano plastificado con el PE y el PEgMA.

Las películas se prepararon utilizando un mezclador-extrusor de laboratorio marca Atlas, la velocidad de rotación fue 40 rpm y las temperaturas fueron controladas a 130 y 140°C para el rotor y el cabezal respectivamente, excepto para la película de PE puro, en este caso, las temperaturas fueron controladas a 115 y 125°C.

Caracterización

Las películas preparadas fueron caracterizadas mediante las técnicas de espectroscopía de infrarrojo, calorimetría diferencial de barrido, análisis termogravimétrico, microscopía electrónica de barrido y resistencia a la tensión.

Resultados y Discusión

Preparación de películas de PE con quitosano

Utilizando PEgMA como compatibilizante y glicerol como plastificante fue posible extrudir las mezclas poliméricas para formar películas con un máximo de 20% de quitosano. Las mezclas mostraron facilidad en el procesamiento y homogeneidad; no fue posible procesar en el extrusor las películas con 30% de quitosano.

Espectroscopia de infrarrojo (FTIR)

En general, en los espectros de infrarrojo correspondientes a las mezclas de quitosano y polietileno no se observó la aparición de alguna señal nueva respecto a los espectros individuales de los componentes, sin embargo en el espectro de la mezcla con PEgMA (Fig. 1(d)) la señal correspondiente al estiramiento del grupo OH apareció a 3419cm^{-1} (Fig. 2(d)), mientras que en el espectro del quitosano esta señal aparece a 3365cm^{-1} (Fig. 1(a)); este desplazamiento puede ser atribuido a la existencia de interacciones entre el quitosano y el PEgMA lo que le permite su función de compatibilizante.

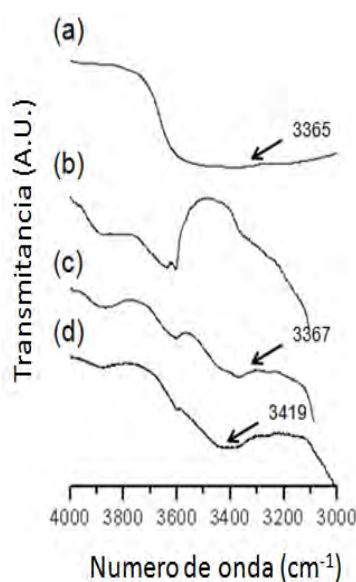


Figura 1. Espectro de FTIR desde 4000 a 3000 cm^{-1} de (a) quitosano, (b) polietileno, (c) PE5 y (d) PEC5.



Análisis Térmico

La Figura 2 muestra la pérdida de peso y el flujo de calor del polietileno, quitosano y las películas preparadas contra temperatura. Se puede observar la temperatura de fusión (T_m) del polietileno a aproximadamente 110°C . En la Figura 2a se observa un inicio en la degradación térmica a los 250°C ; para el quitosano se observa cierta pérdida de agua (aprox. 4%), la degradación térmica de este material inicia a los 230°C (Fig. 1b).

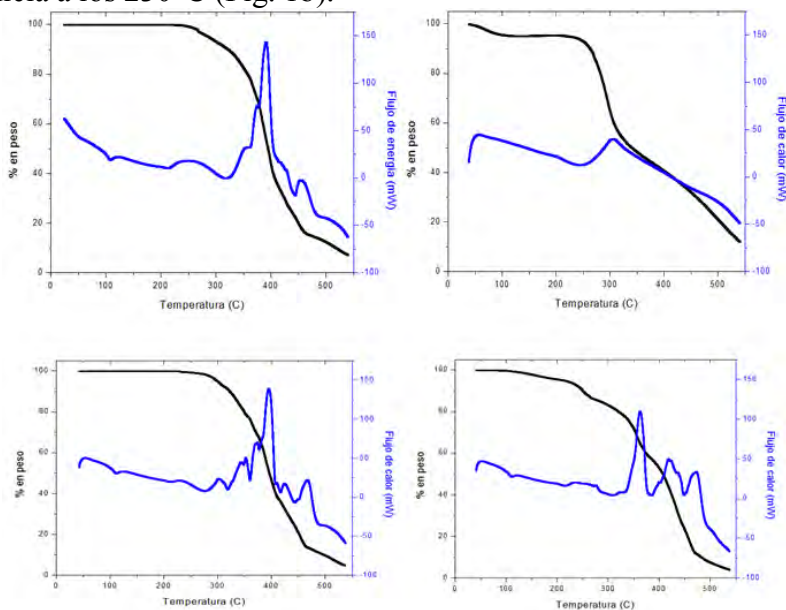


Figura 2. Curvas de TGA y DSC del (a) PE, (b) quitosano, (c) PE5 y (d) PECG5.

Estudio de la Morfología

En las micrografías de la superficie de las películas de PE con quitosano se observó partículas de quitosano sobresaliendo de la superficie; en la mezclas con compatibilizante las partículas de quitosano son menos detectables en la superficie, por último, en las películas que contienen además glicerol como plastificante se pudo observar una superficie muy similar a la del PE. Por otra parte, no se observaron diferencias en la morfología de las películas al variar el porcentaje de quitosano en el rango de 5 a 20%, esto indica una buena adhesión entre la matriz de PE y el quitosano, sin embargo en la micrografía de la película con 30% de quitosano se observó una separación de fases. En la figura 3 se muestra la superficie de la falla de las muestras sometidas a tensión. La ductilidad del PE es afectada por la presencia del quitosano, las películas analizadas mostraron valores diferentes del tamaño de la sección transversal, de esta manera, la reducción del área de fractura fue proporcional a la ductilidad de la película.

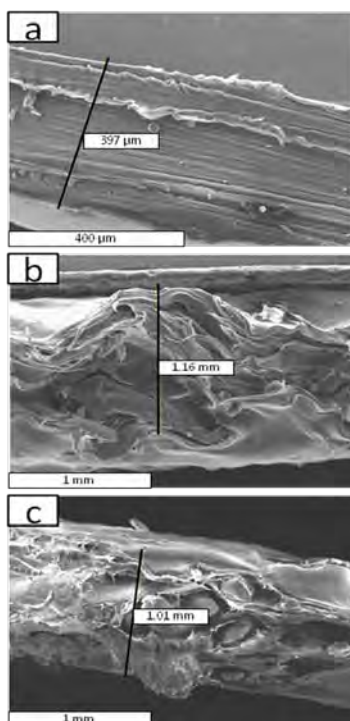


Figura 3. Micrografías de SEM de la superficie de la falla de las muestras (a) PE, (b) PE5 and (c) PECG5

Análisis de las propiedades mecánicas de las películas

La Figura 4 presenta el modulo de Young, la resistencia a la tensión y la deformación a la ruptura de las películas de las mezclas poliméricas de PE/5% PEgMA/Quitosano respecto a la concentración de quitosano. Se puede observar que el modulo de Young aumenta al incrementarse la cantidad de quitosano en las mezclas, este es un comportamiento típico para los materiales termoplásticos que se mezclan con materiales rígidos como el quitosano.

Los parámetros resistencia a la tensión y deformación a la ruptura disminuyen al incrementarse la cantidad de quitosano. Esto puede ser debido a un aumento en las imperfecciones de las películas. Aparentemente la extensión causa que se presenten fallas en la interface de PE y quitosano, además el área superficial de las interfaces se incrementa al aumentar la cantidad de quitosano en las películas.

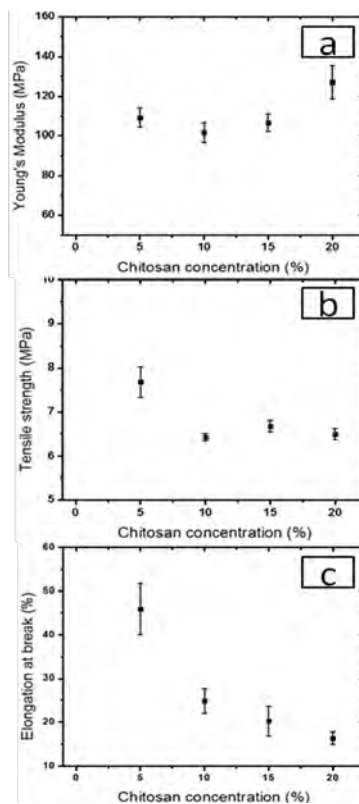


Figura 4. Modulo de Young (a), resistencia a la tensión (b) y deformación a la ruptura (c) de las mezclas de PE/5% PEGMA/quitosano respecto a la concentración de quitosano.

Conclusiones

La adición de quitosano, un polisacárido biodegradable, al polietileno, produce una dramática disminución en la fluidez del polímero al ser procesado en un extrusor. La introducción de un compatibilizante a esta mezcla, el polietileno injertado con anhídrido maléico, permite un fácil procesamiento de las mezclas hasta con un 20% de quitosano en un equipo de extrusión común.

El uso de un compatibilizante anhídrido, usado extensivamente para compatibilizar mezclas poliméricas, resultó en una mejora significativa de las propiedades mecánicas de las mezclas con quitosano.

Agradecimientos

J. M. Quiroz Castillo agradece al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología la beca otorgada para sus estudios de doctorado durante la realización de esta parte de su proyecto de tesis

Referencias

1. J. Dostál, V. Kasparikova, M. Zatloukal, J. Muras, L. Simek. Influence of the repeated extrusion on the degradation of polyethylene. Structural changes in low density polyethylene. *European Polymer Journal* 44: 2652–2658. 2008.
2. S. Bonhommea, A. Cuer, A-M. Delort, J. Lemaire, M. Sancelme, G. Scott. Environmental biodegradation of polyethylene. *Polymer Degradation and Stability* 81: 441–452. 2003
3. D. Raghavan, A. Emekalam. Characterization of starch/polyethylene and starch/polyethylene/ poly(lactic acid) composites. *Polymer Degradation and Stability* 72: 509–517. 2001
4. V.M. Correlo, L.F. Boesel, M. Bhattacharya, J.F. Mano, N.M. Neves, R.L. Reis. Properties of melt processed chitosan and aliphatic polyester blends. *Materials Science and Engineering A* 403: 57–68. 2005.
5. M. Omura, T. Tsukegi, Y. Shirai, H. Nishida and T. Endo. Thermal Degradation Behavior of Poly(Lactic Acid) in a Blend with Polyethylene. *Ind. Eng. Chem. Res.* 45: 2949-2953. 2006.
6. J. Li, S. Zivanovic, P.M. Davidson, K. Kit. Characterization and comparison of chitosan/PVP and chitosan/PEO blend films. *Carbohydrate Polymers* 79: 786–791. 2010.
7. Chao-Ming Shih, Yeong-Tarnng Shieh, Yawo-Kuo Twu. Preparation and characterization of cellulose/chitosan blend films. *Carbohydrate Polymers* 78: 169–174. 2009.
8. Sindhu Mathew, T. Emilia Abraham. Characterisation of ferulic acid incorporated starch–chitosan blend films. *Food Hydrocolloids* 22: 826–835. 2008.
9. Chao Zhong, Jun Wu, C.A. Reinhart-King, C.C. Chu. Synthesis, characterization and cytotoxicity of photo-crosslinked maleic chitosan–polyethylene glycol diacrylate hybrid hydrogels. *Acta Biomaterialia* 6: 3908–3918. 2010
10. K.V. Harish Prashanth and R.N. Tharanathan. Chitin/chitosan: modifications and their unlimited application potential, an overview. *Trends in Food Science & Technology* 18: 117-131. 2007.
11. L. S. Nair, C. T. Laurencin. Biodegradable polymers as biomaterials. *Prog. Polym. Sci.* 32: 762–798. 2007.
12. C.K.S. Pillai, W. Paul, C.P. Sharma. Chitin and chitosan polymers: Chemistry, solubility and fiber formation. *Progress in Polymer Science* 34: 641–678. 2009.
13. Joerg M. Buescher, Argyrios Margaritis. *Critical Reviews in Biotechnology*, 27:1-19, 2007
14. M. Kunioka, F. Ninomiya, M. Funabashi. Biodegradation of poly(lactic acid) powders proposed as the reference test materials for the international standard of biodegradation evaluation methods. *Polymer Degradation and Stability* 91: 1919-1928. 2006.
15. T. Del Castillo-Castro, M.M. Castillo-Ortega, P.J. Herrera-Franco, D.E. Rodriguez Felix. Compatibilization of Polyethylene/Polyaniline Blends with Polyethylene-graft-Maleic Anhydride. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 119, 2895–2901. 2011
16. A.N. Zelenetskii, V.P. Volkov, N.Yu. Artemeva, M.D. Sizova, V.P. Nikolskaya, N.A. Egorova. Functionalization of Polyolefins by Reactive Processing. *Central European Journal of Chemistry* 3: 277-290. 2003.
17. T. A. Akopova, L. V. Vladimirov, V. A. Zhorin, and A. N. Zelenetskii. Solid_State Synthesis of Amphiphilic Chitosan Polyethylene Systems by the Maleinization of Both Components. *Polymer Science, Ser. B*, 51: 3–4. 2009.
18. S. Bonhommea, A. Cuer, A-M. Delort, J. Lemaire, M. Sancelme, G. Scott. Environmental biodegradation of polyethylene. *Polymer Degradation and Stability* 81: 441–452. 2003
19. Ping-Chung Kuo, Diptiranjana Sahu, Hsin Her Yu. Properties and biodegradability of chitosan/nylon 11 blending films. *Polymer Degradation and Stability* 91: 3097-3102. 2006.



XXV
Congreso Nacional
de la Sociedad
Polimérica de México

Mérida, Yucatán, 7-10 de Noviembre de 2012

Evaluación por impacto de baja energía del efecto de los parámetros de proceso en las propiedades de un compuesto epóxi-kevlar

O. Jiménez Arévalo*, G.Y. Ledesma Escamilla, M.A. Alcántara

Universidad de Aeronáutica en Querétaro, Carretera Estatal 200 Querétaro - Tequisquiapan No. 22154 C.P. 76270.
Colón, Querétaro, México. omar.jimenez@unaq.edu.mx

RESUMEN

En este trabajo se presenta el estudio sobre la influencia de los parámetros de proceso en las propiedades de laminados epoxy-kevlar utilizando para su evaluación la técnica de impacto de baja energía con un modelo no conservativo flexión paralelo-indentación serie. Se han evaluados las repercusiones de los parámetros de proceso en las propiedades de impacto de compuestos laminados hechos con tela de fibra de kevlar de tejido plano y resina epóxica MPT XV en una relación fibra matriz 50/50 con 5 capas en un apilado 0/45/0/45/0., utilizando para ello un impactor instrumentado de caída de dardo con una masa de 0.824 Kg y un cabezal semiesférico de 12.5 mm de diámetro. Se realizaron ensayos a diferentes alturas de caída del dardo, evaluándose la fuerza máxima y el módulo de elasticidad del material, encontrándose la energía de inicio de daño en cada serie de probetas, correlacionando esta información con los tiempos de postcurado de 0, 1, 2 y 3 horas, hallándose que el método de evaluación muestra modificaciones a las propiedades de los materiales ensayados acorde al incremento del tiempo de poscurado

Introducción

En compuestos laminados con matriz termoestable es conocido que la velocidad de reacción y el nivel de entrecruzamiento de la resina utilizada son dependientes de la temperatura a la que se realice el proceso de curado, así como que dicho nivel está ligado de forma directa a las propiedades mecánicas de la matriz, lo que influye directamente en las propiedades de los compuestos fabricados.

En el caso de los compuestos de aviación la resina epóxica es la más usada en la conformación de materiales compuestos. Esta resina parte de un polímero de bajo peso molecular que al estar en contacto con calor, en el proceso de curado, realiza un entrecruzamiento molecular que brindan al material características de rigidez y resistencia, siendo las propiedades mecánicas de la matriz determinadas por las condiciones del curado [1]. Esto ha hecho que se usen resinas con procesos de curado a alta temperatura de forma generalizada, lo cual implica la aparición de esfuerzos internos derivados de las diferencias en la contracción térmica entre la fibra y la matriz. Esto ha llevado en los últimos años a buscar el reemplazo por sistemas epóxicos de curado a temperatura ambiente para diversas aplicaciones. En este sentido se hace necesario determinar si el uso de procesos de poscurado pueden mejorar las propiedades de los materiales compuestos.

Retomando trabajos previos en el desarrollo de métodos de evaluación de propiedades mecánicas de polímeros por medio de métodos de impacto de baja energía y modelos no conservativos [2],



se recurre a dichas técnicas[3], las cuales permiten la evaluación de las propiedades de los materiales altas velocidades de sollicitación, así como la determinación de la tolerancia al daño ante la fuerza generada por la energía cinética del dardo sin presentar deformaciones permanentes o nucleación de fisuras [2]. Al combinar estas técnicas con el uso de modelos no conservativos del proceso de impacto, es posible evaluar el módulo de elasticidad de los materiales.

En este sentido, en este trabajo, para evaluar el comportamiento a impacto de los materiales compuestos se utilizó un modelo no conservativo dado que es necesario cuantificar las pérdidas de energía durante el proceso de impacto provenientes de mecanismos no elásticos de deformación, representándose mecánicamente como un amortiguador [4]. Dado que un modelo debe considerar la flexión de las probetas así como la indentación producida por el impactor, en este trabajo se utilizó un modelo no conservativo flexión paralelo -indentación serie.

Experimental

Materiales

Se fabricaron muestras de epoxico-fibra de kevlar a partir de una resina MPV XV de epoxyglas y tela de kevlar 49 1140 T965 en tejido de patrón 4HS de 5.00 oz / yd². Los laminados se hicieron preimpregnando la resina para un contenido en volumen de 50% de fibra, retardando su proceso de curado por medio del almacenaje en congelador a -18°C.

En la fabricación de los laminados se usó un apilamiento simétrico 0/45/0/45/0, utilizando un molde de vidrio plano a fin de garantizar la planitud de la muestra. El método de fabricación utilizado es el de bolsa de vacío, y se utilizó un diseño de experimentos fraccionado para determinar la influencia de los parámetros de proceso, tomando 4 factores con 2 niveles, como se muestra en la tabla 1

Tabla 1 Diseño de experimentos seguido para las pruebas

Factor	-1	+1
A	100°C	160°C
Temperatura		
B	2h	4h
Tiempo		
C	Presión con bolsa de vacío	Presión con autoclave
Presión		40 psi
D	2h de postcurado a 80°C.	3h de postcurado a 80°C.
Tiempo de Post-curado		

Método de evaluación

En base a desarrollos anteriores reportados por diferentes grupos [2,4,5,6] en el presente trabajo se utilizó un modelo de flexión paralelo indentación serie el cual tiene la disposición como la mostrada en la Figura 1, este modelo fue desarrollado por Jimenez [7,8].

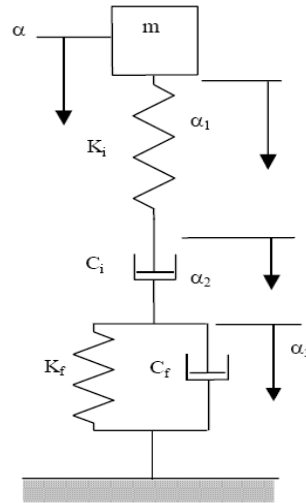


Figura 1. Modelo de flexión en paralelo más indentación en serie.

El modelo es un conjunto compuesto por 1 elemento másico (m), 2 amortiguadores lineales (uno de indentación C_i y otro de flexión C_f) y 2 elementos elásticos, uno lineal para la flexión (K_f) y otro no lineal debido a la indentación (K_i), cuyos comportamientos se describen en las ecuaciones de la (1) a la (5):

$$F_m = m\ddot{\alpha} + mg \quad (1)$$

$$F_{ci} = c_i \dot{\alpha}_{ci} \quad (2)$$

$$F_{cf} = C_f \dot{\alpha}_{cf} \quad (3)$$

$$F_{kf} = K_f \dot{\alpha}_{kf} \quad (4)$$

$$F_{ki} = K_i \alpha_{ki}^{3/2} \quad (5)$$

Como se muestra en el modelo el sistema tiene 3 desplazamientos, se puede plantear que:

$$\alpha = \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 \quad (6)$$

Donde α es el desplazamiento total del sistema, $\alpha_1 = \alpha_{ki}$ correspondiente a la parte elástica de la indentación, $\alpha_2 = \alpha_{ci}$ que describe la deformación no elástica de la indentación y $\alpha_3 = \alpha_{kf} = \alpha_{cf}$ que en este caso describen el desplazamiento debido a la flexión tanto en sus partes elástica y no elástica.

Al describir las ecuaciones diferenciales que describen el comportamiento del sistema tenemos:

$$m\ddot{\alpha} = k_i \alpha_1^{3/2} \quad (7)$$

$$k_i \alpha_1^{3/2} = C_i \dot{\alpha}_2 \quad (8)$$

$$k_i \alpha_1^{3/2} = k_f \alpha_3 + C_f \dot{\alpha}_3 \quad (9)$$

Debido a la aparición de un término no lineal que impide el encontrar una solución analítica al sistema se busca una solución numérica por medio del método de Runge-Kutta de 4° orden.

Todos los ensayos de impacto de baja energía se llevaron a cabo con un equipo de impacto por caída de dardo con una punta semiemisférica de diámetro de 12.5mm, acoplado a un sensor piezoeléctrico PCB 208A35. El sistema graba la historia de Fuerza-tiempo y permite su exportación para su análisis en hoja de cálculo. Se empleó una masa total de caída de 0.858kg. Variando la altura de caída del dardo se incrementó la energía del impacto y se registró la curva fuerza-tiempo para todos los eventos, colocando las probetas simplemente apoyadas sobre una base anular de diámetro 60mm, siendo la temperatura de ensayo la ambiental.

Las variables más importantes extraídas de cada ensayo fueron: la velocidad del impactor antes del impacto (v_0), la fuerza máxima alcanzada en el impacto (F_{max}) y el tiempo de contacto (t_c). Se evaluaron el coeficiente de restitución y el módulo de elasticidad de los materiales ensayados, complementando los datos con el registro de la fuerza máxima de cada prueba. Del análisis de la curva fuerza tiempo se determinó la existencia de daño en la matriz al registrar variaciones en el comportamiento esperado de la probeta, y al comparar la Fuerza máxima vs Velocidad de impacto se determinó la resistencia al impacto [2,5]

Resultados y Discusión

En la figura 2 se muestra el gráfico de Pareto de efectos estandarizados cuando la respuesta es Módulo de Elasticidad. Se observa en las interacciones de mayor relevancia la temperatura aparece como factor, siendo lo mas relevante la interacción Temperatura-Post-curado y como factor individual.

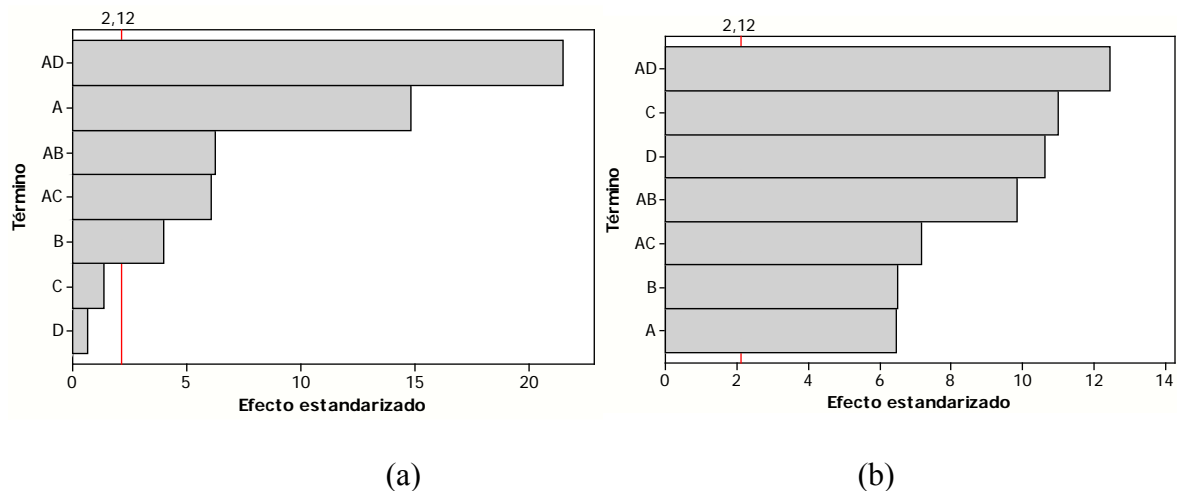


Figura 2 Gráfico de Pareto de efectos estandarizados cuando (a) Módulo de Elasticidad (b) Fuerza Máxima. Factores: A- Temperatura, B-Tiempo, C-Presión, D-Poscurado

Al analizar con profundidad las interacciones en el Módulo de Elasticidad, cuando la temperatura de curado a un nivel -1 (100°C) es mejor hacer un post-curado de 3 horas, la temperatura no muestra interacción con el tiempo ni la presión. Cuando el curado se lleva a cabo a un nivel +1 (160°C) es mejor utilizar un post-curado de 2 horas. El tiempo de curado durante 2 horas muestra un mejor resultado si es utilizada el autoclave, si el tiempo de curado se utiliza de 4

horas es mejor utilizar bolsa de vacío. En este caso a una temperatura de 100°C se obtiene un módulo de elasticidad de 66 GPa, aunque a 160°C baja a 45 GPa

Si la respuesta es la Fuerza Máxima, nuevamente la Temperatura es un factor importante en interacción con el Post-curado, aunque en este caso aparece la Presión y el Post-curado como efecto individual importante. Esto evidencia un punto importante en la variación de las propiedades, ya que la fuerza Máxima desarrollada en las pruebas de impacto está ligada con la resistencia del material, lo que nos habla que si bien mover la temperatura es suficiente para incrementar el módulo, la combinación con el poscurado y una mayor presión son relevantes para incrementar la resistencia del material.

En la tabla 2 se muestran los puntos de inicio de daño para el material compuesto hecho de fibra de Kevlar y la Fuerza Máxima que exhiben en el momento mismo que comienza la delaminación del material.

Tabla 2 Puntos de inicio de daño para la Fibra de Kevlar.

Inicio de daño. Fibra de kevlar		
	<i>Altura</i>	<i>Fmax</i>
Sin tratamiento	75,57	646,77
1	199,73	1312,55
2	184,76	1218,96
3	200	1330,26
4	245,73	1526,48
5	186,12	1309,85
6	176,75	1206,12
7	223,05	1462,58
8	180,72	1199,12

Como se puede observar en la Tabla 2 el tratamiento 4 correspondiente al curado a 160°C durante 2 horas aplicando presión con el autoclave y 2 horas de post-curado es el que comienza a delaminarse a una altura mayor exhibiendo una Fmax de 1526.48, la mayor de todos los tratamientos.

En el caso de la Fuerza Máxima existen varias interacciones importantes; cuando el curado es realizado a una temperatura de 160°C es mejor utilizar un tiempo de 4 horas para el curado, una presión con bolsa de vacío y un post-curado de 2 horas. El tiempo de curado hecho a 4 horas se recomienda utilizar bolsa de vacío y un post-curado de 2 horas.

Lo anterior se puede atribuir al hecho de que el poscurado ayudará a incrementar la densidad de entrecruzamiento, lo que llevaría el módulo de elasticidad, y de igual forma promueve la formación de una mejor interface entre la fibra y la matriz, lo cual se podría atribuir a la

existencia de alguna reacción química entre la superficie de la aramida y la resina, lo cual se deberá corroborar con una caracterización química de esa zona.

La figura 3 correspondiente al Gráfico de Pareto de efectos estandarizados cuando la respuesta es Coeficiente de Restitución indica que ningún factor es relevante, lo cual se refleja en el hecho de que todos los valores del coeficiente de restitución para los 8 tratamientos no mostraron prácticamente ningún cambio. Esto se puede atribuir que al ser la fibra el elemento que lleva la mayor carga estructural según lo reportado en la literatura, la mayor energía de deformación es adsorbida por este elemento, y al no variar sus propiedades con el procesamiento del laminado, la relación de la energía provista por el impacto y la regresada por el material en probetas sin daño no se esperaría que cambie.

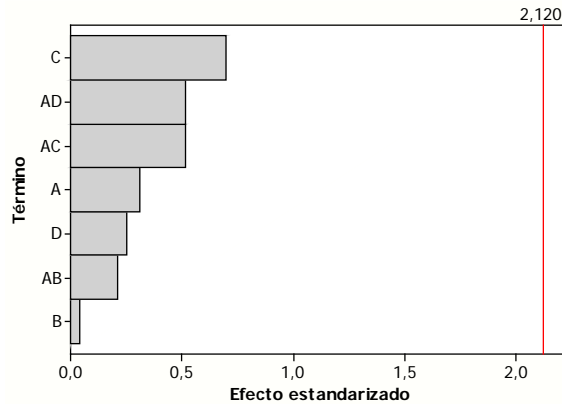


Figura 3 Gráfico de Pareto de efectos estandarizados cuando la respuesta es el coeficiente de restitución.

En las interacciones para en el Coeficiente de Restitución, cuando la temperatura de curado es de 160°C es mejor utilizar una presión con autoclave y un post-curado de 3 horas a 80°C. Cuando se utiliza un tiempo de curado de 4 horas lo mejor es que la presión sea aplicada con autoclave y tener un tiempo de post-curado de 3 horas.

Conclusiones

Se determinó que para los compuestos estudiados la interacción entre la Temperatura y el Post-curado es el factor más importante cuando la variable de respuesta es Módulo de Elasticidad, lo cual se puede corroborar en el análisis de regresión donde se a la Temperatura como un valor estadísticamente significativo. Por lo tanto, la temperatura de curado demuestra tener un efecto en la matriz del material compuesto debido a que las cadenas poliméricas resina epóxica realizan mayores interacciones alterando de esta manera el Módulo de Elasticidad del material.

La fuerza máxima es propuesta como un parámetro clave en la resistencia al impacto, en trabajos realizados anteriormente [4,5] también es explicada la fuerza máxima como clave en el estudio de los materiales compuestos laminados.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Fondo Mixto Gobierno del Estado de Querétaro-CONACYT por el apoyo económico brindado a través del proyecto QRO 2009-C01-117807.

Se agradece a CIATEQ, A.C. por las facilidades otorgadas en el uso de sus instalaciones

Referencias

- [1] Abenojar, Juana et al. Influencia del post-curado en las propiedades mecánicas de una resina epoxi reforzada con SiC estudio estadístico. Madrid, España 2009.
- [2] Sullcahuaman A. “Fractura de materiales poliméricos a altas velocidades de sollicitación”, Tesis Doctoral. Universidad Politécnica de Cataluña, Barcelona, 2001
- [3] Martínez A.B., Arnau J., Santana O.O, Gordillo A. “Impacto de plásticos: Impacto de baja energía”, Información tecnológica 5, pp 19-24, 1994
- [4] Sánchez-Soto, M. et al, ”Impacto de baja energía de un laminado epoxi-fibra de carbono” Anales De Mecánica De La Fractura Vol. 20, 349-354 (2003)
- [5] Ledesma G.Y., et al, MATCOMP XI, 185-190; AEMC, Girona, España, (Julio 2011)
- [6] Yang F.J. et al. Impact damage initiation in composite materials. Liverpool, Reino Unido. 2009
- [7] Jiménez O. Comportamiento a la fractura de composites con matriz de poliestireno. Tesis Doctoral. Universidad Politécnica de Cataluña, Barcelona, 2003.
- [8] Jimenez O., et al “Low energy impact evaluation using non conservative models” Int. Journal of Solids and Structures, 42 (21-22), pp. 5758-5764. (2005)



Elaboración y prueba a flexión de un material estructural sándwich tipo honeycomb

Manuel A. Kantún Haas, J. Gonzalo Carrillo Baeza, Ricardo A. Gamboa Castellanos*

Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., C. 43, No. 130, Chuburná de Hidalgo. C.P. 97200, Mérida, Yucatán, México. Tel. +52 999 9428330, ext. 120

*jgcb@cicy.mx

RESUMEN

Los materiales compuestos tipo sándwich son considerados materiales de ingeniería de alto desempeño, desarrollados debido a la necesidad de materiales estructurales ligeros, con alta rigidez y resistencia mecánica. Entre los materiales compuestos tipo sándwich existe un arreglo caracterizado por su particular arquitectura, el cual ha ganado un impulso importante debido a su gran versatilidad de constituyentes que lo pueden componer, aunado a su excelente resistencia específica. Los materiales sándwich tipo panel (*honeycomb*) son estudiados ampliamente desde la forma y dimensiones de sus núcleos hasta los métodos para la unión o pegado de sus partes, garantizando un material estable con tiempo de vida prolongado. El objetivo del presente trabajo es la elaboración y estudio sobre el comportamiento mecánico a flexión de paneles sándwich tipo panel con constituyentes de aluminio y un adhesivo flexible para mejorar su tenacidad. Estos materiales, conformados por núcleos tipo panel fueron troquelados y consolidados con un adhesivo termofijo, donde posteriormente fueron completados con dos caras de aluminio pegadas igualmente con un adhesivo termofijo flexible.

Introducción

Una de las primeras estructuras de materiales compuestos de ingeniería obtenidos fueron tipo “sándwich”, uniendo láminas delgadas de alta resistencia, ya sea por pegado o soldado a una placa gruesa de material ligero o usando telas textiles, denominada núcleo, el cual presenta propiedades mecánicas diferentes complementarias. Los materiales compuestos tipo panel tienen grandes ventajas con respecto a los materiales tradicionales, ya que presentan una configuración tal, que su distribución de cargas llega a elevados niveles de eficiencia, logrando materiales livianos con buena resistencia mecánica y a la fatiga [1]. Impulsados por la necesidad de mejorar la eficiencia energética y reducir el peso en una amplia gama de industrias, incluyendo la automotriz, aeronáutica, infraestructura civil y la producción de energía; las estructuras de materiales compuestos cada vez son más utilizadas como alternativa a los tradicionales materiales metálicos. Una técnica probada para reducir el peso son las construcciones sándwich, ya sea con caras metálicas o de material compuesto. Muchas estructuras sándwich están diseñadas para resistir cargas de flexión y esfuerzo, por lo tanto se han dedicado investigaciones a la determinación de configuraciones con peso mínimo y con niveles de rigidez a la flexión deseados [2].

Jeom Kee Paika *et al* [3], realizaron un estudio teórico y experimental para investigar las características de resistencia de los paneles sándwich tipo *honeycomb* de aluminio, para realizar contribuciones a algunos de los problemas, por ejemplo el comportamiento de éstos sistemas en relación al pandeo, colapso y compresión. Alguno de los estudios más sobresalientes sobre el comportamiento a flexión de sándwich tipo *honeycomb*, fueron realizados por Mohamed Soula *et al* [4], estudiando el comportamiento mecánico de las vigas sándwich tipo *honeycomb*. Ellos aplicaron un método de homogenización con el fin de determinar las características globales

mecánicas del núcleo; los ensayos de flexión en tres puntos se realizaron para determinar la deflexión de la mitad del tramo de la viga sándwich y los ensayos de tracción utilizados para determinar el módulo de Young de las caras. Ahmed Abbadi *et al* [5], propuso una investigación experimental con un modelo analítico y numérico de una típica flexión en cuatro puntos en un panel sándwich tipo *honeycomb*. Utilizaron enfoques analíticos y numéricos (elementos finitos) de homogenización para calcular las propiedades efectivas del núcleo tipo panel.

El objetivo del presente estudio es investigar las características de resistencia a flexión de un sistema sándwich con núcleo tipo *honeycomb*, elaborando los constituyentes a base de una aleación de aluminio utilizando un adhesivo acrílico elástico para la unión de las caras externas, buscando mejorar la tenacidad del sistema.

Experimental

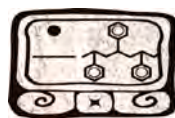
Para la consolidación del núcleo del sándwich tipo *honeycomb*, se utilizó como material una aleación de aluminio, debido a que es un metal liviano con buena resistencia a la corrosión atmosférica; debido a su gran afinidad química con el oxígeno, el aluminio forma una capa de óxido fina, impermeable, resistente y altamente adherente al metal que reduce el progreso del proceso de corrosión. Las características más conocida del aluminio es su bajo peso, con una densidad de casi un tercio a la del acero lo que favorece su transporte y manipulación. En la Tabla 1 se muestra la composición del aluminio 1100 H-14 usado en este estudio.

Tabla 1. Composición química de la aleación de aluminio 1100 H-14.

Composición Química						
Composición	Si+Fe	Cu	Mn	Zn	Ti	Al
Peso %	0.95max	0.05-0.02 max	0.05 max	0.10 max	--	99.0 max

Los paneles sándwich tipo panel se elaboraron utilizando una aleación de aluminio 1100 H-14, considerando para las caras del sándwich un grosor de 1.2 mm y para el núcleo un grosor de 0.3 mm. Las dimensiones geométricas de la probeta sándwich para las pruebas a flexión se muestran en la Tabla 2.

El proceso para la elaboración de los núcleos tipo *honeycomb*, inicia con el corte de tiras de aluminio de 0.3 mm de grosor con las medidas correspondientes en sentido contrario a la extrusión del aluminio, posteriormente las tiras del aluminio se corrugan utilizando el equipo de troquelado construido en el CICY (Figura 1). Una vez cortadas las tiras de 0.3 mm de grosor, estas son introducidas en el sistema troquel, que por medio de un motor hace girar el par de engranes; las láminas son introducidas entre los engranes con una medida de 38 cm para luego obtener una lámina corrugada de 26 cm de largo con forma de medio hexágono. Esto es un dato muy importante ya que por medio de éste se reduce el desperdicio del material y se puede controlar la medida de la lámina. Obtenidas las tiras corrugadas, se limpian con acetona para eliminar todo tipo de grasa o contaminante, asegurando la mejor adhesión entre nodos. Se apilan nueve láminas corrugadas para obtener un ancho de 56 mm. Entre los nodos de las láminas se les



aplica un adhesivo epóxico Devcon R5-28 para rigidizar el núcleo y darles una resistencia específica.

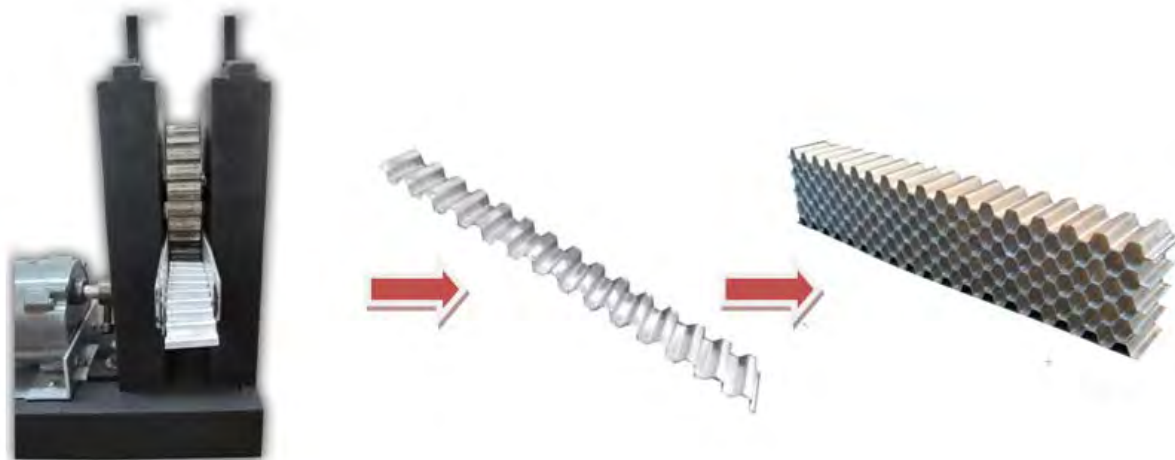


Figura 1. Troquelado del núcleo tipo honeycomb.

Tabla 2. Dimensiones de las probetas para pruebas a flexión.

Longitud del sándwich (mm)	Grosor del sándwich d (mm)	Grosor del núcleo c (mm)	Ancho del sándwich b (mm)	Grosor de las caras t (mm)	Longitud de prueba L (mm)
56	27.8	25.4	56	1.2	170

Obtenido el núcleo consolidado, se cortan las caras externas para el panel. Para estas caras se utiliza el mismo aluminio pero con un grosor de 1.2 mm, debido a que las caras tienen la función de soportar las cargas y retransmitirlas inducidas por la flexión al núcleo el esfuerzo cortante que actúa sobre el panel. Es decir, las caras trabajan como laminados solicitados por cargas en su plano, soportando el momento flector que aparece sobre el panel. En la Tabla 2 se menciona las dimensiones de las probetas ensayadas a flexión.



Figura 2. Elaboración del panel sándwich tipo *honeycomb*.

Para la unión de las caras y el núcleo se utilizó un adhesivo termofijo a base de acrílicos SikaFast-3131S en dos componentes; para determinar el nivel de adhesión logrado por éste, se realizó una prueba de unión a cortante. La resistencia de la adhesión a cortante se determinó de acuerdo a la norma ASTM D1002 [6]. Se realizaron dos grupos de probetas para las pruebas de adhesión a cortante, el primero sin tratamiento en el área de la sección transversal de traslape y el segundo grupo con el área de traslape lijada, el tratamiento de lijado se realizó con una lija número 80 en sentido contrario a la extrusión del aluminio, buscando promover la mejora en la adhesión de las caras. Las muestras consisten de dos secciones rectangulares de aluminio unidas por medio del adhesivo termofijo de tal manera que las secciones de aluminio se encuentren traslapadas en la unión, las muestras son sometidas a tensión por sus extremos de tal forma que actúa un esfuerzo cortante paralelo a la unión. Para la elaboración de probetas, se inicio con el corte del aluminio de 1.2 mm de grosor, las probetas fueron cortadas en cizalla y limpiadas con acetona para eliminar todo tipo de contaminante o grasa adherida durante el manipulado. Las probetas para el ensayo a cortante se elaboraron de la misma forma, la geometría de las probetas se muestra en la Figura 3.

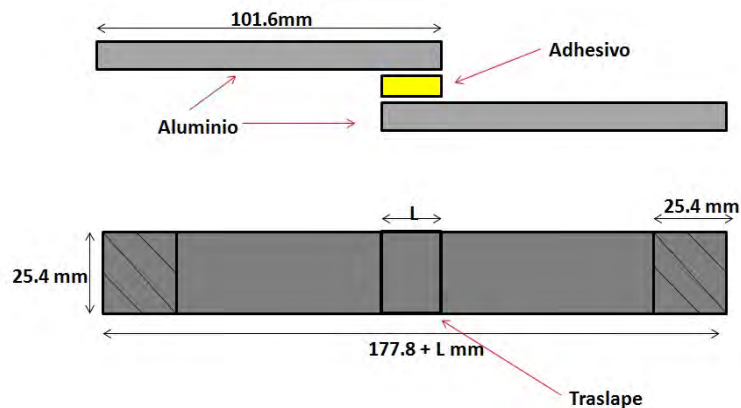


Figura 3. Forma y dimensiones de las probetas de aluminio utilizadas en la prueba de adhesión por traslape.

Las probetas fueron probadas en una máquina de pruebas universales Shimadzu AUTOGRAPH AG-1 equipada con una celda de carga de 5 KN y una velocidad de cabezal de 1.3 mm/min. La resistencia de la adhesión a cortante se obtuvo dividiendo la carga máxima registrada para producir la desunión de la muestra dividida por el área de la unión, de acuerdo a la Ecuación 1.

$$\sigma = \frac{F}{A_o} \left[\frac{N}{m^2} \right] \quad (1)$$

Donde: σ es el esfuerzo o tensión

F=es la carga máxima

Ao= es el área de la sección transversal original de traslape.

Se realizaron dos grupos de probetas estructurales tipo honeycomb, el primero fue con caras sin tratamiento superficial y el segundo grupo con tratamiento superficial de lijado, esto se hizo con el fin de observar alguna diferencia en el agarre entre el adhesivo y la superficie de las caras que a su vez están unidos al núcleo. El tratamiento superficial consistió en el lijado de las caras externas del sándwich utilizando una lija N° 80, realizando el lijado en sentido contrario a la extrusión de la lámina, buscando promover la mejora en la adhesión de las caras. Concluido el lijado de ambas caras externas se limpió con acetona para eliminar todo tipo de contaminantes o grasas adheridas durante el manipulado; finalmente se procedió a unir las caras externas con el núcleo. Para ello se utilizó un adhesivo termofijo flexible el cual es un adhesivo estructural a base de acrílico en 2 componentes, diseñado para transferir eficientemente las cargas. Estas características distinguen al adhesivo termofijo de otros adhesivos acrílicos que demandan una alta resistencia y alargamiento; pega muchos materiales sin preparación superficial o imprimación y cura rápidamente a temperatura ambiente.

Después del consolidado del núcleo junto a las caras, se realizó una serie de ensayos de flexión en tres puntos en los paneles sándwich tipo honeycomb de acuerdo a la norma ASTM C393 [7], usando la máquina de ensayos Shimadzu AUTOGRAPH AG-1, equipada con una celda de carga de 5KN para evaluar la resistencia a flexión del panel sándwich tipo *honeycomb*. La carga concentrada para todas las muestras es aplicada por un cabezal transversal desplazable. El cabezal transversal de desplazamiento se coloca sobre la probeta a ensayar, y la carga se aplica gradualmente a una velocidad de desplazamiento de 2 mm/min. La carga se aplica sobre la probeta hasta registrar una falla (ver Figura 4).

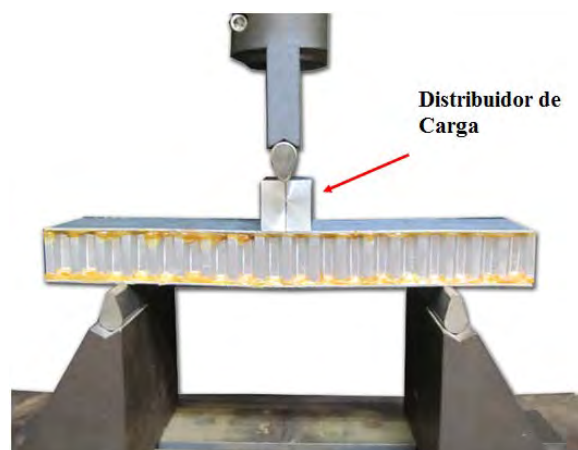


Figura 4. Ensayo de flexión en tres puntos del sándwich tipo honeycomb.

Al sándwich tipo *honeycomb* se le delimitó un longitud de *prueba* de 170 mm, para mejorar la distribución de la carga utilizando un distribuidor de carga de aluminio de 25.4 mm de ancho por 56 mm de largor como se muestras en la Figura 4.

Las siguientes ecuaciones se utilizaron a partir de la norma ASTM C393 para calcular el esfuerzo cortante del núcleo (Ecuación 2) y el esfuerzo a flexión de las caras (Ecuación 3).



El esfuerzo cortante del núcleo (τ) fue determinado de acuerdo a la Ecuación 2:

$$\tau = \frac{P}{(d + c)b} \quad (2)$$

Donde:

P = es la carga

d = grosor del sándwich

c = grosor del núcleo

b = es la anchura del sándwich

Y para el esfuerzo de flexión de las caras (σ) fue determinado de acuerdo a la Ecuación 3.

$$\sigma = \frac{PL}{2t(d + c)b} \quad (3)$$

Donde:

t = grosor de las caras

l = longitud de prueba.

Resultados y discusión

Los valores de resistencia de la adhesión a cortante se obtuvieron de acuerdo a la norma ASTM D 1002 para un lote de 10 probetas, resultando un valor de 8.48 ± 1.28 MPa. La curva Esfuerzo-desplazamiento de estas pruebas se representa con la Figura 5. El valor de la resistencia de la adhesión a cortante es comparable a valores mencionados por la ficha técnica del adhesivo. La figura muestra una pendiente con cierta curvatura asociada a materiales con elasticidad como es el adhesivo aquí estudiado.

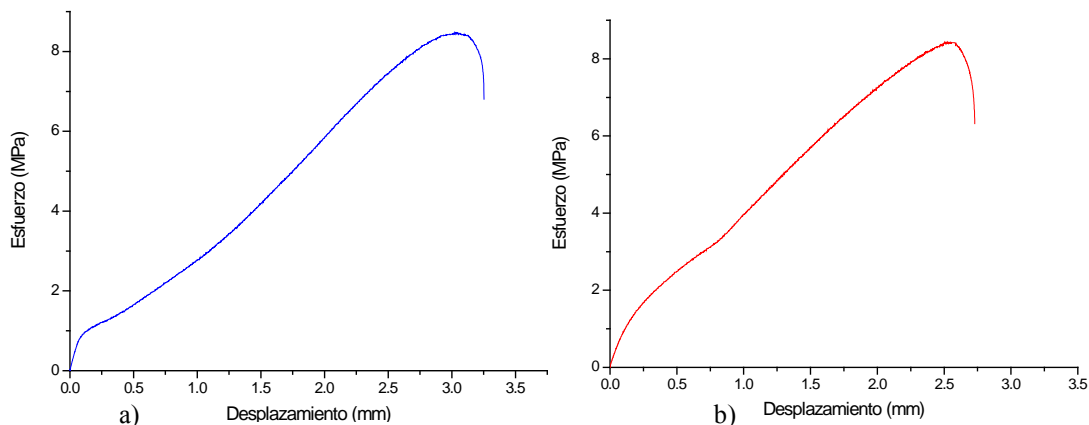


Figura 5. a) Curva Esfuerzo vs desplazamiento de prueba de adhesión a cortante, a) sin tratamiento superficie, b) tratamiento superficial lijado.

La superficie de desunión (zona de traslape) se muestra en la Figura 6, donde puede observarse que en ambas caras de aluminio existen remanentes del adhesivo. La localización del adhesivo en

ambas caras confirma la buena adhesión entre las superficies unidas, por lo que se puede garantizar una buena resistencia de la adhesión a cortante por traslape utilizando como materiales el aluminio.

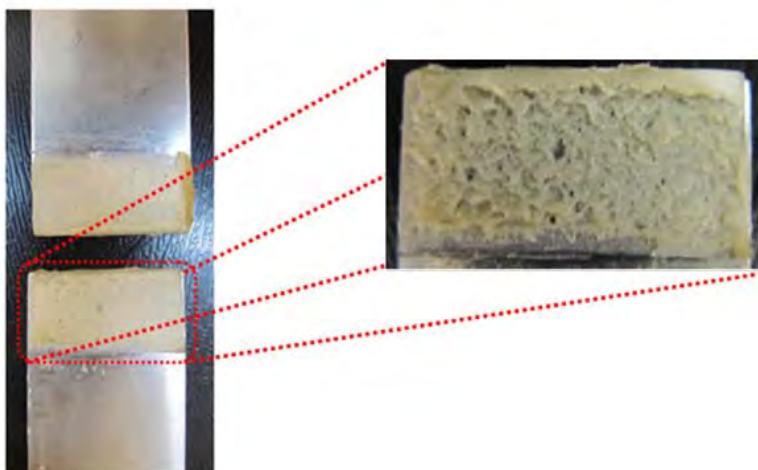


Figura 6. Probeta después de prueba de adhesión a cortante.

Por otra parte se realizaron pruebas a flexión a dos grupos de estructuras sándwich con arreglos de aluminio/aluminio, el primero con tratamiento superficial de lijado en las caras y el segundo grupo sin tratamiento. Las probetas fueron ensayadas a flexión en tres puntos a una velocidad de 2 mm/min. Durante la prueba mecánica a flexión se utilizó un prisma rectangular para que la carga se distribuya mejor en la muestra (aluminio de 1 pulgada de ancho por 2 pulgadas de largo), La Figura 7 muestra, la Curva Esfuerzo-desplazamiento de la prueba sometida a flexión.

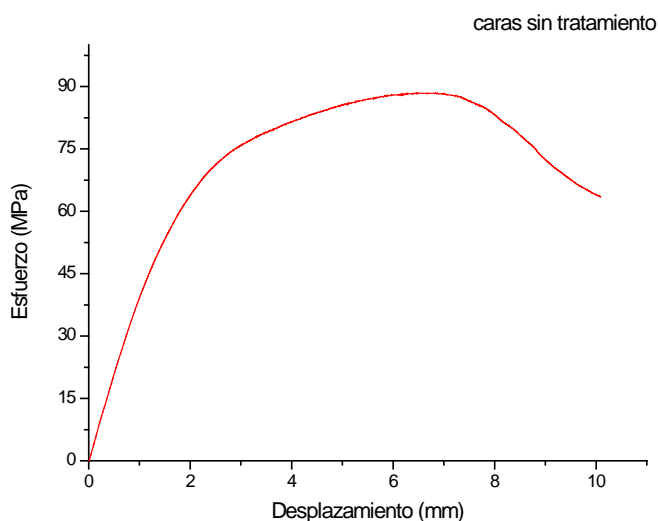


Figura 7. Curva Esfuerzo-desplazamiento del sándwich sometida a flexión.

En la Figura 7 se puede apreciar un incremento constante del esfuerzo hasta llegar lentamente a una estabilización del esfuerzo, esto ofrecido por el adhesivo elástico, lo cual evita una falla

espontanea, donde posteriormente llega hasta la zona donde comienza a fallar por desprendimiento paulatino del adhesivo. El esfuerzo cortante en el núcleo alcanzado fue de 1.20 ± 0.13 MPa y un esfuerzo máximo a flexión promedio de 82.04 ± 8.84 MPa para el sándwich consolidado con las caras sin tratamiento. Para el segundo grupo de paneles sándwich con tratamiento superficial, el sistema comienza a fallar presentando un comportamiento elástico, se obtuvo un esfuerzo cortante en el núcleo alcanzado fue de 1.2 ± 0.04 MPa y un esfuerzo máximo a la flexión promedio de 78.14 ± 13.82 MPa. Los resultados fueron comparados con estudios relacionados con paneles sándwich con núcleo tipo honeycomb aluminio/aluminio unidos con un adhesivo epóxico, con el cual reporta un esfuerzo cortante de 130 MPa y un esfuerzo promedio de 2.1 MPa [8]. En la Figura 7, se aprecia el momento en que el esfuerzo del panel sándwich se comporta casi linealmente cuando es sometido a flexión a un nivel de carga inicial menor, pero con el incremento constante de la carga, el esfuerzo presenta una meseta, hasta el momento en el que el sándwich alcanza la carga máxima. En la gráfica se puede apreciar un comportamiento elástico (lineal) inicial bastante amplio con un desplazamiento hasta los 2 mm, proporcionando información que se relaciona con la tenacidad del sistema en la parte elástica, seguido por una meseta (plástica) hasta una deformación de más de 6 mm.

El tipo de colapso del núcleo no uniforme (ver Figura 8) se asume que se debió a una mala distribución de carga entre los nodos al momento de su armado, ya que estos no presentaron un diseño óptimo en el troquelado de los medio hexágonos, lo cual al momento de aplicar la carga en el sistema durante la prueba, no se logró su máximo, ocasionando que el sistema falle prematuramente.



Figura 8. Panel probado a flexión posterior a su prueba.

Conclusiones

Se estudió un sistema sándwich tipo honeycomb a flexión al igual que el nivel de unión que se logra con su adhesivo. A partir de la observación de la desunión en la zona de traslape, se pudo confirmar la buena adhesión a cortante en el sistema aluminio/aluminio sin tratamiento superficial.

En los dos arreglos probados a flexión, no se observó mejoras en el arreglo con caras lijadas buscando promover una mayor adhesión, por lo cual se prefirió continuar con el arreglo de caras sin tratamiento. Se observó una integración buena del sistema, pero igualmente se detectó que todavía hay posibilidad de mejorar el troquelado de las láminas que conforman el núcleo ya que cualquier pequeña desalineación puede producir concentraciones de esfuerzos prematuros que produzcan la falla en un sistema bajo cargas flexionantes.

El tipo de adhesivo con moderada capacidad elástica tiene potencial para evitar que un sistema sándwich con núcleo tipo panal el cual se caracteriza por ser rígido, aumente su capacidad con mayor tenacidad ante cargas súbitas o impactos, ya que los adhesivos epóxicos tradicionalmente usados son normalmente rígidos y propensos a la falla ante cargas súbitas o impactos.

Agradecimientos

Los autores agradecen al CONACYT el apoyo otorgado para la realización de este trabajo bajo el proyecto de Ciencias Básicas 2008, clave101680.

Referencias

1. Ugena, C.N., Pozuelo, E. B., *Introducción a las Estructuras Sándwich* 2008 Universidad Carlos III Madrid. p. 141-155.
2. Xiang Li, G.L., Chun H., Wang, *Optimisation of Composite Sandwich Structures Subjected to Combined Torsion and Bending Stiffness requirements*. 2012: p. 689-704.
3. Jeom Kee Paik, A.K.T., Gyu Sung Kim *The strength characteristics of aluminum honeycomb sandwich panels*. Thin-Walled Structures 1999. **35**: p. 205-231.
4. Mohamed Soula, A.Z., Sameb El bououtii, Rachid Nasri, *On the Behavior of the HONEYCOMB Sandwich Beams under 3 Points Bending Tests*. International Review of Mechanical Engineering (I.R.E.M.E., May 2009. **3**: p. 265-270.
5. Ahmed abbad, Y.K., A. Carmasol, S. Belouettar, Z. Azari., *Experimental and numerical characterization of honeycomb sandwich composite panels*. Simulation Modelling Practice and Theory, 2009. **17**: p. 1533-1547.
6. D1002, A.S., *Apparent Shear Strength of Single-Lap-Joint Adhesively Bonded Metal Specimens by Tension Loading (Metal-to- Metal)*, 2000, American society for testing of material: West Conshohocken, Pa.



XXV
Congreso Nacional
de la Sociedad
Polimérica de México

Mérida, Yucatán, 7-10 de Noviembre de 2012

7. C393, A.S., *Standard Test Method for Flexural Properties of Sandwich Constructions*, 2000, American society for testing of material.: West Conshohocken, PA.
8. J.G. Carrillo Baeza, A.J.X.C., *Elaboración y Caracterización Mecánica de un Material Compuesto Sándwich Tipo Panal*, in *VI Congreso Internacional de Materiales, CIM 2011, Bogotá, Colombia, del 27 al 30 de Noviembre 2011*.



Composites auto-híbridos polipropileno-fibra de agave y polipropileno-fibra de pino

A.A. Pérez Fonseca¹; I.M. Martínez-Gutiérrez¹; J.R. Pérez Leño¹; J.R. Robledo-Ortiz²; D. Rodríguez³; R. González-Núñez¹

¹Departamento de Ingeniería Química, Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías, Universidad de Guadalajara, Blvd. Marcelino García Barragán 1421, Guadalajara, Jalisco 44440, México

²Departamento 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

³Department of Chemical Engineering, Université Laval, Quebec City, Qc, G1V 0A6, Canada.

RESUMEN

El término composites híbridos se refiere a la combinación de dos fibras distintas con una matriz polimérica, cuya finalidad es que esta incorporación de dos fibras con diferentes propiedades aporte al material propiedades únicas [1]. En este sentido, existen también los composites auto-híbridos en los cuales se utiliza sólo un tipo de fibra pero agregando dos diferentes tamaños de partícula a una matriz. Esta combinación de tamaños produce una mejor distribución de las partículas en la matriz y una mejora las propiedades mecánicas del material.

En este estudio se llevó a cabo la preparación de mezclas de polipropileno (PP) con fibra de agave y polipropileno con fibra de pino combinando fibras retenidas por la malla 100 y 50 en distintas proporciones, las relaciones PP-fibra total fueron 70/30, 80/20 y 90/10 (%) las mezclas se procesaron por extrusión y posteriormente por inyección, donde se obtuvieron placas de forma rectangular con las cuales se determinaron propiedades de impacto y tensión. Los resultados obtenidos sugieren que la combinación de dos tamaños de partículas proporciona cambios significativos en las propiedades del material.

Introducción

Las fibras naturales se pueden utilizar como refuerzo en materiales compuestos (composites) sustituyendo en cierta medida las fibras sintéticas más costosas y no renovables tales como el vidrio y fibras de carbón [2]. Durante las últimas décadas se ha incrementado la producción de composites hechos de fibras naturales tales como yute, cáñamo, kenaf, fibra de coco y sisal como alternativas a las fibras inorgánicas, tanto en materiales compuestos con matrices termoplásticas y termofijas [3]. El creciente interés en el uso de fibras naturales como refuerzo en materiales compuestos se debe principalmente a sus ventajas como un menor costo, son renovables, menor densidad, facilidad de preparación, menores requisitos de energía para el procesamiento, su biodegradabilidad, la disponibilidad y su no abrasividad [2].

Se han realizado estudios mezclando fibras cortas con largas de la misma fibra en una matriz polimérica para producir composites llamados “auto-híbridos”. La combinación de tamaños proporciona interesantes cambios en las propiedades mecánicas del material debido a que se obtiene una mejor distribución de las partículas en la matriz, disminuye el contacto entre partículas lo cual permite tener mayores contenidos de fibra total y en consecuencia incrementar el efecto reforzante [4].

Experimental

Los materiales empleados fueron: fibra de agave (*Agave tequilana* Weber, var. Azul) obtenida de desechos de una tequilera, en Tequila, Jalisco, México; aserrín de pino recolectado de instalaciones de una industria de aserrío de trozas en Gómez Farías, Jalisco, México y polipropileno formolene 4100N (Formosa plásticos, Estados Unidos). Las fibras fueron molidas y tamizadas para obtener dos diferentes tamaños de partícula; fibras largas (290-350 μm) y fibras cortas o polvos (150-200 μm).

Se prepararon mezclas 70/30, 80/20 y 90/10% en peso de polipropileno-fibra total (pino o agave). Con la finalidad de estudiar el efecto que tiene la combinación de tamaños de partícula en las propiedades del material, se utilizaron distintas relaciones de los dos tamaños de partícula para obtener el contenido de fibra total en el composite, las cuales se presentan en la Tabla 1.

Tabla 1 Relaciones de fibra para mezclas

Tamaño de partícula (μm)	Relación Fibra (%)								
	100	90	80	70	50	30	20	10	0
290-350 (fibras largas)	100	90	80	70	50	30	20	10	0
150-200 (polvos)	0	10	20	30	50	70	80	90	100

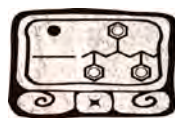
El material fue procesado en una extrusora Leistritz modelo MICRO 27GL/32D, se utilizó una velocidad en el husillo de extrusión de 130 rpm y un perfil de temperatura de 140/150/150/160/160/170/170/180/170. Los hilos de material compuesto que salen de la extrusora se hicieron pasar por un baño de agua fría en una tina de acero inoxidable y posteriormente fueron cortados transversalmente en una cortadora RANDCASTLE para obtener “pellets”. Posteriormente, los pellets obtenidos fueron procesados en una máquina de inyección marca Nissei modelo ES-1000 de la serie ELJEC 12-E para obtener placas con dimensiones de 2.5x40x80mm. Se utilizó un perfil de temperatura en la máquina de inyección de 150/170/180/190°C. En las placas obtenidas se llevaron a cabo las pruebas de:

- Resistencia al impacto de acuerdo a la norma ASTM D 5420. Utilizando el método “Bruceton staircase en un Impactador Gardner, marca Custom Scientific Instruments.
- Resistencia a la tensión de acuerdo a la norma ASTM D 638. Utilizando una máquina universal de pruebas mecánicas marca INSTRON, modelo 4411.

Se utilizó un picnómetro ULTRAPYC 1200e para determinar las densidades de los materiales preparados. Además se fracturaron muestras en condiciones criogénicas utilizando nitrógeno líquido de las cuales se tomarán micrografías en un microscopio de barrido electrónico (SEM) marca HITACHI TM-1000 para observar la distribución de la fibra en la matriz polimérica.

Resultados y Discusión

El PP puro tiene una densidad de 0.9073 g/cm^3 . Las densidades de la fibra de agave y del pino también fueron determinadas siendo 1.5886 g/cm^3 y 1.5291 g/cm^3 respectivamente. En el caso de los materiales compuestos tanto para las mezclas de PP con pino como para aquellas con agave



como reforzante la densidad aumento, en la tabla 2 se puede observar un incremento en la densidad cuando el contenido de fibra aumenta.

Tabla 2 Densidades de las mezclas PP-fibra

Contenido de fibra %	Densidad (g/cm ³)	
	PP-Agave	PP-Pino
30	1.176	1.126
20	1.035	1.006
10	0.988	0.958

Las propiedades de impacto de los materiales compuestos están relacionadas directamente con su dureza la cual es influenciada por la naturaleza de los materiales constituyentes así como la interfase fibra-matriz [5]. Los resultados de energía media de falla (EMF) para las mezclas PP-fibra de pino y PP-fibra de agave muestran que la EMF del composite incrementó para varias de las combinaciones de tamaños al compararla con el polipropileno puro el cual tiene una energía media de falla de 498 J/m. Ashori [6] encontró que la resistencia al impacto del polipropileno es mejorada cuando se combina con fibras en proporciones entre 10 y 40% en peso. Para las mezclas PP-Pino (figura 1) se observa que con un contenido de 70% fibras largas y 30% polvos el efecto de auto-hibridación hace que la energía media de falla tenga un valor máximo y por supuesto mayor que en los composites con un sólo tamaño de fibra.

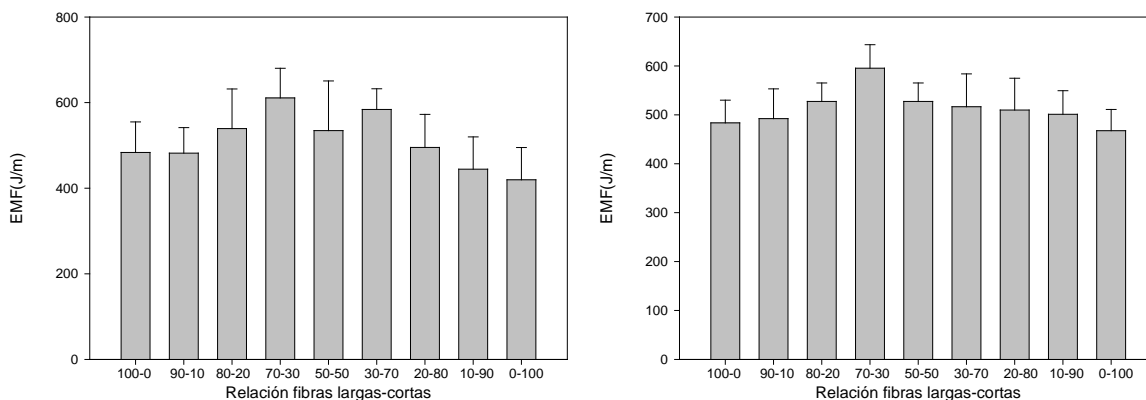
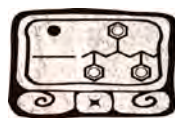


Figura 1. Energía media de falla para las mezclas PP-Pino 30% (izquierda) y 20% (derecha) de contenido de fibra.

La energía media de falla para las mezclas PP-fibra de agave se presenta en las figura 2, donde se puede apreciar que para la mezcla PP-fibra de agave con 30% de fibra total la mayor energía media de falla se encuentra en la combinación 90-10, mientras que en la mezcla con 20% de fibra total se observó un mayor efecto de la auto-hibridación y se encuentra entre 70-30 y 50-50.

Los módulos de tensión obtenidos para todas las relaciones polímero-fibra preparadas fueron superiores al módulo de tensión del PP puro (968 MPa). El módulo de tensión de un composite depende principalmente de la resistencia y el módulo de las fibras, la estabilidad y resistencia de



la matriz y de la interfase matriz-fibra. Al utilizar fibras como refuerzo la tensión se transfiere desde la matriz a lo largo de las fibras proporcionando mejores propiedades mecánicas [3].

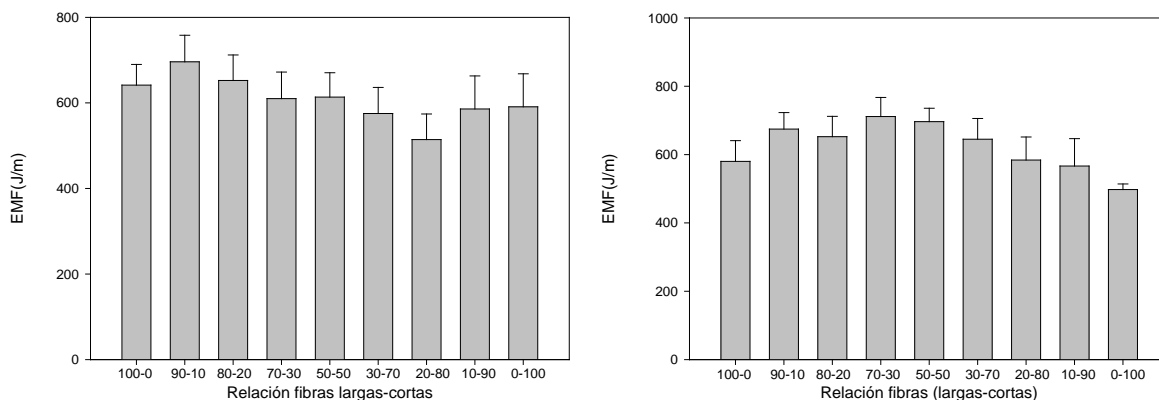


Figura 2. Energía media de falla para las mezclas PP-Agave 30% (izquierda) y 20% (derecha) de contenido de fibra.

Los resultados mostraron que los módulos de tensión incrementan a mayor cantidad de fibra total dentro del material compuesto. En el caso de la combinación de tamaños de partícula para las mezclas PP-pino fue posible observar una mejora en el módulo cuando se tiene una concentración mayor de polvos respecto a fibras largas, esto para contenidos totales de fibra del 30 y 20% (figura 3).

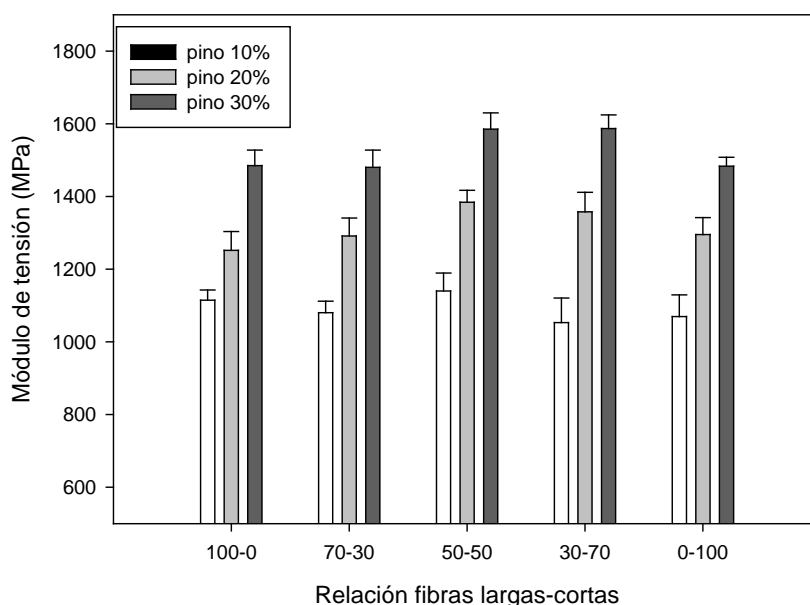


Figura 3. Módulo de tensión para las mezclas PP-Pino con 30, 20 y 10 % de contenido de fibra.

En las pruebas de tensión para PP-fibra de agave las ventajas de la auto-hibridación respecto al módulo fueron más notorias en las mezclas con 30 y 20% de fibra total (figura 4), resultado que

se presenta también en la resistencia a la tensión donde los valores más altos de resistencia se obtienen en las combinaciones 70-30 y 50-50.

La resistencia a la tensión para todos los materiales obtenidos fue menor a la del PP puro (39 MPa). En la mayoría de los estudios hechos con PP y fibras naturales se emplean agentes de acoplamiento para mejorar la adhesión del polímero con la fibra lo que ocasiona una mayor resistencia a la tensión al incrementar el contenido de fibra en el composite [7], para este estudio no se utilizó agente de acoplamiento, lo que podría explicar la disminución de la resistencia a la tensión cuando la cantidad de fibra es mayor.

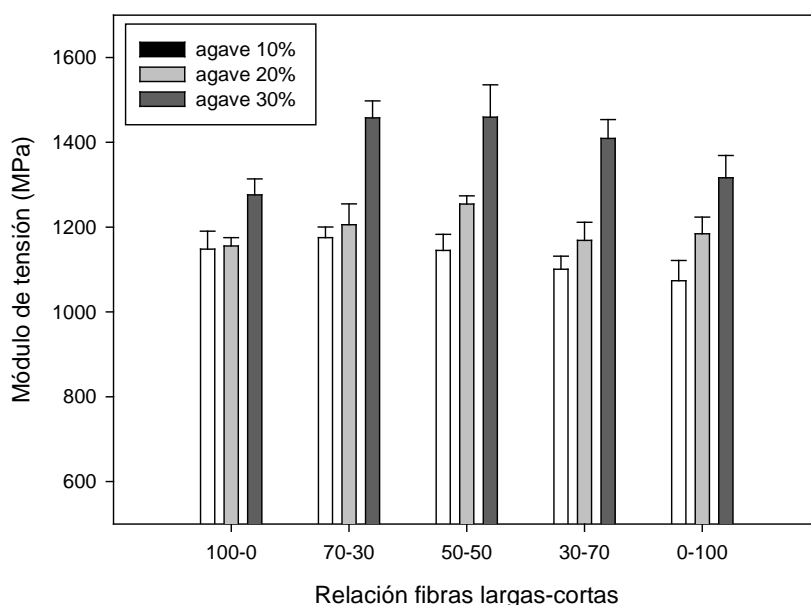


Figura 4. Módulo de tensión para las mezclas con 30, 20 y 10 % de contenido de fibra de agave

Una de las ventajas de la auto-hibridación es que se puede obtener una mejor distribución de las partículas en el compuesto, al tener dos tamaños de partícula se presentan menos espacios sin reforzante quedando las fibras cortas distribuidas entre las fibras largas. Si se utiliza una cantidad constante de fibra total, por ejemplo 20% únicamente de fibras largas la distribución no será la óptima, sin embargo para la misma cantidad de fibra total pero combinando distintos tamaños, fibras largas y fibras cortas, la distribución mejorará traduciéndose en mejores propiedades finales del material. Lo anterior permite tener mayores contenidos de fibra con mejores distribuciones dentro de la matriz polimérica [4]. Dicho comportamiento puede ser observado en la figura 5.

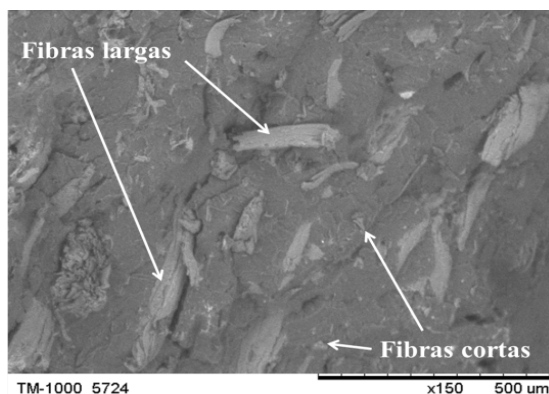


Figura 5. Distribución de las fibras en la matriz polimérica.

Conclusiones

Los resultados obtenidos mostraron que para el caso de resistencia al impacto, el efecto de la auto-hibridación se presenta para contenidos totales de fibra de 20 y 30% logrando valores máximos para combinaciones de 70-30 de fibras largas y cortas excepto para 30% de agave donde la relación óptima fue de 90-10. Además se encontró que las fibras de agave actúan como mejor refuerzo que el pino. Los módulos de tensión también son dependientes del contenido de fibra, entre mayor sea este, el módulo incrementa siendo mayor en pino para relaciones 30-70 y para agave 70-30 y 50-50. Al contrario de las demás propiedades que se ven mejoradas con fibras, la resistencia a la tensión se ve disminuida al aumentar el contenido de fibra y para el caso de los compuestos hechos con pino se encontró que es mejor utilizar fibras cortas para aumentar la resistencia.

En general, se pudo observar que el efecto de auto-hibridación es más contundente para un contenido total de fibra del 20%. Además se encontró que los intervalos más apropiados para mezclar los dos tamaños de partícula se encuentra entre 70-30 y 50-50 (contenido de fibras largas-fibras cortas). Del análisis morfológico pudo ser observada la distribución típica de materiales auto-híbridos donde las fibras cortas se encuentran dispersas entre las fibras largas mejorando las propiedades del material.

Referencias

- [1] Ashori A., Bioresource Technol, 99, 4661 (2008).
- [2] Jawaid M., Abdul Khalil H.P.S., Noorunnisa Khanam P., Abu Bakar A., J Polym Environ, 19, 106 (2011).
- [3] Ozturk B., Fiber Polym, 11, 464 (2010).
- [4] Ramezani-Kakroodi A., Leduc S., Rodrigue D., J. Appl Polym Sci, 124, 2494 (2012).
- [5] Jawaid M., Abdul Khalil H.P.S, Carbohyd Polym, 86, 1 (2011).
- [6] Ashori A., J Polym Environ, 18, 65 (2010).
- [7] Nourbakhsh, Ashori A., Polymer Composites, 29, 569 (2008).



XXV
Congreso Nacional
de la Sociedad
Polimérica de México

Mérida, Yucatán, 7-10 de Noviembre de 2012

Estudio de deformaciones transitorias con holografía digital de alta velocidad: comparación de la respuesta al impulso entre diferentes membranas textiles para protección balística antitrauma

Carlos Pérez López¹, Rodolfo Radillo Ruiz², Sergio Alemán Moreno², María del Socorro Hernández Montes¹,
Fernando Mendoza Santoyo¹

¹Centro de Investigaciones en Óptica, A. C. Loma del Bosque 115, Col. Lomas del Campestre, León, Gto. México.
C. P. 37150

²Dirección I+D, GRUPO CAROLINA S A Blvd. Manuel Ávila Camacho 570 Col. El Conde, Naucalpan, Méx. C P
53500 rradillo@grupocarolina.com.mx

RESUMEN

Se estudian las mediciones reproducibles de las deformaciones transitorias mediante la técnica de holografía digital de alta velocidad¹. Con la integración de un sistema de control asíncrono de disparo de una masa pequeña tipo péndulo para producir la propagación de ondas mecánicas transitorias después del impacto sobre la superficie de diferentes membranas textiles compuestas de fibras de poli para-aramida unidas con compuestos poliméricos³. Se hace una comparación de la respuesta al impulso entre los diferentes tipos de membranas textiles para protección balística antitrauma, midiendo las amplitudes máximas de campo completo alcanzadas, ante una excitación de fuerza mínima de impacto.

Introducción

Con la finalidad de proteger la integridad humana de civiles, militares y personas del orden publico respecto a los proyectiles provenientes de armas de fuego, se han desarrollado diversos artículos protectores, fabricados a base de diferentes tipos de tela de poli aramida, entre estos encontramos cascos, chalecos, camisas, entre otros. Todos estos conformados por varias capas de tejido bidimensional o tridimensional, logrando niveles deseados de seguridad dependiendo del espesor o la cantidad de capas individuales de aramida u otros materiales usados para el mismo fin.

Se han utilizado ampliamente compuestos reforzados con fibra de polímero en las estructuras de protección, particularmente con fibras de alto rendimiento. Cuando estos compuestos están destinados a ser utilizados para la protección balística, es necesario adherir la fibra con la matriz polimérica para permitir que las fibras se sometan a deformación máxima, absorbiendo así más energía de impacto. En este caso, los polímeros termoplásticos tienen una ventaja sobre las matrices termoestables. Se ha demostrado que, mediante la adición de cantidades limitadas de resina termoplástica a la tela, se puede conseguir una mejora en la resistencia al impacto porque la matriz termoplástica mantiene la orientación y la posición de las fibras durante el impacto y distribuye la carga causada por el impacto entre las fibras⁴.



La forma típica de acoplar dos capas de tejido de aramida para conformar un panel antibalas, se concentra en la laminación de dos o tres telas mediante una película de polímero termoplástico que puede ser de pvc, polietileno, poliéter, polipropileno o policarbonato. Dependiendo de la rigidez de la red cristalina del polímero y del proceso de fabricación para el acoplamiento de las telas de aramida, el panel fabricado será más o menos flexible.

Los pesos de los ligamentos bidimensionales y tridimensionales actuales fluctúan entre 100 y 600 g/m² y la resistencia a los proyectiles se logra por apilado conjuntamente de hasta 30 capas dependiendo del nivel deseado de protección, se coloca también dos o tres capas de tejido de aramida acopladas mediante una base polimérica, esto con la finalidad de crear un sistema de amortiguamiento al impacto del proyectil. Los paneles se colocan posteriormente en bolsas estratégicas de chalecos, chaquetas o artículos similares de vestir para formar un blindaje del cuerpo.

Una desventaja de la configuración de paneles en donde solamente se emplean los tejidos bidimensionales sin ningún soporte polimérico, es que un proyectil incidente tiende a separar los hilos de urdimbre y de trama antes de ser detenido por alguna capa intermedia; esta separación hace que sea necesario apilar conjuntamente varias capas del material tejido, a fin de proporcionar cualquier grado de resistencia a los proyectiles. Desde luego, cuantas más capas se requieran, más pesada y menos cómoda será la pieza particular del blindaje, esto quiere decir que se está sacrificando la comodidad en aras de adecuadas prestaciones anti balísticas.

El equilibrio entre las prestaciones y la comodidad sin encarecer prohibitivamente al producto, es un problema importante que desafía a los implicados en el diseño suave y ligero para el cuerpo.

TRAUMA (BFS)

La depresión más grande causada en el material de apoyo por un impacto que no perfora la prenda antibalas. El trauma (Backface Signature, BFS) es la distancia perpendicular entre dos planos que son paralelos a la superficie frontal del tablero del material de apoyo. Un plano contiene el punto de referencia del material de apoyo original (antes de la prueba), que sigue la misma línea que la línea de la trayectoria de la bala. (Si no hubiera una prenda antibalas, la bala impactaría en este lugar). El otro plano contiene el punto que representa la depresión más profunda en el material de apoyo. De acuerdo con las interacciones entre el material de apoyo, la bala y la prenda antibalas, los dos puntos que definen las ubicaciones de los planos de medición pueden ser no colineales con la línea de la trayectoria de la bala. En la siguiente figura se muestran ejemplos sobre cómo se mide el BFS.²

Las medidas del trauma de una prueba BFS para una nueva prenda antibalas debe ser analizada para determinar si dará la protección adecuada contra un traumatismo contuso detrás de la prenda. Los requerimientos especifican que ninguna de todas las mediciones de profundidad BFS por golpes deben ser de 44 mm (1.73 pulg.) o más, o que si alguna de las profundidades BFS exceden los 44 mm. (1.73 pulg.), entonces deberá haber una confianza del 95% de que el 80% de todas las profundidades BFS serán de 44 mm (1.73 pulg.) o menos. En ningún caso podrán exceder de 50 mm (1.97 pulg.) las mediciones de profundidad BFS.²

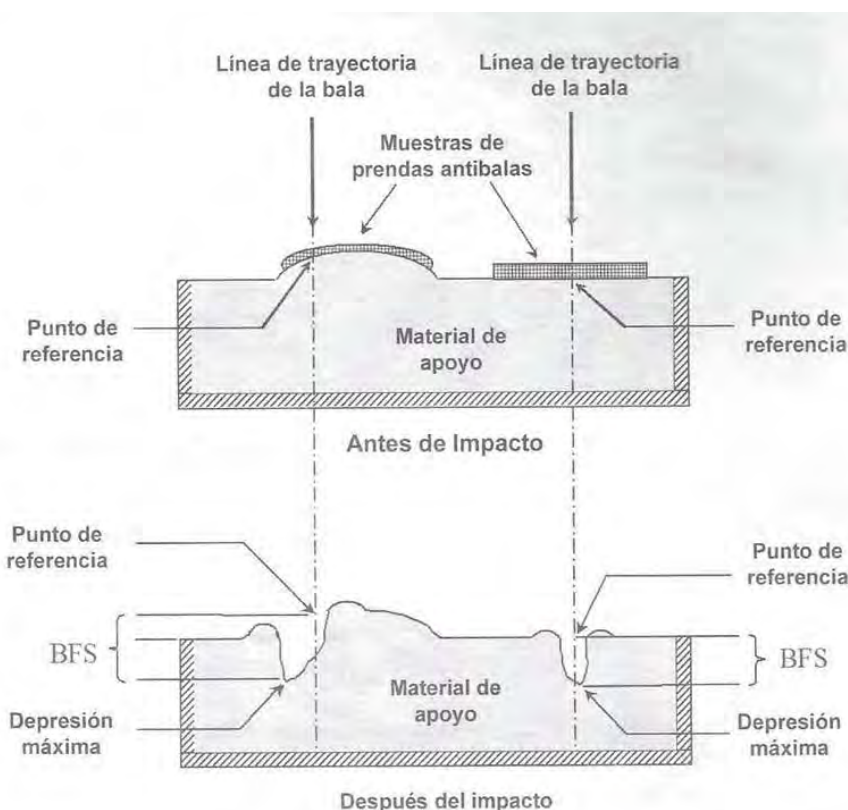
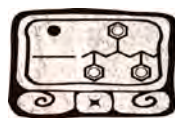


Figura 1. Ejemplo de mediciones del BFS (Trauma).²

Experimental

El objetivo principal de este estudio se basa entonces en el análisis de tres tipos de polímeros; pvc, poliéster o polietileno como base de acoplamiento de telas de poli aramida, para determinar el desempeño de cada uno de estos en cuanto a rigidez para evitar trauma y flexibilidad para permitir movimiento, buscando siempre cumplir con los requisitos de la norma NIJ 0101.06.

Hoy en día, existen varios métodos experimentales para detectar, y cuantificar las características de un panel antitrauma. El avance en la tecnología ha permitido desarrollar pruebas no destructivas para evaluar el desempeño de de cada uno de los componentes que integran un chaleco de blindaje corporal, en el presente trabajo se evalúa el comportamiento de la base polimérica como medio de adhesión de las telas de aramida mediante el método ESPI (Electronic Speckle Pattern Interferometry por sus siglas en inglés) interferometría electrónica de patrones de moteado.

Esta técnica no destructiva se basa en la iluminación de campo completo de luz láser coherente dirigido a las telas acopladas de aramida, el objeto iluminado refleja un campo eléctrico cuya intensidad luminosa forma una imagen granular (moteado) en el sensor de una cámara digital.

Sobre el sensor se suma otro haz que proviene del mismo láser, de tal forma que se obtiene un patrón de interferencia de los dos haces de luz. Las imágenes se adquieren a la razón de secuencia 4000 cuadros por segundo de la cámara digital.

De la comparación entre imágenes interferométricas consecutivas es posible recuperar su diferencia de fase óptica, la cual es proporcional a la deformación instantánea de la tela de aramida que está en propagación mecánica, la cual se excita con una señal mecánica producida por la fuerza de impulso del péndulo.

Los tiempos de propagación de las ondas mecánicas se recuperan en forma de patrones de franjas de interferencia. Estos patrones nos señalan directamente el grado de resistencia del material al impacto. De cuyo análisis se podrán evaluar los desplazamientos de toda el área en su estructura rectangular de acuerdo al sistema óptico de imagen. Por la naturaleza de la interferometría, se pueden evaluar desplazamientos de hasta varias decenas de micras⁵.

Dependiendo de la propiedad a evaluar, se elaboran diferentes diseños experimentales con instrumentos sensibles a componentes de desplazamiento, las características de estos desplazamientos se traducen en cambios del patrón de franjas.

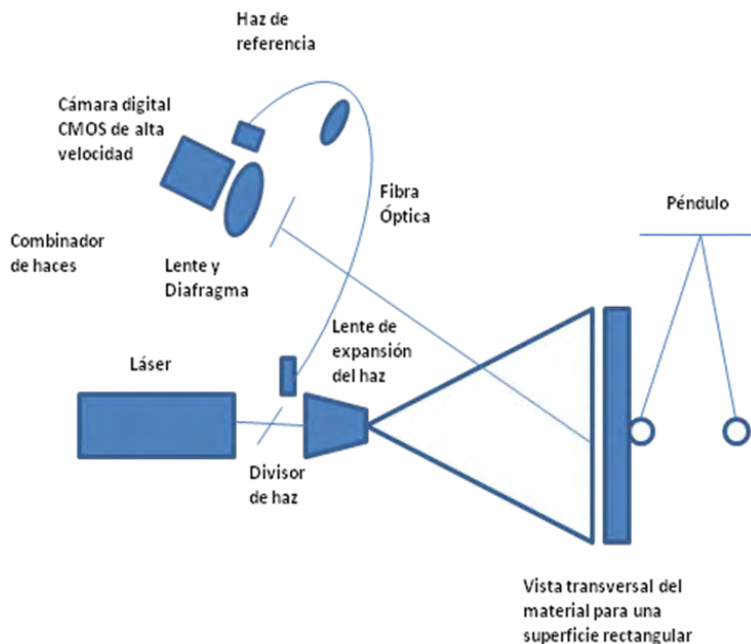


Fig. 2 Arreglo experimental para la técnica ESPI de alta velocidad

La figura 2 muestra esquemáticamente el sistema configurado ESPI para la sensibilidad fuera del plano. El láser utilizado es un láser continuo coherente de 6 w de potencia emitiendo en el verde a 532 nm de la marca Coherent. Pares de imágenes secuenciales son adquiridas por una cámara CMOS NAC, y procesadas por software, para calcular la fase entre ellas. La separación entre imágenes es del orden de 250 microsegundos siendo la velocidad de adquisición de la cámara de 4000 cuadros por segundo. Además, esto es importante para el sistema ESPI, para el rechazo de movimiento de cuerpo rígido o de correlación en movimiento y otras perturbaciones ambientales, donde la separación temporal es corta entre dos interferogramas consecutivos.

El sistema no requiere de sincronización externa dado que el propio reloj de la cámara mantiene la sincronización de las imágenes en el tiempo.

APLICACIÓN TECNOLÓGICA DE ESPI

Se está utilizando esta técnica en el Centro de Investigaciones en Óptica para la evaluación de las deformaciones elasto-plásticas de telas acopladas de poli aramida con distintos tipos de polímeros como medio de bondeado.

Existen diversas maneras de manipular estos polímeros y evaluar sus micro desplazamientos, sin embargo, en el presente trabajo solamente tomaremos en cuenta cuando se someten a propagación mecánica de respuesta al impulso.

DESARROLLO

Se usó una sola configuración de dos telas biaxiales de poli aramida (Kevlar) acopladas con diferentes polímeros.

- a.- Dos telas de poli aramida con hilos de decitex 3300, acopladas con plastisol de PVC aplicado con el proceso coating.
- b.- Dos telas de poli aramida con hilos de decitex 3300, acopladas con film de polietileno de bajo peso molecular, mediante el proceso de prensado.
- c.- Dos telas de poli aramida con hilos de decitex 3300, acopladas con film de poliéter de bajo peso molecular, mediante el proceso de prensado.
- d.- Dos telas de poli aramida con hilos de decitex 3300, acopladas con film de poliéter de alto peso molecular, mediante el proceso de prensado.

Resultados y Discusión

Se realizaron experimentos preliminares para evaluación de propagación de ondas mecánicas transitorias de acuerdo a la metodología descrita anteriormente como ESPI (Electronic Speckle Pattern Interferometry) interferometría electrónica de patrones de moteado. El experimento fue realizado fijando una muestra de material rectangular plano y elástico a un soporte de sujeción rectangular y con el impulso mecánico tipo masa del péndulo, simulando el impacto de un proyectil o bala, se determina la propagación del impulso por medio de un haz de rayo láser el cual emite una señal transformándolo en un holograma visible en el monitor de una computadora, lo que se reconoce como el holograma digital.

El experimento consistió en la adquisición de imágenes interferométricas con tiempos de propagación a incrementos de 250 microsegundos obtenidos de la interferencia de la luz de un láser de potencia de emisión continua. Los patrones de franjas de interferencia, una vez procesados digitalmente muestran la evolución de la onda mecánica propagada lo cual será indicativo de la deformabilidad o desempeño que puede presentar cada uno de los materiales poliméricos usados como matriz de acoplamiento de las telas de poli aramida (Kevlar®).

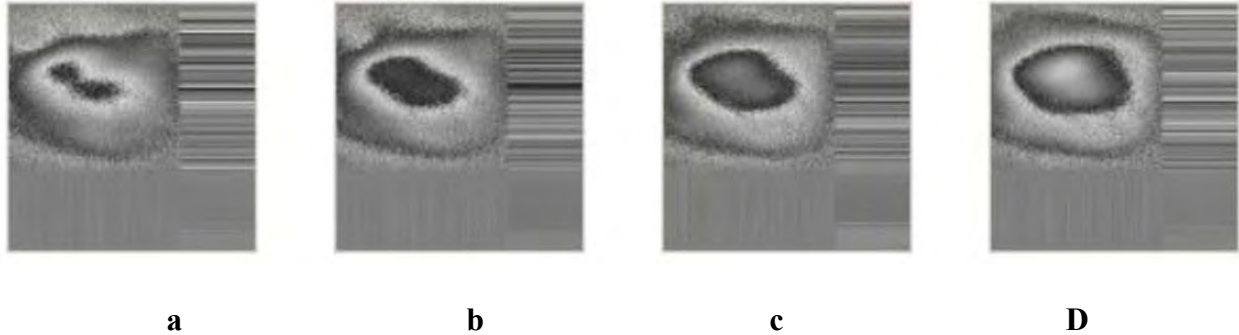


Figura 3. Patrones de franjas de interferencia para eventos transitorios de una membrana rectangular

En la Figura 3 podemos observar diferentes patrones de la diferencia de fase óptica proporcional a la deformación dinámica:

- a.- Patrón de moteado fase 1 en donde se hace incidir una fuerza mínima tipo impulso a la muestra elástica vista a un tiempo inicial t_1 .
- b,c,d.- Patrones de franjas con tiempos de propagación con incrementos de 250 microsegundos.

Conclusiones

La técnica ESPI tiene un gran potencial en pruebas ópticas no destructivas y con las nuevas tecnologías de cámaras rápidas de adquisición de imágenes será posible caracterizar la respuesta a una fuerza tipo impulso de muy baja intensidad, para predecir el desempeño que tendrá una matriz polimérica que acopla dos telas de poli aramida en el trauma, como parte integral de la configuración de un chaleco de blindaje corporal.

Referencias

- [1]. Fernández A. et al., Appl. Optics, 36, 2058-2065(1997)
- [2]. Traducción no oficial del NIJ Estándar-0101.06 Ballistic Resistance of Body Armor (July 2008), elaborado por Dupont.
- [3]. Schedin S. et al., J Sound VIB, 121, 471-490 (1999)
- [4]. J. Gonzalo Carrillo-Baeza Ballistic performance of thermoplastic composite laminates made from aramid woven fabric and polypropylene matrix (2012)
- [5]. Carlos Pérez López. Low-frequency harmonic vibration analysis with double-pulsed addition electronic speckle pattern Interferometry.



XXV
Congreso Nacional
de la Sociedad
Polimérica de México

Mérida, Yucatán, 7-10 de Noviembre de 2012

Reporte de Estudio del Efecto de los Nanotubos de Carbono de Pared Simple sobre Hule Natural con Diferentes Agentes Entrecruzantes.

Y. Vazquez, L. E. Elizalde*; Espinoza J. F; M.A. Najera-Rivera.

Centro de Investigación en Química Aplica CIQA, Blvd. Enrique Reyna 140, Saltillo, 25253, México.

elizalde@ciqa.mx

RESUMEN

Aquí se reporta el efecto de la adición de Nanotubos de Carbono de Pared Simple (SWCNTs) sobre hule natural, se comparan con los resultados obtenidos con materiales obtenidos con Negro de Humo (NH). Las mezclas fueron vulcanizadas con cuatro tipos de agentes entrecruzantes, azufre y peróxidos orgánicos (T29, T145 y peróxido de dicumilo), se analizó su comportamiento en pruebas tensiles tales como cambio en sus módulos, elongación, desgarre y dureza, de los principales resultados obtenidos es que se observo una aceleración del proceso de vulcanización cuando se adiciona SWCNT cuando se emplean peróxidos orgánicos observando un reforzamiento del hule natural.

Palabras claves: Elastómeros, Vulcanización, Agente reticulante o entrecruzante, Nanotubos de carbono, Nanocompositos, Propiedades Mecánicas.

Introducción

Uno de los polímeros de gran importancia científica y tecnológica, son los elastómeros debido a sus interesantes propiedades físico-mecánicas, principalmente su alta capacidad de ser deformados reversiblemente además de su gran capacidad de disipar la energía. Sin embargo típicamente, la durabilidad y el módulo inicial de estos polímeros son bajos, por lo que es necesario incluir una fase reforzante para incrementar sus probables aplicaciones. El concepto de reforzamiento es complejo, pero puede ser considerado como la mejora en los valores de los módulos, propiedades perdidas (tensil y resistencia al desgarro) y resistencia a la abrasión de los vulcanizantes. El principal objetivo de la adición de cargas a los elastómeros, es proveer de ciertas propiedades y reducir el costo del material compuesto, para este propósito, se han empleado negro de humo y partículas de sílica[1-4]. El negro de humo (NH) es el agente reforzante más importante usado en la industria elastomérica debido a su naturaleza orgánica, lo cual provee de cierta compatibilidad con la matriz elastomérica. Para que los compósitos sean efectivos, debe haber una fuerte interacción entre la matriz y la fase más rígida, esto puede ser logrado con una gran relación volumen-área superficial, lo cual significa utilizar de manera optima cargas pequeñas con una gran relación de aspecto. Bajo este concepto, recientemente se han empleado partículas con dimensiones a nanoescala tales como hojuelas [5-7], nanofibras [8,9], o nanotubos huecos [10-15] que han sido objeto de extensivas investigaciones. En este sentido, los nanotubos de carbono de pared simple (SWCNTs) pueden ser un material reforzante en compósitos poliméricos, debido a su alta relación de aspecto (por arriba de 104), módulos de Young (103 GPa) cercano al diamante [16], fuerza tensil de 50GPa, y peso ligero (densidad de 1.3g/cm^3) [17-20]. Por lo tanto, la dispersión controlable y alineación de los SWCNTs en compósitos son deseables para lograr una mejora en las propiedades mecánicas. Existen pocos



Sociedad Polimérica de México, A.C.



Centro de Investigación
Científica de Yucatán, A.C.



reportes en donde se involucran elastómeros vulcanizables y nanotubos de carbono. López-Manchado [21] reporta la incorporación de los SWCNTs sin modificación o tratamiento previo cuando son formulados con hule natural denotando que los SWCNTs reducen la energía requerida para el entrecruzamiento. Además de la fase reforzante, para la adecuada formulación del compósito, otro factor importante a considerar, es el agente de reticulado o entrecruzamiento. El azufre es el agente de vulcanización por excelencia más utilizado en la industria actualmente: debido a la formación de enlaces sulfuro, entre las cadenas elastoméricas, por las insaturaciones presentes [22-25]. Por otro lado, el entrecruzamiento con peróxidos es relativamente reciente. El primer trabajo fue reportado por Ostromislensky [26] que entrecruzó caucho natural con peróxido de benzoilo, obteniendo materiales con bajas resistencia a la ruptura y pobre comportamiento al envejecimiento térmico si los comparamos con los materiales vulcanizados que se preparan con azufre. El mecanismo de la vulcanización con peróxidos ha sido estudiado por numerosos investigadores [27-30]. La fuerza motriz que genera la vulcanización con peróxidos son los radicales libres que se forma con la descomposición térmica del peróxido. El objetivo de este trabajo es encontrar los parámetros óptimos de vulcanización del hule natural con dos tipos de agentes reticulantes, azufre y peróxidos orgánicos, así como verificar el cambio en sus propiedades al ser reforzados con dos tipos de cargas, humo negro (NH) y nanotubos de carbono de pared simple (SWCNTs).

Experimental

En esta sección se describen de manera consecutiva los pasos a seguir para la obtención tanto de placas como probetas necesarias para evaluar sus propiedades mecánicas. Los primeros 3 pasos: constan de la dispersión de los SWCNTs en la matriz elastomérica para mezclarse mecánicamente después con los demás ingredientes de la formulación y así determinar el tiempo y temperatura de vulcanización. Los otros dos pasos consisten en el acondicionamiento y dimensiones adecuadas de las probetas para pruebas de tensión, desgarre y dureza. **Dispersión de los Nanotubos.** Las dispersiones fueron preparadas disolviendo el hule natural en xileno (40mg/12.5ml) para reducir la viscosidad, y separadamente tanto SWCNTs como el NH se dispersaron en xileno por ultrasonido (0.7g/ 500ml, 20min, 6W). Las dos dispersiones fueron mezcladas y se sometió a procesos de ultrasonido por 30min. El disolvente fue removido por evaporación a 70°C por tres días con agitación continua. La placa endurecida fue después mezclada mecánicamente. **Proceso de Molienda.** Los compósitos fueron preparados en un molino de rodillo. El rotor operaba a una relación de velocidad de 1:1.4. Para el caso del hule natural vulcanizado con azufre se mezclaron los ingredientes en dos tiempos. Inicialmente, a 120°C se mezclaron los SWCNTs o NH, ácido esteárico, óxido de zinc para después disminuir la temperatura a 70°C, y agregar el azufre, MBTS y PBN. Mientras que las formulaciones con peróxidos orgánicos, el hule natural se incorporo al molino a 70°C después los peróxidos y cargas correspondientes. La cantidad de NH y SWCNTs fue de 0.7 phr de elastómero. La formulación de los compuestos se describe en la Tabla 1. **Elaboración de placas.** Se llevo a cabo mediante moldeo por compresión, utilizando placas de 2mm de espesor, el proceso consiste en introducir los compuestos formulados en dichas placas a una temperatura determinada bajo una presión de 30 Ton/cm². La temperatura y el tiempo varían según sea el caso a vulcanizar. **Pruebas de Tensión y Desgarre.** Los cortes de las placas se realizaron de acuerdo a la norma ASTM D-412 y ASTM D-624. Después de contar con las probetas de adecuadas medidas, se colocan en un cuarto de acondicionamiento, con una temperatura de 25°C ± 1°C y humedad relativa del 50% por 24hr. La maquina universal se utilizó con una velocidad de 8.47 mm/seg y una celda de 453.59 Kg. **Prueba de Dureza.** Se uso un durómetro Shore A

(ASTMD-2240). Este parámetro se determinó midiendo la penetración de una indentor (o aguja) en el material bajo una fuerza constante.

Tabla 1. Formulaciones de compuestos elastomericos con azufre y peroxidos

	Formulaciones con azufre.			Formulaciones con peróxido.			
	Cantidad (g)			Cantidad (g)			
	NR	NH	SWNCTs	NR	NH	SWCNTs	
Hule Natural	100	100	100	Peróxido*	2.5	2.5	2.5
Óxido de Zinc	5	5	5	Hule Natural	100	100	100
Ácido esteárico	1	1	1	NH	---	0.7	---
Azufre	2.5	2.5	2.5	SWCNT	---	---	0.7
MBTS	1	1	1	*Los Peróxidos utilizados son T29,PDC,T145			
PBN	1	1	1				
NH	---	0.7	---				
SWCNTs	---	---	0.7				

Grado de vulcanización utilizando el método de hinchamiento por solventes: 1g de hule vulcanizado se coloco en benceno. Luego de 24 hrs, se extrae la muestra, se limpia el exceso de solvente con papel secante y se pesa. La relacion entre el hinchamiento volumetrico y el grado de vulcanizacion, esta dada por la ecuacion derivada por Flory y Rahner:

$$-\ln(1 - V_r) + V_r + xV_r^2 = \rho V_0 V_r^{1/3} / \bar{M}c$$

Donde: V_r = fracción volumen del hule, en la muestra del hule hinchado con solvente. x = parámetro de interacción Flory-Huggins entre hule y solvente. ρ =densidad del hule sin aditivos (g/cm³). V_0 = volumen molar del solvente (cm³/g mol). $\bar{M}c$ = peso molecular promedio entre los puntos de entrecruzamiento (g/g mol).

Resultados y Discusión

Hule Natural reticulado con Azufre.

a) Determinación de Temperatura y Tiempo de vulcanización. En la presente investigación, se decidió estudiar la temperatura y tiempo de vulcanización para la formulación NR utilizando azufre como promotor de entrecruzamiento, la composición de la formulación es mostrada en la Tabla 1 primera columna (NR). Para ello se consideró una serie de experimentos considerando tres valores de tiempo de vulcanización (20, 40 y 60 minutos) y tres temperaturas de vulcanización (140, 160 y 180°C), en total se formularon 9 muestras en el molino de rodillos bajo las mismas condiciones. La vulcanización se realizó en una prensa empleando las condiciones descritas anteriormente. En la tabla 2 se muestran los diferentes experimentos realizados, una vez obtenidas las placas por moldeo por compresión, se obtuvieron probetas de acuerdo a la norma ASTM 412 y se realizaron las pruebas mecánicas en una maquina universal. Los resultados obtenidos, muestran la tendencia de que en todos los casos, a medida que aumenta el tiempo de vulcanización disminuye la fuerza tensil, el modulo y la elongación indicando que a tiempos de vulcanización superiores a 20 minutos, bajo las condiciones ensayadas muy probablemente existe una degradación del material elastomérico, reduciendo sus propiedades mecánicas. Por otro lado, para establecer las mejores condiciones de procesado, es necesario mencionar que las propiedades mecánicas ayudan a establecer esta relación, ya que si existe un bajo grado de



vulcanización se obtienen valores bajos en el módulo de Young, que se define como la relación entre el esfuerzo aplicado sobre la deformación, como se puede apreciar para los datos de los experimentos realizados a 140°C.

Tabla 2. Datos de modulo y elongación de las formulaciones.

Temperatura (°C)	Tiempo (Min)	Fza (Nw)	Modulo (MPa) 100%	Elongación (%)
140	20	421	0.85	733
	40	387	0.82	720
	60	189	0.62	693
160	20	180	1.16	739
	40	94	1.05	787
	60	135	1.01	691
180	20	98	0.73	650
	40	91	0.66	727
	60	65	0.96	568

Por otro lado al realizar una sobre-vulcanización, se observaría una disminución de la propiedad de deformación al convertir al material elastomérico en un material más rígido, como puede apreciarse en los resultados obtenidos para los experimentos realizados a 180°C. Considerando lo anterior, es posible concluir que los mejores valores se presentan a 20 min a las tres diferentes temperaturas. En la Figura 1, esfuerzo-deformación, se observa el comportamiento viscoelástico de los materiales en donde las elongaciones están por arriba de 700%. La tensión para cada uno es: 17.39MPa a 140°C (Modulo 0.85MPa), 25.23MPa a 160°C (Modulo 1.16 MPa) y 8.77MPa a 180°C (Modulo 0.73MPa). Denotando con estos resultados que la formulación de NR entrecruzada con azufre a 160°C requiere una mayor fuerza de tensión para llevar a cabo la ruptura del material así como una mayor elongación comparada con las otras dos formulaciones. Debido a esto, en el presente trabajo se selecciono la temperatura de 160°C para la vulcanización de las formulaciones de NR reticuladas con azufre.

b) Determinación de tiempo de vulcanización (t_v) para formulaciones con carga (NH, SWCNTs). Una vez que se determinó que a 160°C en un intervalo de 20min se lleva a cabo la vulcanización del NR con azufre. Se realizaron 3 experimentos, con el fin de obtener el tiempo preciso para su entrecruzamiento. Ahora agregando dos diferentes agentes reforzantes (NH y SWCNTs) en la composición de las formulaciones. Con ayuda del Reómetro de Disco Oscilatorio Monsanto se colocó una porción de las formulaciones para estimar el tiempo de vulcanización. La vulcanización se acelera al introducir al sistema cargas puesto que funcionan como sitios reactivos, tal y como lo menciona López Manchado [21], de esta manera, obtenemos menores tiempos para las formulaciones con S-NH, S-SWCNTs (Tabla 3). La formulación S-SWCNTs presenta con respecto a las dos formulaciones menor t_v .

Tabla 3. t_v para NR reticulado con azufre.

Temperatura(160°C)	Tiempo (Min)
S-NR	10
S-NH	8
S-SWCNTs	5

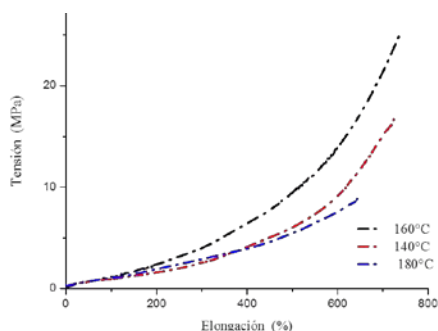


Figura 1. Gráfica de esfuerzo-deformación de formulaciones de NR entrecruzado con azufre a 20min.

Hule Natural reticulado con peróxidos.

Determinación de tiempo de vulcanización. La descomposición térmica del peróxido es una reacción de primer orden (depende de la temperatura y el tiempo). La más importante característica del peróxido es la velocidad en la cual se forman los radicales que es definida por la constante cinética de degradación. La energía asociada a la descomposición y el tiempo de vida media $t_{1/2}$, se calcula considerando una ecuación cinética de primer orden:

$$Kd = A * e^{-E_A/RT} \dots\dots\dots Ec.(1)$$

$$t_{1/2} = \ln 2/k_d \dots\dots\dots Ec (2)$$

En donde: A = factor de frecuencia necesario, E_A = energía de activación para la descomposición y Kd = constante cinética de descomposición.

El $t_{1/2}$ es el tiempo en el cual el 50% del peróxido se descompone en radicales libres y dan inicio al mecanismo de adición a dobles enlaces, para dar paso a la vulcanización. Al fijar la temperatura de vulcanización y conociendo el valor de K_d a esa temperatura, se obtiene el tiempo requerido para llevar a cabo el entrecruzamiento de las cadenas poliméricas. Es importante hacer notar que los peróxidos tienen tiempos relativamente cortos de vulcanización debido a que la energía de ruptura es relativamente baja. Se determinaron los tiempos de vida media para los peróxidos de nuestro estudio obteniendo los valores que se muestran en la Tabla 4. Paralelamente, para el caso de las formulaciones de hule natural con NH y SWCNT obtenidas en el molino de rodillos y descritas en la Tabla 1 se determinaron los tiempos de vulcanización en el Reómetro de Disco Oscilatorio Monsanto, los resultados también son incluidos en la Tabla 4. Hacemos notar que al igual que en los materiales vulcanizados con azufre se obtienen menores tiempos de vulcanizado (t_v) para las formulaciones con NH y SWCNTs, en donde la serie de formulaciones reticuladas con PDC muestra los menores tiempos para llevar a cabo la vulcanización ($t_v < 4$ minutos) comparadas con T29 y T145.

Tabla 4. t_v para NR reticulado peróxidos orgánicos.

Temperatura (°C)	T29 (129)	PDC (160)	T145 (173)
Calculados	6.37	4.25	6.13



NH	5.20	4.00	6.00
SWCNTs	4.35	3.30	5.10

Resultados para formulaciones con NH y SWCNTs.

a) **Efecto de SWCNT sobre las propiedades mecánicas de Hule Natural empleando diferentes agentes reticulantes.** Con el fin de evaluar el efecto de los nanotubos de carbono sobre las propiedades mecánicas de los composites de hule natural, se formularon compuestos de este hule, con negro de humo (NH) o nanotubos de carbono de pared simple (SWCNTs) a una concentración de 0.7 phr. Estos materiales se prepararon empleando las formulaciones reportadas en la Tabla 1 con los diversos agentes reticulantes (azufre, los peróxidos: T145, T29 y PDC). Para la fabricación de placas de 2mm de espesor y 20cm x 20cm en sus dimensiones, se emplearon las temperaturas y tiempos de vulcanización determinados previamente. Las placas obtenidas fueron cortadas con un suaje de acuerdo a la norma ASTM D412 y sus propiedades mecánicas como esfuerzo tensil, desgarró y dureza se determinaron en una maquina universal bajo las normas ASTM D624, ASTM D2240. En las Tablas 5 y 6 se muestran los resultados obtenidos.

Tabla 5. Resultados para NR con agentes reticulantes.

Formulaciones	Fza (Nw)	Módulo (MPa)		Tensión (MPa)	Elongación (%)
		100	300		
S	228.64	1,10113	4,05267	25.23	800
S-NH	107.65	0,94581	2,8379	10.39	600
S-SWCNTs	93.41	0,86714	2,50238	14.77	790
T29	106.87	0,65656	1,61457	7.90	664
T29-NH	87.63	0,34483	1,06523	2.82	687
T29-SWCNTs	52.73	0,3634	1,14281	4.52	651
PDC	170.57	0,85683	2,55543	10.14	600
PDC-NH	134.84	0,83202	2,38188	8.77	516
PDC-SWCNTs	120.6432	0,87827	2,98464	7.25	495
T145	92.31	0,52207	1,49973	5.52	592
T145-NH	60.70	0,62574	2,88007	5.06	406
T145-SWCNTs	44.22	0,64602	2,50095	3.44	372

En las Figura 2, se muestran las graficas del comportamiento de esfuerzo tensil de los materiales obtenidos. En forma general, y de acuerdo con los resultados obtenidos, podemos mencionar que se observan las siguientes generalidades a) El comportamiento en las propiedades mecánicas de los hules sin carga presentan valores de elongaciones, módulo, fuerza tensil, con la siguiente tendencia de acuerdo al tipo de agente reticulante empleado; azufre> PDC> T29> T145 b) Esta misma tendencia se sigue para los materiales NH y SWCNT, c) Al introducir cargas (NH y SWCNT) al hule natural, se observa que disminuyen en estas mismas propiedades d) La disminución en las propiedades mecánicas por la adición de cargas, es menor cuando se emplea SWCNT que cuando se emplea negro de humo. Es necesario hacer notar que el desempeño de los hules con respecto a sus propiedades mecánicas depende fuertemente de la dispersión de la carga en el material, los enlaces formados por los agentes reticulantes, y la inhibición de la propagación del agente reticulante en las cadenas poliméricas. Para mayor comprensión analizaremos primero cada una de las series independientemente con el fin de ver su modificación con respecto a la carga añadida. Como se menciono anteriormente, los vulcanizados obtenidos de azufre son los

que en promedio presentan valores en sus propiedades mecánicas 25% superiores que cuando se comparan con sus correspondientes materiales obtenidos de peróxidos. Adicionalmente en la Figura 2 se puede apreciar que los valores más altos de deformación son del vulcanizado de NR con azufre y sin carga así como del material obtenido con SWCNTs (ambos presentan el 800% de deformación), superior en un 33% que el compuesto de NH. Con respecto a los resultados obtenidos para el reticulado de SWCNT tiene un esfuerzo tensil superior en un 50% con respecto al NH y 60% inferior al NR sin carga estos resultados nos permiten mencionar que los nanotubos de carbono en SWCNTs refuerzan la matriz elastomérica en comparación con el NH.

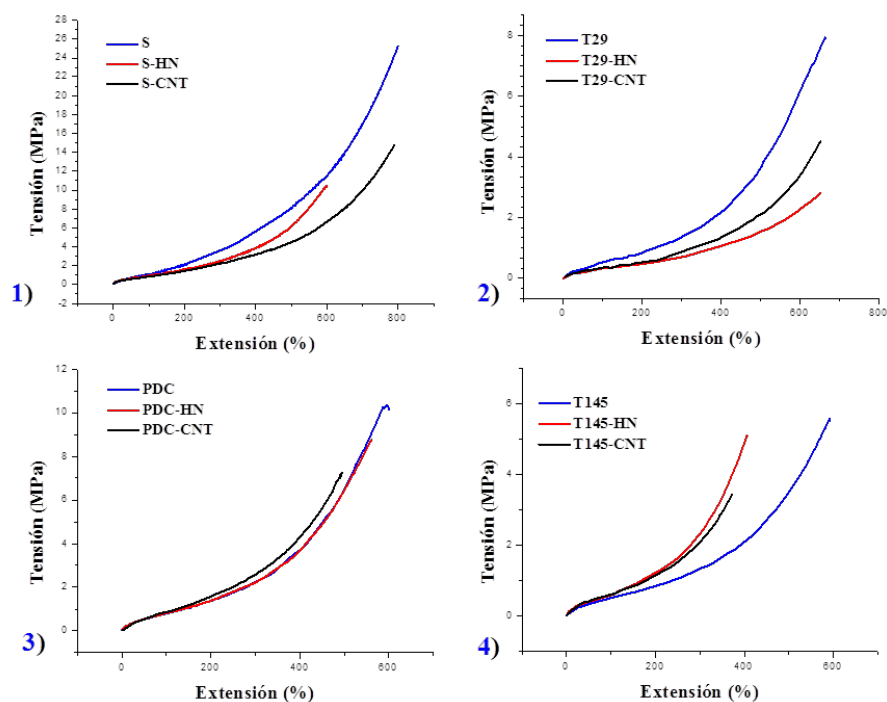


Figura 2. Esfuerzo tensil para los materiales formulados con hule natural empleando: **1)** azufre como agente de vulcanizado y negro de humo (NH) y nanotubos de carbono de pared simple (SWCNTs). **2)** 1,1-Di(tert-butilperoxi)-3,5,5-trimetilciclohexano (T29), como agente de vulcanizado, negro de humo (NH) y nanotubos de carbono de pared simple (SWCNT). **3)** peróxido de dicumilo, como agente de vulcanizado, negro de humo (NH) y nanotubos de carbono de pared simple (SWCNTs). **4)** 5-Dimetil-2,5-di-(tert-butilperoxi)hexine (T145), como agente de vulcanizado, negro de humo (NH) y nanotubos de carbono de pared simple (SWCNT).

En la Figura 2.2, se muestran los resultados para los materiales en donde se empleo T29 como agente reticulante, las tres curvas presentan elongaciones similares mayores al 600%, sin embargo al introducir las cargas la tensión requerida para romper el material es menor así como su fuerza tensil, módulo y tensión. Comparando T29-NH y T29-SWCNTs, los nanotubos muestra un pequeño incremento en el módulo y tensión, denotando que estos actuaron como puntos de reforzamiento en el material. Contrastante con los resultados anteriores, en los compuestos vulcanizados con peróxido de dicumilo (PDC), Figura 2.3, se observa que no presentan una diferencia significativa en los comportamientos viscoelásticos de las curvas entre los tres formulados, a excepción de un ligero desplazamiento del material PDC-SWCNTs. La mayor



elongación es para PDC sin carga (600%), y menor para la formulación modificada con nanotubos (PDC-SWCNTs, 495%). La tensión disminuye conforme se le agregan cargas resultando ser la menor para PDC-SWCNTs (7.25MPa), contrario al módulo puesto que este aumenta con su incorporación. Su disminución en elongación y aumento del módulo nos conduce a afirmar que se formaron mayores puntos de enlace con este peróxido así como una mayor dispersión de los SWCNTs haciendo una red más rígida. Para los materiales obtenidos cuando se emplea *5-Dimetil-2,5-di-(tert-butilperoxi)hexine* (T145) como agente de vulcanizado, las elongaciones para el material sin carga T145 en la Figura 2.4, disminuye dependiendo de la carga utilizada; el material elaborado sin carga (T145) presenta el mayor valor (592%), seguido por los modificados con NH y SWCNTs. La reportes de tensión, fuerza tensil y módulo siguen este mismo sentido. En general no se logro un cambio considerable al introducir cargas al material.

b) Desgarro, Dureza de Hule natural/ agente reticulante (S, T29, PDC, T145) con NH y SWCNTs.

La resistencia al desgarro y la dureza es otra de las propiedades evaluadas en los materiales obtenidos, la primera nos indica el grado de fuerza que es necesario para su ruptura y la segunda el grado de rigidez formado en el material. Las determinaciones se realizaron de acuerdo a la norma ASTM D numeros 624 y 2240, los resultados se muestran en la Tabla 6.

Tabla 6. Resultados de Dureza y Fuerza para NR con agentes reticulantes.

Formulaciones	Fza (Nw)	Dureza	\bar{M}_c (g/gmol)
S	71.40	33.6	7353.4
S-NH	61.96	31.6	7353.4
S-SWCNTs	68.59	30.4	9434.9
T29	6.30	18.2	17752.6
T29-NH	7.71	16.5	101555
T29-SWCNTs	8.01	17.2	64831.2
PDC	51.54	35.4	8571.9
PDC-NH	38.18	37.6	10804.2
PDC-SWCNTs	55.10	37.4	7353.4
T145	36.22	23.3	19584.1
T145-NH	15.30	21.2	48723.7
T145-SWCNTs	23.43	24	29215.7

De acuerdo a los resultados obtenidos, se puede llegar a las siguientes observaciones; a) Para todas las formulaciones obtenidas (sin carga, NH y SWCNT), en la propiedad de fuerza al desgarro mostró el siguiente comportamiento azufre>PDC>T145>T29 b) De acuerdo a los datos obtenidos en forma general para los compositos preparados con SWCNTs mejoran la propiedad de resistencia al desgarro en un 24% cuando se compara con los compositos de NH c) Los vulcanizados obtenidos adicionados con SWCNTs mejoran en promedio un 18% la propiedad de resistencia al desgarro con respecto al hule natural sin carga. Por lo que podemos afirmar que los nanotubos de carbono (SWCNTs) ayudan al reforzamiento del material ya que requieren una mayor fuerza para romperse que las matrices elastomericas formuladas sin carga y con NH. Esto se puede deber a las relación de aspecto de los nanotubos (entre 500 y 1000) en comparación con el NH (aprox. 1) y darle al material una mayor resistencia al desgarro. Por otro lado, en la



propiedad de dureza podemos decir que debido a la cantidad de carga añadida las diferencias entre los composites y el hule sin carga son marginales ya que las diferencias entre los resultados obtenidos oscilan en el 6% por lo que es difícil poder emitir una tendencia entre las diversas series evaluadas. Una de las formas de evaluar el grado de vulcanización, es obtener el valor de \bar{M}_c , el cual se define como el peso molecular promedio de las moléculas del hule entre puntos de entrecruzamiento. De esta manera a un menor valor de \bar{M}_c , mayor será el número de enlaces químicos entre diferentes moléculas de hule, es decir se tendrá una reticulación más cerrada, o sea un mayor grado de vulcanización. Como se puede observar en la Tabla 6 los valores del peso molecular obtenidos son mayores en los reticulados con peróxidos comparados con los obtenidos con azufre, esto puede ser derivado del tipo y número de enlaces que se está formando. Dato adicional es que en todos los vulcanizados obtenidos a partir de peróxidos los composites donde se emplean los nanotubos de carbono de pared simple muestran los valores más bajos de peso molecular entre puntos de entrecruzamiento (\bar{M}_c), lo que nos conduce a suponer una interacción entre el nanotubo de pared simple y los radicales libres que se generan en el proceso de vulcanizado.

Discusión.

Como regla general podemos indicar que cuando un nanotubo de carbón de pared simple se utiliza como carga en hule natural es necesario considerar una aceleración en los tiempos de vulcanización, esto debido probablemente a que este material tiene un mayor coeficiente de conductividad térmica (2000 W/mK) comparado contra el negro de humo (0.215 W/mK), por lo que pudieramos considerar que en la distribución del composite en la matriz polimérica se generan puntos calientes en donde el nanotubo de carbón puede acelerar la reacción de vulcanización. Para explicar el efecto de los nanotubos de carbono sobre las propiedades mecánicas del hule natural, descritas anteriormente, es necesario considerar el efecto que tiene la dispersión de las cargas en la matriz polimérica, como se ha mencionado en la literatura al hablar de nanotubos de carbono es inevitable que se tenga aglomeración de los SWCNTs, sin embargo aunque es una variable a considerar, en el desarrollo de nuestro trabajo experimental consideramos un tiempo de dispersión de más de media hora en la dispersión de los nanotubos en una solución de hule natural, con este procedimiento suponemos que aunque no del todo se pudo evitar la aglomeración, esta pudo ser minimizada. Acorde con los resultados obtenidos, observamos que se pueden diferenciar las propiedades mecánicas de los vulcanizados obtenidos a partir de los peróxidos y los del azufre ya que estos últimos presentan un comportamiento viscoelástico superior ya que tienen alta fuerza tensil, elongación y tensión comparado con los obtenidos a partir de peróxidos orgánicos. Este comportamiento del azufre y los peróxidos orgánicos, dependen en cierta medida del tipo de enlace formado en la matriz polimérica por el agente reticulante y suponemos con los nanotubos de carbono. Para encontrar una explicación, hacemos referencia a los tipos de enlace que se forman con los agentes reticulantes, para el caso del azufre, se generan enlaces de tipo: C-Sx-C, C-S-S-S-C, C-S-S-C, C-S-C, C-C que es conocido que entre más largo el enlace químico que une a las moléculas de hule, habrá mayor movilidad entre las diferentes cadenas moleculares, y el vulcanizado será más flexible, este tipo de enlace desde el punto de vista químico se espera que no tenga interacción con las paredes del nanotubo, por lo

que en este tipo de vulcanizado se tienen propiedades mecánicas similares a las del hule sin carga. Por otro lado los peróxidos orgánicos promueven exclusivamente enlaces químicos C-C, que son menos flexibles que uno vulcanizado con enlaces químicos C-Sx-C. De esta manera, para un determinado grado de vulcanización, la tensión es mayor en vulcanizados con enlaces químicos C-Sx-C y es menor en vulcanizados con enlaces químicos C-C, C-S-C. Aunado a esto, durante el proceso de vulcanizado, es posible que los radicales libres logren interactuar con los nanotubos de carbono provocando una disminución en elongación y aumento del módulo que nos conduce a afirmar que se formaron mayor puntos de enlace con este peróxido haciendo una red más rígida. Dentro de los resultados inesperados se encuentran los obtenidos en las series formuladas con el PDC que no presento cambios importantes en sus propiedades mecánicas al agregar SWCNTs o NH al hule natural. Esto puede encontrar explicación en el tipo y tiempo de vida media de los radicales libres generados ya que para el PDC es importante remarcar que, inmediatamente después de la ruptura homolítica del peróxido, los fragmentos de radicales pueden sufrir reagrupaciones que cambian la química de los radicales generados. En el PDC el radical cumiloxi puede experimentar una beta escisión para formar acetofenona y un radical metilo, un radical mas activo y un menor tiempo de vida media que cambia las características físicas del vulcanizado obtenido.

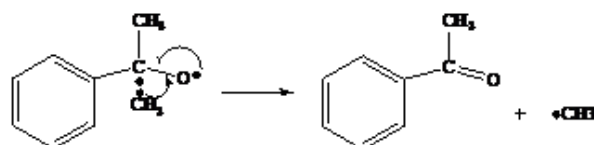


Figura 3. Reagrupación del radical cumiloxi.

Esto es originado por que la energía del radical no se reduce significativamente, el radical metilo no esta tan impedido estericamente como el radical cumiloxi, y puede participar con mayor eficiencia en reacciones donde el efecto estérico o de difusión sean una limitación. Obteniendose compositos con mayor grado de entrecruzamiento en las cadenas poliméricas, alto modulo, fuerza tensil y tensión. Con respecto a los otros dos peróxidos, sucede algo similar sin embargo el efecto en sus propiedades nos indica un grado menor de entrecruzamiento. Los radicales formados durante la descomposicion del peroxido son especies muy reactivas, y esto puede afectar la reaccion principal (aquella que conduce al entrecruzamiento) al reaccionar con cargas reforzantes, esta afirmación es corroborada por los resultados en donde se puede observar una reducción en el peso molecular entre puntos de entrecruzamiento (\bar{M}_c) con la adición de nanotubos de carbono, postulando que la reacción de los radicales libres derivados del peróxido puede reaccionar con los carbonos sp^2 los cuales cuentan con una densidad electrónica de los nanotubos de carbono promoviendo la reticulación de la red. Otro aspecto a considerar en el entrecruzamiento con peróxidos y que probablemente sea un factor determinante para evitar el entrecruzamiento es que el NR esta compuesto por cadenas insaturadas y los radicales peróxidos pueden reaccionar potencialmente por la adición al doble enlace o por la abstracción de un hidrógeno alílico. Ambos mecanismos son competitivos, el problema es que la reacción de adición puede dar lugar a multiples enlaces, y estos enlaces entre cadenas dan lugar a la formación de un cluster demeritando las propiedades mecánicas resultantes.

Conclusiones

En el presente trabajo de investigación, se observó el efecto de los nanotubos de carbono de pared simple cuando son incorporados al hule natural empleando dos tipos de agentes reticulantes, azufre o peróxidos orgánicos. De los principales efectos de SWCNT sobre el proceso de vulcanización es que éstos en presencia de radicales libres (vulcanizado con peróxidos orgánicos) incrementan el proceso de reticulado debido a que se disminuyen los tiempos de vulcanización y se disminuye el peso molecular entre puntos de entrecruzamiento. Esta aceleración del proceso de vulcanización por la adición de SWCNT también está presente en el proceso de reticulación con azufre, sin embargo se observa una reducción de las propiedades mecánicas del hule por la incorporación de SWCNT aunque en menor magnitud que cuando se emplea negro de humo. De acuerdo a los datos obtenidos los compositos preparados con SWCNTs mejoran la propiedad de resistencia al desgarro ya que ayudan al reforzamiento del material debido a que requieren una mayor fuerza para romper las matrices elastómericas cuando son comparados con los vulcanizados de hule natural sin carga (18%) o con la incorporación de negro de humo a 0.7 phr (24%).

Referencias

1. E., Guth. *J Appl Phys.*;16:20, 1944.
2. Kurian T, De PP, Khastgir D, Tripathy DK, De SK, Peiffer DG. *Polymer.*;36:3875, 1995.
3. Yatsuyanagi F, Suzuki N, Ito M, Kaidou H. *Polymer.*;42:9523, 2001.
4. Alberola ND, Benzarti K, Bas C, Bomal Y. *Polymer Composites.*, 22:312, 2001.
5. Osman MA, Atallah A, Muller M, Suter UW. *Polymer.*;42:6545, 2001.
6. Burnside SD, Giannelis EP. *J Polym, Sci B.*, 38:1595, 2000.
7. Wang SJ, Long CF, Wang XY, Li Q, Qi ZN. *J Appl Polym Sci.* 69:1557, 1998.
8. Cooper CA, Ravich D, Lips D, Mayer J, Wagner HD. *Comp Sci Technol.*, 62:1105,2002.
9. Kim J-S, Reneker DH. *Polymer Composites.*, 20: 124, 1999.
10. Schadler LS, Giannaris SC, Ajayan PM. *Appl Phys Lett.*, 73:3842, 1998.
11. Lourie O, Wagner HD. *J Mater Res.*, 13:2418, 1998.
12. Cooper CA, Young RJ, Halsall M. *Composites A.*, 32:401, 2001.
13. Bower C, Rosen R, Jin L, Han J, Zhou O. *Appl Phys Lett.*, 74:3317, 1999.
14. Hwang J, Gommans H., Ugawa A, Tashiro H, Haggenueller R, Winey KI, Fischer J, Tanner D, Rinzler A. *Phys Rev B.*, 62:13310, 2000.
15. Hadjiev VG, Iliev MN, Arepalli S, Nikolaev P, Files BS. *Appl Phys Lett.*, 78:3193, 2001.
16. Saito R., Dresselhaus G. y Dresselhaus M. *Physical Properties of Carbon Nanotubes*; Imperial College Press: London, 1998.
17. Yu, M.F., y otros. *Phys Rev Lett.*, 84:5552, 2000.
18. Lu, J.P. *Phys Rev Lett.*, 79:1297, 1997.
19. Salvetat, J.P., y otros. *Phys Rev Lett.*, 82:944, 1999.
20. Hull D. y Clyne T. *An Introduction to composite Materials*;Cambridge University Press:Cambridge, UK, . 1996.
21. Lopez M.A.,Biagiotti J.,Valentini L., Kenny J.M, *Journal of Applied Polymer science*,92:3394, 2004.
22. Bedford., C. W. *Ind. Eng. Chem.*, 14:856, 1922.
23. Busse., Warren F. *Rubber Chem. Technol.*, 13:196, 1940.
24. Geer., William C. *Ind. Eng. Chem.*, 17:1024, 1925.



Mérida, Yucatán, 7-10 de Noviembre de 2012

25. Robert D. Stiehler, James H. Wakelin. *Ind. Eng. Chem.*, 39:1647, 1947.
26. I.I. Ostrosmislensky, I.I.J. *Russ. Phys. Chem. Soc.*, 47:1885, 1915.
27. Van der Hoff, B.M.E. *Appl. Polym. Symp.*, 7:21-34, 1968.
28. L. González, A. Rodríguez, A. Marcos, C. Chamorro,. *Rubber Chem. Technol.*, 69:203-214, 1996.
29. Gelling, M. Porter,. *Natural Rubber Science and Technology*, A.B. Roberts, Ed., Oxford V.P. p. 385, 1990 .
30. P.J.Flory. *'Principles of Polymer Chemistry'*, Cornell University Press. Ithaca, N.Y.1953.



Sociedad Polimérica de México, A.C.



Centro de Investigación
Científica de Yucatán, A.C.

Estimación del trabajo de adhesión resina epóxica modificada –fibra de carbón mediante un análisis de ángulos de contacto.

Cauich Cupul Javier^{1,2}, Valadez González A.¹, García Hernández E.², and Herrera Franco P.¹

¹Centro de Investigación Científica de Yucatán A.C, calle 43#130 Col. Chuburná de Hidalgo, Mérida Yucatán-
jicc@cicy.mx, avaladez@cicy.mx, pherrera@cicy.mx.

² Instituto Tecnológico de Zacatepec - eddgarci@hotmail.com.

RESUMEN

Una de las principales desventajas de las resinas epóxicas es su baja resistencia a cargas de impacto. Recientemente se ha demostrado que la incorporación de una resina termoplástica es una alternativa atractiva para subsanar esta deficiencia, sin embargo muy pocos trabajos se han realizado dirigidos a elucidar como afecta esta modificación a las propiedades energéticas superficiales y a la adherencia interfacial fibra de carbón-matriz epóxica modificada. El análisis de ángulo de contacto (AAC) es una técnica muy sensible que permite estimar la energía superficial y humectabilidad de un sustrato. En general, un líquido se dispersa en la superficie de la muestra midiéndose el ángulo que forma el líquido con la superficie. Ángulos de contacto menores a 90° indican una superficie humectable y conforme el ángulo de contacto tiende a cero la humectabilidad del sustrato es mayor. Debido a que la humectabilidad y la energía de superficie están relacionadas con la adhesión, el AAC proporciona una medida indirecta de adherencia, lo que permite la comparación entre el trabajo de adhesión (W_A) y los métodos de medición de adherencia directa como la las técnicas micromecánicas como la de la microgota, el zafado de una fibra (pull-out) o la fragmentación de una fibra.

Introducción

Es aceptado que la naturaleza de la región interfacial que se establece entre una matriz polimérica y una inclusión es de gran relevancia si se quiere aprovechar, por ejemplo, su capacidad de reforzamiento mecánico ya que es a través de ésta que se realiza la transferencia de esfuerzos. Las propiedades de la interface dependen de las propiedades fisicoquímicas de ambos, la matriz polimérica y la inclusión y por ello es de gran importancia su caracterización. Generalmente las fibras se someten a tratamientos superficiales dirigidos a compatibilizarlas con la matriz polimérica y mejorar la adherencia, empleándose técnicas micromecánicas, como la del zafado de una fibra o la de fragmentación de una fibra para obtener un estimado de la calidad interfacial^{1,2}. La adherencia fibra-matriz también es posible estimarla calculando el trabajo de adhesión (W_a) utilizando la ecuación de Young-Dupré³:

$$W_a = \gamma_L(1 + \cos \theta) \quad (1)$$

donde γ_L es la tensión superficial de la matriz polimérica y θ es el ángulo de contacto. El ángulo de contacto está dado por la ecuación de Young,

$$\gamma_S - \gamma_{SL} = \gamma_L \cos \theta \quad (2)$$

Por otra parte, Fowkes⁴ propuso que la energía superficial de un líquido o un sólido puede expresarse como la suma de dos componentes, uno no-polar o dispersivo y un componente polar o específico:

$$\gamma_S = \gamma_{SD} + \gamma_{SP} \quad (3)$$

Owens y Wendt⁵ derivaron una expresión para la energía interfacial entre un líquido y un sólido usando una combinación geométrica promedio de los componentes polares y no-polares:

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2(\gamma_{SD}\gamma_{LD})^{\frac{1}{2}} - 2(\gamma_{SP}\gamma_{LP})^{\frac{1}{2}} \quad (4)$$

Así, combinando (2) y (4) se obtiene:

$$\gamma_L(1 + \cos \theta) = 2(\gamma_{SD}\gamma_{LD})^{\frac{1}{2}} + 2(\gamma_{SP}\gamma_{LP})^{\frac{1}{2}} \quad (5)$$

La ecuación (5) puede ser empleada para calcular las propiedades energéticas superficiales de las fibras de carbón y de las resinas epóxicas utilizadas en este trabajo y así obtener un estimado del trabajo de adhesión fibra-matriz utilizando la ecuación (1).

En el presente trabajo se estudia la influencia de la incorporación de una polisulfona (UDEP P1700), en una resina epóxica (EPON 828), sobre el trabajo de adhesión por medio de mediciones del ángulo de contacto (AAC) entre fibras de carbón con y sin tratamiento superficial y la resina epoxica. Así mismo, se compara con la resistencia cortante interfacial (RCI) medida con la técnica de la microgota.

Parte Experimental

Materiales y Métodos

En este trabajo se utilizó una resina epóxica de diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA), Epon 828, de Shell Company. Como agente de curado se utilizó la metafenilendiamina (mPDA), de Sigma-Aldrich Química, S.A. de C. V. y el polímero termoplástico utilizado como modificador fue una la Polisulfona Udel P-1700 de Solvay Advanced Polymers, L.L.C. con un peso molecular promedio M_w de 65000 gmol^{-1} . Se utilizaron fibras de carbón de módulo intermedio, tipo IM7 de Excel Corporation. Como agente de acoplamiento se usó el 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano, Z6040 de Dow Corning. Todos los reactivos utilizados, HNO_3 , glicerina, etilén glicol, fueron grado analítico.

Oxidación de la fibra de carbón.

Las fibras de carbón se refluaron con metil-etil-cetona durante 12 horas en un reactor Kettle y lavadas con acetona y agua destilada para eliminar el sizing. Posteriormente se sometieron a un



tratamiento oxidante manteniéndolas a reflujo durante 6 horas con ácido nítrico al 70% de pureza en un reactor Kettle. Finalizado este tiempo las fibras se lavaron a reflujo con agua destilada durante 2 horas para remover las trazas del ácido. Finalmente fue secada a 120°C durante 2 horas.

Tratamiento con silano

En un vaso de precipitado de 1 litro se mezcla agua destilada y metanol al 50%, se agita y se ajusta el pH a 4.5 con una solución de ácido acético diluida. A continuación se agrega el silano en una concentración del 0.1% en peso y se agita por 2 horas. Por último se adicionan las fibras de carbón y se agitan durante 1 hora. Transcurrido este tiempo se separan las fibras y se secan a 120°C durante 2 horas.

Preparación de la resina Epóxica modificada.

La polisulfona se disuelve en diclorometano y se añade a la resina epóxica, se agita durante 10 minutos y posteriormente se calienta gradualmente hasta alcanzar una temperatura de 110 a 120 °C y se mantiene a estas condiciones hasta volatilizar el diclorometano. La mezcla se enfría a 75°C con vacío y se adiciona el 14.5% del catalizador metafenilendiamina (MPDA) para curar la resina. El ciclo de curado consiste en mantener la resina 2 horas a 75°C y dos horas a 125°C.

Mediciones del ángulo de contacto con compuestos polares

Para estimar las propiedades energéticas superficiales de las fibras de carbón y de las resinas epóxicas utilizadas en este trabajo se midieron los ángulos de contacto de la glicerina y del etilén glicol con la fibra de carbón IM7 (como viene del fabricante), IM7 tratada con ácido nítrico (IM7 + HNO₃) y la fibra de carbón tratada con ácido nítrico e injertada con silano (IM7 + HNO₃ + Silano), así como a la resina epóxica sin modificar y la modificada con polisulfona. Estas mediciones se realizaron en un goniómetro marca Tantec modelo CAM-PLUS MICRO X6. Para la medición, se depositaron las gotas de los reactivos polares sobre las fibras y fueron observadas a través de un monitor marca Sony ampliando la imagen con una cámara de televisión y un objetivo de 50X. Las imágenes fueron capturadas con una video cámara marca Sony y la medición del ángulo de contacto se realizó con el programa comercial ImageJTM.

Angulo de contacto entre fibras de carbón y resina epóxica modificada.

Se determinó el ángulo de contacto entre la fibra de carbón IM7 (tal como viene del fabricante), La fibra de carbón tratada con ácido nítrico (IM7 + HNO₃) y fibra tratada con ácido nítrico e injertada con silano (IM7 + HNO₃ + Silano) con las resinas epóxicas, sin modificar y modificada con el 8.75% de polisulfona. En marcos de aluminio con geometría rectangular, se adhirió cinta doble cara en ambos lados y se adhirieron fibras paralelas equidistantes hasta llenar el marco. Se preparó la resina epóxica modificada con el 14.5% w/w del catalizador

metafenilenediamina y con una jeringa se deposita una gota de la resina sobre de cada uno de los filamentos de fibra. Los marcos con las microgotas de resina epóxica modificada se colocaron dentro de un horno y se le realizó su ciclo de curado de 2 horas a 75°C y un poscurado de 2 horas a 125°C, se apago el horno y se dejó para su enfriamiento. Las muestras obtenidas se utilizaron para medir el ángulo de contacto, así como para determinar la resistencia cortante interfacial utilizando el método de la microgota.

Determinación de la Resistencia Cortante Interfacial con la técnica de la microgota

Para determinar la resistencia cortante interfacial se utilizó un marco de cargas modelo Minimat a una velocidad constante de 0.05 mm/min, para medir la fuerza de desprendimiento se utilizó una celda de carga de 50 gramos. El método consiste en centrar una microgota entre los biselados de una base, graduando la abertura con un tornillo micrométrico, se procede a realizar la prueba observándola hasta que ocurra el desprendimiento, con la que se obtiene una curva carga-desplazamiento.

Resultados

En la tabla 1 se presentan los valores de las tensiones superficiales de los reactivos polares utilizados y en la tabla 2 se presentan los ángulos de contacto medidos experimentalmente con dichos reactivos.

Tabla 1.- Tensión superficial de reactivos utilizados.

Compuesto	γ_L	γ_{LD}	γ_{LP}
Glicerol	63.11	33.11	30.0
Etilén Glicol	48.0	29.0	19.0

Tabla 2.- Angulo de contacto con soluciones polares.

REACTIVO/SUSTRATO	Glicerol	Etilén Glicol
IM7	41±3	34±3.2
IM7HNO3	62±4	60±2
IM7SIL	45±2.5	49±1.9
EPOXI	66±4	41±1.7
EPOXI-PSF	60±2	51±3

En la tabla 3 se presentan las tensiones y energía superficiales de las fibras y matrices calculadas con los ángulos de contacto reportados en la tabla 2 utilizando la ecuación (5) propuesta por Owens and Wendt.

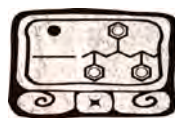


Tabla 3.- Tensión y energías superficiales de los materiales utilizados.

REACTIVO/SUSTRATO	γ_L	γ_{LD}	γ_{LP}
IM7	48.6	20.2	28.4
IM7HNO3	52.4	18.7	33.7
IM7SIL	49.73	10.73	39.0
EPOXI	43.7	18.3	25.4
EPOXI-PSF	42.55	19.15	23.4

Los resultados de la tabla 3 muestran que el tratamiento oxidativo con el ácido nítrico incrementa la componente polar de la energía superficial de las fibras de carbón debido principalmente a la formación de grupos funcionales con oxígeno como los ácidos carboxílicos.

El tratamiento de las fibras oxidadas con el silano Z-6040 incrementa aún más la componente polar de la energía superficial y esto concuerda con el carácter ácido que le imparten los agentes de acoplamiento tipo silano a las superficies de fibras modificadas.

Por otra parte, también puede en dicha tabla que la modificación de la resina epóxica con la polisulfona disminuye ligeramente la energía superficial total de la mezcla e incrementa la componente no-polar debido al carácter más hidrofóbico de PSF comparada con la resina epóxica que presenta un carácter ligeramente básico.

Con los datos reportados en la tabla 3 se calculó el trabajo de adhesión W_a entre la fibra de carbón y la resina epóxica utilizando la ecuación de Young-Dupré (2) los cuales se reportan en la tabla 4 junto con la Resistencia Cortante Interfacial (RCI) determinada experimentalmente con la técnica de la microgota.

Tabla 4.- Trabajo de adhesión y Resistencia Cortante Interfacial fibra de carbón – resina epóxica.

FIBRA/MATRIZ	EPOXI		EPOXI-PSF	
	W_a	RCI	W_a	RCI
IM7	75.6±2.6	76.8±3	74.7±4	77.4±2
IM7HNO3	76.7±4	68.9±5	75.2±3	75.8±5
IM7SIL	80.8±3	86.1±2.8	78.6±2.5	90.3±4

De los resultados de la tabla 4 se puede observar que la tendencia en el comportamiento del trabajo de adhesión y la RCI son semejantes siendo los valores de la RCI mayores a los del trabajo de adhesión. Esta diferencia en los valores puede deberse a la formación de enlaces covalentes entre la fibra de carbón y la matriz epóxica. La RCI del compuesto con la resina modificada es mayor al del compuesto sin polisulfona, este resultado puede deberse a que la resina modificada con la polisulfona posee una energía superficial menor, comparada con la resina epóxica sin modificar, y por lo tanto es capaz de humectar con mayor facilidad a las fibras de carbón y por lo tanto establecer un contacto más íntimo fibra-matriz.

Conclusiones

Los resultados encontrados en este trabajo muestran que la modificación de la resina epóxica con una resina termoplástica con miras a incrementar sus propiedades de impacto no solo no repercute de manera negativ-matriz sino incluso promueve una mejor humectación de la fibra por la matriz incrementando la RCI medida experimentalmente con la técnica de la microgota.

Agradecimientos

Para M en C. María Verónica Moreno Chulim por su colaboración con los tratamientos superficiales de la fibra de carbón.

Referencias

- [1].Drzal L.T. and Madhukar M., Fiber-matrix adhesion and its relationship to composite mechanical properties, *J. Mater. Sci.*, 1993, 28:569-610.
- [2].Miller B., Muri P. and Rebenfeld L., A microbond method for determination of the shear strength of a fiber-resin interface., *Compos Sci.Technol*, 1987, 28:17-32.
- [3].Wu S., *Polymer Interface and Adhesion*, Marcel Dekker, 1982, Chapter 1, pp 1-28.
- [4].Fowkes F.M., *Attractive forces at solid-liquid interfaces in wetting*, S.C.I Monograph No. 25, London, 1967.
- [5].Owens D.K. and Wendt R.C., Estimation of the surface free energy of polymers, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1969, 13:1741-1747.

Efecto de la modificación superficial con plasma atmosférico de etileno en las propiedades micromecánicas de fibras de henequén-pead

Aguilar Rios A.¹; Valadez González A.¹; Martínez Gómez A. de J.²; Herrera Franco P.J.¹

¹Centro de Investigación Científica de Yucatán, C. 130 No.43, Chuburná de Hidalgo, 97200, Mérida, Yucatán, México.

²Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Guadalajara, Blvd. Marcelino García Barragán 1421, Guadalajara Jalisco, México.

RESUMEN

Las propiedades superficiales de fibras de henequén se modificaron utilizando un tratamiento de plasma de etileno a presión atmosférica y junto con un diseño experimental factorial 2^3 se estudió el efecto de parámetros tales como la frecuencia de descarga, el tiempo de exposición y el caudal de etileno en un reactor de descargas luminiscentes a presión atmosférica (APGD) sobre la resistencia cortante interfacial de fibras de henequén-polietileno de alta densidad. El estudio se realizó para dos tipos de fibra lignocelulósica: fibra nativa (FIB) y fibra tratada con una solución de hidróxido de sodio (FIBNA). La resistencia cortante interfacial (RCI) se caracterizó por medio de la técnica de zafado a tensión de una fibra. Los resultados experimentales se analizaron mediante un análisis de varianza (ANOVA) con el fin de determinar el efecto de cada uno de los parámetros de operación del reactor sobre la RCI de la fibra-matriz. Se demuestra que el caudal de etileno y el tiempo de exposición fueron los parámetros de operación del reactor más significativos que incrementaron el valor de la RCI a diferentes condiciones de operación del reactor para ambos tipos de fibra. Los incrementos en los valores de la RCI sugieren que pueden ser el resultado de un incremento en la rugosidad de las fibras (componente mecánica) y a la presencia de una película de plasma-polietileno conteniendo grupos insaturados que son capaces de reaccionar con las cadenas del polietileno de alta densidad incrementando así la componente química de la adherencia, como resultado de su exposición al plasma de etileno.

I. Introducción

En los últimos años los compuestos reforzados con fibras naturales han adquirido un renovado interés entre los científicos e ingenieros debido a su bajo costo y su biodegradabilidad. La relación en la interface entre la fibra y la matriz polimérica es un área importante de investigación en materiales compuestos debido a que es a través de ésta que se transfieren los esfuerzos mecánicos entre ambos componentes. Las fibras naturales a pesar de los beneficios que le imparten a los materiales compuestos termoplásticos, tales como biodegradabilidad y menor peso por unidad de volumen, no han desarrollado todo su potencial como elementos de refuerzo mecánico debido principalmente a que poseen un alto contenido de celulosa que les confiere propiedades hidrofílicas, mientras que la gran mayoría de matrices poliméricas termoplásticas, tales como el polietileno, polipropileno, etc., poseen propiedades hidrofóbicas. Esta diferencia en propiedades fisicoquímicas resulta en una incompatibilidad entre la fibra y la matriz termoplástica, reflejándose esto en una baja transferencia de cargas de la matriz a la fibra. En virtud de lo anterior, es necesario mejorar la compatibilidad entre la fibra y la matriz para asegurar el aprovechamiento de la fibra como refuerzo (Martin et al, 2000; Sumbatsompop y Chanchaikul, 2005). Diferentes trabajos han sido reportados en la literatura relacionados con tratamientos superficiales

dirigidos a mejorar la adherencia interfacial fibra-matriz en materiales compuestos de matriz polimérica con refuerzo de fibras naturales, incluyendo la modificación química de la superficie de la fibra, matriz polimérica, o ambas y tratamientos físicos (Yuan et al, 2002). Valadez-Gonzalez et al, 1999, han reportado que el tratamiento de fibras de henequén con una solución alcalina mejora la adhesión superficial entre la fibra y una matriz de polietileno. Dichos autores concluyen que el tratamiento alcalino incrementa la componente mecánica de la adherencia fibra-matriz. Recientemente, se ha incrementado el interés por la utilización de metodologías más amigables con el medio ambiente y entre éstas podemos mencionar la tecnología de plasma atmosférico. En particular el plasma de descargas luminiscentes de barrera dieléctrica (APGD) ha mostrado un gran potencial para modificar las propiedades fisicoquímicas superficiales de materiales lignocelulósicos; normalmente los procesos de APGD se producen a temperatura ambiente y presión atmosférica (Bogaerts et al, 2002; Denes y Manolache, 2004).

El objetivo de este trabajo es determinar el efecto de la polimerización plasma etileno sobre la adherencia de fibras de henequén-polietileno de alta densidad (PEAD). En particular se estudió la influencia de la frecuencia de descarga, el tiempo de exposición y el caudal de etileno sobre la resistencia cortante interfacial (RCI) fibra-matriz) para fibra de henequén nativa (FIB) y tratada con una solución de hidróxido de sodio (FIBNA).

2. Parte Experimental

2.1 Materiales

La fibra de henequén (*Agave Fourcroydes*) fue suministrada por DESFIYUSA. El hidróxido de sodio grado reactivo de Técnica Química S.A., fue utilizado para el tratamiento alcalino. Etileno (C_2H_4) (99%, INFRA, Guadalajara, México) y Helio (99.99%, INFRA, Guadalajara, México), Polietileno de alta densidad (HDPE-Petrothene) grado extrusión, de Quantum Chemical Inc. con un índice de fluidez (MFI) de 0.33 gr./10 min., una densidad de 0.96 gr./cm³ y un punto de fusión de 135°C.

2.2 Métodos

2.2.1 Tratamiento alcalino

Las fibras se trataron con una solución acuosa al 2% w/v de NaOH, durante una hora a 25°C, después se lavaron con agua destilada hasta que el agua de lavado no indicó alguna reacción de alcalinidad, posteriormente se dejaron secar durante 24 horas a 60°C.

2.2.2 Tratamiento de plasma

La polimerización plasma-etileno de las fibras se llevo a cabo en un reactor de lecho empacado-descargas luminiscentes a presión atmosférica y temperatura ambiente (APGD). La cámara de reacción fue un tubo de vidrio de 0.3 m de largo, 0.018 m de diámetro y de 0.002 m de espesor. Los electrodos fueron instalados con una configuración coaxial, donde uno de los electrodos fue una malla (100 tyler) de acero inoxidable de 0.28m de largo que

envolvió el área lateral externa de la cámara de reacción. Mientras que el electrodo central fue una varilla de cobre de 0.35 m de largo y de 0.0019 m de diámetro interior y espesor de 0.001 mm y sellado con resina epóxica.

Las descargas luminiscentes a presión atmosférica fueron generadas por la aplicación de alto voltaje entre los electrodos. El electrodo exterior fue conectado a tierra y el alto voltaje (> 32 kV), fue transmitido al electrodo central por una fuente de alimentación que operó bajo el control de frecuencia (onda cuadrada) y una bobina de encendido (Coil Accel, modelo 140001, Autozone, Madison, WI). El caudal de etileno se controló por el uso de un rotámetro calibrado en aire a condiciones estándar (modelo Key Instruments 4A40, Trevoze, PA). En un tratamiento típico las fibras de henequén de 9 cm de largo, secadas en un horno de vacío durante 24 h, fueron colocadas en la cámara de reacción. El helio se dejó fluir (0.2 l/min) por un período de 2 min para liberar a la cámara de reacción de aire y otra impurezas, se cerró la llave de paso del gas helio y a continuación se alimentó la cámara de reacción con el gas seleccionado (etileno) durante el tiempo del flujo preestablecido. A continuación, se inició la descarga durante el tiempo requerido para el experimento. Todas las corridas se realizaron a presión atmosférica y a temperatura ambiente. Una vez concluido el experimento se dejó fluir etileno por 2 minutos más asegurar el apagado de radicales libres. Al final se alimentó helio durante 2 min, a 0.2 l/min, para eliminar impurezas. Las fibras tratadas se guardaron y se sellaron en bolsas de plástico hasta su análisis.

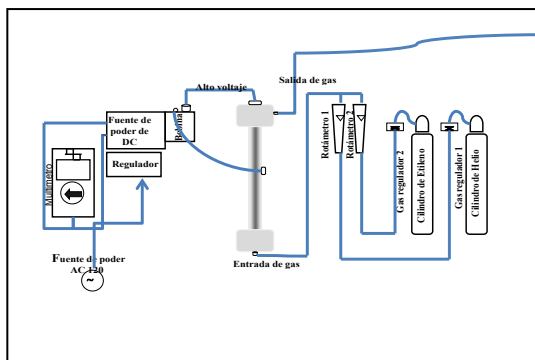


Figura 1. Diagrama esquemático del reactor APGD

2.2.3 Diseño Factorial 2^k

El diseño estadístico usado en este trabajo para estudiar las condiciones de operación del reactor de plasma consistió en un diseño factorial 2^3 siendo las variables de estudio: el flujo de gas (caudal), el tiempo de exposición de la fibra en el plasma (tiempo de residencia) y la frecuencia aplicada, como variable de respuesta se escogió la RCI (Resistencia Cortante Interfacial). El análisis estadístico de los datos se realizó con la ayuda del software comercial MINITABTM. Los niveles seleccionados para las variables se presentan en la Tabla 1.



Tabla 1. Variables estudiadas y sus niveles.

Niveles	Factores		
	Frecuencia (Hz)	Tiempo (min)	Flujo (L/min)
Bajo	120	1.0	0.204
Alto	170	8.0	1.018

2.2.4 Caracterización de la resistencia cortante interfacial usando la técnica de zafado de una fibra

Para la elaboración de las muestras para evaluar la Resistencia Cortante Interfacial (RCI), se elaboraron primeramente placas de polietileno de alta densidad. Posteriormente se colocaron las fibras de henequén entre dos placas de polietileno, y éstas en un molde de acero que se sometió a una presión de 300 Kg a 180° C, por 2.5 min, en una prensa de laboratorio Carver. De las placas formadas se cortaron rectángulos de aproximadamente 3 cm x 1.5 cm de tal forma que la fibra quedó embebida a lo largo del rectángulo. Las muestras cortadas se perforaron posteriormente para controlar la longitud embebida, variando la longitud embebida de 10 mm hasta 4 mm. El valor de la RCI se calculó con una longitud embebida promedio de 5 mm. El diámetro de la fibra embebida de cada probeta fue registrado en un microscopio óptico Motic Digital Micoscopio DMI 43.

3. Resultados y Discusión

En las Tablas 2 y 3 se presentan los resultados del análisis de varianza (ANOVA) para las fibras de henequén tratadas con plasma (FIBPLASMA) y las tratadas con la solución del hidróxido de sodio y plasma (FIBNAPLASMA) respectivamente. En la Tabla 2 se puede observar que para FIBPLASMA el Caudal (flujo de etileno) y la interacción Frecuencia*Caudal son estadísticamente significativos para la RCI. Así mismo, el ANOVA mostró que las interacciones frecuencia*caudal es quien produce un mayor efecto en la RCI. Puede verse también en dicha tabla que no hay evidencia estadística de que en la región experimental estudiada existan indicios de curvatura. En lo que respecta a FIBNAPLASMA, se puede notar en la Tabla 3 que el tiempo de exposición y el caudal de etileno son los dos factores significativos al 5% de significancia siendo el tiempo de exposición quien más influencia tiene sobre la RCI. Así mismo, cabe señalar que la interacción frecuencia*caudal es significativa al 6 % y que al igual que en el caso de FIBNAPLASMA no existe evidencia de curvatura en la región experimental estudiada.



Mérida, Yucatán, 7-10 de Noviembre de 2012

Tabla 2. Análisis de varianza para la RCI de FIBPLASMA.

Fuente de variabilidad	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Cuadrados medios	F ₀	Valor-p
Efectos principales	3	0.49335	0.16445	4.25	0.098
frecuencia	1	0.12005	0.12005	3.1	0.153
tiempo	1	0.06125	0.06125	1.58	0.277
caudal	1	0.31205	0.31205	8.06	0.047
2 Interacciones	3	1.0956	0.3652	9.43	0.028
frecuencia*tiempo	1	0.0002	0.0002	0.01	0.946
frecuencia*caudal	1	1.0952	1.0952	28.29	0.006
tiempo*caudal	1	0.0002	0.0002	0.01	0.946
3 Interacciones	1	0.08405	0.08405	2.17	0.215
frecuencia*tiempo*caudal	1	0.08405	0.08405	2.17	0.215
Curvatura	1	0.06649	0.06649	1.72	0.26
Error Residual	4	0.15488	0.03872		
Error Puro	4	0.15488	0.03872		
Total	12				

Tabla 3. Análisis de varianza para la RCI de FIBNAPLASMA.

Fuente de variabilidad	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Cuadrados medios	F ₀	Valor p
Efectos principales	3	1.02664	0.342212	6.38	0.037
frecuencia	1	0.27751	0.277512	5.17	0.072
tiempo	1	0.40051	0.400512	7.47	0.041
caudal	1	0.34861	0.348612	6.5	0.051
2 Interacciones	3	0.38734	0.129112	2.41	0.185
frecuencia*tiempo	1	0.07031	0.070312	1.31	0.304
frecuencia*caudal	1	0.00101	0.001012	0.02	0.896
tiempo*caudal	1	0.31601	0.316012	5.89	0.06
3 Interacciones	1	0.23461	0.234612	4.37	0.091
frecuencia*tiempo*caudal	1	0.23461	0.234612	4.37	0.091
Error Residual	5	0.26821	0.053643		
Curvatura	1	0.08453	0.084533	1.84	0.246
Error Puro	4	0.18368	0.04592		
Total	12				

En las figuras 2A y 2B se presentan las interacciones de las diferentes condiciones de operación del reactor de plasma para FIBPLASMA y FIBNAPLASMA respectivamente. La Figura 2A muestra que la influencia del parámetro del caudal depende del nivel de la frecuencia, pues a

niveles de frecuencias bajas genera valores altos para la RCI, mientras que a niveles de frecuencias altas el comportamiento es opuesto, es decir el valor de la RCI disminuye cuando se incrementa el parámetro del caudal. En el caso de FIBNAPLASMA la Figura 2B señala que a condiciones de operación de tiempos de exposición de la fibra a niveles bajos el valor de la RCI es independiente del parámetro del caudal mientras que la influencia de las condiciones de operación de tiempos prolongados presentan un incremento del 50% al pasar de un intervalo de flujo de 0.204 L/min a 1.018 L/min.

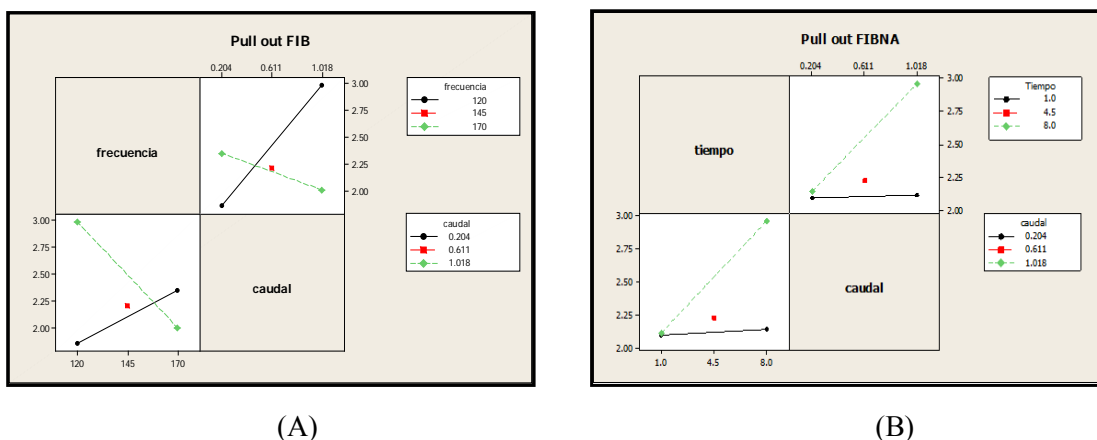


Figura 2. Interacciones de FIBPLASMA y FIBNAPLASMA generadas a diferentes condiciones de operación del reactor de plasma (tiempo de exposición, caudal y frecuencia).

En la Figura 3A se presenta las curvas de contorno de la RCI para FIBPLASMA en función de los parámetros de operación del reactor de frecuencia y del caudal en donde se pueden observar que las curvas de nivel son del tipo hiperbólico consecuencia de la fuerte interacción entre las variables. En esta gráfica se puede apreciar que en la zona cuando el parámetro de frecuencia se mantiene a un nivel bajo los valores de la RCI se incrementa proporcionalmente con el incremento del parámetro del caudal, mientras que los valores más bajos encontrados de la RCI se presentan a niveles de frecuencias altas y niveles de caudal bajos. Es interesante notar que existen dos zonas de operación del reactor en las cuales se pueden obtener valores de la RCI en el intervalo de de 2.0 a 2.2 MPa, la primera a niveles de frecuencias entre 120 y 150 y con caudales de 0.3 a 0.45. La otra zona está comprendida a niveles de frecuencia entre 165 y 170 con caudales en un intervalo de 0.55 y 1.018. En la Figura 3B se presentan las curvas de nivel de FIBNAPLASMA y puede verse que éstas son de forma elíptica y por lo tanto su comportamiento es menos complejo comparado con FIBPLASMA. Es decir el cambio en la RCI va desde valores bajos (< 2.2 Mpa) hasta valores superiores a 3 MPa de una manera monótona al aumentar el caudal a un tiempo dado y al aumentar el tiempo de exposición a un caudal fijo.

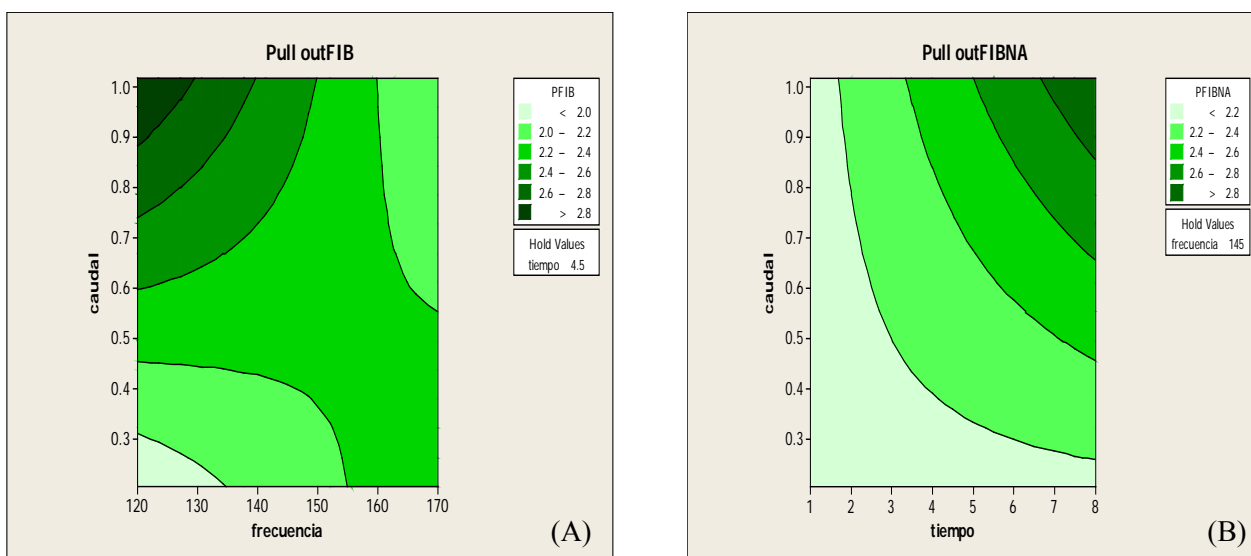
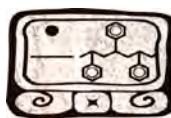


Figura 3. Gráficas de contorno de FIBPLASMA (A) y FIBNAPLASMA(B) mostrando la variación de los valores de la RCI en función de los parámetros de operación del reactor de plasma.

El incremento de la RCI, en función de los parámetros de operación del reactor de plasma (frecuencia, tiempo y caudal), resultó ser hasta de un 70% para FIBPLASMA y de un 83% para FIBNAPLASMA. En la Tabla 4 se presentan las condiciones de operación del reactor de plasma donde se obtuvieron los valores más altos de la RCI.

Tabla 4. Resultados de Resistencia Cortante Interfacial (RCI).

Tipo de Fibra de Henequén	Condiciones del Reactor de Plasma			RCI (MPa)
	Frecuencia (Hz)	Flujo (L/min)	Tiempo de exposición (min)	
FIBPLASMA1	120	1.018	1	3.07
FIBPLASMA2	120	1.018	8	3.02
FIBNAPLASMA1	170	1.018	8	2.75
FIBNAPLASAMA2	120	1.018	8	3.3

Valor de RCI para FIB= 1.8±0.2

Valor de RCI para FIBNA=2.1±0.3

4. Conclusiones

El uso del reactor de descargas luminiscentes a presión atmosférica resulta un método atractivo para modificar física y químicamente la superficie de fibras de henequén. Al analizar vía un análisis de varianza (ANOVA) el efecto de cada uno de los parámetros de operación del reactor sobre la RCI de la fibra-matriz, caudal y tiempo fueron los parámetros externos más significativos que afectaron el valor de la RCI. El tratamiento alcalino a las fibras influyó en el incremento de la RCI debido principalmente a la mayor rugosidad de FIBNA con respecto FIB que incrementa la componente mecánica de la adherencia fibra-matriz. Por otra parte el incremento en la RCI en FIBPLASMA y FIBNAPLASMA puede deberse un aumento en la componente mecánica de la adherencia, imágenes de microscopía electrónica de barrido revelan una mayor rugosidad en las fibras tratadas, y a un incremento en la componente química de la adherencia debido a la formación de grupos funcionales insaturados capaces de reaccionar con las cadenas poliméricas del polietileno (Aguilar, 2012).

BIBLIOGRAFIA

Aguilar Rios Amalia, Reporte de Avances de Proyecto, 2011.

Bogaerts A., Neyts E., Gijbels R., Mullen J. van der, Gas Discharges Plasma and Their Applications. *Spectrochimica acta Part B* 57, 609-658, 2002.

Denes F. S. and Manolache S., Macromolecular Plasma-Chemistry: an Emerging Field of Polymer Science. *Progress in Polymer Science*, Volume 29, 815-815, 2004.

Herrera-Franco P.J., and Valadez-González A., A study of the Mechanical Properties of short Natural Fibre-Reinforced Composites, *Composites Part B*, 36, 597-608, 2005.

Martin A.R., Manolache S., Denes F.S., Mattoso L. H.C., Functionalization of Sisal Fibers and High-Density Polyethylene by Cold Plasma Treatment, *Journal of Applied Polymer Science*, 85, 2145-2154, 2002.

Sumbatsompop N., Chanchaikul C. K., Average Mixing Torque, Tensile and Impact Properties and Thermal Stability of Poly (vinyl chloride)/Sawdust Composites with Different Silane Coupling Agents. *Journal of Applied Polymer Science*. 96, 213-221, 2005.

Valadez-González, A. Cervantes-Uc J.M., Olayo R., Herrera-Franco P.J., Effect of Fiber Surface Treatment on the Fiber-Matrix Bond Strength of Natural Fiber Reinforced Composites, *Composites*: 30, 309-320, 1999.

Valadez-González, A., Cervantes Uc J.M., Olayo R., Herrera Franco P.J., Chemical modification of henequén fibers with an organosilane coupling agent, *Composites: Part B* 30, 321-331, 1999.

Membranas liberadoras de fármacos: preparación por electrohilado y caracterización

M. M. Castillo-Ortega^{1*}, D.E. Rodríguez-Félix¹, A.G. Montaña-Figueroa¹, M.L. Dávila-Varela¹, C.K. Saavedra-Hernández¹, P. J. Herrera-Franco²

¹ Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales, Universidad de Sonora. Blvd. Luis Encinas y Rosales s/n Col. Centro, CP 83000, Hermosillo, Sonora, México.

² Unidad de Materiales, Centro de Investigación Científica de Yucatán, calle 43 # 130, Col. Chuburná de Hidalgo, C.P. 97200, Mérida, Yucatán, México
monicac@guaymas.uson.mx

RESUMEN

Los materiales con propiedades de liberación controlada de fármacos cada día son más estudiados. Dentro de este grupo de materiales se encuentran los polímeros, biopolímeros de preferencia. En trabajos previos hemos preparado membranas de acetato de celulosa (AC) y poli(vinilpirrolidona) (PVP) por la técnica de electrohilado, y están formadas por fibras de diámetro homogéneo. Estas membranas fueron embebidas con amoxicilina en la parte exterior de las fibras presentando tiempos de liberación de hasta 15 días a diferentes valores de pH. Posteriormente, preparamos membranas de AC y PVP por electrohilado y utilizando un arreglo coaxial de agujas, se incorporó la amoxicilina dentro de la fibra, evitando así la pérdida del fármaco durante el proceso de incorporación. Se presentará la preparación por electrohilado y caracterización de membranas de AC-PVP con amoxicilina o triclosan, evaluando las propiedades de liberación del fármaco para su uso potencial como apósito en mucosas y piel.

Introducción

Electrospinning coaxial se ha utilizado en diferentes materiales, membranas compuestas de dextrano y poli (L-lactida-co-ε-caprolactona) [1], poli (ácido L-láctico) y clorhidrato de tetraciclina [2], fibras compuestas de poli (vinilpirrolidona) con el cristal líquido 4-ciano-4'-octylbiphenyl en su fase esméctica [3], poli (vinilpirrolidona) / poli (L-lactida-co-ε-caprolactona) [4], poli (vinilpirrolidona) y N, N -dimetilacetamida [5], esteras de nanofibras biodegradables [6], policaprolactona con proteína incorporada [7], poli tereftalato de etileno con Fe₃O₄ como nanopartículas [8], y otros. Asimismo, los materiales preparados por el método de electrohilado se han utilizado para diferentes aplicaciones, tales como sistemas de suministro de fármacos [9, 10], ingeniería de tejidos [11, 12], injertos vasculares [13], membranas fibrosas de filtrado [14], y en general para aplicaciones biomédicas y biotecnológicas [15, 16]. Hay muchos factores que afectan a la preparación óptima de las fibras por el método de electrospinning, por ejemplo, la temperatura y la humedad [17], el disolvente utilizado [18], y las concentraciones de polímero [19]. Para obtener fibras con características específicas, un trabajo sistemático es necesario. Por lo tanto, se estudiaron diferentes variables incluyendo las siguientes: voltaje aplicado, velocidad de flujo, la distancia entre la aguja y la placa del colector y la concentración de las soluciones y mezclas de disolventes usados. En un artículo anterior se informó de la preparación de membranas fibrosas de acetato de celulosa



y poli (vinilpirrolidona) mediante el método de electrospinning, utilizando una matriz de dos agujas colocadas lado a lado [20]. En otro artículo, se reportó la preparación, caracterización y liberación de amoxicilina desde membranas fibrosas coaxialmente electrohiladas de acetato de celulosa y poli(vinilpirrolidona) [21]. La carga de amoxicilina en las fibras tenía ciertos problemas, ya que no era posible conocer la cantidad exacta de amoxicilina incorporada en las fibras para poder estimar el porcentaje de liberación de amoxicilina (%). Este estudio tiene por objeto desarrollar una membrana fibrosa compuesta a través de electrospinning coaxial utilizando tanto el AC y el PVP, con la amoxicilina embebida en el PVP, también, la determinación de las condiciones óptimas para la preparación y la caracterización de la geometría, propiedades fisico-químicas y mecánicas utilizando SEM, FTIR, térmica, mecánica, así como la evaluación de la velocidad de liberación de la amoxicilina con el modelo propuesto por Ritger y Peppas, tanto a pH 3 y 7.2 [22]. Se presentarán también los resultados de liberación obtenidos para membranas conteniendo Triclosan, como una solución de problemas de la posible pérdida de fármaco durante el tedioso proceso de atrapamiento en la matriz.

Procedimientos Experimentales

Los materiales utilizados fueron: Acetato de celulosa, $M_n = 50000$, marca Aldrich, Poli(vinil pirrolidona), $M_w = 360000$, marca Aldrich, Acetona, marca Aldrich, Etanol, marca Meyer, Ácido cítrico monohidratado, marca Merck, Hidróxido de sodio lentejas, marca Meyer, Fosfato de sodio, monobásico, monohidratado, cristal, marca J. T. Baker, Fosfato de sodio dibásico, heptahidratado, marca Meyer, Amoxicilina, marca Sigma life science, Triclosan marca Sigma-Aldrich. Los reactivos anteriores, a excepción de la amoxicilina, fueron utilizados sin recibir algún tratamiento previo.

Preparación de Membranas Fibrosas Poliméricas: se controlaron 5 variables, las cuales fueron: concentración de la solución polimérica, solvente utilizado, voltaje aplicado, flujo de la solución, distancia entre la aguja y la placa colectora de aluminio (10 cm x 10 cm).

Para la preparación de la solución de Acetato de Celulosa (AC) se utilizó como solvente una mezcla de acetona-agua en proporción 80:20, con una concentración de 8% en peso. En el caso de la solución de poli (vinil pirrolidona) (PVP) fue utilizado como solvente una mezcla de etanol-agua en proporción 80:15, a la misma concentración que para el AC, es decir 8% en peso. Se procedió a preparar la sal sódica de la amoxicilina, pues esta última es insoluble en agua, hecho que no conviene para el proceso de electrohilado. Primeramente se preparó una solución de Hidróxido de Sodio (NaOH) 1M. Se pesaron 10 gramos de amoxicilina, a los cuales se les añadió 100 ml de agua deionizada, a esta mezcla se le agregó rápida pero gradualmente NaOH hasta conseguir que el color de la solución se tornara incolora, lo que se conseguía entre los 27 y 30 ml de NaOH agregado. Tercero, la solución resultante se congelaba por aproximadamente 2 horas. El siguiente paso consistió en colocar la muestra en un liofilizador por 24 horas, para asegurar que el producto no tuviera moléculas de agua presente y la muestra estuviera completamente liofilizada y lista para usarse.



Después, se tomaron 5 ml de PVP al 8% a los que se les añadió directamente 0.5 gramos de amoxicilina sódica, esta mezcla se dejó por espacio de 12 horas en agitación magnética, a temperatura ambiente.

Una vez preparadas, las soluciones poliméricas fueron transferidos 5 ml de la solución de PVP+ AMOXI a una jeringa de plástico de 10 ml de capacidad, la cual estaba conectada con la aguja de menor diámetro (0.8 mm), pues se pretendía que esta mezcla se encontrara en el núcleo de la fibra; y 6 ml de la solución de AC se encontraban en una jeringa de plástico de la misma capacidad que la anterior. El mililitro en exceso que había era porque esta jeringa estaba unida a la aguja de mayor diámetro (1.5 mm) mediante una manguera de plástico que ocupaba este volumen, de manera tal que esta solución formara la parte de la coraza de la fibra.

Se utilizó una bomba para jeringa kds Cientific, desde donde se varió la velocidad de flujo en un intervalo de 3.0 - 0.3 mL h⁻¹. Una fuente de poder de alto voltaje, marca Spellman, modelo CZE 1000R, se empleó para formar un campo eléctrico (de 11-18 kV aproximadamente) entre la aguja que contenía a la solución polimérica y la placa colectora. Por último la distancia entre la aguja y la placa colectora también fue variada en un intervalo de 5 a 20 cm.

Se probaron las variables que se controlaron, para reproducir las membranas fibrosas de AC/PVP+AMOXI/AC. De igual manera se prepararon las membranas fibrosas conteniendo Triclosan.

Caracterización de las membranas:

Microscopia Electrónica de Barrido: Una vez obtenidas las condiciones para la obtención de membranas fibrosas, se prosiguió a caracterizarlas, evaluando el tamaño promedio de los diámetros de las fibras y las características morfológicas mediante un microscopio electrónico de barrido JEOL 5410LV. Se realizaron microfotografías de la membrana obtenida de estructura AC/PVP+fármaco/AC antes de ponerla en contacto con las soluciones buffer y después de dicho contacto. Se utilizó un haz de electrones de 25 y 20 kv de intensidad a alto vacío y todas las muestras se recubrieron con una película de oro.

Propiedades Mecánicas: Las pruebas se realizaron de acuerdo al Standard ASTM D882 “Test Methods for Tensile Properties of thin plastic sheeting”. Las pruebas de Tensión se llevaron a cabo utilizando un micro-tensómetro equipado con una celda de carga de 250 gramos a una velocidad de deformación constante de 1.2 mm/min. Las muestras fueron acondicionadas 25°C y 60 % de humedad relativa, previo a la realización de las pruebas. La carga fue aplicada hasta la ruptura de las muestras.

Análisis Térmico: Se llevó a cabo el análisis termogravimétrico y análisis térmico diferencial, donde se utilizó un equipo simultaneous DSC-TGA TA instruments modelo SDT 2960. Se tomaron muestras de aproximadamente 6 mg y se calentó hasta 600°C con una velocidad de calentamiento y enfriamiento de 10°C min⁻¹ bajo un flujo de 23 mL min⁻¹ de aire.

Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier: Para la obtención de los espectros de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) fue utilizado un equipo Perkin- Elmer FTIR espectrofotómetro de espectro GX, aplicando la técnica de pellet de KBr, en el cual las membranas examinadas no tuvieron algún tratamiento previo. Se obtuvo el espectro de infrarrojo para las membranas antes y después de liberar a ambos pH, a manera de comprobar la presencia o ausencia de amoxicilina en las fibras.



Efecto del pH de la solución sobre las Cinéticas de Liberación Controlada del Fármaco: Se colocó la membrana fibrosa completa, obtenida en el paso anterior, en 400 mL de solución buffer con pH 7.2, que estaban en un vaso de precipitado de capacidad de 1000 mL, los cuales se encontraban en agitación magnética. Cada 10 minutos, se obtuvieron valores de absorbancia mediante un espectrofotómetro UV-Vis (Perkin Elmer Lambda 20), a una longitud de onda de 273.17 nm, hasta encontrar el equilibrio. Dichos valores se interpolaron en una curva de calibración de este fármaco previamente elaborada para conocer la cantidad liberada de amoxicilina (en mg) en los 400 ml de solución buffer. Los mismos pasos se llevaron a cabo para el buffer de pH 3.0, obteniendo así la cinética de liberación de amoxicilina a pH 3.0 y 7.2. Un procedimiento igual se utilizó para Triclosan.

Resultados y Discusión

Después de un estudio sistemático de la variación de las condiciones para el método de electrospinning coaxial, las condiciones óptimas para la preparación de fibras de acetato de celulosa y de poli-(vinil pirrolidona) con amoxicilina embebida (AC / PVP-Amoxi / AC) se encontraron, velocidad de flujo de 0.5 ml h^{-1} , un voltaje de 15 kV se aplicó a la solución de polímero.

Para estudiar la morfología de las membranas y verificar que las fibras se forman, se realizaron microfotografías de SEM. La Figura 1 (a) muestra la membrana fibrosa AC / PVP-Amoxi / AC antes de la liberación de la amoxicilina. Las fibras con forma cilíndrica con valores de diámetro de alrededor de 1.5 micras pueden ser observadas. En el caso de las membranas de AC / PVP-Amoxi / AC después de la liberación de la amoxicilina a pH 7.2, las fibras huecas se pueden observar sin la forma original cilíndrica, la Figura 1 (b), lo que sugiere que el PVP y la amoxicilina se eliminan de la fibra. Membranas de AC / PVP-Amoxi / AC después de la liberación a pH 3.0 amoxicilina se muestra en la Figura 1 (c), puede ser observado un deterioro más notorio de la fibra que se atribuye a las condiciones altamente ácidas del medio ambiente y a la posterior liberación de PVP y amoxicilina.

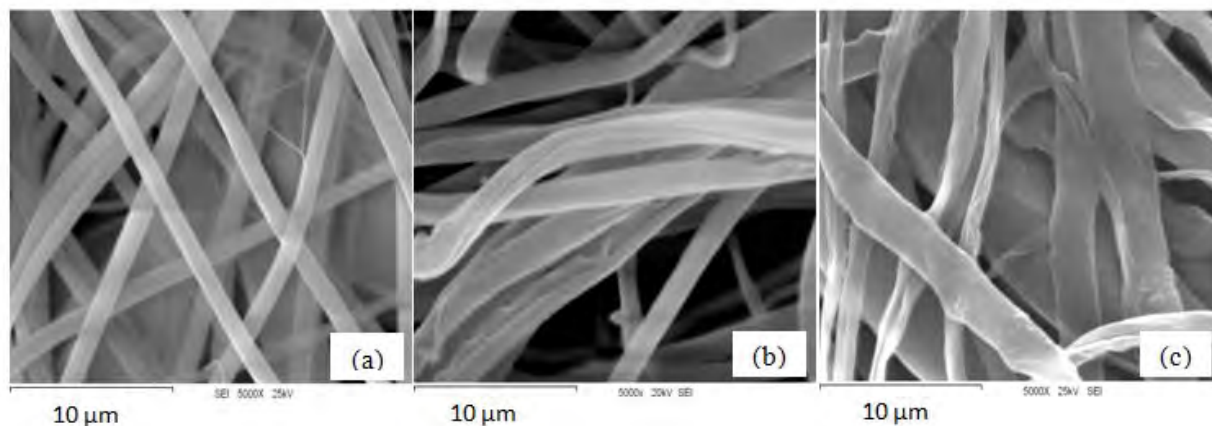


Figura 1

Micrografías SEM de la membrana fibrosa AC / PVP-Amoxi / AC (a) antes de la liberación de amoxicilina, (b) después de la liberación de la amoxicilina a pH 7.2 y (c) después de la liberación de amoxicilina a pH 3.0

La espectroscopia de FTIR de las fibras se realizó con el fin de corroborar la existencia de amoxicilina en AC / PVP-Amoxi / AC antes y después de la liberación de amoxicilina tanto a pH 3.0 y 7.2. Se observaron los picos característicos siguientes: para AC, hay un pico de estiramiento de éster en torno a 1748 cm^{-1} , la Figura 2 (a); para la PVP, la banda a 1665 cm^{-1} se atribuye a C = O vibración de estiramiento de la amida grupo, la Figura 2 (b); para la amoxicilina, una banda ancha de estiramiento a 3434 cm^{-1} de una amida, la Figura 2 (c); para la membrana AC / PVP-Amoxi / AC, picos característicos de AC, PVP y amoxicilina se observan, lo que demuestra la existencia de amoxicilina en la fibra. Después de la liberación de la amoxicilina, a ambos valores de pH, los picos de PVP y amoxicilina casi desaparecen, mostrando falta de PVP, que es altamente soluble en agua así como de amoxicilina.

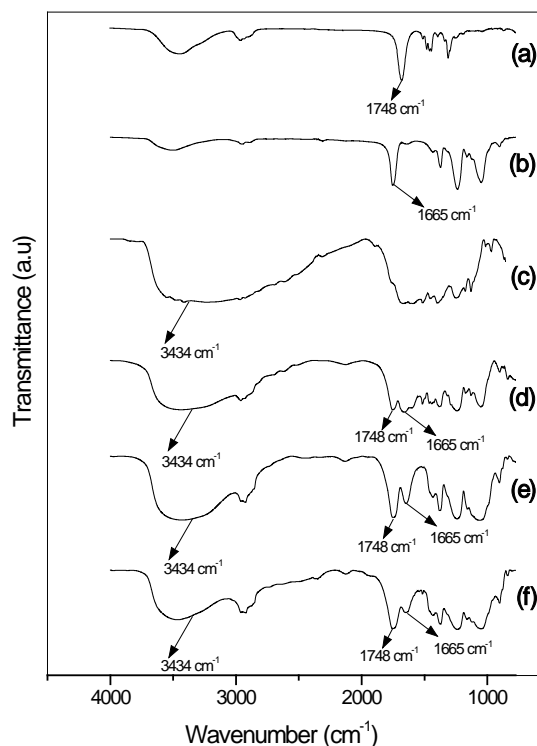


Figura 2

Los espectros de FTIR de (a) AC, (b) PVP, (c) Amoxicilina, (d) AC / PVP-Amoxi / AC, (e) AC / PVP-Amoxi / AC después de su liberación en una solución buffer de pH 7.2, (f) AC / PVP-Amoxi / AC después de su liberación en una solución buffer de pH 3.0.

Análisis de la pérdida de peso en función de la temperatura se realizó para AC / PVP-Amoxi / AC membranas. La figura 3 (a) muestra el termograma de estas membranas. Se puede observar, que, incluso a 590 ° C no existe una degradación completa de los materiales, y esto puede ser explicado por la presencia de NaOH residual utilizado para obtener la sal de sodio de amoxicilina. La primera pérdida de peso significativa, marcado como (1) en la Figura 3 (a), a 100 ° C se atribuye a la pérdida de la humedad y el disolvente adsorbido en las fibras. Tres pérdidas de peso adicionales entre 150 ° C y 500 ° C, marcado como (2), (3) y (4) se observan en la Figura 3 (a), se atribuyen a la amoxicilina, AC y PVP, respectivamente. Haciendo estas asignaciones basadas en el análisis de la pérdida de peso de las fibras de AC y PVP fibras preparadas por electrospinning, y sal de sodio de amoxicilina, la Figura 3 (b), para una pérdida de peso alrededor de 300 ° C y 400 ° C respectivamente para las fibras de AC y PVP . Amoxicilina muestra una pérdida de peso de alrededor de 200 ° C.

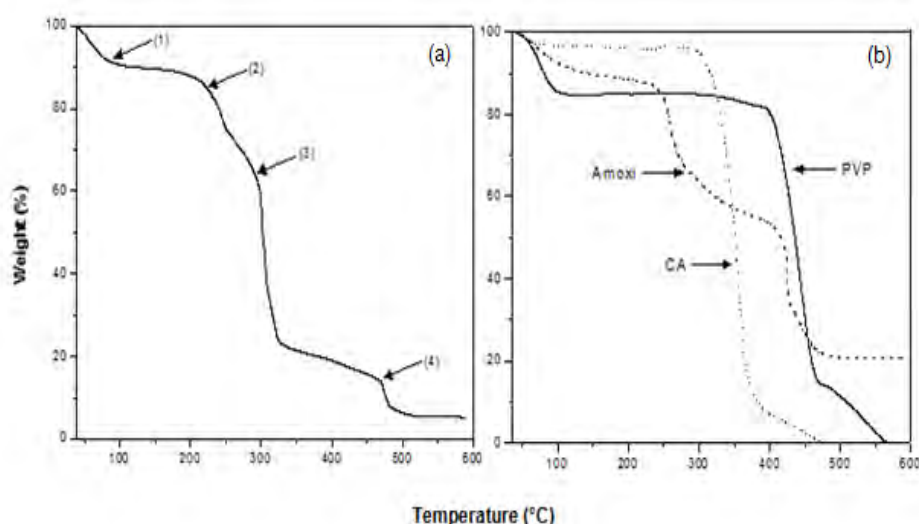


Figura 3

Los termogramas de (a) la membrana fibrosa AC / PVP-Amoxi / AC, (b) AC, PVP y amoxicilina

La presencia de la amoxicilina en las fibras AC/ PVP /AC electrohiladas [21] parece tener un efecto sobre sus propiedades mecánicas, especialmente, en su rigidez. Estrictamente hablando, la amoxicilina se encuentra localizada en la parte central de la fibra compuesta y este fármaco es más tarde difundido fuera del material compuesto. Se espera que no existen interacciones fuertes entre el polímero y la amoxicilina y no hay efectos notables en la resistencia a la tracción o en la deformación a la ruptura de la membrana. Sin embargo, la rigidez de la membrana se reduce en aproximadamente 45%. El efecto del pH sobre la liberación de amoxicilina (pH 3.0 y pH 7.2) fue analizado a través de la cinética de liberación. La cinética de liberación de amoxicilina de una membrana de AC / PVP-Amoxi / AC en soluciones buffer con pH 7.2 y 3.0 mostraron un porcentaje final de liberación de amoxicilina de 79 a pH 7.2 y 61 a un pH de 3.0, a las 48 h. La

liberación a pH = 7.2 es mayor que a pH = 3.0. Estos resultados están de acuerdo con los reportados previamente [21]; amoxicilina tiene la capacidad de formar enlaces de hidrógeno con los otros componentes de la fibra cuando se encuentra a pH 3, reduciendo así su liberación en el medio ambiente.

Parámetros k y n se obtienen graficando los valores experimentales de $\ln(M_t / M_\infty)$ frente a $\ln(t)$ y ajustando los datos a una línea recta. El parámetro n se obtuvo de la pendiente de esta gráfica, mientras que el parámetro k se obtuvo a partir de la intersección en $\ln(t) = 0$. La Tabla 1 resume los resultados obtenidos de este modo. En general, la constante cinética k , aumenta con el aumento del pH. Esto es consistente con la discusión anterior. Los valores de la cantidad de amoxicilina liberación en 10 min, 24 h y 48 h se muestran en la Tabla 1. Por otra parte, el parámetro n disminuyó a medida que el pH aumenta, esta tendencia se observa en hidrogel de liberación de amoxicilina [24] y se explica por la formación o no formación de puentes de hidrógeno. También, para una geometría cilíndrica, un valor de n igual a 0.45 o menos corresponde a un mecanismo de difusión de Fick [25]. Los valores de n entre 0.26 y 0.31 indican que el mecanismo de transporte puede ser Fickian [26]. Por lo tanto, de acuerdo con los resultados obtenidos a partir de la caracterización del material, un mecanismo de difusión se propone para la liberación de amoxicilina desde el núcleo de la fibra al medio circundante.

Tabla 1

Parámetros del modelo empírico y la cantidad de liberación de amoxicilina y 10 min, 24 h y 48 h para la membrana AC / PVP-Amoxi / AC

pH	n	k	r^2	Cantidad liberada de amoxicilina (mg) $t = 10$ min	Cantidad liberada de amoxicilina (mg) $t = 24$ h	Cantidad máxima liberada de amoxicilina (mg) $t = 48$ h
7.2	0.2438	0.2609	0.99	179.08	356.10	396.09
3.0	0.2604	0.2120	0.99	121.57	249.85	315.90

Se presentará la cinética de liberación de Triclosan a partir de la membrana AC/PVP-Triclosán/AC.

Conclusiones

Las condiciones óptimas para la preparación de fibras de acetato de celulosa, poli (vinil pirrolidona) que contiene amoxicilina o triclosan dentro de la fibra se encontraron; las

características físicas y morfológicas de estas membranas fibrosas fueron corroboradas por espectroscopia de SEM, FTIR y análisis térmico. De la caracterización mecánica de las membranas fibrosas, en general, se puede decir que las propiedades mecánicas del material no se ven afectadas por la presencia de amoxicilina dentro de la fibra. El efecto del pH sobre la liberación de la amoxicilina fue también estudiada. El porcentaje de liberación de la amoxicilina y el valor k se incrementa con el aumento en el pH. La liberación de la amoxicilina se estudió siguiendo un modelo empírico y de los parámetros obtenidos, la liberación de amoxicilina se puede producir por difusión. Estos materiales se recomiendan para la aplicación potencial local en los medios biológicos como infecciones dentales o de la piel.

Agradecimientos

Este trabajo fue apoyado por CONACYT (proyecto CB-2008 105003). Los autores también desean dar las gracias a Silvia Burruel por la obtención de las imágenes SEM.

Referencias

- [1] H. Li, J. Biomats. Science, 21, 803 (2010).
- [2] H. Chuang-Long, J. of Macromol. Sci. B, 45, 515 (2006).
- [3] E. Enz, J. of Org. Chem. doi: 10.3762/bjoc.5.58
- [4] S. Li, J. Biomater. Sci Polymer Ed., 19, 245 (2008).
- [5] D.G. Yu, Express Polymer Letters, 5, 732 (2011).
- [6] Y. Su, J. Mater. Sci: Mater Med, 20, 2285 (2009).
- [7] W. Ji, Acta Biomater., 6, 4199 (2010).
- [8] Y. K. Sung, J. Magn. Magn. Mater. doi: 10.1016/j.jmmm.2011.03.004 (2011)
- [9] X. Wu, J. Mater Sci: Mater Med, 21, 2403 (2010).
- [10] Y. N. Lin, J. Mater Sci: Mater Med, 22, 571 (2011).
- [11] P. C. Caracciolo, J. Mat. Sci: Mat Med, 20, 2129 (2009).
- [12] H. Zhou, J. Mater Sci: Mater Med, 22, 1183 (2011)
- [13] H. Wu, J. Mater Sci: Mater Med, 21, 3207 (2010).
- [14] A.A. Shutov, Technical Physics, 51, 1093 (2006).
- [15] Y. Zhang, J. Mater. Sci: Mat. Med, 16, 933 (2005).
- [16] W. Meng, J. Mater Sci: Mat. Med., 19, 2799-2807 (2008).
- [17] S. De Vrieze, J. Mater. Sci., 44, 1357 (2009).
- [18] D. Haas, J. Mater. Sci., 45, 1299 (2010).
- [19] H. Wang, J. Mater. Sci, 45, 1032 (2010).
- [20] M.M. Castillo-Ortega, J. Appl. Pol. Sci., 116, 1873 (2010).
- [21] M.M. Castillo-Ortega, Mat. Sci Eng. C, 31, 1772 (2011).
- [22] M.M. Castillo-Ortega, Mat. Letters, 76, 250 (2011)

Elaboración y Caracterización de un Laminado Aluminio/Polipropileno/Aluminio Reforzado con Fibras de Aramida

Nancy G. González Canché, J. Gonzalo Carrillo Baeza*, Ricardo A. Gamboa Castellanos

Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C. 130 No.43, Chuburná de Hidalgo, 97200, Mérida, Yucatán, México.

*jgcb@cicy.mx

RESUMEN

Los laminados fibroreforzados metálicos (FMLs por sus siglas en inglés) son materiales compuestos híbridos estructurales que consisten de láminas de una aleación metálica alternadas con láminas de un material compuesto fibroreforzado. Los FMLs se emplean en la industria aeronáutica ya que son materiales que presentan mayor absorción de energía y mejor resistencia a la propagación de grietas que el aluminio aeroespacial, además de poseer alta resistencia mecánica y baja densidad. Para la elaboración de FMLs se han utilizado principalmente resinas epóxicas como matriz, las cuales tienen un largo proceso de curado. Un método de manufactura más rápido, haría posible introducir los FMLs a otros mercados como la industria automotriz y construcción. Este trabajo se enfoca en el análisis de la adhesión interfacial de FMLs elaborados a base de aluminio y polipropileno modificado con anhídrido maleico (PPMAH) reforzado con un tejido de fibras de aramida Kevlar®. Para el análisis de la adhesión interfacial se realizó la prueba de microgota para el sistema PPMAH-fibra de aramida, y pruebas de adhesión a cortante en uniones por traslape de acuerdo a la norma ASTM D1002. El empleo de PPMAH como matriz mostró mejoras en la resistencia interfacial comparada con la de sistemas PP-fibra de aramida reportados en la literatura. La resistencia de la adhesión a cortante fue comparable a valores reportados en uniones por traslape de placas de aluminio unidas con polipropileno injertado con anhídrido maleico.

Introducción

Los laminados fibroreforzados metálicos (“Fiber-Metal Laminates” o FMLs por sus siglas en inglés) son materiales compuestos híbridos estructurales que, en su forma más común, consisten de delgadas láminas de una aleación alternadas con láminas de un material compuesto fibroreforzado, como se representa en la Figura 1.

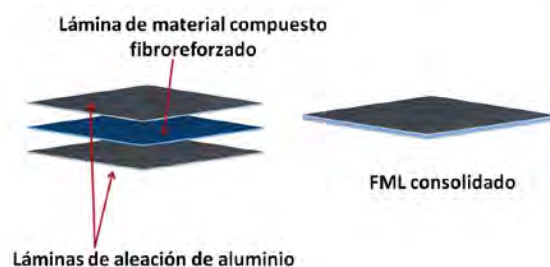


Figura 1. Estructura de un FML.

Inicialmente los FMLs utilizaron principalmente en el material compuesto resinas epóxicas, las cuales eran reforzadas con fibras como las de aramida, de vidrio y carbono. Los FMLs surgieron debido a la necesidad de desarrollar materiales para la industria aeronáutica que tuvieran un mejor desempeño a la fatiga y menor velocidad de propagación de grietas en materiales estructurales que el aluminio aeroespacial, mejorando por mucho las propiedades de los nuevos materiales en comparación a los monolíticos tradicionales. Estos materiales combinan las ventajas de los materiales metálicos y los materiales compuestos fibroreforzados como la alta resistencia mecánica, tenacidad, resistencia al impacto y resistencia a la fatiga [1-3].

El proceso de fabricación convencional de los FMLs comerciales es un proceso largo debido al tiempo de curado de la matriz termofija; lo que incrementa su tiempo de producción y costo, empleándose principalmente en aplicaciones aeroespaciales y militares que justifiquen su uso. Un método de manufactura rápido para los FMLs con materiales menos especializados haría posible introducir estos materiales a otros mercados como la industria automotriz y construcción. Una alternativa son los materiales compuestos basados en termoplásticos, los cuales son más tenaces a la fractura y ofrecen tiempos mucho más cortos de procesamiento.

El polipropileno es un polímero termoplástico que se ha empleado en el estudio de FMLs de matriz termoplástica, utilizándose como refuerzo la fibra de vidrio y la de polipropileno (polipropileno autoreforzado o SRPP por sus siglas en inglés). En este sentido, Carrillo y Cantwell investigaron las propiedades mecánicas a tensión y efectos de escalamiento de FMLs fabricados con aluminio y capas de SRPP, los FMLs exhibieron resistencia más alta que el material compuesto fibroreforzado, buena adhesión interfacial y mejor deformación a la fractura que el aluminio [4-6]. En cuanto a los sistemas de polipropileno y fibra de vidrio, Reyes y Cantwell investigaron las propiedades interfaciales, impacto y fractura de FMLs hechos con estos materiales [7]; Compston y Cantwell han evaluado la resistencia a la perforación por impacto para un FML similar [8]. Así mismo, Reyes y Kang han estudiado las propiedades mecánicas de FMLs de polipropileno reforzados con fibra de vidrio y SRPP bajo tensión y fatiga [9].

El polipropileno puede ser utilizado como matriz de materiales compuestos con fibras de ingeniería como son las fibras de aramida las cuales poseen alta resistencia a la tensión, alto módulo y tenacidad, tolerancia al daño y resistencia a la penetración por impacto. Este trabajo se enfoca en el análisis de la adhesión interfacial de FMLs elaborados a base de aluminio y polipropileno injertado con anhídrido maleico (PPMAH) reforzado con un tejido de fibras de aramida Kevlar®.



Experimental

La matriz termoplástica para este estudio es una película termoplástica adhesiva a base de PPMAH denominada comercialmente Collano 23.110 de la empresa Collano Adhesives. La matriz posee una densidad de 0.91 g/cm^3 , un intervalo de temperatura de fusión de 137 a $150 \text{ }^\circ\text{C}$ y una temperatura mínima de unión de $165 \text{ }^\circ\text{C}$. El espesor de la película empleada como matriz es de aproximadamente $46 \text{ }\mu\text{m}$. El tejido de fibras empleado fue el tejido Kevlar® 724 de arreglo tafetán balanceado, densidad textil de 1000 denier, con 24 hilos/pulgada. El tejido está elaborado a base de fibras de Kevlar®129 de densidad de 1.45 g/cm^3 y diámetro de $12 \text{ }\mu\text{m}$. El tejido fue proporcionado por la empresa textil Carolina Protect Ballistic. La aleación de aluminio empleada fue la aleación Al 1100 H14 con espesor de 1.2 mm de la empresa Productos Nacobre S.A. de C.V.

En el proceso de fabricación de tejidos, las fibras pueden ser impregnadas con una sustancia denominada sizing cuya función es evitar el daño por abrasión durante el proceso de tejido o bien mejorar la adhesión entre el tejido y una matriz determinada. Para poder tener un indicio de la composición química y el contenido de sizing del tejido de aramida; se realizó la remoción del sizing del tejido por extracción Soxhlet a una muestra de tejido de 10 cm por lado. La muestra de tejido fue previamente secada a $75 \text{ }^\circ\text{C}$ por 3 días, la extracción se realizó con acetona en ciclos de 36 minutos. Seguidamente el tejido se secó en una estufa de convección a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ por 12 horas. El porcentaje en peso del sizing se obtuvo por diferencia del peso de la muestra antes y después de la extracción mediante la ecuación 1.

$$\% \text{ sizing} = \frac{Pa-Pd}{Pa} \times 100 \quad (1)$$

Donde

Pa =Peso de la muestra antes de la extracción

Pd =Peso de la muestra después de la extracción

El solvente condensado de la extracción Soxhlet fue destilado a $70 \text{ }^\circ\text{C}$ en un rotavapor Heidoph para separar el sizing; el cual fue depositado posteriormente en una pastilla de KBr para ser analizado por FTIR en un espectrofotómetro de infrarrojo Nicolet.

La determinación de la resistencia a cortante interfacial entre la matriz de polipropileno y las fibras de aramida se realizó empleando la técnica de microgota [10]. La prueba se realizó en dos grupos de muestras; en el primer grupo las fibras fueron tomadas de tejido sin ningún tratamiento ni remoción de sizing; en el segundo grupo a las fibras les fue removido el sizing y se les hizo un tratamiento superficial con ácido fosfórico, buscando mejorar la adhesión interfacial entre la matriz y la fibra. El tratamiento consistió en la inmersión de una pieza de tejido sin sizing, en una solución de ácido fosfórico (H_3PO_4) al 40% peso por dos horas, con agitación magnética a $40 \text{ }^\circ\text{C}$. Posteriormente el tejido fue enjuagado con agua destilada hasta neutralizarlo y se secó en una estufa de vacío por 12 horas a $90 \text{ }^\circ\text{C}$.

Para formar las microgotas con la matriz de PPMAH se utilizó un método de impregnación de polvos en las fibras [11]. El polvo de la matriz se obtuvo moliendo la misma en un molino Brabender; la molienda se realizó en dos etapas empleando mallas de retén de 1.5 y 0.78 mm. El polvo obtenido se tamizó en un tamizador Rotap con una columna de 3 tamices de malla 60, 100, 140. El polvo retenido por la malla 100 produjo el mayor número de gotas con el diámetro recomendado por la literatura para la realización de la prueba de microgota (diámetro entre 80-200 μm) [12]. Las fibras tomadas del tejido de aramida fueron colocadas y fijadas a marcos de aluminio, como se muestra en la Figura 2. Las fibras montadas en los marcos fueron impregnadas con la matriz en polvo por deposición manual, luego los marcos se colocaron en una estufa Cole Parmer a 175 °C por dos horas y se retiraron para enfriarlos a temperatura ambiente.

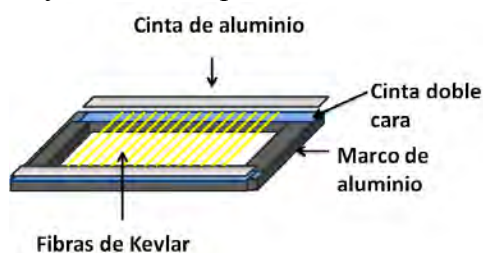


Figura 2. Marcos de sujeción de fibras.

Las gotas formadas fueron observadas en un microscopio óptico Leica; su diámetro, así como el diámetro de la fibra y la longitud de embebida de la misma, fueron determinados por medio del software AVERTV98 e IMAGE PRO PLUS. Las fibras con las gotas de diámetro adecuado fueron adheridas a bases de aluminio para montarlas en un microtensómetro fabricado en CICY [13]. La prueba se realizó empleando una celda de carga de 50 g a una velocidad de 0.1 mm/min. Un esquema de la prueba de muestra en la Figura 3. El esfuerzo cortante interfacial se obtuvo con la máxima carga registrada en la curva carga-desplazamiento de cada una de las muestras de acuerdo a la ecuación 2.

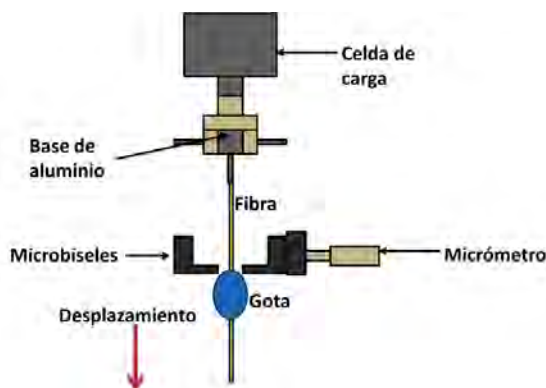


Figura 3. Esquema de la prueba micromecánica de microgota.

$$\tau = \frac{P}{\pi dl} \quad (2)$$

Donde

τ = Esfuerzo cortante interfacial

P = Fuerza aplicada

L = Longitud embebida de la fibra

d = Diámetro de la fibra

La resistencia de la adhesión a cortante de los FMLs se determinó de acuerdo a la norma ASTM D1002. Las muestras consisten de dos secciones rectangulares de aluminio unidas por medio del material compuesto fibroreforzado de tal manera que las secciones de aluminio se encuentren traslapadas en la unión, las muestras son sometidas a tensión por sus extremos de tal forma que actúa un esfuerzo cortante paralelo a la unión. Para la elaboración de muestras, primero se elaboraron laminados con la matriz termoplástica y el tejido de aramida por termomoldeo en una prensa automática Carver con un molde cuadrado de aluminio de 19.6 cm, apilando una película de la matriz, luego una capa de tejido de aramida y posteriormente otra película de la matriz. El proceso se realizó a 175 °C a una presión de 2 MPa por 20 minutos. El aluminio fue cortado con cizalla; luego fue lavado, secado a 70 °C en una estufa por 2 horas y por último limpiado con acetona. La matriz, el aluminio y los laminados aramida-matriz fueron cortados para la elaboración de paneles de muestras de acuerdo a las dimensiones de la Tabla 2.

Tabla 2. Dimensiones de materiales en paneles de muestras para prueba de resistencia de adhesión a cortante.

Material	Ancho (mm)	Largo (mm)	Espesor (mm)
Aleación de aluminio	101.6	196	1.257
Matriz	12.7	196	0.046
Laminado aramida-matriz	32.7	196	0.298

Los paneles para muestras se elaboraron de la misma forma y condiciones que los laminados termoplásticos, la secuencia de apilado y geometría final de las muestras se muestra en la Figura 4. Las placas de aluminio se colocaron de manera que la dirección de extrusión del metal fuera paralela a la dirección de la carga; la orientación del laminado fibra matriz fue de 90° respecto a la dirección de extruido del aluminio. Los paneles obtenidos fueron posteriormente cortados con una sierra cinta y pulidas para obtener secciones de 25.4 mm de ancho de acuerdo a la norma.

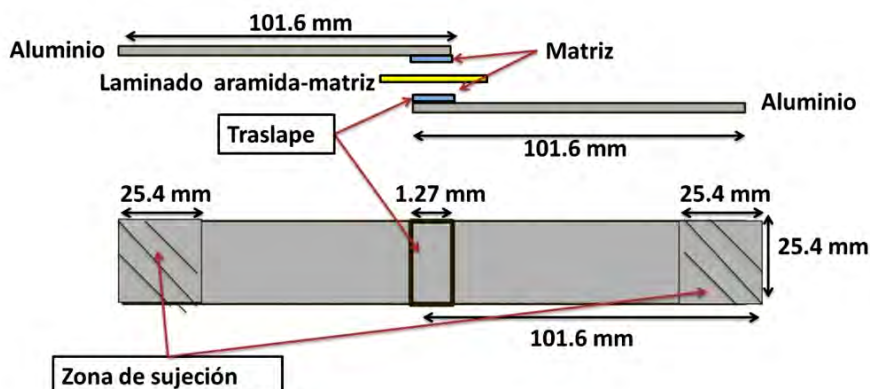
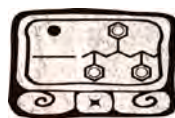


Figura 4. Geometría de muestras para prueba de resistencia de adhesión a cortante.

Las muestras fueron probadas en una máquina de pruebas universales INSTRON 5500R modelo 1125 empleando una celda de carga de 500 kg y una velocidad de cabezal de 13 mm/min. La resistencia de la adhesión a cortante se obtuvo dividiendo la carga máxima registrada para producir la desunión de la muestra dividida por el área de la unión, de acuerdo a la ecuación 3.

$$\tau = \frac{F}{A} \quad (3)$$

Donde

τ = Esfuerzo cortante a la falla

F = Carga máxima

A = Área de la sección de traslape

Resultados y Discusión

Se determinó el porcentaje de sizing en el tejido que fue de 1.45% peso. Los espectros de infrarrojo del sizing y de la matriz se muestran en las Figuras 5 y 6 respectivamente. En el espectro infrarrojo del sizing se puede observar una banda ancha en la zona de 3000 a 3600 cm^{-1} que corresponde a enlaces OH de grupos hidroxilo; también se observa un pico intenso a 1730 cm^{-1} que corresponde al grupo carbonilo (C=O) de ésteres carboxílicos y picos que corresponden a la presencia de enlaces carbono hidrógeno (C-H) de alcanos de grupos metilo o metileno (CH_3 o CH_2) de 2860 a 2960 cm^{-1} , finalmente, puede observarse la presencia de grupos aromáticos a 1640 cm^{-1} . A partir de esta información puede asumir que es posible que el sizing se trate de un ácido carboxílico aromático parcialmente esterificado.

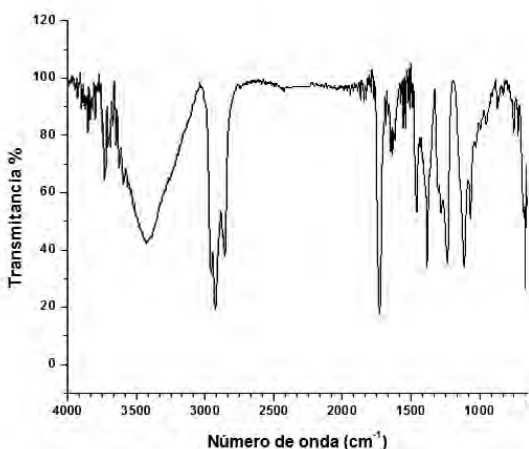


Figura 5. Espectro infrarrojo de sizing de fibras de Kevlar® 129.

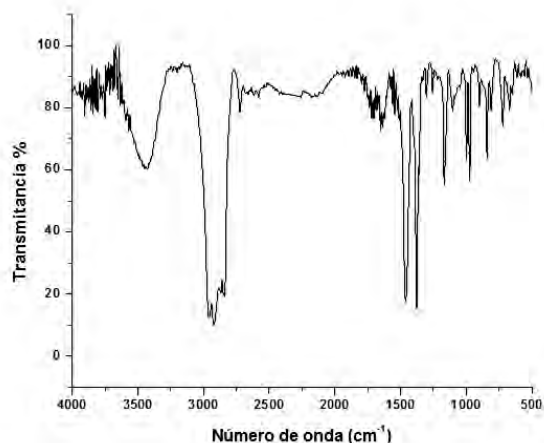


Figura 6. Espectro infrarrojo de la matriz Collano 23.110 (PPMAH).

En el espectro infrarrojo de una muestra de la matriz en polvo se observa un pico a 2920 cm^{-1} que indica la presencia de grupos metilo característico del polipropileno. El pico en 1716 cm^{-1} indica la presencia del grupo carbonilo del anhídrido maleico. El pico a 1640 cm^{-1} señala la presencia del doble enlace carbono-carbono en el anhídrido maleico.

El esfuerzo cortante interfacial entre la fibra de aramida y la matriz de PPMAH fue de $18.18 (\pm 1.60)$ MPa para el grupo de fibras no tratadas y de $17.90 (\pm 2.06)$ MPa para el grupo de fibras tratadas. Ambos grupos fueron de 13 muestras cada uno. Las curvas carga-desplazamiento de cada grupo se muestran en la Figura 7. Tanto en los valores de esfuerzo cortante interfacial como en las curvas carga-desplazamiento de las fibras sin tratamiento y con tratamiento puede observarse que no se produjo una diferencia en el esfuerzo cortante interfacial entre ambos grupos de muestras, donde el tratamiento a las fibras no produjo un incremento en el esfuerzo cortante interfacial. Sin embargo, los valores obtenidos de esfuerzo cortante interfacial son superiores a valores obtenidos en un estudio donde se realizó la prueba mecánica de la microgota entre fibras de Kevlar® 129 del mismo tipo de tejido utilizado y polipropileno atáctico. En este estudio se obtuvieron valores promedio de esfuerzo interfacial de 9.28 MPa para fibras con sizing y sin ningún tipo de tratamiento superficial [11].

Del análisis infrarrojo del sizing presente del tejido de Kevlar® se concluyó que el sizing podría ser un ácido carboxílico aromático parcialmente esterificado; en tanto que del análisis del infrarrojo del adhesivo se puede encontrar la presencia del grupo carbonilo del anhídrido maleico presente en el polipropileno. Los anhídridos de ácido y los ésteres son derivados de los ácidos carboxílicos por lo que tienen una naturaleza química similar y es posible que exista una mejor compatibilidad química entre el sizing de la fibra y el adhesivo y por tanto una mejor adhesión que el polipropileno atáctico de la literatura.

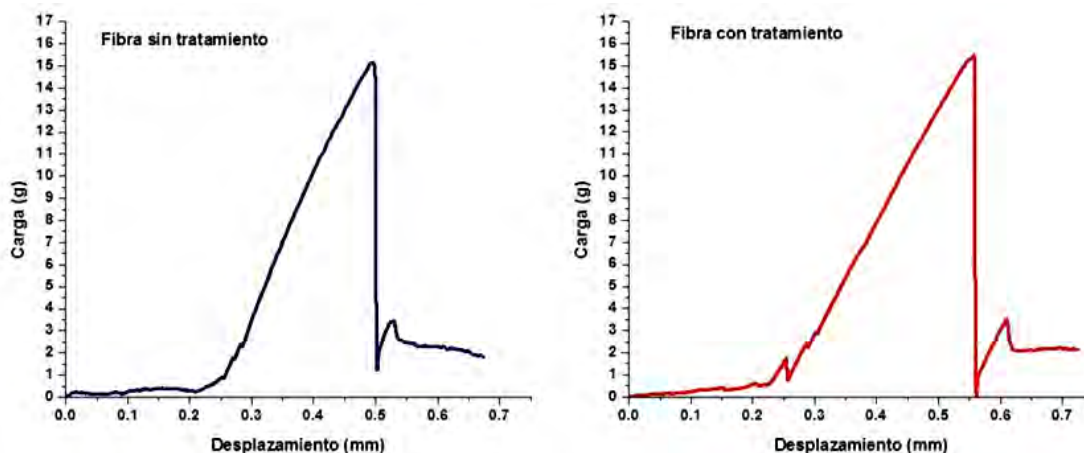
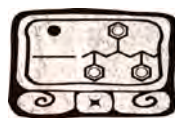


Figura 7. Curva carga-desplazamiento para prueba de microgota en fibras de aramida no tratadas y tratadas con PPMAH.

Por otra parte se realizó el análisis infrarrojo de las fibras de Kevlar[®] no tratadas y tratadas mostradas en la Figura 8. La banda de 2700 a 3600 corresponde a grupos hidroxilo. El pico a 1650 cm^{-1} corresponde al grupo carbonilo (C=O) del grupo amida, el pico a 1535 cm^{-1} corresponde a las vibraciones del flexión del enlace amina (N-H), el pico en 827 cm^{-1} indica la orientación para de la poliamida aromática. Del espectro infrarrojo de fibras no tratadas y tratadas puede observarse que no existe un incremento en la intensidad de los picos correspondientes a los grupos hidroxilo que indiquen que el tratamiento produjo una reacción de hidrólisis en la fibra y que pudiera mejorar la adhesión interfacial entre la fibra y la matriz.

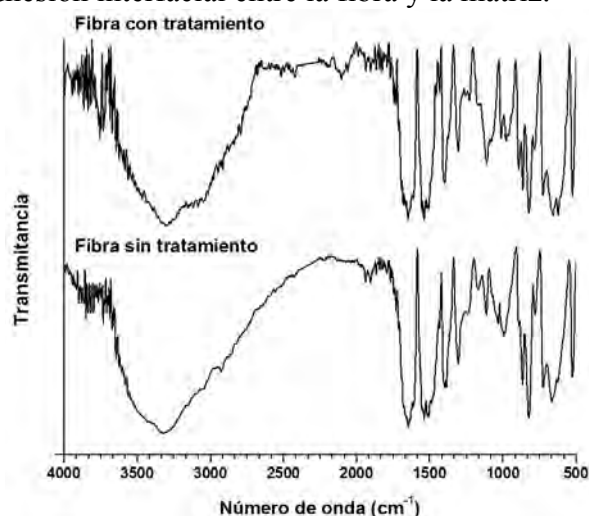


Figura 8. Espectro infrarrojo fibras de Kevlar[®] no tratadas y tratadas.

Los valores de resistencia de la adhesión a cortante en el sistema FML fue determinado de acuerdo a la norma ASTM D 1002 para un lote de 8 muestras con un valor resultante de 11.22 (\pm

0.70) MPa. La curva carga-desplazamiento de estas pruebas se muestra en la Figura 9. El valor de la resistencia de la adhesión a cortante es comparable a valores obtenidos en la literatura donde se determinó el valor de la resistencia de la adhesión a cortante en uniones por traslape de placas de aluminio previamente lijadas adheridas con PPMAH, obteniendo un valor máximo de 10.30 (\pm 0.56) MPa [14]. El valor de resistencia de adhesión a cortante obtenido aquí, ayuda a confirmar que no es necesario algún tratamiento superficial adicional sobre el aluminio cuando se utiliza esta matriz funcionalizada. La Figura 10 presenta una de las muestras en la cual se produjo la desunión entre el laminado de aramida-adhesivo y la placa de aluminio posterior a la prueba.

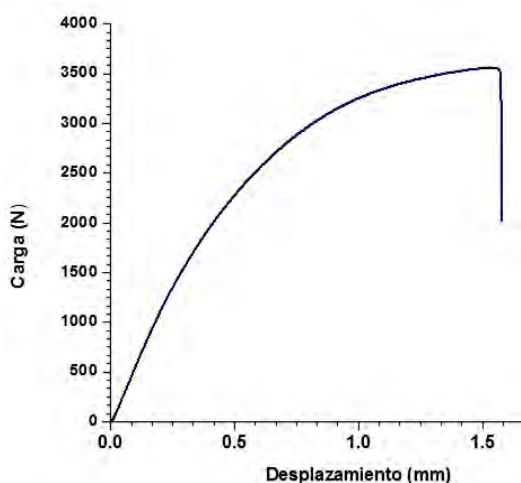


Figura 9. Curva carga desplazamiento de prueba de adhesión a cortante.

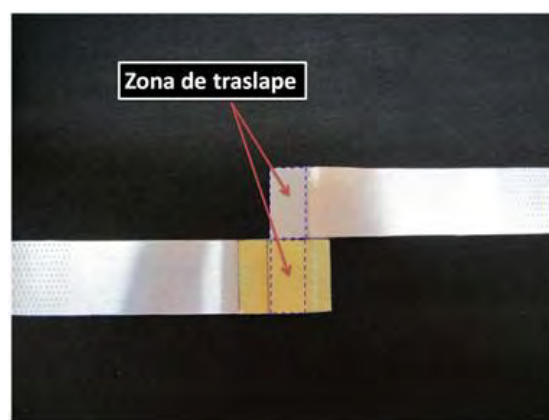


Figura 10. Muestra después de prueba de adhesión a cortante.

Conclusiones

Se logró determinar la adhesión interfacial entre las fibras de aramida Kevlar® 129 y la matriz Collano 23.110 por medio de la técnica de la microgota. El valor de esfuerzo cortante interfacial determinado fue mayor a un sistema anterior reportado entre la misma fibra y polipropileno atáctico, por lo que existe una mejora en la adhesión interfacial empleando este adhesivo a base de PPMAH. A partir del análisis de infrarrojo del sizing de la fibra de aramida y de la matriz puede decirse que es posible que exista compatibilidad química entre ambos. El tratamiento superficial realizado con ácido fosfórico en las fibras de aramida no tuvo efecto sobre el esfuerzo cortante interfacial.

Se determinó la resistencia de la adhesión a cortante entre el sistema aluminio/compuesto/aluminio de acuerdo a la norma ASTM D1002. El valor de la resistencia de la adhesión a cortante, es comparable a valores reportados en la literatura con sistemas similares. A partir de la observación de la superficie de desunión se confirma que existe una buena adhesión a cortante de este sistema, dado que el adhesivo permaneció tanto en el tejido de aramida como en la placa de aluminio.

Agradecimientos

Los autores agradecen al CONACYT el apoyo otorgado para la realización de este trabajo bajo el proyecto de Ciencias Básicas 2008, clave 101680.

Referencias

- [1] Vermeeren CAJR. An historic overview of the development of fibre metal laminates. *Applied Composite materials*. Applied Composite materials. 2003;10:189-205.
- [2] Vogelesang LB, Vlot A. Development of fibre metal laminates for advanced aerospace structures. *Journal of Materials Processing Technology*. 2000;103:1-5.
- [3] Sinmazçelik T, Avcu E, Bora MÖ, Çoban O. A review: Fiber metal laminates, background, bonding types and applied test methods. *Materials and Design*. 2011;32:3671-85.
- [4] Carrillo JG, Cantwell WJ. Mechanical properties of a novelfiber –metal laminate based on a polypropylene composite. *Mechanics of Materials*. 2009;41:828–38.
- [5] Carrillo JG. A Study of the Mechanical Properties and Scaling Effects in a Thermoplastic Fibre-Metal Laminate Liverpool: University of Liverpool; 2007.
- [6] Carrillo JG, Cantwell WJ. Scaling effects in the tensile behavior of fibre-metal laminates. *Composites Science and Technology*. 2007;67:1684-93.
- [7] Reyes G, Cantwell WJ. The mechanical properties of fibre-metal laminates based on glass fibre reinforced polypropylene. *Composites Science and Technology*. 2000;60:1085-94.
- [8] Compston P, Cantwell WJ. Impact perforation resistance and fracture mechanics of a thermoplastic based fiber-metal laminate. *Journal of Materials Processing Technology*. 2001;20:597-9.
- [9] Reyes G, Kang H. Mechanical behavior of lightweight thermoplastic fiber-metal laminates. *Journal of Materials Processing Technology*. 2007;186:284-90.
- [10] Miller B, Gaur U. Microbond method for determination of the shear strength of a fiber/resin interface: Evaluation of experimental parameters. *Composites Science and Technology*. 1989;34:35-51.
- [11] Castellanos RAG. Estudio y caracterización de un blindaje termoplástico a base de fibras de aramida. Mérida Yucatán México: Centro de Investigación Científica de Yucatán; 2011.
- [12] Drzal LT, Herrera-Franco PJ, Ho H. Fiber-Matrix Interface Test. *Comprehensive Composite Materials*: Elsevier; 2000. p. 71-111.
- [13] Arcique-Uicab MA. Diseño, construcción y optimización de un sistema de microtensión automatizado [Tesis de Licenciatura]. Yucatán, México: Instituto Tecnológico Superior de Progreso; 2012.
- [14] Chen M-A, Li H-Z, Zhang X-M. Improvement of shear strength of aluminium-polpropylene lap joints by grafting maleic anhydride onto polypropylene. *International Journal of Adhesion and Adhesive*. 2007;27:175-87.

Mejoramiento de un Sistema Estructural Sándwich Híbrido Tipo Panal.

Anhuar J. Xool Chuil, J. Gonzalo Carrillo Baeza*, Ricardo A. Gamboa Castellanos
Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., C. 43, No. 130, Chuburná de Hidalgo. C.P. 97200,
Mérida, Yucatán, México. Tel. +52 999 9428330, ext. 120

*jgcb@cicy.mx

RESUMEN

Materiales compuestos de ingeniería son de gran interés en muchas industrias, por ello los sistemas tipo sándwich con un núcleo en forma de panal de abeja (honeycomb) es una buena opción por la ligereza y rigidez que caracterizan a estos sistemas. En el presente proyecto se diseña un sistema sándwich de aluminio con núcleo tipo panal usando adhesivos termofijos para lograr la consolidación de las partes con alto desempeño a cargas estáticas (flexión y compresión). Para el diseño del sistema tipo panal se propone la integración de una espuma de poliuretano en el núcleo de aluminio que proporcione nuevas características en éste, tanto mecánicas como físicas, mejorando la estabilidad del sistema, especialmente en el núcleo donde ocupa los espacios vacíos, ayudando a unir las paredes que conforman los hexágonos del núcleo. El trabajo incluye pruebas a flexión y compresión donde se identifican valores mecánicos a la falla al igual que analizan los puntos de debilidad del material para una posible mejora.

Introducción

La búsqueda continua para desarrollar nuevos materiales estructurales, ha conducido a investigar y desarrollar nuevas tecnologías, como es el caso de los materiales sándwiches tipo panal o “honeycomb”. Estos sistemas fabricados en su forma más simple, consisten de dos láminas externas (superior e inferior) y un núcleo con una configuración tipo panal de abeja, como la más popular en su categoría [1]. La particularidad de estos materiales se debe a su excelente resistencia mecánica, resaltando su rigidez bajo flexión y su ligereza. Estos materiales son atractivos para diversas aplicaciones ingenieriles como es el caso de paredes, techos falsos, pisos de vehículos, sistemas de absorciones a impacto y sonido, aislamiento térmico, etc. [2].

Experimental

El material de las caras externas para el panel es aluminio comercial es un 1100-H14 con un espesor de 1.25 mm. Para la elaboración del núcleo se utilizó aluminio 1100-H14 con un espesor de 0.3 mm. Un adhesivo epóxico Devcon R5-45, utilizado para la consolidación cara-núcleo y un adhesivo epóxico Devcon R5-28, para la unión de los nodos del núcleo tipo panal; por último, espuma de poliuretano de Poliformas modelo UREA, la cual rellena el núcleo de aluminio tipo panal en este estudio [3].

El proyecto tiene la finalidad de elaborar tres tipos de núcleos. Núcleo de poliuretano espumado, núcleo tipo panal de aluminio y núcleo tipo panal de aluminio con poliuretano, sin variar las caras externas y el adhesivo que consolida al sándwich. Para la elaboración de los núcleos tipo panal se utiliza un equipo ondulator de lámina construido en casa. Aquí se plantea la utilización de celdas

hexagonales de aluminio con un tamaño promedio de celda 10 mm. Aparte de su configuración, las propiedades mecánicas se pueden controlar variando el espesor y alto de lámina, además del tamaño de celda. La Figura 1a muestra el equipo troquelando lámina para su posterior consolidación [4, 7]. Una vez onduladas las láminas, éstas son apiladas y los nodos de las celdas son adheridas con el adhesivo R5-28 (Figura 1b) para posteriormente unir las caras exteriores y consolidar el panel.

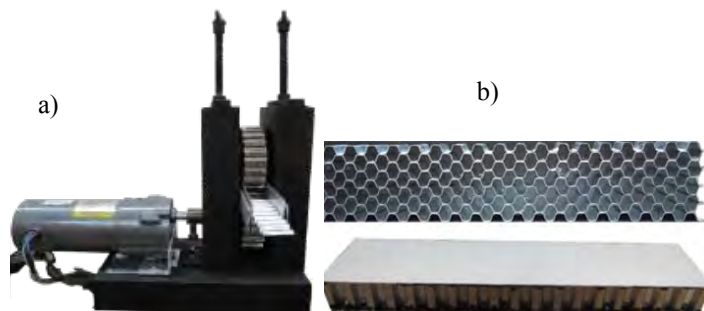


Figura 1. a) Equipo para corrugar láminas de medio hexágono, y b) núcleo y sándwich de aluminio consolidado [7].

Para la formación de los núcleos de solo espuma de PU, es utilizado un molde de acero (Figura 2), el cual puede resistir la presión que es generada durante la reacción del espumado de poliuretano (PU). Las dimensiones internas del molde son 250 mm por 250 mm y una altura de 25.4 mm. La formulación de la mezcla es 155 de polioliol y 155 de isocianato, el mezclado es manual hasta obtener una consistencia homogénea, posteriormente es vertido en el molde y se deja 24 horas de curado. El resultado es un panel homogéneo de celda cerrada como se aprecia en la Figura 3b.

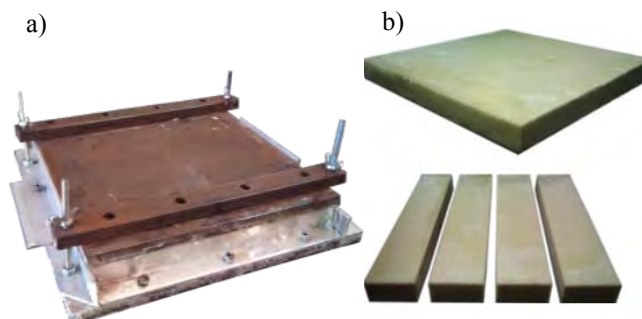


Figura 2. a) Molde de acero, y b) núcleos de PU.

La formación de los núcleos de Al/PU, es por medio de un molde de nylon con medidas internas de 250 mm por 55 mm y una altura de 55 mm. Este molde está dividido en dos partes principales Figura 3a, en una es colocado el núcleo de Al y la otra sirve como contenedor de la mezcla de la resina. Ambas partes son unidas y selladas por medio de unas prensa metálicas.

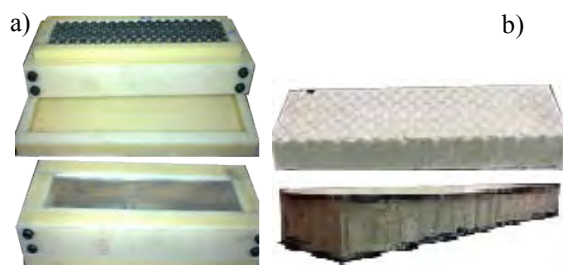


Figura 3. a) Molde para la unión del núcleo Al con PU, b) Núcleo y sándwich de Al/PU consolidado.

Muestras de compresión [5] y flexión [6] fueron elaboradas y probadas para obtener los valores correspondientes de resistencia mecánica de estos arreglos. Todas las pruebas fueron llevadas a cabo en una máquina de pruebas universal Shimadzu AG1-100KN.

Resultados y Discusión

Pruebas de compresión fueron realizadas a los materiales tipo sándwich con sus variantes de núcleos, como se puede apreciar en la Figura 4, los resultados de esfuerzo máximo de compresión lograron valores promedio de 0.75 MPa para el sándwich de PU (Figura 3b), para el sándwich de Al se tiene un esfuerzo 8.57 MPa y para el sándwich Al/PU se tiene 9.98 MPa (Figura 3a), con una ganancia del 16% respecto al sistema sin relleno, adicionalmente se puede apreciar un área bajo la curva mayor, relacionada con la tenacidad.

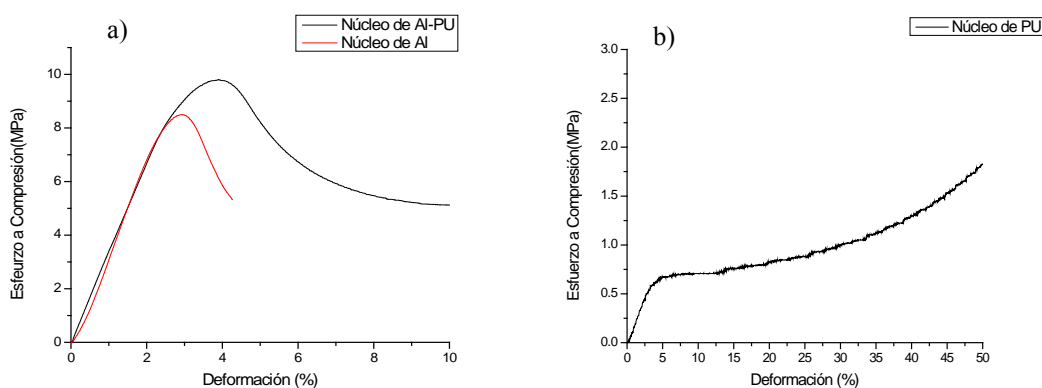


Figura 4. a) Gráfica Esfuerzo-Deformación a compresión del Al vs. Al/PU, y b) Gráfica Esfuerzo-Deformación PU.

De esta forma se puede apreciar que el comportamiento del material con núcleo de Al/PU aumenta el esfuerzo comparado contra el arreglo sin relleno; debido a la densificación del PU que ocurre dentro de las celdas hexagonales del núcleo, logrando que aproximadamente a 9% de

deformación, la carga del panel se tiende a estabilizar evitando una falla espontánea. Este comportamiento es típico de los materiales espumados como se puede apreciar en la Figura 4b, donde se aprecia el incremento de la resistencia a la compresión mientras éste se va colapsando. En la Figura 5, se puede observar el material después de la prueba y los daños físicos se hacen notar lateral y transversalmente. Para el panel espumado (Figura 5a) la deformación de las celdas de Al es regular y se forman pliegues compactos y continuos, mientras que el panel sin espuma (Figura 5b) es todo lo contrario; no existe una deformación uniforme en las celdas de Al y los pliegues no se compactan homogéneamente.

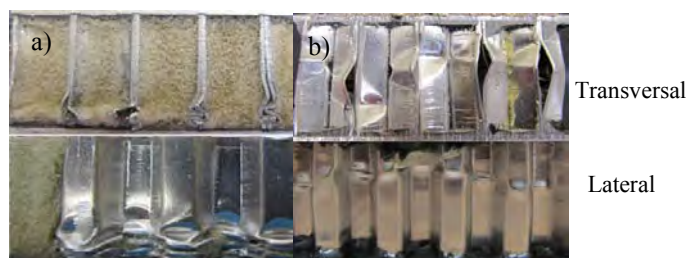


Figura 5. a) Panel con espuma, y b) panel sin espuma.

El arreglo con núcleo de PU únicamente (Figura 6a) tiene un comportamiento de deformación aproximadamente de un 50%, compactando las celdas en la espuma polimérica, causado por la constante carga aplicada, surgiendo una densificación continua, lo que ocasiona un incremento de esfuerzo en esta etapa de prueba (Figura 4b).

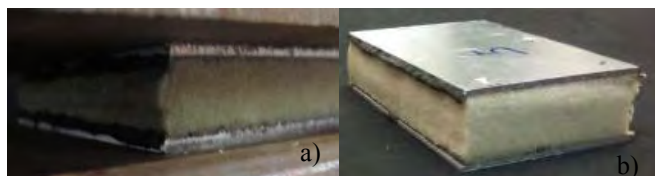


Figura 6. a) Panel con núcleo de PU, y b) panel posterior a la prueba de compresión.

La prueba a flexión se realiza a tres puntos, con una separación de postes de 170 mm, utilizando un cubo de aluminio para distribuir la carga del material en el punto de aplicación de la fuerza. En la Figura 7 se tiene las gráficas de esfuerzo a flexión y el esfuerzo a cortante, con su respectiva deformación. Se puede visualizar una disminución del esfuerzo cuando el núcleo está espumado, a diferencia de que cuando el núcleo no tiene espuma. Aquí se observó que la adhesión jugó un papel muy importante, ya que cuando está espumado el núcleo, la superficie de adhesión es prácticamente lisa con mayor superficie de adhesión pero poco agarre mecánico, mientras que en la versión si espuma, el adhesivo formó meniscos en las paredes del núcleo de aluminio mejorando el agarre mecánico. Este comportamiento se vio reflejado tanto para los valores a cortante como del esfuerzo a flexión (Figura 7). La Tabla 1 detalla los valores resultantes de los 3 grupos de pruebas.

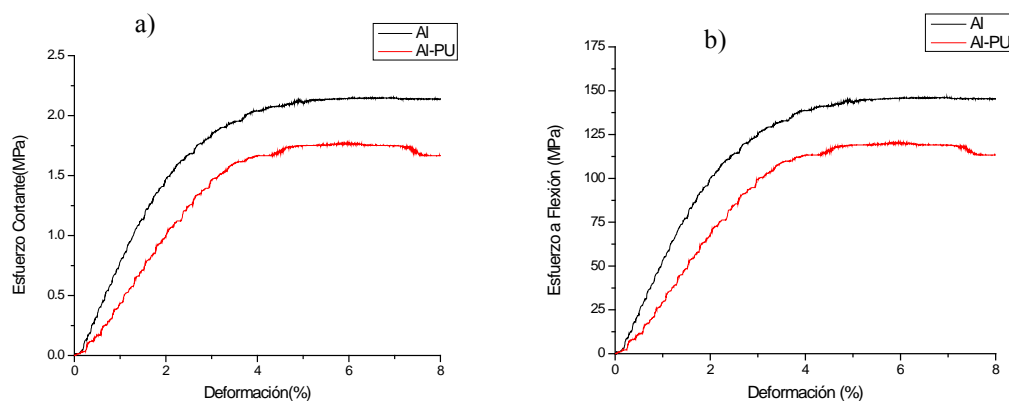
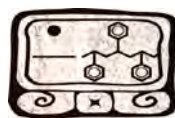


Figura 7. Gráfica Al Vs Al/PU para esfuerzo a) cortante, y b) flexión.

Tabla 1. Valores de la prueba a flexión.

Propiedades	Sándwich núcleo PU	Sándwich núcleo Al	Sándwich núcleo Al/PU
Esfuerzo a Flexión (MPa)	28.9	148.78	117.21
Esfuerzo cortante (MPa)	0.43	2.19	1.72
Deformación (%)	34.31	5.79	4.79
Módulo a flexión (MPa)	3.5	85	65
Densidad del núcleo Kg/m ³	133	189	332

En la Figura 8a se observa el daño físico después de la prueba a flexión del sistema con núcleo hueco, el cual sufre un daño visual externo en la cara inferior del sándwich reflejado como una fisura del metal, esto ocurre porque la resistencia admisible de la cara es superada, ocasionando la fractura por esfuerzos a tensión en la cara inferior. Por el contrario el sándwich con núcleo de

Al/PU no mostró daño alguno en las caras, donde en el núcleo se observa una grieta superficial en la espuma pero sin causar daño catastrófico al sistema.

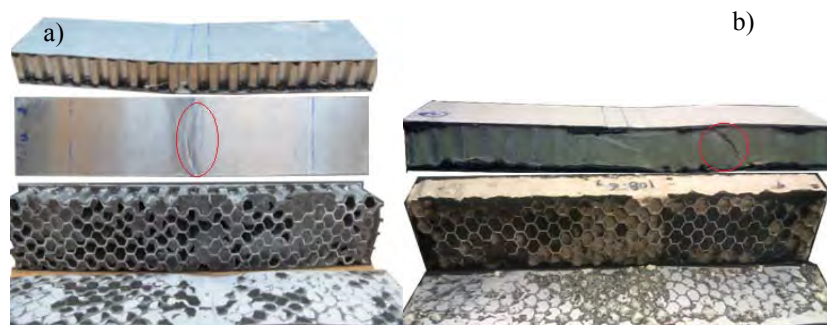


Figura 8. a) Sándwich núcleo Al, b) Sándwich núcleo Al/PU.

El sándwich con núcleo de PU, no presentó daño durante la prueba, ya que solo se tiene una deformación de 45% cuando se detuvo la prueba, mostrando un comportamiento elástico. Esto es debido al comportamiento elástico de la espuma PU, implicando un esfuerzo a flexión bajo, de 28 MPa y un esfuerzo cortante en el núcleo de 0.45 MPa. De igual forma se puede observar en la Figura 8, el desprendimiento de las caras inferiores. En comparación, se puede notar mayor cantidad de adhesivo en el núcleo solo de aluminio, que cuando se tiene PU en el núcleo. Esto pudiera influir en el desprendimiento entre cara-núcleo, ya que en una se tiene más área superficial de contacto que la otra.

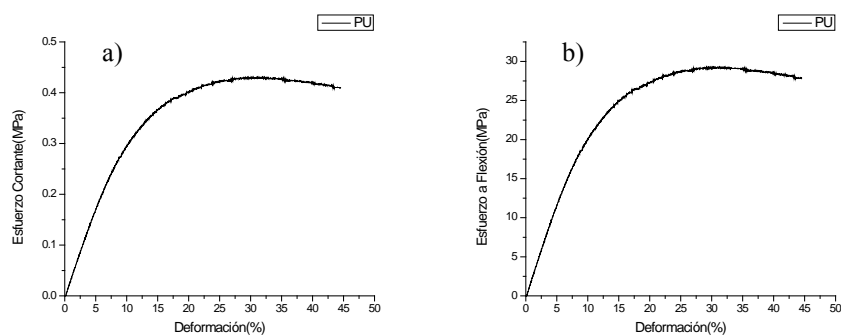


Figura 9. Gráfica del núcleo de PU; a) Esfuerzo cortante, y b) Esfuerzo a flexión.

En la Figura 10 se puede visualizar los daños físicos del panel PU; en este caso el núcleo no sufre daño alguno, pero en las caras externas el que sufre marcas, es la lámina superior del panel debido a la carga puntual que fue otorgada. Las marcas son de la pieza de aluminio encargada de

distribuir la carga a todo el panel, por recomendación de norma. Para observar la adhesión en el interior, las caras del sistema fueron forzadas a abrirse (con dificultad), mostrando que la adhesión continuó en buen estado posterior a la prueba de flexión.

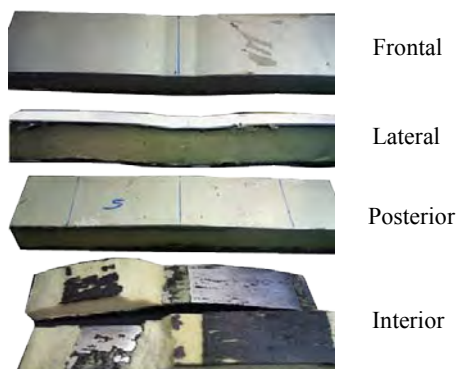


Figura 10. Daño superficial de panel sándwich con núcleo de PU.

Conclusiones

Tres arreglos de sándwiches fueron estudiados aquí; dos de “honeycomb” (con y sin espumado) y uno tercero de solo espuma de PU. Los resultados de resistencia a flexión mostraron que el sistema Al/PU no aportó mejoras en ésta propiedad, por el contrario, una ligera disminución mecánica fue observada, atribuido a una disminución del agarre adhesivo en el sistema relleno.

El aporte de la espuma en el núcleo Al/PU fue evidente a compresión, ya que el esfuerzo aumentó conforme se aumentaba la fuerza compresora, resultando atractivo para un sistema “honeycomb”, brindando mayor estabilidad al sistema. Aquí, la espuma imprimió homogeneidad en el sistema “honeycomb” reflejado en una falla más ordenada de los núcleos colapsados, prolongando también la deformación a la falla, volviéndolo un material más tenaz, ideal para absorber impactos puntuales.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Conacyt por el apoyo en el desarrollo del trabajo bajo el proyecto CB-2008-01, registro 101680.

Referencias

- [1] D. J. Syceck, “Cellular Truss Core Sandwich Structures”, Springer, (2005).
- [2] William J. Gilwee. “Honeycomb laminate composite structure”, Elsevier Science, Oxford appl.698, 646, (1976).
- [3] S. R. Reid, “Plastic deformation mechanisms in axially compressed metal tubes used as impact energy absorbers”, Int. J. Mech. Sci. 35(12), 1035–1052 (1993).
- [4] Haydn N.G. Wadley, “Fabrication and Structural Performance of Periodic Cellular Metal Sandwich Structures”, 63, 233 (2003).
- [5] ASTM Standard C365 “Standard Test Method for Flatwise Compressive Properties of Sandwich Cores”, (2000).
- [6] ASTM Standard C393 “Standard Test Method for Core Shear Properties of Sandwich Constructions by Beam Flexure”, (2000).
- [7] J.G. Carrillo Baeza, Anhuar J. Xool Chuil, “Elaboración y Caracterización Mecánica de un Material Compuesto Sándwich Tipo Panal”, VI Congreso Internacional de Materiales, CIM 2011, Bogotá, Colombia, del 27 al 30 de Noviembre, 2011.



Biopolímeros Electrolitos con Líquidos Iónicos para su Posible Uso en Baterías de Litio

Judith Cardoso¹, Pedro García-Morán¹, Ignacio González Martínez² y Dora Nava¹

¹Departamento de Física, ²Departamento de Química¹. Universidad Autónoma Metropolitana-I, Apartado Postal 55-534, México, D.F. 09340, México.
jcam@xanum.uam.mx

RESUMEN

Las baterías poliméricas de ion litio (BPLi) han sido consideradas como excelentes candidatas para la siguiente generación de equipos de almacenamiento de energía, debido a su alta densidad de energía y características de flexibilidad. Sin embargo, el desempeño de las baterías ha sido limitado por la relativamente baja conductividad iónica de los polímeros electrolitos a temperatura ambiente. Una aproximación prometedora es la adición de líquidos iónicos (LIs) a los polímeros electrolitos, debido a que hay un incremento importante en la conductividad iónica del sistema, sin decremento en la ventana de estabilidad electroquímica. Los LIs son compuestos formado de iones que tienen excelentes propiedades como son: volatilidad extremadamente baja, alta estabilidad térmica, amplio intervalo de temperatura de trabajo, es un líquido no inflamable con alta estabilidad química y electroquímica y alta conductividad iónica. La adición de estos LIs a los polímeros iónicos ha servido para incrementar la disociación de las sales de litio y como plastificantes. En nuestro grupo de trabajo, se han desarrollado biopolímeros electrolitos basados en quitosano funcionalizado con grupos sulfobetáinicos (ZWC) y se les han adicionado el LI, N-metil -N-propilpirrolidinio-bis-(trifluorometanosulfonil)imida (PYR_{1A}TSFI) por sus siglas en inglés, con sales de litio (LiClO₄ y LiPF₆) en diferentes proporciones. Las mezclas resultantes fueron caracterizadas por la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS). Los resultados mostraron que el ZWC disuelve a ambas sales de litio. El valor de su conductividad es limitados (ZWC / LiPF₆ de 10⁻⁶ Scm⁻¹). Este fenómeno es atribuido a la formación de enlaces de tipo electrostático entre los aniones del medio con el Li⁺. La adición de LI incrementa el valor de la conductividad un orden de magnitud (10⁻⁵) probando que la presencia de grupos espaciadores a la cadena biopolimérica influye en la movilidad del ión Li⁺. Este valor de conductividad aun es limitado para utilizarse en baterías, sin embargo se propone adicionar una mayor concentración de LI para mejorar propiedades de movilidad y conductividad.

Introducción

Las baterías poliméricas recargables de ion litio (BPLi) son consideradas como la siguiente generación de fuente energética para productos electrónicos portátiles y vehículos eléctricos. Sin embargo, el rendimiento de las BPLi es limitado por la conductividad iónica del electrolito polimérico. Bajo este criterio se ha intentado mejorar las propiedades de transporte de los electrolitos poliméricos adicionándoles los llamados “Líquidos Iónicos (LIs)”. Los LIs están conformados de cationes orgánicos y aniones orgánicos e inorgánicos, las interacciones iónicas ocurridas en el medio les brinda características muy interesantes como estabilidad térmica; conductividad iónica elevada; no son volátiles; ni inflamables; así también, poseen estabilidad electroquímica. Por lo tanto resultan ser atractivos para diversas aplicaciones electroquímicas [2-4] como en celdas de combustible, capacitores; así como electrolitos (o como componentes electrolíticos) para las baterías recargables de ión litio [5-7].



Los LI formados por el catión N-alkil-N-metilpirrolidona (PYR_{1A}^+) y el anión bis (trifluorometanosulfonil) imida (TFSI^-) son propuestos como componentes electrolíticos para las BPLi [5,6]. Además los cationes de pirrolidinio muestran un potencial de descomposición catódica más amplio en comparación con los cationes de amonio cuaternarios insaturados y los no cíclicos [7]; así también la presencia de protones ácidos y dobles enlaces en los cationes, presentan incompatibilidad con el ánodo de litio metálico [8].

El rendimiento electroquímico se mejora utilizando electrolitos compuestos de LI puro o LI dopado con una sal de litio adecuada (para suplir los cationes de Li^+ requeridos en las reacciones electroquímicas) combinado con un polímero apropiado [8]. Para transferir las propiedades de los LI a los sistemas de BPLi existe como camino la incorporación del LI en el electrolito polimérico. Por lo que los electrolitos poliméricos adquieren estabilidad química y flexibilidad (electrolito sólido flexible) mejorando sus propiedades mecánicas, además minimiza la separación de la interfase electrodo-electrolito. Así también, en los dispositivos electroquímicos proporciona varios beneficios, como un incremento significativo en el ciclado y durabilidad [9-10].

En trabajos previos se ha mostrado la preparación y caracterización del biopolímero quitosano con propanosultona para funcionalizarlo como zwitteriónico (ZWC) presentando una conductividad iónica a 298 K de $5.9 \times 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$ también, mostró ser capaz de disociar a las sales de litio en relaciones molares de 1:1 [11].

Este trabajo tiene como objetivo mejorar las propiedades de conductividad iónica de biopolímeros electrolitos adicionándoles sal de litio (LiClO_4 o LiPF_6) y LI ($\text{PYR}_{1A}\text{TFSI}$) para su posible uso, en baterías de ion litio. La conductividad iónica es determinada con la técnica de EIS.

Experimental

Reactivos

Líquido Iónico, N metil N propil pirrolidinio bis (trifluorometanosulfonil) imida ($\text{PYR}_{1A}\text{TFSI}$) que se utilizó es comercial, adquirido por Aldrich con un 98.0% de pureza. Las sales de litio utilizadas son: LiClO_4 Aldrich 95% y LiPF_6 Aldrich 99.9% de pureza.

Funcionalización del quitosano

El quitosano comercial (QC, ver Figura 1) (Aldrich con 85% de desacetilación), fue redesacetilado utilizando una solución al 40% de NaOH a 60 °C, de acuerdo a Chang et al. [12]. Posteriormente, al producto redesacetilado (QDA), disuelto en una solución al 2% de ácido acético, se le adicionó la 1,3 propanosultona y fue calentado a 70 °C con agitación durante 6 h. Después de purificar el producto sulfonado (QS, 2) fue cuaternizado con CH_3I en relación de 1:4 M, obteniéndose el producto denominado ZWC, 3, de acuerdo a Cardoso et al. [13]. ZWC, 3, de acuerdo a Cardoso et al. [13].

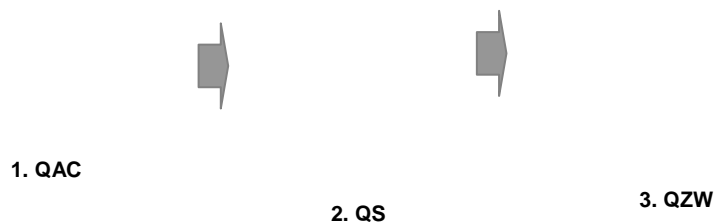


Figura 1. Síntesis del polímero zwitteriónico, ZWC (3) a partir del QDA (1) y como intermediario el polímero sulfonado (QS,2).

Preparación de Biopolímeros Electrolitos.

Se prepararon 2 biopolímeros electrolitos binarios (ZWC/Sal de litio) con cada una de las siguientes sales de litio: LiClO_4 y LiPF_6 . También se prepararon dos electrolitos poliméricos ternarios con las sales de litio antes mencionadas y la adición de LI (ZWC / sal de Litio/ LI).

Los biopolímeros electrolíticos se prepararon, disolviendo por separado el quitosano zwitteriónico (ZWC), la sal de litio y el LI (para el caso de los ternarios), en trifluoroetanol. El ZWC y la sal de litio fueron mezclados en una relación mol 1:1, esta misma relación se mantuvo en la preparación de los biopolímeros ternarios. Para el caso de la mezcla del ZWC con el LI, la relación de mezcla es en peso 1:1. Esta relación fue seleccionada debido a que en un estudio previo de composiciones se obtuvo miscibilidad entre el ZWC y el LI, con una conductividad de $6.5 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$, adecuada para evitar excedentes de LI (ver Tabla 1).

Es importante mencionar que el LI ($\text{PYR}_{1A}\text{TSFI}$) comercial utilizado en este trabajo, presenta un valor de conductividad de $2.3 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$, semejante a los informados en la literatura $\sigma = 2.8 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ verificar el valor y las unidades[14] lo que implica que es un reactivo sin presencia de humedad, confiable para la preparación y estudio de las muestras de este trabajo.

Tabla 1. Composiciones en peso entre ZWC y LI con valores de Conductividad

ZWC (g)	LI (g)	σ / Scm^{-1}
1.0	-	5.9×10^{-6}
1.0	1.0	6.5×10^{-5}
0.5	1.0	7.2×10^{-4}
-	1.0	2.3×10^{-3}

La tabla 2, muestra la relación en peso de cada componente. La solución se agitó en continuo a temperatura ambiente hasta estar homogénea, después fue colocada en un contenedor de teflón circular. El disolvente residual se evaporó lentamente en un desecador al vacío. Las muestras permanecieron almacenadas en el desecador hasta su análisis.



Tabla 2. Composición de Biopolímeros electrolitos binarios ZWC / Sal de Litio y ternarios ZWC/Sal de Li / LI. La relación del ZWC, sal de litio y LI se da en peso (g).

Muestra	Relación en peso(g)		
	ZWC	Sal de Litio	LI
ZWC / LiClO ₄	1.00	0.15	-
ZWC/ LiPF ₆	1.00	0.32	-
ZWC/ LiClO ₄ /LI	1.00	0.15	1.00
ZWC/ LiPF ₆ / LI	1.00	0.32	1.00

Caracterización de los biopolímeros electrolitos por Impedancia Electroquímica.

Para obtener datos confiables de conductividad de cada muestra, se evitó que estas tuviesen contacto con la humedad del aire. Por lo que después de la síntesis y purificación de las muestras, estas se pusieron a secar 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 10 mV en un Potenciostato / Galvanostato VMP3–Multi de BioLogic acoplado a una PC con un Software con analizador de respuesta de frecuencia (FRA).

Circuito equivalente de los biopolímeros electrolitos.

Como ya se ha mencionado, las mediciones de impedancia se realizaron en un intervalo de frecuencias de 1.0 MHz a 0.1 Hz, por lo que el circuito equivalente que representa a los Biopolímeros de este trabajo es un $(R_B C_B)(R_{MB} CPE_{MB})$ (ver figura 2) es decir es un arreglo $R_B C_B$ en paralelo, acoplado en serie a un $R_{MB} CPE_{MB}$ en paralelo. R_B representa la resistencia del Biopolímero electrolito (su recíproco es la conductancia) C_B es la capacitancia del Biopolímero, R_{MB} es la resistencia de transferencia de carga en la interfase Metal-Biopolímero y CPE_{MB} es el elemento de fase constante que representa a un capacitor no ideal, debido a la rugosidad que presenta la interfase Metal- Biopolímero. Es decir CPE_{MB} , incluye las desviaciones debidas a una polarización no homogénea de la interfase.

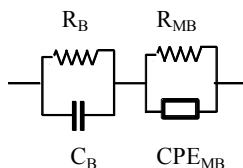


Figura 2. Circuito equivalente que representa de manera general a los Biopolímeros electrolitos de este trabajo, en el intervalo de frecuencias de (1.0 MHz a 0.1 Hz).

El circuito de la figura 2, queda representado por el ajuste de los datos en los diagramas de tipo Cole-Cole de las figuras 3 y 4.



Cálculo de la conductividad

Para este estudio el parámetro de mayor interés es la resistencia del Biopolímero electrolito (R_B), que está relacionada con la conductividad del mismo. Esta se determina con los diagramas de impedancia y a través del ajuste de los datos del circuito equivalente de la figura 2, mediante algoritmos de ajuste no lineal con mínimos cuadrados Levenberg-Marquard.

El valor de la resistencia se obtiene de la extrapolación del ajuste de los datos, en la componente real de la impedancia en el punto donde se unen el semicírculo en frecuencias altas y la región recta de bajas frecuencias (figuras 3 y 4). Una vez calculado el valor de la resistencia de cada muestra, esta es convertida en conductividad mediante la siguiente relación:

$$\sigma = \frac{1}{R_B} \frac{L}{A} \quad (1)$$

Donde σ es la conductividad A es el área de los electrodos y L, es la longitud del paso de corriente entre ellos.

Es importante señalar que la distancia entre los electrodos del dispositivo electroquímico varía de acuerdo al grosor de la película del biopolímero, por lo que la dependencia del valor de la resistencia por esta variable, se ve reflejada en los diagramas de impedancia tipo Cole-Cole de cada muestra (figuras 3 y 4).

Resultados y Discusión

Determinación de la Conductividad para el sistema binario (ZWC / Sal de Li y ternario (ZWC / Sal de Li / LI).

La figura 3 ai corresponde al diagrama tipo Cole-Cole del quitosano zwitteriónico (ZWC) sin la adición de la sal de Li, a 298 K. El espectro muestra la presencia de dos semicírculos, el primero aparece en frecuencias altas, mientras que el segundo aparece de manera incompleta en la región de frecuencias bajas; esto se debe al límite de medición de frecuencias del equipo [15].

En general el primer semicírculo observado en frecuencias altas, está relacionado con la relajación de las especies que conforman a los polímeros, mientras que el semicírculo que aparece en frecuencias bajas está relacionado a las migraciones de iones hacia el electrodo [16] y a las heterogeneidades superficiales del electrodo [17]. Esto se confirma con el efecto de la temperatura. Al incrementar la temperatura en el ZWC se observa que el diámetro de los semicírculos decrece de forma gradual (figura 3a ii - iii), es decir el valor de la resistencia (R_B) propiamente de la impedancia (Z_{real}) decrece, mostrando que existe un favorecimiento en el movimiento de iones en la estructura del ZWC. En general este efecto de la temperatura se observa en todos las muestras: sistema binario, ZWC / sal de Li (figuras 3c ii - iii), LI (figura 3d ii - iii) y sistema ternario, ZWC / sal de Li/ LI (figuras 3f ii - iii).

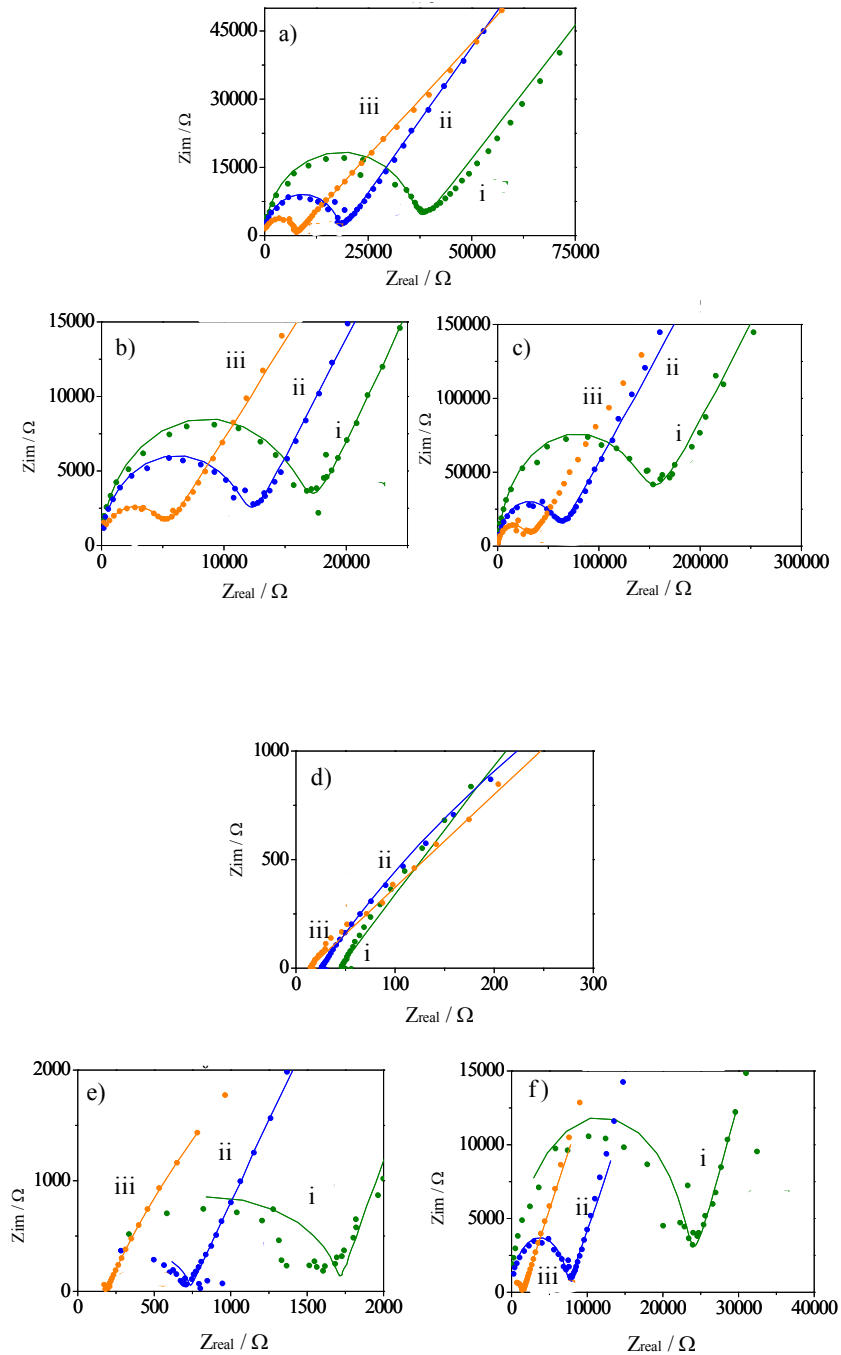


Figura 3. Diagramas de impedancia tipo Cole-Cole para diferentes Biopolímeros: a) ZWC, b) ZWC / LiPF₆, c) ZWC / LiClO₄ d) LI e) ZWC/LiPF₆/ LI f) ZWC/LiClO₄ a diferentes temperaturas, i) 298 K , ii) 323 K, iii) 373 K. Los datos experimentales se representan con la línea punteada. Los datos ajustados se representan con la línea continua.



Además del efecto observado por la temperatura es importante conocer el comportamiento que tienen el ZWC como disolvente mediante la adición de sales de litio (LiPF_6 y LiClO_4) esto se observa en los valores de conductividad. El valor de conductividad del ZWC sin presencia de sales es superior (5.9×10^{-6} tabla 3) al determinado cuando se ha adicionado alguna de las sales ($\text{ZWC} / \text{LiClO}_4 = 6.3 \times 10^{-7} \text{ Scm}^{-1}$ y $\text{ZWC} / \text{LiPF}_6 = 4.0 \times 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$ tabla 3) este fenómeno puede deberse a la posible formación de fases cristalinas; sin embargo, el difractograma (figura 5) revela la formación de fases amorfas, indicando la disolución total de la sal [18]. La ausencia de fases cristalinas también puede soportarse observando los diagramas tipo Cole-Cole de los sistemas binarios (figuras 3b y c) pues sólo se observa la presencia de un solo semicírculo. Por lo tanto se sugiere que pueden estar interactuando procesos diferentes en relación a la estructura y a la dinámica de la cadena de los sistemas binarios $\text{ZWC}/\text{LiClO}_4$ y ZWC/LiPF_6 [18].

Cabe mencionar que la conductividad del sistema binario con presencia de LiPF_6 presenta una mayor conductividad con respecto al LiClO_4 (tabla 3). Esto puede deberse a que la conductividad esta se debe únicamente al movimiento de los aniones, y estos a su vez formen enlaces con los cationes (Li^+) del tipo interacción electrostática.

Tabla 3. Conductividad y Energía de Activación para diferentes muestras.

Muestra	σ / Scm^{-1}
ZWC	5.9×10^{-6}
ZWC/ LiClO_4	6.3×10^{-7}
ZWC/ LiPF_6	4.0×10^{-6}
LI	2.3×10^{-3}
ZWC / LI	6.5×10^{-5}
ZWC/ LiClO_4 /LI	4.9×10^{-5}
ZWC/ LiPF_6	7.4×10^{-5}

El comportamiento que muestra el diagrama de Arrhenius (figura 6) muestra un cambio de pendiente, en el que la cadena comienza a moverse, lo que puede indicar el rompimiento de los enlaces electrostáticos.

Debido a que los LI son buenos disolventes, se propuso mejorar las condiciones de movilidad de los iones Li^+ del sistema binario adicionando LI en una relación 1:1 con el ZWC.

Uno de los puntos importantes para mejorar la conductividad, es tener materiales amorfos. Es bien conocido que el quitosano es un biopolímero semicristalino, como puede verse en la figura 5. Después de la funcionalización con propanosultona (SC) y su posterior cuaternización (ZWC), se obtuvieron compuestos amorfos. Esto es debido a que la presencia de esta cadena lateral, rompe la formación de los puentes de hidrógeno entre los grupos hidroxilos del anillo carbohidratado (ver figura 5).

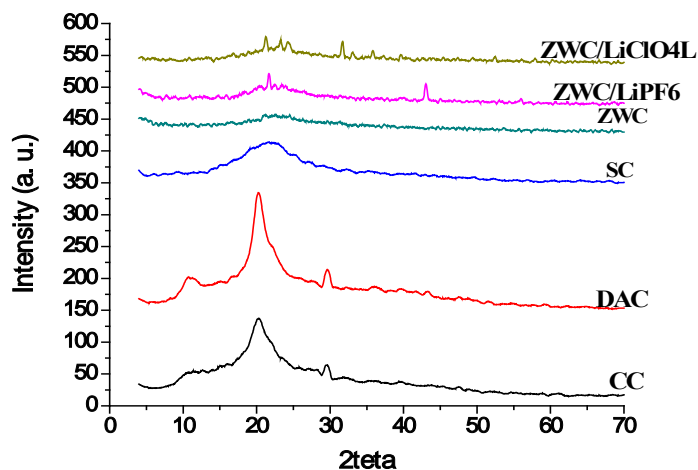
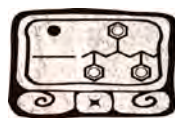


Figura 5. Difracción de Rayos – X del ZWC (línea azul), ZWC /LiPF₆ (línea verde) y ZWC/LiPF₆ (línea rosa).

La presencia de LI incrementa un orden de magnitud el valor de la conductividad del ZWC ($6.5 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$), así también se puede observar que la conductividad del sistema ternario ZWC/LiPF₆/LI es mayor con la presencia de la sal de LiPF₆ ($7.4 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$) en comparación con la de LiClO₄ ($4.9 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$). Este fenómeno revela la existencia de grupos espaciadores flexibles que influyen en los aniones permitiendo, la movilidad del ión Li⁺. Con el fin de mejorar las propiedades de movilidad iónica y mecánicas, se realizarán estudios incrementando la concentración de LI.

En la figura 6 se muestran los termogramas obtenidos por DSC modulado (TA Instrument). Se muestran los valores de Cp reversible con la finalidad de identificar las Tg's de los sistemas estudiados.

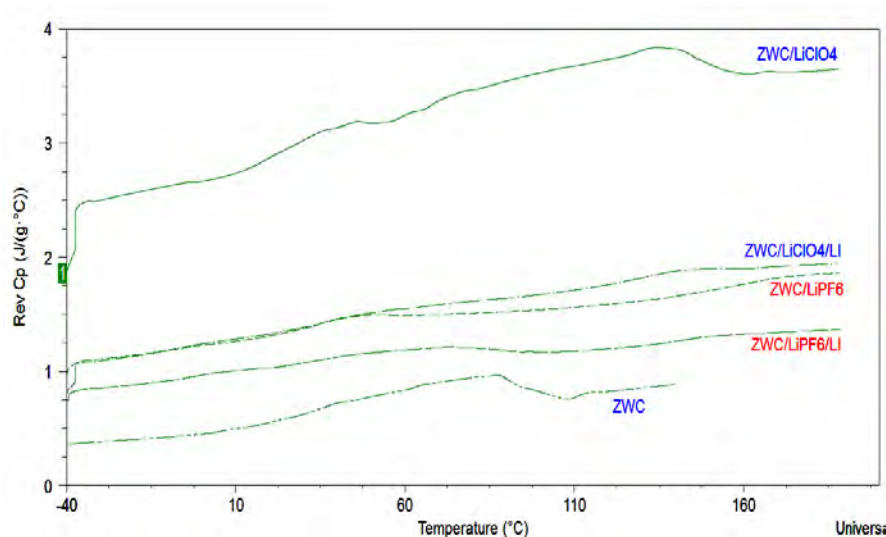


Figura 6. Termogramas obtenidos por DSC modulado de los sistemas con y sin líquido iónico



La determinación de la Tg's del quitosano y sus derivados no son fáciles de obtener, sin embargo se observa para el caso del quitosano con la sal de LiClO₄ que aparece un cambio en el Cp reversible alrededor de 140 °C en comparación con el ZWC que muestra este mismo cambio en el Cp pero alrededor de 85 °C. Estos cambios lo atribuimos a un acambio en la estructura por una rigidización de la cadena por la formación de una red entre los grupos iónicos del ZWC y el ZWC y la sal.

Conclusiones

Se obtuvieron biopolímeros que pueden ser utilizados como electrolitos mediante la adición de LI y sales de litio, obteniendo una mejor conductividad en la sal LiPF₆. Así también los resultados mostraron que las propiedades mecánicas y de movilidad del ión Li⁺ del biopolímero electrolito pueden mejorarse incrementando la concentración de LI en los sistemas ternarios.

Referencias

- [1] R. Frech, S. Chintapalli, P. G. Bruce, C.A. Vincent, *Macromolecules* 32, 808 (1999).
- [2] J.H. Shin, W. A. Henderson, S. Passerini, *Electrochem. Solid-State Lett.* 8, A125 (2005)
- [3] J.H. Shin, W. A. Henderson, F. Alessandrini, *Electrochim. Acta* 50, 3859 (2005).
- [4] J.H. Shin, W. A. Henderson, C. Tizzani, S. Passerini, S. -S. Jeong, K, -W. Kim, J. *Electrochem. Soc.* 153 (9) A1649 (2006).
- [5] D. MacFarlane, J. Sun, M. Forsyth, P. Meakin, N. Amini, *J. Phys. Chem. B* 103, 4164 (1999).
- [6] G. B. Appetecchi, M. Montanino, D. Zane, M. Carewska, F. Alessandrini, S. Passerini, *Electrochim. Acta* 54, 1325 (2009).
- [7] Z. B. Zhou, H. Matsumoto, K. Tatsumi, *Chem. Eur. J.* 12, 2196 (2006).
- [8] V. Koch, C. Nanjundiah, G. Appetecchi, B. Scrosati, *J. Electrochem Soc.* 142 L116, (1995).
- [9] R. Marcilla, F. Alcaide, H. Sardon, J. A. Pomposo, C. Pozo-Gonzalo, D. Mecerreyes, *Electrochem. Commun.* 8, 482 (2006).
- [10] N. Matsumi, K. Sugai, M. Miyake, H. Ohno, *Macromolecules* 39, 6924 (2006).
- [11] J. Cardoso, P. Morán, G. Vázquez - Huerta, I. González, D. Nava. XIII Simposio Latinoamericano de Polímeros, SLAP. Bogotá Colombia, Septiembre 2012.
- [12] L. Chang, G. J. Lee, W.R. Fu, *Carbohydrate Research* 303, 327 (1997).
- [13] J. Cardoso, P. García, G. Vázquez, I. González. Second US-Mexico Meeting "Advanced Polymer Science" and XXIV SPM National Congress. Riviera Maya, Q. Roo, México. December 2011
- [14] J-H Shin, W A. Henderson, and S. Passerini [13] *J. Electrochem. Soc.*, 152 (5) A978-A983 (2005).
- [15] R. Antaño, Tesis de Maestría, Universidad Autónoma Metropolitana, (1997)
- [16] H. Xie, Y. Liu. *J. Appl. Polym.* 80, 903 (2001)
- [17] M. E. Jacob, E. Hacket, E. P. Giannelis. *J. Mate. Chem* (2003).
- [18] B. Huber, J. Sudemeyer, B. Roling, *J. Phys. Chem.* In Press.



XXV
Congreso Nacional
de la Sociedad
Polimérica de México

Mérida, Yucatán, 7-10 de Noviembre de 2012

Síntesis y caracterización de polipirrol litiado como base para obtener electrodos para baterías de litio

Judith Cardoso^{1*}, Pedro García-Morán¹, Ignacio González Martínez² y Dora Nava¹

¹Departamento de Física, ²Departamento de Química. Universidad Autónoma Metropolitana-I, Apartado Postal 55-534, México, D.F. 09340, México.

*jcam@xanum.uam.mx

RESUMEN

El creciente interés, en el desarrollo de baterías de ion litio “todo polímero” (BIL), ha impulsado la búsqueda de nuevos materiales poliméricos para su aplicación como soporte de electrolitos y como separador de los electrodos. El desempeño de las baterías está determinado por las propiedades del material activo del electrodo (sales de litio), cuyo desempeño depende de su morfología y composición. Uno de los retos más importantes en el diseño de una batería es el mejorar la interfase entre ambos, el soporte del electrolito (conductor iónico) y los electrodos. En este trabajo se propone incrementar el contenido de litio en el cátodo, utilizando polipirrol (PPY) a través de una reacción de litiación y estudiar su comportamiento electroquímico. Se trabajó con PPY comercial dopado con carbón grafito (PPYC) y PPY obtenido por polimerización por plasma (P-PPY). La reacción de litiación del polipirrol se realizó a -78°C, adicionándole un equivalente de n-butil litio a una mezcla de polipirrol disperso en tetrahidrofurano. Se observó el desprendimiento del butano, producto de la extracción del hidrógeno unido al nitrógeno del pirrol y generando el polipirroliluro de litio. La caracterización se realizó utilizando su espectro de FTIR y por DSC, TGA y espectroscopía de impedancias (EIS).

Introducción

Numerosas investigaciones sobre polímeros orgánicos conductores se basan en el desarrollo de nuevos polímeros conjugados, los cuales son aplicados en baterías recargables, capacitores electrolíticos, ventanas ópticas, celdas a combustibles, etc. Entre los polímeros más investigados desde 1980, se presentan el polipirrol, politiofeno y polianilina. En 1979, A. Díaz mediante la oxidación electroquímica del pirrol en acetonitrilo obtiene películas de polipirrol sobre la superficie del electrodo, con propiedades mecánicas favorables, relativamente densas y conductoras [1]. El objetivo de este trabajo es generar nuevos materiales con características ambivalentes, de conductor electrónico y conductor iónico, para mejorar la interfase entre los electrodos y el polímero que funciona como conductor iónico para su posible uso en baterías de ion litio.

Parte Experimental

Substancias químicas

Se usó polipirrol dopado con 20 % en peso de carbón negro (PPYC); el n-butil litio en disolución en hexanos 1.6 M y tetrahidrofurano anhidro (THF); todas las sustancias químicas fueron obtenidas de Sigma Aldrich y se usaron como se recibieron. El polipirrol (P-PPY) preparado por



polimerización por plasma fue proporcionado por parte del grupo de biomateriales del departamento de Física.

Reacción de litiación de polipirrol

Para preparar el polipirrol litiado dopado con carbón, PPYC-Li se siguió la siguiente técnica: en un matraz de 3 bocas con una barra de agitación magnética se dispersaron 5.5 g de PPYC en 150 mL de THF; entonces el sistema fue purgado con nitrógeno gaseoso. Luego se enfrió con nitrógeno líquido, la reacción se realizó a -78°C por 30 min, adicionando gota a gota el n-butirio litio; se observó el desprendimiento del butano, producto de la extracción del hidrógeno unido al nitrógeno del pirrol y generando la sal entre el pirrol y el litio [2]. Después se permitió que alcanzara la temperatura ambiente; se filtró, se lavó con acetona y se puso a secar a 50°C a vacío por 72 horas. La muestra de P-PPY-Li fue preparada de manera similar, litiando la muestra de polipirrol preparada vía polimerización por plasma.

Espectroscopia de Impedancia Electroquímica

Las medidas de impedancia electroquímica se llevaron a cabo usando una celda de placas paralelas de acero inoxidable, con una área $A=0.835\text{ cm}^2$, la distancia entre las placas fue de $6\text{ }\mu\text{m}$. La celda fue colocada dentro de una caja de guantes en ambiente Argón. Todas las medidas se llevaron a cabo a temperatura controlada de $25 \pm 1^{\circ}\text{C}$. Los espectros de impedancia se realizaron en un intervalo de frecuencias de 1.0 MHz a 0.1 Hz, con una amplitud de potencial de 10 mV ac, en un Potenciostato-Galvanostato VMP3 – Multi de BioLogic acoplado a una PC con un Software con analizador de respuesta de frecuencia (FRA). El ajuste de los resultados experimentales fue calculado utilizando un algoritmo de regresión no lineal del tipo Levenberg-Marquard.

Resultados

Espectroscopia de infrarrojo

Las muestras PPYC y PPYC-Li fueron caracterizadas por FTIR en un equipo Spectrum GT de Perkin Elmer con una resolución de 2 cm^{-1} , las muestras fueron secadas previamente y preparadas en pastilla de KBr. Según la figura 1, en ambas muestras no se detectó ningún cambio, lo cual indica que el material no sufrió deterioro luego de la modificación. El enlace N-Li se manifiesta por abajo de 400 cm^{-1} por ello no fue detectado en el infrarrojo mediano. En la figura 1 se muestran los espectros de las muestras dopadas con carbón.

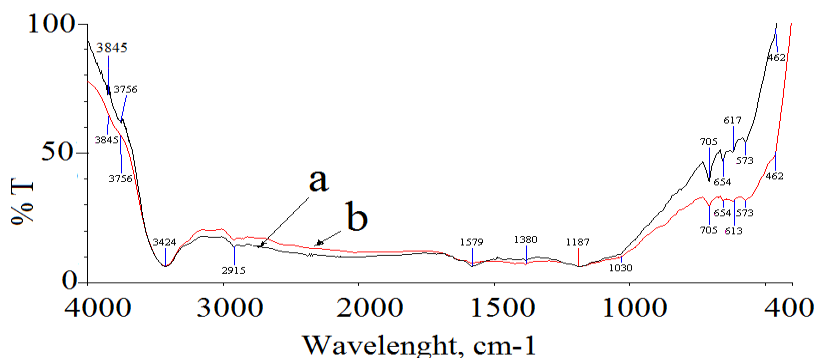
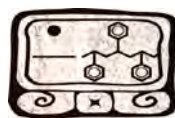


Figura 1. Espectros de FTIR de las muestras de PPYC y PPYC-Li.

Calorimetría de barrido diferencial, DSC

Los cambios térmicos fueron medidos utilizando un Calorímetro Diferencial de Barrido Modulado MDSC (TA) unido al microprocesador Thermal Analyzer 2100, a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min y con una amplitud de $\pm 0.5^\circ\text{C}$ y un periodo de 40 segundos, con un flujo de nitrógeno de 50 mL/min en el intervalo de -50 a 150 °C. Todas las muestras presentan un fuerte cambio endotérmico alrededor de 80 °C, la cual podría ser una fusión, aunque Vishnuvardhan ha sugerido que podría ser una transición vítrea [3]. En la figura 3 se observa que luego de la litiación, se obtuvo un aumento de la temperatura a la cual se presentó el pico endotérmico, esto puede deberse a las fuertes interacciones entre el litio y el nitrógeno, lo cual lleva a una menor movilidad de las cadenas.

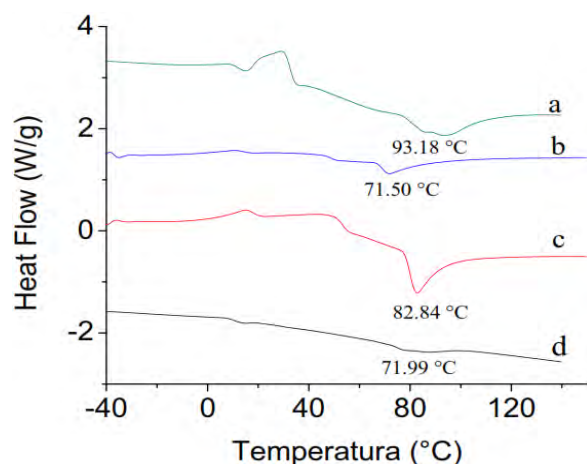
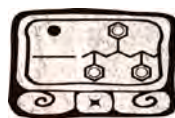


Figura 2. DSC de las muestras a) P-PPY-Li, b)P-PPY, c) PPYC-Li y d) PPYC.



Estabilidad térmica de las muestras

La estabilidad de las muestras fue estudiada a través de termogravimetría (TGA) utilizando una termobalanza Pyris1 de TA instruments. En la figura 3 se nota que no hay cambios a bajas temperaturas, solo después de 200 °C se observa que aumenta la rapidez de descomposición de todas las muestras; sin embargo, su descomposición es lenta. Por otro lado, en la zona de interés, por abajo de 100 °C, se muestra buena estabilidad. En ambos casos se muestra una mayor velocidad de descomposición cuando se ha formado la sal correspondiente. Td10% es la temperatura a la cual se ha descompuesto 10% del peso de la muestra, en este caso todas las muestras presentan una estabilidad similar excepto la del polipirrol dopado con carbón antes de ser litiado (curva d).

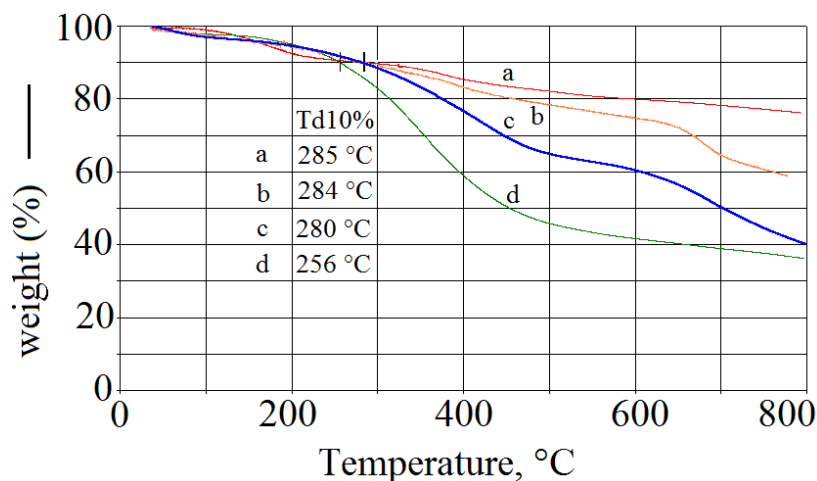


Figura 3. Curvas de termogravimetría de las muestras a) PPYC, b)PPYC-Li, c) P-PPY-Li y d)P-PPY.

Morfología

Las muestras C-PPY y C-PPY-Li fueron analizadas por microscopía electrónica de barrido (SEM). El cambio en la topología es evidente como se muestra en la Figura 4. Hay formación de aglomerados tipo “rosa” cuando el PPY es litiado, debido a las mayores interacciones en la sal del polipirrol.

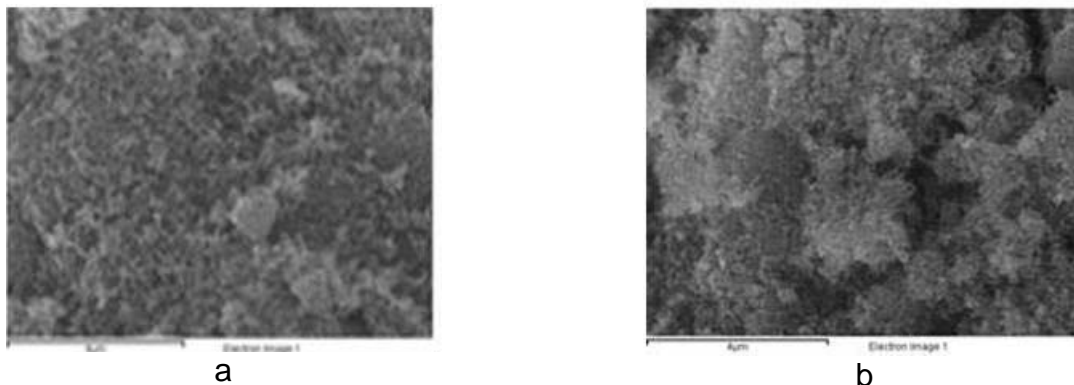


Figura 4. Imágenes obtenidas por SEM de a) PPYC y b) PPYC-Li, muestras de polipirrol dopado con carbón antes y después de litiar respectivamente.

Circuito equivalente del Polipirrol

La forma más simple de interpretar al polipirrol dentro de una celda de medición de placas paralelas, es un resistor R_b acoplado en serie a un circuito $R_{mp}CPE_{mp}$ en paralelo (simbolizado aquí como el circuito $R_b (R_{mp}CPE_{mp})$) (figura 4). Aquí R_b representa la resistencia del seno del polipirrol (su recíproco es la conductancia), R_{mp} es la resistencia de transferencia de carga en la interfase metal-polipirrol y CPE_{mp} es la polarización de la interfase metal-polipirrol.

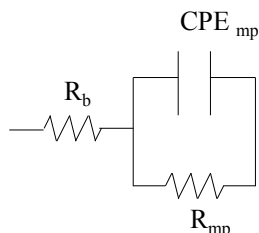


Figura 5. Circuito equivalente simple que representa un electrolito (polipirrol) en el intervalo de frecuencias de (1.0 MHz a 0.1 Hz).

El circuito sólo es válido bajo la condición de que el electrodo empleado no permita que se lleve a cabo reacción electroquímica alguna. A este tipo de electrodo se le conoce como electrodo bloqueante. Es importante mencionar que la resistencia R_b incluida en el circuito equivalente no representa a ningún proceso faradaico, sino únicamente a la oposición del polipirrol a conducir cargas eléctricas (en este caso iones).

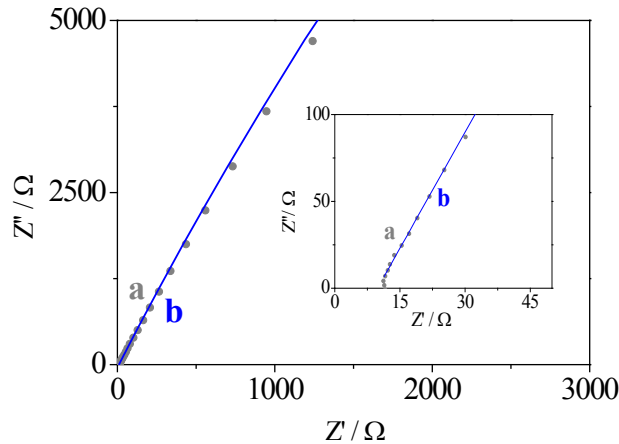


Figura 6. Diagrama de Nyquist para el circuito equivalente del porripirrol (figura 5) en el intervalo de frecuencias de 1.0 MHz a 0.1 Hz. a) Datos experimentales - línea punteada gris y b) Datos ajustados - línea continua azul con resistencia total $R_t = 1.3 \times 10^5 \Omega$ y $CPE = 4 \times 10^{-7} F/cm^2$.

La impedancia real del polipirrol, presenta un comportamiento en el que la interfase metal-polipirrol no es completamente plana sino que siempre presenta cierta rugosidad, en realidad su impedancia es un valor promedio de las contribuciones de regiones con distinta distribución de carga. Por esta razón la interfase no puede ser representada adecuadamente como un capacitor; sino más bien como un elemento de fase constante (CPE) que refleja un comportamiento de tipo capacitivo (ecuación 1) pero que incluye las desviaciones debidas a una polarización no homogénea de la interfase (Q_{mp}) [4]. Esto se ve reflejado en el diagrama de Nyquist (figura 6) que representa el comportamiento del polipirrol como una tendencia lineal a bajas frecuencias pero no perpendicular al eje real sino formando un ángulo mucho menor de 90° .

$$Z_{CPE} = R_{mp} + \frac{1}{j\omega Q_{mp}} \quad (1)$$

Por lo tanto el circuito de la figura 4, queda representado por el ajuste de los datos del diagrama de Nyquist mostrados en la figura 6b.

Análisis para obtener la resistencia de Polipirrol por la técnica de EIS

Como ya se ha mencionado el parámetro de mayor interés a obtener es la resistencia del polipirrol (R_b), que está relacionada con la conductividad del mismo. Este valor se obtiene del ajuste de datos (figura 6b), en la región de altas frecuencias de la componente real de la impedancia del diagrama de Nyquist (recuadro de la figura 6). Es importante mencionar que para obtener un valor preciso de la resistencia, las mediciones se realizaron cinco veces obteniéndose así, el valor promedio de la resistencia (R_{bm}).

Una vez calculada la resistencia promedio (R_{bm}) del polipirrol se procedió a determinar el valor de la conductividad mediante la siguiente relación:

$$\sigma = \frac{l}{AR_{bm}} \quad (2)$$

Donde σ es la conductividad en Scm^{-1} , l para una celda de placas paralelas es la longitud del paso de corriente entre los electrodos ($l = 6 \mu\text{m}$) y A es el área de los electrodos ($A = 0.385 \text{ cm}^2$). El valor de resistencia fue de $R_{bm} = 9.84 \Omega$, obteniéndose la conductividad del polipirrol a 25°C de $\sigma = 1.6 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$.

Referencias

- [1] Diaz A. F., Kanazawa K. K. and Gardini G. P., Journal Chemical Society., Chemical Communication., 635-636, (1979).
- [2] Katritzky, A, R; Akutagawawa, K. Organic Preparations and Procedures International: The New Journal for Organic Synthesis. 20(6), 585-590, (1988).
- [3] Vishnuvardhan, T K; Kulkarni, V. R; Basavaraja, C; Raghaverndra, S. C. Bulletin of Material Science., 29(1), 77-83, (2006).
- [4] R. Antaño López, *Aplicación de un Algoritmo basado en un "Modelo de Medición" para detección de errores en las medidas experimentales de Impedancia*, p. 98, Tesis de Maestría, Universidad Autónoma Metropolitana, (1997).



XXV
Congreso Nacional
de la Sociedad
Polimérica de México

Mérida, Yucatán, 7-10 de Noviembre de 2012

Estudio experimental de laminados independientes de aramida/polipropileno para impactos de alta velocidad

Rodrigo H. Rafful Concha, José G. Carrillo Baeza*, Ricardo A. Gamboa Castellanos

*jgcb@cicy.mx

Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., C. 43, No. 130, Chuburná de Hidalgo. C.P. 97200, Mérida, Yucatán, México. Tel. +52 999 9428330, ext. 120

RESUMEN

El presente trabajo se basa en la caracterización de un material compuesto de polipropileno (PP) reforzado con aramida en un formato de laminados independientes con el fin de observar la interacción entre estos dos materiales conocidos por no tener buena afinidad interfacial, ayudado con pruebas dinámicas de impacto normal obteniendo el límite balístico del material en estudio. Para comprender el efecto del espesor por apilamiento de laminados independientes, es necesario hacer un estudio sobre el comportamiento del material ante alto impacto. Esto se hace evaluando las muestras ante impactos con base a arreglos de aramida reforzados con polipropileno para después determinar el límite balístico teniendo como resultado un comportamiento en particular de cuanta energía en impacto puede soportar el material ante un impacto aumentando el número de capas de aramida y también la velocidad residual con la que el proyectil sale del material.

Introducción

Los materiales compuestos con enfoque balístico han manifestado un excelente comportamiento en comparación a los arreglos tradicionales de fibras, como aramida y fibra de vidrio. El comportamiento de los materiales compuestos de grado balístico (*armor-grade composite*) están vinculados fuertemente a parámetros como: el tratamiento de la fibra, la secuencia de apilamiento, el espesor y la flexibilidad del tejido por mencionar algunos [1]. Estos parámetros, actuando en conjunto dentro ciertos valores exhiben una buena protección balística y una resistencia a la penetración, actuando como “amortiguador” de la energía cedida por el proyectil ante un alto impacto [2]. Algunos de los estudios más importantes sobre materiales compuestos fibroreforzados sometidos a alto impacto fueron realizados por Naik [3] en donde reporta un estudio para predecir parámetros como el límite balístico, el tiempo de contacto entre la muestra y el proyectil y las dimensiones de la zona dañada, todo esto en un material compuesto de fibra de vidrio/epoxi. Las fibras poliméricas se caracterizan por su flexibilidad, resistencia y son ampliamente utilizadas como refuerzo en materiales compuestos, propiedades que caracterizan a los materiales compuestos fibroreforzados, [4]. Los resultados plasman un interesante gráfico con los diferentes mecanismos por los cuales la energía es disipada en un evento balístico así como la absorción de energía del material impactado, en laminados independientes.

Las fibras de aramida entre sus propiedades importantes destacan: la rigidez, alta resistencia a la rotura y resistencia a impacto en comparación con otras fibras. El espesor del laminado es un factor muy importante en impactos dinámicos, ya que cambia el modo de absorción de energía y extensión del daño, en arreglos independientes el impacto genera libertad de deformación mientras que en laminados consolidados forman un conjunto en una misma matriz y esto hace que la libertad de deformación sea una sola.

Experimental

Se utilizó un tejido de Kevlar® 129 de ligamento tafetán balanceado, 24 hilos/pulgada comercializado para blindajes personales con propiedades al esfuerzo tractor de 3 GPa y módulo de Young de 112 GPa, [5]. El PP el cual es un polímero termoplástico semicristalino, que se obtiene de la polimerización del propileno, es resistente con temperatura de fusión de 173°C utilizado en una amplia variedad de aplicaciones comerciales como son empaques para alimentos. Éste polímero en película ofrece una buena resistencia mecánica 35.83 MPa y módulo de Young de 680.63 MPa, tiene un espesor de 32 μm . Estos dos materiales sirvieron para preparar los laminados de aramida/PP, proceso por el cual se obtuvieron por termo-moldeo en una prensa automática programando la temperatura a 184 °C, cortando segmentos de aramida para luego apilarlas en un molde de la siguiente forma: dos láminas de PP, una tela de aramida y posteriormente lamina de PP para luego prensarlas bajo las condiciones de procesamiento como se muestra en la Tabla 1 obteniendo laminados independientes mejorados con PP, Ver Figura 1. Este arreglo de capas de PP se usa para poder hacer a los arreglos comparativos con otro estudio de arreglos con láminas consolidadas, conservando así una fracción volumen de alrededor del 64%

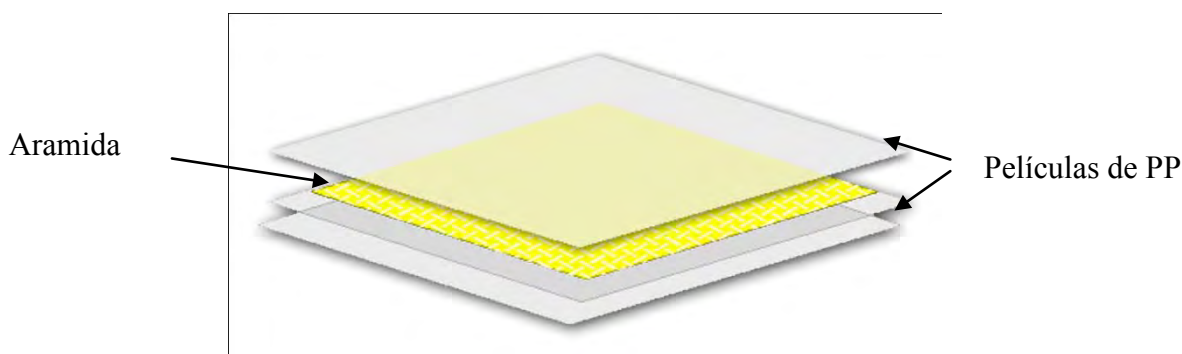


Figura 1. Configuración de moldeo para laminados independientes.

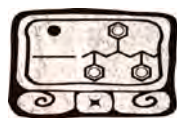


Tabla 1. Condiciones de procesamiento

Proceso	Condición
Temperatura de moldeo:	184°C
Esfuerzo de moldeo:	30,000 lbs
Velocidad del pistón:	50%
Tiempo de conformado:	20 min a 184°C con enfriado de 25 min

Para este estudio del material compuesto aramida/PP se requirió el uso de un cañón de gas de proceso isentrópico, el proyectil usado para los impactos es una balina de acero al alto vanadio recubierta de cromo, con masa de 1.11 g y un diámetro de 6.75 mm. Para sujetar el material a impactar, se utilizaron unas mordazas diseñadas y construidas para este fin. El par de cronógrafos que se encuentra dentro del recinto balístico se utilizan para registrar la velocidad del proyectil (inicial y final) al momento que el cañón de gas dispara el proyectil, Ver Figura 2.

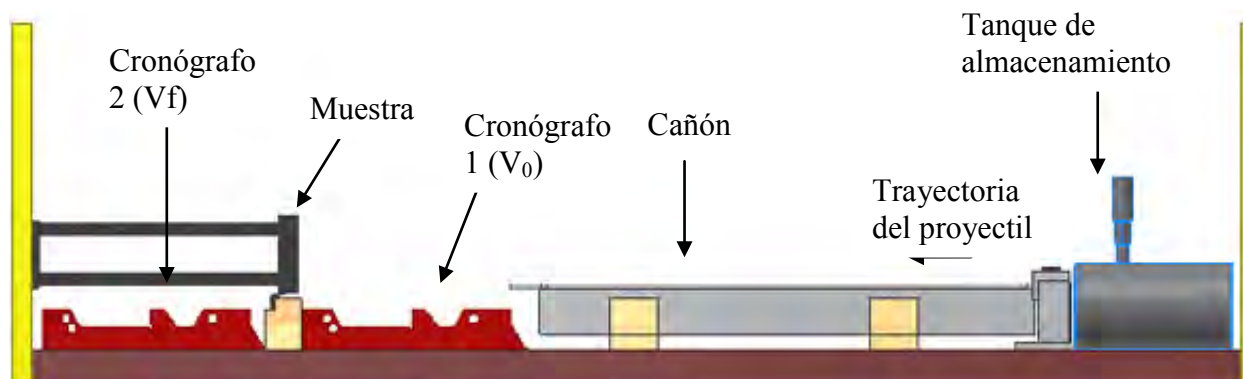


Figura 2. Diagrama del cañón de gas

El sistema de sujeción de mordazas el cual evita el movimiento del material en los lados causados por el impacto del proyectil consta de tres canales para generar un agarre firme en el material al ponerlo dentro del recinto balístico donde se encuentran los cronógrafos 1 y 2 para el registro de la velocidad del proyectil.

Para el cañón de gas se utilizó nitrógeno en gas, debido a que en comparación al aire comprimido genera mayor desempeño en el equipo, al mismo tiempo que evita la aparición de humedad en el sistema. En disparos reales, para disparar un proyectil, se tiene que provocar la combustión del propulsante mediante una carga iniciadora, mientras que los equipos de laboratorio es de uso popular el gas nitrógeno o helio cuando se requiere grandes velocidades.

Una prueba inicia montando el material a impactar en las mordazas de sujeción, sujetándola con 8 pernos para luego posicionarlo en la trayectoria del proyectil dentro del recinto de prueba. La prueba se realiza remotamente programando un presostato digital de precisión que presurizará el tanque acumulador para aprovechar la energía cinética una vez que el diafragma de ruptura lo permite. Cuatro resistencias calientan una válvula donde se encuentra un diafragma el cual al calentarse llega a un punto de temperatura tal que reblandece el diafragma alojado en su interior, rompiéndose y liberando el proyectil para su aceleración a lo largo del cañón de 2 m. Cuando la prueba ha concluido se retira la muestra que se impactó. Se anota las velocidades que registraron los dos cronógrafos: uno antes de la muestra (V_0) y el otro posterior a ésta (V_f). Este procedimiento se hace por cada muestra.

Grupo de muestras de 1 capa a 6 capas fueron evaluadas a impacto: identificando aquellos impactos que logran ser retenidos por el material, al igual que aquellos que perforan el material, incluyendo la identificación del umbral de perforación.

Antes de realizar los ensayos se hizo una serie de impactos en ausencia del blanco a diferentes presiones para obtener la curva de calibración del equipo, obteniendo las velocidades incidente y residual registradas con el cronógrafo correspondiente; esto se realizó para sacar la curva presión-velocidad del cañón y también predecir la velocidad del proyectil puesto que la variable de control para el disparo es la presión, ver Figura 3.

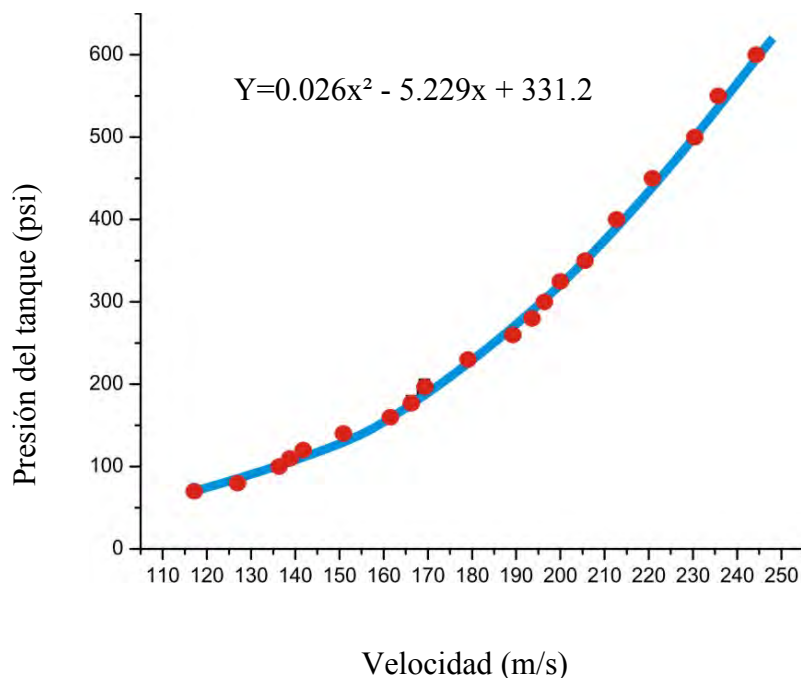


Figura 3. Curva de calibración presión-velocidad del cañón de gas.

La ecuación polinómica de la curva de calibración mostrada en la Figura 3 se utiliza para predecir la presión requerida para una velocidad determinada:

Resultados y Discusión

Se realizaron una serie de ensayos de impacto para cada arreglo de 1 a 6 capas independientes. Pudiendo comparar y resaltar estos comportamientos con su contraparte de laminados consolidados estudiados previamente [6].

Para cada arreglo se realizaron entre 6 y 10 impactos teniendo una lista de velocidades de impacto de tal forma que se fue buscando el límite balístico realizando un total de 55 impactos, ver Figura 4.

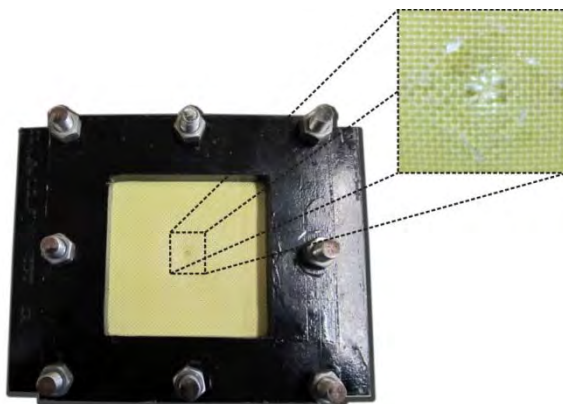


Figura 4. Foto después de impactar la muestra en la mordaza

Para la obtención del límite balístico (V_{50}), calculado con la ecuación 1, en el cual consiste en promediar 6 velocidades de impacto, de las cuales tres deben penetrar el material y tres no deben penetrar el material. Donde el intervalo de velocidades entre un disparo y otro no debe ser mayor a 60 m/s. y esto se hace obteniendo valores de velocidad incidente que registra el cronógrafo antes del impacto. A continuación, se va disminuyendo la presión obteniéndose valores menores de velocidad incidente y residual, hasta que se llega a una cierta presión en donde no falla el material obteniendo solamente la velocidad incidente del proyectil. En el momento cuando el proyectil traspasa el material con la energía cercana a cero se le denomina “umbral”.

$$V_{50} = \frac{\sum_{i=1}^6 V_0}{6} \quad (1)$$

Con la velocidad residual (V_f) junto con la velocidad inicial (V_0) se calculó la energía que absorbió el material en la ecuación 2 al momento en que el proyectil pasa a través de la placa.

$$E_{\text{abs}} = \frac{mV_0^2 - mV_f^2}{2} \quad (2)$$

Después de hacer los ensayos de impacto en todos los grupos de capas independientes (de 1 a 6 capas), se graficó el límite balístico en donde se puede ver que aumentando el número de capas en el material, aumenta la velocidad (y por ende la energía) requerida para traspasar el material observado en la Figura 5. Hasta 6 capas estudiadas aquí, se observa un comportamiento cuasi-lineal a excepción del punto a 3 capas donde se requirió mayor velocidad de impacto (y mayor energía) para perforar el laminado. Cabe mencionar que la literatura reporta un decremento en la absorción de energía en materiales con mayor número de capas, por lo que este estudio requiere más pruebas a mayor número de capas y definir si esta tendencia a reducir la absorción de energía se observará en este arreglo termoplástico.

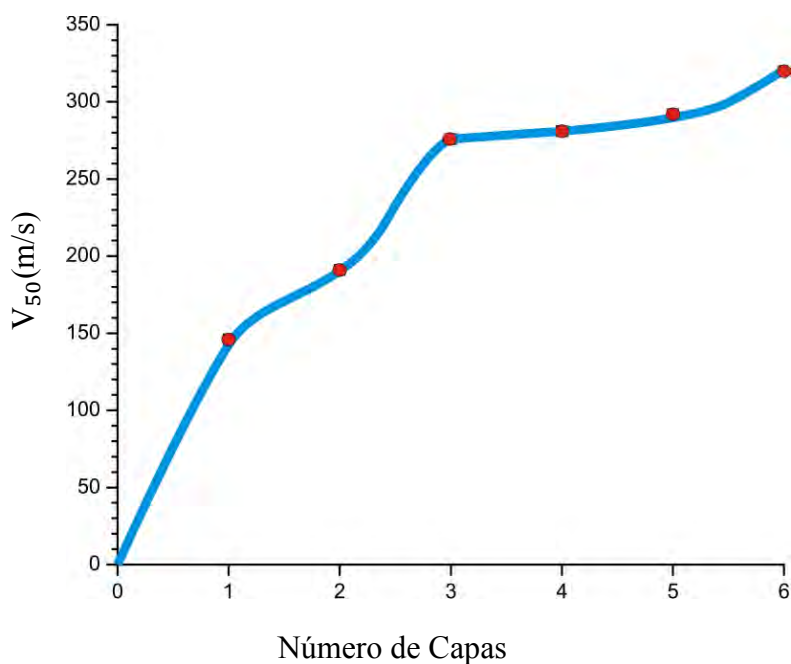


Figura 5. Gráfica del límite balístico de 1 a 6 capas independientes.

Para un apilado de laminados independientes, mientras aumente el número de capas, mayor será la resistencia balística y el paso del proyectil a través del tejido es más difícil, ya que las estructuras de los tejidos influyen en detener el proyectil al momento que éste empieza a atravesar el material. Las ondas de propagación de energía en el material producido por el impacto, es una de las características que define el límite balístico, ya que en ello se puede observar el daño que sufre el material con un impacto menor a un impacto mayor, ver Figura 6.

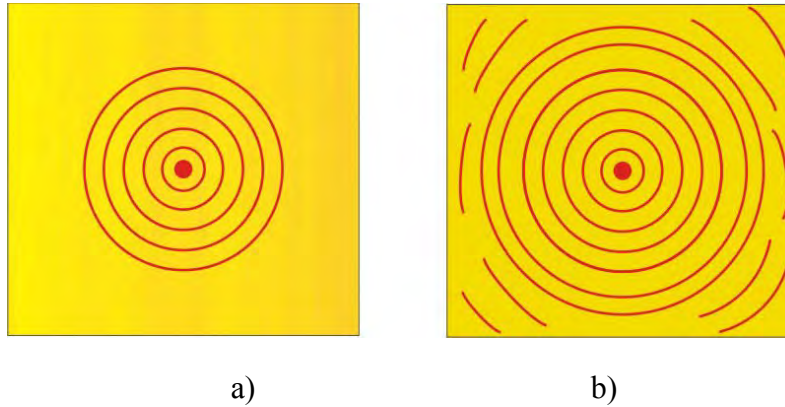


Figura 6. Deformación de un laminado al absorber energía un proyectil. a) Por encima del límite balístico b) En el límite balístico.

Durante el impacto, la capa de aramida frontal experimenta la deformación completa comportándose inelásticamente y la capa de aramida en la superficie posterior sufre una deformación por flexión, comportándose elásticamente. La flexibilidad en los laminados permite una estadía del proyectil por mayor tiempo, permitiendo mayor disipación de energía en los materiales flexibles, por ello se espera que un sistema con laminados independientes tenga mejor desempeño que su contraparte en bloque (consolidado). Cuando un proyectil impacta sobre un laminado, varios modos de daños tales como delaminaciones, roturas de fibras y grietas de la matriz se producen en la estructura compuesta. El proyectil cede parte de su energía a cada lámina independiente que consigue atravesar en el arreglo. Cuando la velocidad del proyectil se incrementa por encima del límite balístico (V_{50}) la capacidad del material en absorber energía disminuye, en cuestión del análisis del daño se puede decir que a mayores velocidades de impacto fuera del límite balístico de cada número de capas la extensión del daño es mayor, ver Figura 7, y esto ocasiona desprendimiento del material en la parte posterior, ver Figura 8.

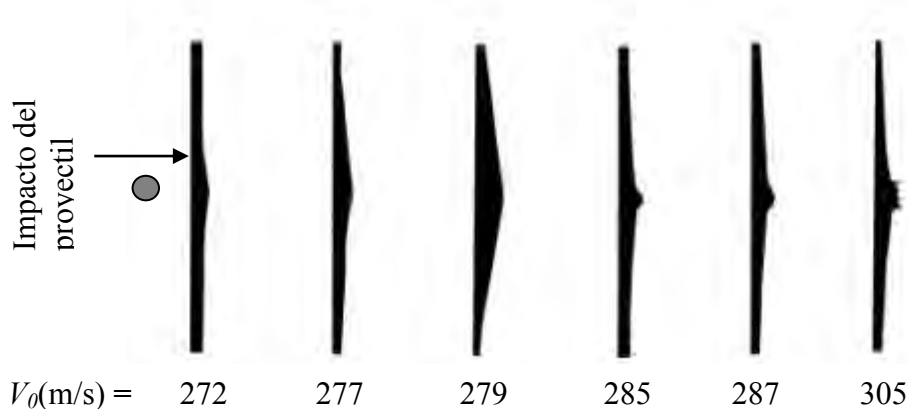


Figura 7. Comportamiento del material ante un impacto.

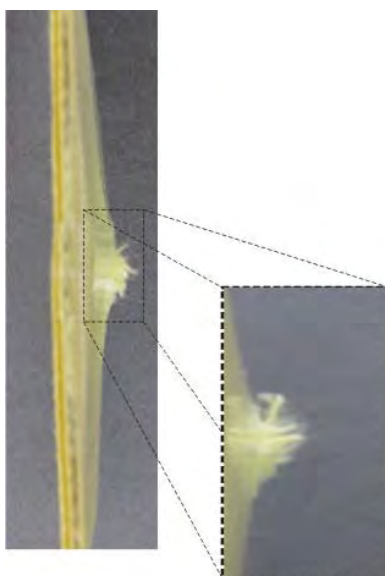


Figura 8. Vista lateral de la muestra en donde se observa el desprendimiento del material en la parte posterior.

En la Tabla 2 se muestra las condiciones de prueba para un arreglo de 4 capas independiente; se puede observar la presión a la que se disparó el proyectil, generando una velocidad inicial (V_0) y una velocidad residual (V_f). También se puede observar que a una velocidad determinada el proyectil traspasa el material teniendo velocidad residual, lo cual no suele caer significativamente.

Tabla 2. Impactos a 4 capas independientes.

Número de muestra	Presión (psi)	V_0 (m/s)	V_f (m/s)
1	900	272	-
2	950	277	-
3	960	279	-
4	980	285	238.3
5	1000	287	239.7
6	1300	305	270.6

En la Figura 9 se observa una muestra, en donde el proyectil es retenido en el apilado de laminados independientes (en este caso el apilado fue de 4 capas) ocasionando una mayor disipación de energía en el material debido al impacto produciendo delaminación.

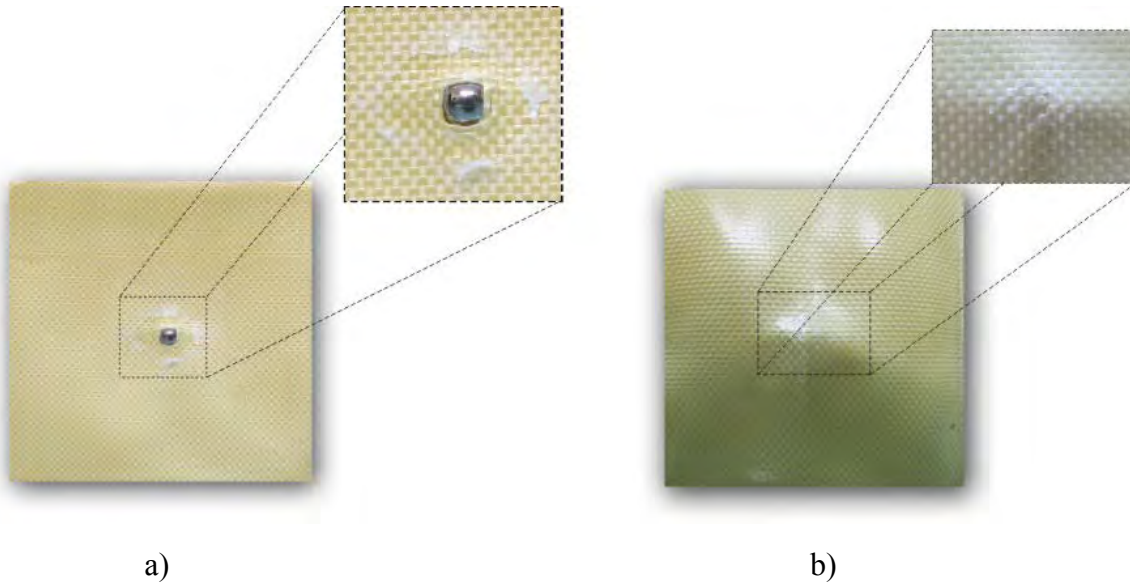


Figura 9. Impacto del proyectil en un laminado de 4 capas independientes. a) vista frontal b) vista posterior.

Conclusiones

En el arreglo de capas independiente durante un impacto, la velocidad del proyectil se reduce considerablemente por lo tanto la fricción entre los hilos y el proyectil al abrirse paso dentro del material afecta considerablemente en su salida posterior obteniendo velocidades residuales menores. La absorción de energía en un espesor formado por laminados independientes es notable y esto genera delaminación debido a la libertad de deformación que tiene por ser independiente, aportando flexibilidad la cual permite que cada capa de aramida/PP retenga la energía del impacto totalmente sin restricción a la deformación.

El incremento en el límite balístico es una de las ventajas que ofrece la presencia matriz de polipropileno en un material compuesto, también se pudo observar que hubieron durante el desarrollo experimental tres tipos de fallos los cuales son: rotura de la matriz, delaminación y rotura de la fibra; estos mecanismos de fallo revela análisis sobre la resistencia al esfuerzo cortante en la interface fibra-matriz teniendo como resultado un comportamiento del material ante alto impacto.

Agradecimientos

Los autores agradecen al CONACYT el apoyo otorgado para la realización de este trabajo bajo el proyecto de Ciencias Básicas 2008, clave101680

Referencias

1. M. Grujicic, et al., *Material Modeling and Ballistic-Resistance Analysis of Armor-Grade Composites Reinforced with High-Performance Fibers*. Journal of Materials Engineering and Performance, 2009. 18(9): p. 1169-1182.
2. Victor, A.O., *LAMINATED MATERIAL FOR BULLET-PROOF JACKETS*, PCT, Editor 1996. p. 25.
3. N. K. Naik and A. V. Doshi, *Ballistic impact behavior of thick composites : Analytical formulation*. Vol. 43. 2005, Reston, VA, ETATS-UNIS: American Institute of Aeronautics and Astronautics. 12.
4. W.E. Morton and J.W.S. Hearle, *Physical properties of textile fibres*1993: Textile Institute.
5. García, J.M., et al., *High-performance aromatic polyamides*. Progress in Polymer Science, 2010. 35(5): p. 623-686.
6. Castellanos, R.A.G., *ESTUDIO Y CARACTERIZACIÓN DE UN BLINDAJE TERMOPLÁSTICO A BASE DE FIBRAS DE ARAMIDA*, CICY, Editor 2011. p. 119.
7. Carrillo, J., et al., *Ballistic performance of thermoplastic composite laminates made from aramid woven fabric and polypropylene matrix*. Polymer Testing, 2012. 31(4): p. 512-519.
8. A. C. Bryan and T. A. Bogetti, *Ballistic impact into fabric and compliant composite laminates*. Compos Structure, 2003. 61(1-2): p. 161-173.
9. B. J. Briscoe and F. Motamedi, *The ballistic impact characteristics of aramid fabrics: The influence of interface friction*. Wear, 1992. 158(1-2): p. 229-247.
10. Bazhenov, S., *Dissipation of energy by bulletproof aramid fabric*. JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE, 1997. 32(15): p. 4167-4173.
11. B. Gu, *Analytical modeling for the ballistic perforation of planar plain-woven fabric target by projectile*. Compos Part B-Eng, 2003. 34(4): p. 361-371.
12. Defense, D.o., *V50 Ballistic test for armor*, 1997, Department and agencies of the department of defense: Unated States.
13. DunPont Kevlar aramid fiber: *Technical guide*. 32.
14. K. Imielinska and L. Guillaumat, *The effect of water immersion ageing on low-velocity impact behaviour of woven aramid-glass fibre/epoxy composites*. Composites Science and Technology, 2004. 64(13-14): p. 2271-2278.
15. E. Donald, S. Carlucci, and S. Jacobson, *Ballistics: theory and design of guns and ammunition*, D.J. Plant, Editor 2008, CRC Press: Sidney. p. 487.



XXV
Congreso Nacional
de la Sociedad
Polimérica de México

Mérida, Yucatán, 7-10 de Noviembre de 2012

Síntesis y caracterización de copolímeros en bloque fluorados preparados por ATRP ICAR

Rosales-Velázquez, Claudia Patricia^{*1}; Madrid-Morelos, Víctor Ivan^{1,2}; Torres-Lubián, José Román,¹; Saldívar-Guerra, Enrique.²

¹)Departamento de Síntesis de Polímeros ²)Departamento de Procesos de Polimerización
Centro de Investigación en Química Aplicada, Blvd. Enrique Reyna 140 Saltillo Coahuila C.P 25100, México

RESUMEN.

El 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-tridecafluorooctil metacrilato (TDFMA) fue utilizado para la síntesis del copolímero en bloque de Poli(estireno)-*b*-Poli(TDFMA) de varios tamaños de cadena sintetizados por el método de ATRP ICAR para ser usados como surfactantes CO₂ filicosen polimerizaciones de estireno en dispersión en dióxido de carbono en condiciones supercríticas. El primer paso es la síntesis del poliestireno macroiniciador en presencia de etil 2-bromo propionato (EtBrP) y azobisisobutilnitrilo (AIBN), usando el método de ATRP ICAR. La funcionalidad de los macroiniciadores de poliestireno fue analizada por ¹H RMN, así como su peso molecular por GPC. El análisis proporciona información detallada del porcentaje de funcionalidad de los grupos finales y de los índices de distribución de pesos moleculares. Los resultados muestran que la funcionalidad es constante para diferentes tamaños de cadena (>88%). Posteriormente, por extensión de cadena en presencia del monómero fluorado se obtuvieron los copolímeros en bloque PSt-*b*-PTDFMA. La composición molar y el peso molecular de los copolímeros fueron determinados por análisis de ¹H-RMN. Además se determinó su temperatura de transición vítrea y su espectro de infrarrojo. Con los copolímeros sintetizados se realizaron estudios de polimerización de estireno vía NMP en dispersión utilizando un disolvente perfluorado (perfluoro metilciclohexano) con la idea de emular el ambiente de reacción en scCO₂. Los resultados preliminares muestran conversiones altas de polimerización y control en el peso molecular.

Introducción

Los copolímeros en bloque y de injerto fluorados son de interés creciente debido a sus propiedades únicas, tales como baja superficie de energía y la repelencia del aceite/agua¹. Estos pueden utilizarse en muchas aplicaciones, por ejemplo como surfactantes para espumas de poliuretano² y como emulsificantes en reacciones en dióxido de carbono supercrítico³. Emulsiones agua-dióxido de carbono tienden a ser formadas con surfactantes de perfluoroéteres y surfactantes base silicona⁴, y aunque no hay reportes con fluorometacrilatos, estas emulsiones son de interés en las polimerizaciones y síntesis de materiales⁵. Se ha reportado la síntesis de copolímeros fluorados por medio de polimerización catiónica⁶, aniónica⁷, polimerización viviente⁸ y por polimerización por transferencia de grupo⁹, pero pocos estudios sobre la síntesis de un copolímero en bloques compuesto por un bloque anfifílico y un bloque fluorado^{10,11}, el número limitado de estudios pueden atribuirse a la baja solubilidad de los polímeros fluorados en solventes orgánicos comunes y a los pocos mecanismos por los que el monómero fluorado puede ser polimerizado. Las técnicas de polimerización por radicales libres controlados proporcionan la mejor ruta para la preparación de estos copolímeros en bloque anfifílicos, debido a la facilidad de la síntesis y su compatibilidad con una amplia gama de solventes^{12,13}. Específicamente la polimerización radicalica por transferencia de átomo (ATRP) es un método atractivo para la síntesis de copolímeros bien definidos con peso moleculares controlados, polidispersidades bajas, funcionalizaciones terminales, composición y arquitectura definidas¹⁴.



Cuando los copolímeros en bloques se disuelven en un líquido que actúa como un buen disolvente para uno de los bloques y malo para el otro, sus moléculas se pueden asociar para formar agregados similares a los obtenidos con tensoactivos de baja masa molecular, tales como micelas y estructuras líquido cristalinas.

En este trabajo se presenta la síntesis y caracterización de cinco copolímeros en bloques anfifílicos formados por los bloques de PSt y PTDFMA, de composiciones 67/33, 74/26, 79/21, 83/17 y 89/11. También se muestran los resultados de su aplicación como surfactantes en la polimerización de estireno en dispersión en medios fluorados.

Parte Experimental

Materiales. 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-tridecafluorooctil metacrilato (TDFMA, 97% Aldrich) pasado por Al_2O_3 para remover el inhibidor, estireno (St, 99% Aldrich) destilado bajo presión reducida sobre CaH_2 , 2,2' Azobis(isobutironitrilo)(AIBN) recristalizado en metanol, etil-2-bromo propionato (EtBrP, 99% Aldrich), 2,2,6,6-tetrameil-1-piperidiniloxi(TEMPO, 99% Aldrich) y cloro 4-metilbencen sulfonilo (MBS, 99% Aldrich) utilizados sin purificación. $\text{Cp}^*\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2$ sintetizado de acuerdo a la literatura¹⁵.

Síntesis del poliestireno macroiniciador. Se reporta el procedimiento para el macroiniciador de Mn de 10667. Para los demás presentados en la Tabla 1, se siguió un procedimiento similar. En un Schlenk de 25 mL con llave de teflón se añadieron 13 mg (0.016 mmol) del complejo $\text{Cp}^*\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2$, posteriormente 0.59 mg (0.0033 mmol) de AIBN y se dejó en vacío, mientras tanto en otro tubo Schlenk de 25 mL con llave de vidrio esmerilada y con tapón de hule se preparó una solución compuesta por 0.7725 mL (6.7 mmol) de estireno y 0.218 mL de tolueno la cual se desgasificó tres veces con ciclos de vacío/atmósfera inerte a temperatura ambiente, inmediatamente después se añadió 4.28 μL (0.035 mmol) de EtBrPr. Posteriormente, esta solución se agregó al primer tubo Schlenk conteniendo el catalizador y el AIBN. Inmediatamente después fue desgasificado por medio de tres ciclos de congelamiento-vacío-descongelamiento y finalmente el tubo se colocó en un baño de silicón de temperatura constante a 90°C. La polimerización fue interrumpida después 20.5 horas y se colocó inmediatamente en un baño de hielo. El crudo de reacción fue disuelto en cloroformo y precipitado en metanol. El polímero obtenido fue secado a 40°C por 3 horas en una estufa de vacío, obteniendo una conversión del 46%, caracterizado por ^1H -RMN y SEC.

Síntesis del copolímero en bloques fluorado de composición 74/26

En un Schlenk de llave de teflón se añadieron 8.7 mg (0.0198 mmol) del complejo de $\text{Cp}^*\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2$ como catalizador, 234 mg (0.022 mmol) de estireno macroiniciador (Mn experimental de 7157 g/mol y un IPD= 1.138 y un 89 % de funcionalidad). Se añadieron también 0.36 mg (0.00219 mmol), de AIBN como iniciador-reductor, posteriormente 317 μL (0.001094 mol) de TDFMA y finalmente 1 mL de tolueno como disolvente. La solución se desgasificó tres veces con ciclos de congelamiento-vacío-descongelamiento y finalmente el tubo se colocó en un baño de silicón a una temperatura constante de 90°C. La polimerización fue interrumpida a las 22 horas, sacando el Schlenk del baño y enfriándolo a temperatura ambiente. El crudo de reacción fue disuelto en cloroformo y el copolímero precipitado en metanol, para después ser filtrado. El copolímero obtenido fue secado a 40°C por una noche. La conversión base monómero fluorado



fue de 50% y fue determinada por gravimetría. El copolímero obtenido fue un polvo de color crema. El mismo procedimiento se sigue para los copolímeros de composiciones 67/33, 79/21, 83/17 y 89/11.

Resultados y Discusion.

Síntesis y caracterización de PSt macroiniciador

Las condiciones de reacción para la síntesis de los macroiniciadores de poliestireno de diferentes masas molares preparados via ATRP-ICAR se muestra en la Tabla 1. Las polimerizaciones fueron realizadas variando el tipo de iniciador y el tiempo de reacción, principalmente. Se observa que las polimerizaciones en presencia de AIBN y EtBrP proceden con mejor conversión y con altos valores de % de funcionalidad debido al efecto que ejerce el AIBN como regenerador de la especie de Ru(II) activador en la generación de radicales libres a lo largo de la polimerización. Cuando se usó otro iniciador de tipo sulfonilo como el MBS y $Cp^*RuCl(PPh_2)_2$ como catalizador, la conversión es menor, aún con tiempos más largos de polimerización.

En el experimento 5 se redujo la concentración del catalizador el cual requirió más tiempo para una conversión alta. En general todas las reacciones realizadas presentaron buenos % de funcionalidad, IPD estrechos, necesario para actuar como macroiniciadores en la síntesis de copolímeros en bloque.

Exp	Tiempo (h)	Relación Molar St/I/Ru/AIBN	Conv. (%)	PSt Macroiniciador		
				Mn _(SEC)	IPD	% funcionalidad
1	20.5	200/1.0/0.5/0.1	72	7157	1.13	89
2	20.5	200/1.0/0.5/0.1	61	10667	1.11	100
3	40	200/1.0 ^A /0.5 ^B /0	46	12519	1.14	98
4	14	100/1.0/0.5/1.0	60	9822	1.09	88
5	21	100/1.0/0.25/1.0	47	7026	1.17	97

Tabla 1. Síntesis y caracterización de poliestireno macroiniciador (PSt) a 90°C en tolueno. I) iniciador EtBrP, Ru) $Cp^*RuCl(PPh_3)_2$, A) MBS, B) $Cp^*RuCl(PPh_2)_2$.

La Figura 1 presenta el espectro de 1H -RMN para el PSt (5). En el espectro se asignaron las señales en 0.95 y 1.2 ppm a los hidrógenos de los metilos del fragmento del iniciador (EtBrP), la señal en 4.35 ppm al hidrógeno que se encuentra en posición alfa respecto al átomo de bromo la señal ancha en 4.0 ppm al metileno en alfa al oxígeno del fragmento del iniciador. En resumen la muestra de PSt analizada por 1H -RMN da evidencia de la presencia del iniciador en los extremos de las cadenas y la relación de los valores de las integrales correspondiente a las señales en 4.35 y 4.0 ppm, dan el porcentaje de funcionalización. Los pesos moleculares fueron determinados por GPC, dando valores de IPD que se encuentran por debajo de 1.18 aceptables para una polimerización radicalica controlada.

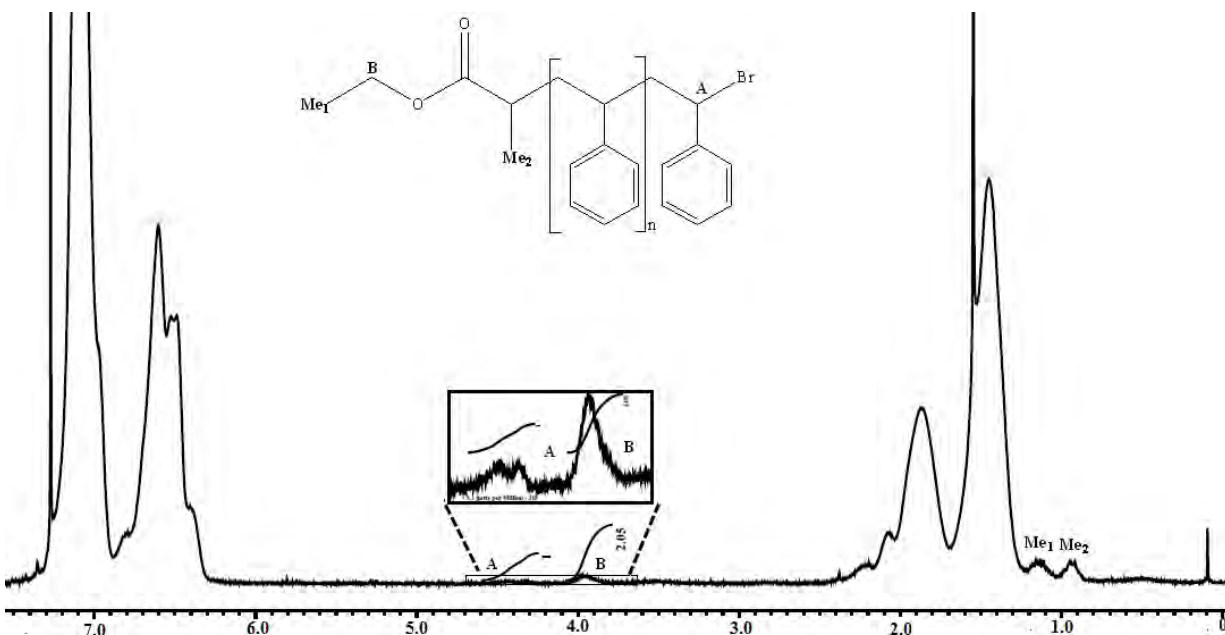


Figura 1. Espectro ¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃, t.a.) de PSt(5). Asignación de las señales correspondientes a los grupos funcionales en los extremos.

Síntesis y caracterización de los copolímeros en bloque fluorados

La síntesis del copolímero en bloques PSt-*b*-PTDFMA, se abordó realizando la extensión decadena de uno de los PSt reportados en la Tabla 1 con el monómero fluorado (TDFMA), también por ATRP-ICAR, Esquema 1.



Esquema 1. Síntesis del copolímero en bloques PSt-*b*-PTDFMA por ATRP-ICAR

Los resultados de las síntesis para los copolímeros en bloque, Tabla 2, muestran que no hay una reproducibilidad en cuanto a la conversión de copolimerización, en algunos experimentos se obtuvieron conversiones altas y en otras bajas, manejando el mismo tiempo (exp 8 y 9). En general se observa muy variantes las conversiones obtenidas. Las composiciones obtenidas de PSt/PTDFMA se observa, están en función de la conversión de monómero.



Exp	Tiempo (h)	Relación Molar		Conv ^A (%)	R ^B		M _n (RMN)	DSC T _g °C
		PSt/TDFMA/Ru/AIBN			PSt	PTDFMA		
6	24	1.0/33/0.3/0.65		50	74	26	17390	98.2
7	22	1.0/50/0.5/0.1		28	83	17	19875	95.3
8	48	1.0/50/0.5/0.1		35	89	11	19048	101.34
9	48	1.0/50/0.5/0.1		92	67	33	29474	88.6
10	24	1.0/50/0.5/0.1		54	79	21	14787	90.8

Tabla 2. Síntesis y caracterización de copolímeros de PSt-*b*-PTDFMA a 90°C en tolueno. Ru) Cp*RuCl(PPh₃)₂, A) Conversión determinada en base al TDFMA consumido, B) composición molar determinada por ¹H RMN

Los pesos moleculares fueron determinados por ¹H RMN, así en la Figura 2 se muestra el caso para el experimento 8. La composición se determinó utilizando la fórmula $R=3A/2B-7A$, donde R es calculada por la integral de la señal de 4.3 ppm (A) que corresponde a 2 protones del metileno alfa al oxígeno del TDFMA -CH₂CCH₃Br(CO₂CH₂CH₂C₆F₁₃)- y a la integral de las señales entre 0.7 y 2.7 ppm (B) correspondiente a los siete protones de TDFMA-CH₂CCH₃Br(CO₂CH₂CH₂C₆F₁₃) y a los tres protones del St -CH₂CH(C₆H₅)-.

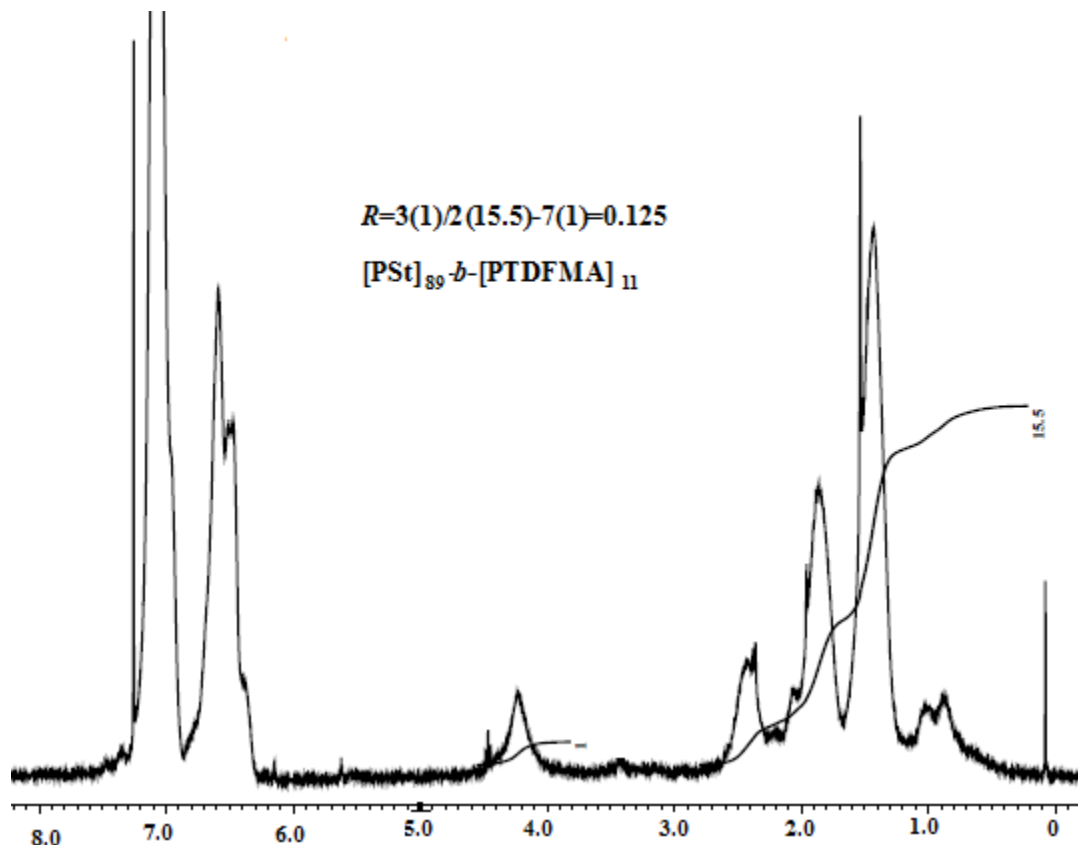


Figura 2. ¹H-RMN espectro del copolímero PSt-*b*-PTDFMA (Exp8)



Debido a los diferentes tamaños de los bloques se observan diferentes propiedades de solubilidad; por ejemplo, cuando la composición PSt-*b*-PTDFMA es 89/11 el material es perfectamente soluble en disolventes orgánicos como tolueno, cloroformo, acetona y THF, permitiendo determinar el peso molecular por SEC Figura 3, en cambio cuando se incrementa el componente perfluorado, el material se vuelve insoluble en todos éstos disolventes, siendo solubles en disolventes fluorados como el para trifluorometil tolueno. Por consiguiente para la caracterización por RMN se realizó disolviendo el material en mezcla de CDCl_3 y $\text{C}_6\text{H}_5\text{CF}_3$. Para el análisis de las masas moleculares por SEC, aún no se han encontrado las condiciones adecuadas. No obstante el M_n se estimó en base a la conversión y a la composición molar determinada por ^1H -RMN.

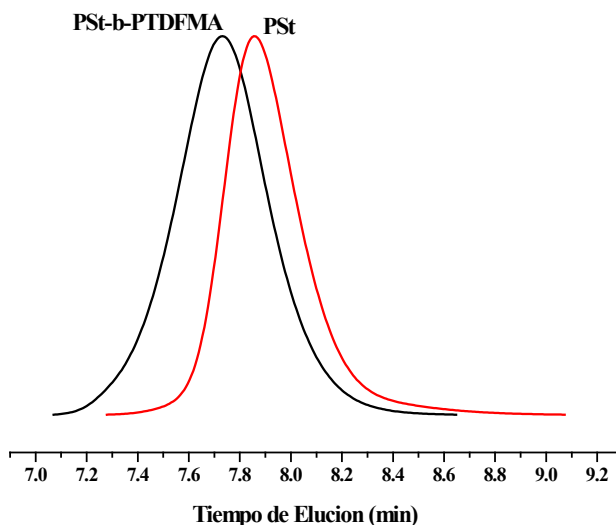


Figura 3. SEC de PSt-*b*-PTDFMA de composición 89/11

Los valores de temperatura de transición vítrea analizada mediante DSC para los copolímeros en bloques PSt-*b*-PTDFMA son similares para cada una de las muestras, alrededor de 81-101°C. Sólo se observó una temperatura de transición vítrea en cada copolímero, lo cual es característico de un copolímero en gradiente, esto puede ser explicado por la proximidad de los valores de T_g de los homopolímeros como en el caso de la copolimerización de PMMA-*b*-P3FM o ser dominada por el tamaño del bloque del PSt¹⁶. Mediante infrarrojo se confirma la presencia del bloque de PSt así como del bloque de PTDFMA, con las señales de 3100-300 $\text{cm}^{-1}\nu(\text{C-H Ar})$; 2900 $\text{cm}^{-1}\nu(\text{C-H, CH}_2\text{'s})$; 1741 $\text{cm}^{-1}\nu(\text{C=O, ester})$; C=C estiramientos de anillos 1500 $\text{cm}^{-1}\nu(\text{C=C, anillo})$; 1450 $\text{cm}^{-1}\delta(\text{CH}_2\text{'s})$; C-F 1100-1250 $\text{cm}^{-1}\nu(\text{C-F})$.

Las propiedades de los copolímeros como tensoactivos fueron evaluadas en la polimerización de St, utilizando TEMPO como nitróxido controlador, AIBN como iniciador, PSt-*b*-TDFMA como tensoactivo y perfluoro metilciclohexano como medio de dispersión. Se realizaron 4 pruebas, una sin tensoactivo (blanco), en la segunda se utilizó el copolímero del Exp 6 y para la tercera el copolímero del Exp 10 y en la cuarta prueba se utilizó nuevamente el copolímero del Exp 6 en menor cantidad y se le añadió un poco de tolueno como disolvente adicional para el polímero resultante, ya que en la segunda prueba el producto se tornó demasiado espeso. Las condiciones de reacción y los resultados se muestran en la Tabla 3 donde se analiza el efecto del tensoactivo;



el cual promueve un mejor control en el crecimiento del M_n ya que los $M_{n(SEC)}$ y $M_{n(th)}$ para el Exp 11 y 12 son más cercanos. En el experimento 13, donde se tiene una disminución en la concentración del tensoactivo ocasiona un marcado descenso en la conversión, así como disminución en el $M_{n(SEC)}$, al igual que en el caso del blanco. En las cuatro reacciones se obtuvieron índices de polidispersidad estrechos, lo que apoya el hecho de que las cadenas de PSt crecieron de acuerdo al mecanismo de SFRP.

Exp.	Relación Molar St/AIBN/Tempo/S	Tiempo (h)	Conv ^A (%)	$M_{n(SEC)}$ ^B	$M_{n(th)}$	PDI
Blanco ^C	152/1/1.6/0.00	20	78.9	12182	7855	1.22
11 ^C	152/1/1.6/0.06 ^D	20	86.7	9529	8560	1.20
12 ^C	152/1/1.6/0.06 ^E	20	71.4	9643	7260	1.34
13 ^F	155/1/1.6/0.036 ^D	20	40.3	6057	4211	1.29

Tabla 3. Polimerizaciones en dispersión usando perfluoro metilciclohexano, S) es el copolímero en bloques PSt-b-PTDFMA como tensoactivo a 130 °C. A) Conversión determinada por gravimetría, B) M_n determinado por SEC usando THF como eluyente y calculado en base a curvas de calibración con estándares de PSt, C) Polimerizaciones en dispersión usando el perfluoro metilciclohexano (0.850 mL) y estireno (0.850 mL), D) Copolímero PSt-b-PTDFMA exp 6, E) Copolímero PSt-b-PTDFMA exp 10 F) En dispersión usando perfluoro metilciclohexano (0.800 mL), estireno (0.532 mL) y tolueno (0.268 mL).

Conclusiones. Se realizó la síntesis de copolímeros en bloques poli(estireno)-b-poli(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8 tridecafluorooctilmetacrilato) (PSt-b-PTDFMA) de diferentes composiciones, vía ATRP-ICAR utilizando el complejo de estructura bien definida $Cp^*RuCl(PPh_3)_2$ como catalizador, mediante la previa síntesis del poliestireno macroiniciador. El análisis por ¹H RMN del PSt macroiniciador así como de los copolímeros en bloque permitió determinar el porcentaje de funcionalización y el % de composición, así como el peso molecular. El DSC y el IR apoyan la formación del copolímero. La aplicación del copolímero como tensoactivo en la polimerización de estireno por SFRP en dispersión, mostró efecto en el control del M_n y en la conversión final. Se obtuvieron conversiones de hasta 86.7% en 20 horas de reacción, los polímeros de PSt se observaron funcionalizados con TEMPO y con $M_{n(SEC)}$ cercanos a los $M_{n(th)}$'s. Los índices de polidispersidad fueron menores a 1.3, lo cual indica que la polimerización procedió por el mecanismo de SFRP.

Agradecimientos: Los autores agradecen al conacyt por el apoyo del proyecto CB-2009/131103y por la beca 213216.

Referencias

- ¹ Kissa E. Fluorinated surfactants. New York: Marcel Dekker, Inc; 1994.
- ² Krupers MJ, Bartelink CF, Grunhauer HJM, Moëller M. Polymer 1998,39(10), 2049–53.
- ³ Kendall JL, Canelas DA, Young JL, DeSimone JM. Chem Rev 1999, 99(2), 543–63.
- ⁴ Psathas PA, da Rocha SRP, Lee Jr. CT, Johnston KP, Lim KT, Webber SE. Ind Engng Chem Res 2000,39,2655–64.
- ⁵ Butler RD, Cait M, Cooper AI. Adv Mater 2001,13, 1459–63.
- ⁶ Percec V, Lee M. J Macromol Sci, Pure Appl Chem 1992,A 29(9), 723–40.



XXV
Congreso Nacional
de la Sociedad
Polimérica de México

Mérida, Yucatán, 7-10 de Noviembre de 2012

-
- ⁷ Iyengar DR, Perutz SM, Dai CA, Ober CK, Kramer EJ. *Macromolecules* 1996; 29, 1229–34.
- ⁸ Betts DE, Johnson T, LeRoux D, DeSimone JM. *Controlled radical polymerisation*. ACS Symposium Series, 685, 1998, 418–32.
- ⁹ Krupers MJ, Sheiko SS, Moller M. *Polym Bull* 1998, 40, 211–7.
- ¹⁰ Miyamoto M, Aoi K, Saegusa T. *Macromolecules* 1989, 22, 3540–3.
- ¹¹ Matsumoto K, Mazaki H, Nishimura R, Matsuoka H, Yamaoka H. *Macromolecules* 2000, 33, 8295–300.
- ¹² Guan Z, DeSimone JM. *Macromolecules* 1994, 27, 5527–32.
- ¹³ Patten TE, Matyjaszewski K. *Adv Mater* 1998, 10(12), 901–15.
- ¹⁴ Ueda J, Matsuyama M, Kamigaito M, Sawamoto M. *Macromolecules* 1998, 31(3), 557–62.
- ¹⁵ Chinn, M. S.; Heinekey, D. M.; *J. Am. Chem. Soc.* 1990, 112, 5166.
- ¹⁶ Tesis Doctoral, Natanya Majbritt Louie Hansen, Danish Polymer Centre Department of Chemical Engineering, Technical University of Denmark 2007



Efecto de la Degradación en la Adhesión de un Sistema PC-CPVC para Aplicaciones en Colectores Solares

Joel D. García Solís, J. G. Carrillo Baeza*, R. A. Gamboa Castellanos

Centro de Investigación Científica de Yucatán, C. 130 No.43, Chuburná de Hidalgo, 97200, Mérida, Yucatán, México

*jgcb@cicy.mx

RESUMEN

El uso de plástico en colectores solares está tomando gran auge en sistemas fototérmicos debido a su versatilidad y economía para dicha aplicación, en comparación a los tradicionales metálicos. El presente trabajo está enfocado al empleo de materiales plásticos para su posible aplicación en el área de energías renovables, particularmente, en el uso de colectores de calentadores solares para agua. El uso de materiales plásticos para la elaboración de un colector solar para agua ha mostrado buenos resultados en comparación con materiales tradicionales como el cobre, acero o aluminio, reduciendo el peso total del colector; con ello una instalación más rápida, fácil y económica. Aquí se estudia la adhesión de dos materiales plásticos, el policarbonato (PC) y el policloruro de vinilo clorado (CPVC), con dos adhesivos diferentes; un adhesivo acrílico flexible de Sikafast 3131S y un adhesivo estructural de Metacrilato MP 55300. Se realizan pruebas de adhesión interfacial para medir la resistencia a cortante del adhesivo bajo condiciones específicas de temperatura y exposición al agua. Los resultados de las pruebas son comparados con la referencia (mismo arreglo sin degradación, es decir, a temperatura ambiente controlada). Los resultados mostraron que los arreglos de PC-Metacrilato con degradación controlada presentan importante disminución de sus propiedades mecánicas a cortante en comparación con arreglos de PC-Sikafast. Para el CPVC-metacrilato y CPVC-Sikafast con su degradación correspondiente, se observó una menor pérdida en sus propiedades a cortante comparado con el arreglo sin degradación.

Introducción

Hoy en día, los plásticos son utilizados en la mayoría de las aplicaciones de la vida diaria como: utensilios de cocina, partes de máquinas, de herramientas; como embalaje de electrodomésticos, líquidos, productos alimenticios, etc., debido al relativo bajo costo y por la gran versatilidad que éstos presentan.

La tendencia de los materiales plásticos es cubrir la mayoría de los nichos comerciales debido a su gran versatilidad y diversidad, llegando así a los colectores solares, los cuales tradicionalmente se han fabricado con materiales metálicos, pudiendo ser acero, cobre y/o aluminio [1-3]. Trabajos previos han reportado la utilización de plástico para arreglos de colectores con éxito [4]. Las ventajas de utilizar sistemas plásticos son la rápida producción, bajos costos y relativa durabilidad.

El uso masivo de las energías renovables en general y de los calentadores solares para agua en particular, por ser uno de los sistemas de mayor eficiencia entre otros sistemas de su género, los

hace cada vez más de uso común en la actualidad [5]. Sin embargo los consumidores enfrentan varios factores como: los altos precios de la energía que proviene del derivado del petróleo, la creciente preocupación por el medio ambiente, la reducción de los recursos domésticos y la seguridad energética nacional contribuyen a una creciente conciencia de los recursos no renovables, buscando alternativas renovables [6]. Intentar introducir materiales poliméricos en la construcción de componentes de los colectores solares para disminuir los costos de producción de estos equipos y reducir la contaminación ambiental [7] han sido de gran interés para muchas investigaciones.

Con el fin de entender el comportamiento del adhesivo en la unión de PC y el CPVC, se requiere de un estudio en la adhesión entre ambos materiales, ya que debido a trabajos elaborados con PC y CPVC, han dado buenos resultados en la aplicación de colectores solares para agua en términos de eficiencia, por tener una transferencia de calor al fluido relativamente rápida, debido a que se trata de radiación electromagnética solar [4].

Los policarbonatos (PC), pueden ser vistos como poliésteres de ácido carbónico. Además de un vínculo característico del grupo carbonato (O-CO-O), la característica principal del PC resulta de un grupo de bisfenol-A, los grupos aromáticos al lado de la cadena, está asociado a la relativa rigidez y la tendencia mínima a cristalizar [8]. Las características típicas del PC son su transparencia, tenacidad, resistencia, y buena resistencia al calor. Los adhesivos recomendados para el PC son los epóxicos, uretanos, siliconas, cianoacrilatos y los hot melts. Generalmente los mejores resultados son obtenidos con materiales libres de solventes como los epóxicos y uretanos.

El policloruro de vinilo clorado (CPVC) es un termoplástico vinílico, el cual es posible sustituir algunos átomos de hidrógeno por algunos de cloro en la cadena del policloruro de vinilo (PVC), el CPVC está diseñado para transportar agua caliente. El contenido de cloro puede variar según el fabricante, la base puede ser baja como 56.7 % hasta un máximo de 74 % en masa, aunque la mayoría de las resinas comerciales tienen un contenido de cloro de 63 a 69 %. A medida que el contenido de cloro en CPVC es mayor, su temperatura de transición vítrea (T_g) se incrementa significativamente [8].

El coeficiente de expansión térmica es una de las propiedades físicas de mayor importancia en este estudio, debido a que cada material es diferente, cada uno experimenta diferente coeficiente de expansión térmica a diferente grado de temperatura, un material puede aumentar o disminuir sus dimensiones si aumenta o disminuye la temperatura respectivamente generando concentraciones de esfuerzos en la unión adhesiva. De acuerdo con la expresión matemática del coeficiente de expansión térmica se puede obtener de la siguiente forma:

$$\alpha = \frac{\Delta L}{L_o \Delta T} \quad (1)$$

Donde α , es el coeficiente de expansión térmica lineal del material; ΔL , es la diferencia de longitud; ΔT , es la diferencia de temperatura. En los materiales, la longitud se incrementará con el incremento de la temperatura y es linealmente proporcional a la temperatura dada, de acuerdo con la ecuación 1 la longitud final es:

$$L - L_o = \alpha L_o (T - T_o) \tag{2}$$

$$L = L_o (1 + \alpha \Delta T) \tag{3}$$

Donde L , es la longitud final; L_o , es la longitud inicial; T , es la temperatura final; T_o , es la temperatura inicial. Por lo tanto, de la ecuación 1, el coeficiente de expansión lineal, es el incremento de la longitud por unidad cuando la temperatura incrementa $1\text{ }^\circ\text{C}$ [9]. Para representar la expansión térmica en función del área, es posible calcularlo con las variaciones de sus longitudes, es decir, base por la altura (Figura 1), de modo que:

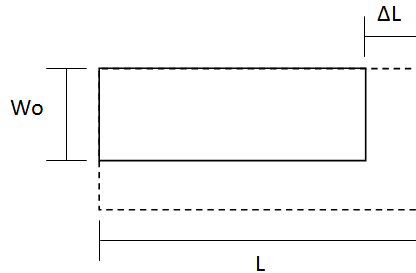


Figura 1. Representación de la expansión lineal

$$A = b h \tag{4}$$

Sustituyendo la longitud y el ancho final para la figura en la fórmula 4 se tiene que:

$$b = L = L_o (1 + \alpha \Delta T) \qquad h = W = W_o (1 + \alpha \Delta T)$$

análogamente se puede obtener el área despejando los valores anteriores en la ecuación 4, de modo que se obtiene:

$$A - A_o = 2 A_o \alpha \Delta T \tag{5}$$

$$A = A_o (1 + 2 \alpha \Delta T) \tag{6}$$

Experimental

Como parte de esta investigación, se realiza una caracterización mecánica y térmica dos PC de diferente morfología, ya que el material usado en colectores es de forma celular (ver Figura 2a), se usa una lámina del mismo material para que pueda ser elaborado y probado bajo dimensiones de la norma ASTM D-638-03. La caracterización mecánica del PC tipo celular (Figura 2a) y tipo placa (Figura 2b), se realiza para comparar que los arreglos de PC tienen las mismas propiedades.

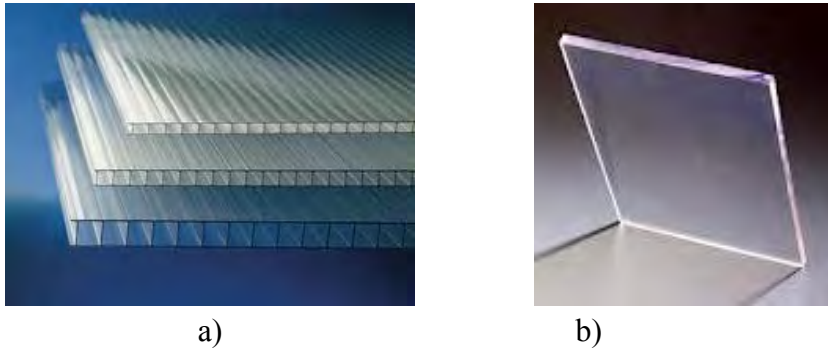


Figura 2. Policarbonato a) celular, b) placa

El PC celular que se utiliza para este trabajo es de la marca “Makrolon”. Para su caracterización se elaboran probetas en forma de huesito tipo IV, basándose en la norma ASTM D 638-03. El PC celular, se deja en forma de lámina para hacer las probetas, como se muestra en la Figura 3a, tomando en cuenta los nervios que tiene el material, las probetas se elaboran en dirección longitudinal y transversal a la fuerza que se aplica en la prueba, esto es para determinar si el refuerzo influye en la resistencia del material. De lo anterior, se realiza también para el PC placa, de manera que se elaboran probetas de huesito tipo IV para materiales con espesor de 1 hasta 14 mm, en este caso, el espesor del PC placa es de 2 mm (Figura 3b).

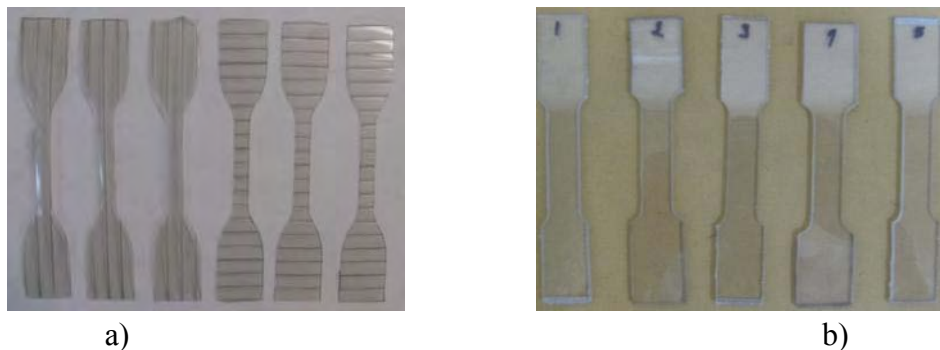


Figura 3. Policarbonato de huesito tipo IV en a) PC lámina y b) PC placa

Se preparan probetas para traslape con el PC y CPVC. Estas probetas son para traslape a tensión, el cual se basa en la norma ASTM D-1144, se determina la resistencia de uniones adhesivas; usando la norma ASTM D-1151 para la práctica estándar para el efecto de humedad y temperatura de uniones adhesivas. El método de preparación de las probetas está basada en la norma ASTM D-1002.

La prueba de traslape ayuda a determinar el comportamiento de la resistencia a cortante en un ensayo a tensión. La degradación de los adhesivos, depende de las condiciones expuestas, como el tiempo de exposición, humectación y temperatura. Se elige la prueba de traslape a tensión para la identificación de pérdida de resistencia a grupos de materiales sometidos a condiciones de inmersión en agua a una temperatura determinada durante un período de tiempo determinado, ya que este tipo de prueba se puede realizar para la degradación en adhesivos [10].

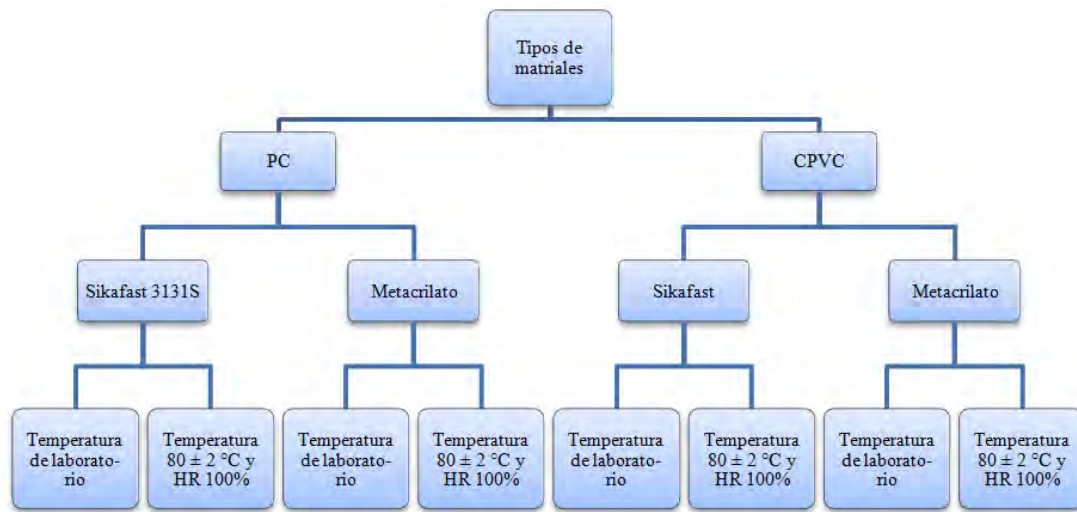


Figura 4. Clasificaciones y distribución de materiales con adhesivos

El organigrama que muestra la Figura 4, representa las distribuciones de las pruebas elaboradas, el cual describe cada experimento y la clasificación de las diferentes combinaciones de cada plástico con cada adhesivo, para la exposición de humedad y temperatura que pudiera afectar su integridad, posteriormente hacer un ensayo a tensión en la máquina universal de pruebas Shimadzu AGI-100 KN. La prueba de traslape a tensión se realiza ya que es una prueba relativamente rápida y económica en comparación con otras de su tipo, es decir, con ahorro de tiempo y material a utilizar.

La Figura 5 representa el arreglo usado para el tratamiento térmico/hídrico de las muestras monitoreadas a lo largo de este proceso, utilizando un data logger con cuatro diferentes termopares para el monitoreo de cuatro diferentes temperaturas a la vez, y cuatro controles de

temperatura para mantener la temperatura deseada durante el período de tiempo determinado. Con este módulo, se toma 720 horas en completar el proceso de monitoreo de muestras.

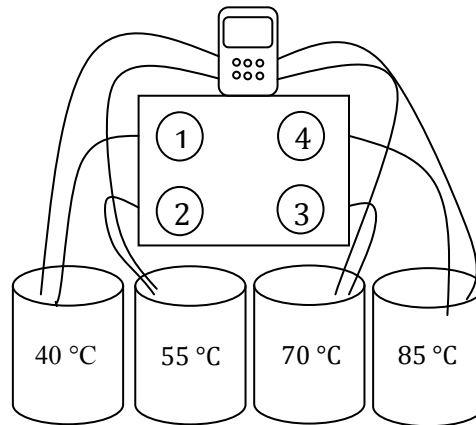


Figura 5. Esquema del módulo de control de temperatura

Para la segunda parte del monitoreo de pruebas, consiste en hacer probetas para traslape a tensión de PC-CPVC con adhesivo elástico estructural Sikafast 3131S y adhesivo estructural Metacrilato MP 55300. Estas probetas se preparan para observar el tipo de ruptura del adhesivo y de los materiales, de igual manera para observar que adhesivo tiene menor degradación, con esto dar mayor énfasis del porqué ocurre la falla en el adhesivo y decidir si se pudiera o no utilizar para adherir dos materiales en un sistema de colector solar.

Resultados y Discusión

La Figura 6 muestra las curvas características de los esfuerzos del PC, se puede observar que desde el inicio de la curva, el material muestra un comportamiento lineal típico de un termoplástico, pasando a un comportamiento plástico después de su esfuerzo máximo, seguido de una disminución y un valor casi constante de esfuerzo en un tramo importante de su deformación, para posteriormente se presente la ruptura del material. Alrededor del 10 % de la deformación donde se tiene el esfuerzo máximo para el PC lámina, y de un 18 % para el PC placa. Su esfuerzo máximo es de aproximadamente de 60 MPa para el PC placa, y 56 para el PC lámina, con una deformación a la falla entre el 40 y 45 % para ambos materiales.

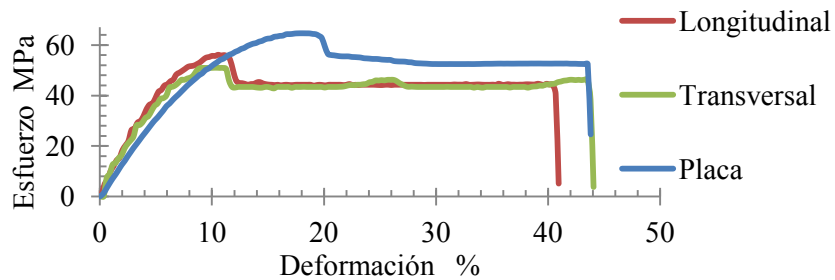


Figura 6. Valores de esfuerzo de policarbonato

La Figura 7 muestra los promedios de las resistencias máximas del PC longitudinal, transversal y placa junto con sus barras de error de cada una. Se puede apreciar que la resistencia del PC lámina longitudinal y transversal son similares. El PC placa tiene un nivel de resistencia mayor, sin embargo sus respectivas barras de error de los tres valores de la resistencia están traslapados, con ello se podría decir estadísticamente que las propiedades mecánicas para éstos materiales son similares.

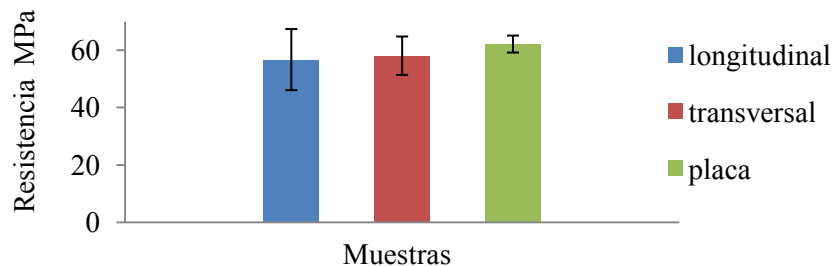


Figura 7. Resistencia a cortante promedio del PC

Como parte de la caracterización de los dos policarbonatos con diferente morfología y saber si son similares (en cuanto a sus propiedades), se realiza una caracterización con DSC (calorimetría diferencial de barrido), éste análisis permite mostrar los intervalos de temperatura de reblandecimiento (T_g) de los materiales, así como la temperatura de cristalización (T_c) y la temperatura de fusión (T_m). La Figura 8 muestra un termograma del PC lámina y del PC placa, la cual muestra la segunda corrida del DSC para ambos materiales, ya que la primera sirve para borrar su historial térmico. El segundo cambio de pendiente en la curva, representa la T_g de los materiales y se encuentra aproximadamente en los 150 °C. La T_c y T_m no están expresados debido a que el material no tiende a formar cristales y por lo tanto no muestra una temperatura de

fusión puntual. Con este análisis, se puede decir que los materiales si presentan la misma transición térmica.

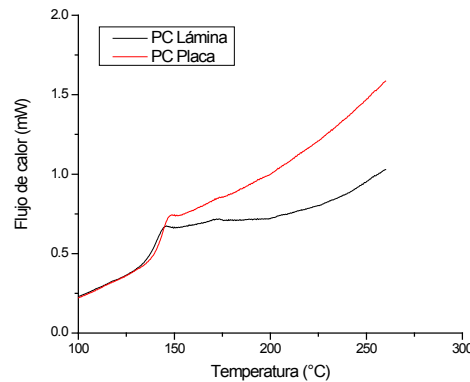


Figura 8. Termograma de DSC del PC película y PC placa

Los valores promedios representados en la Figura 9, muestra la resistencia de los experimentos de adhesión del PC con metacrilato (PC-Meta) y CPVC con metacrilato (CPVC-Meta). Se puede observar que existe una disminución de la resistencia para el experimento de PC-Meta-Degradado, el cual tiene una degradación del 60 % aproximadamente en comparación con el experimento de PC-Meta-Ambiente.

Según los valores de la resistencia para el CPVC-Meta degradado y ambiente, no existe mucha variación entre ellos, por lo que se puede decir que su resistencia se mantiene casi constante, ya que el valor de las resistencias y sus respectivas desviaciones estándar se encuentran aproximadamente al mismo nivel. Con este análisis se puede decir que el PC-Meta, es más sensible a la humedad con una temperatura de 80 °C, en comparación con el CPVC-Meta.

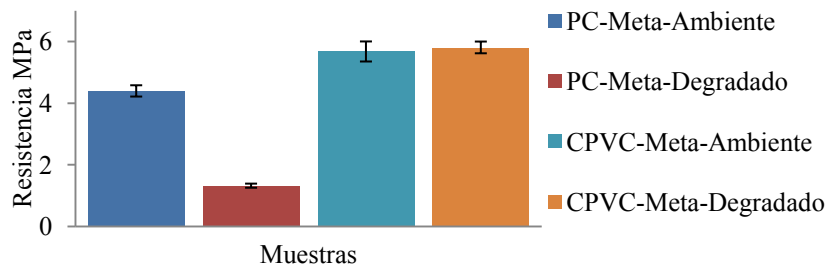


Figura 9. Resistencia promedio de adhesión del PC-Meta y CPVC-Meta

Por otro lado, la Figura 10 muestra las resistencias promedio de los experimentos de las adhesiones de PC-Sika y CPVC-Sika. Se observa que las resistencias del PC-Sika-Ambiente y PC-Sika-Degradado con el tiempo de exposición de 120 hrs y 80 °C, estadísticamente no son diferentes, ya que la disminución de la resistencia a causa de la degradación no varía en comparación con la resistencia ambiente, al igual que las desviaciones estándar de cada uno se encuentran traslapados. De igual manera, se observa para el CPVC-Sika-Degradado, existe una pequeña disminución de la resistencia comparándolo con el CPVC-Sika-Ambiente, por otro lado, las barras de error estadísticamente indican que no existe disminución significativa en los valores de sus respectivas resistencias, ya que se encuentran traslapadas. Esto indica una buena compatibilidad entre estos materiales y el adhesivo de Sikafast, ya que este adhesivo no se ve muy afectado por la humedad y la temperatura de 80 °C.

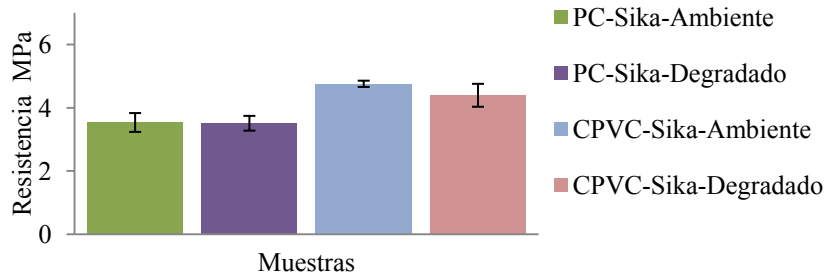


Figura 10. Resistencia promedio de adhesión del PC-Sika y CPVC-Sika

La gráfica de superficie de la Figura 11a, representa los valores de resistencia para el PC-Meta, la cual se observa la tendencia de la disminución de la resistencia, la cual dependerá que la relación entre el tiempo de exposición y la temperatura. Se observa que a 80 °C y 120 horas de exposición es la máxima pérdida de resistencia del adhesivo para esta prueba. Por otro lado, la Figura 11b representa una gráfica de contorno, la cual muestra la pérdida de resistencia a cortante con el paso de tiempo a temperaturas específicas.

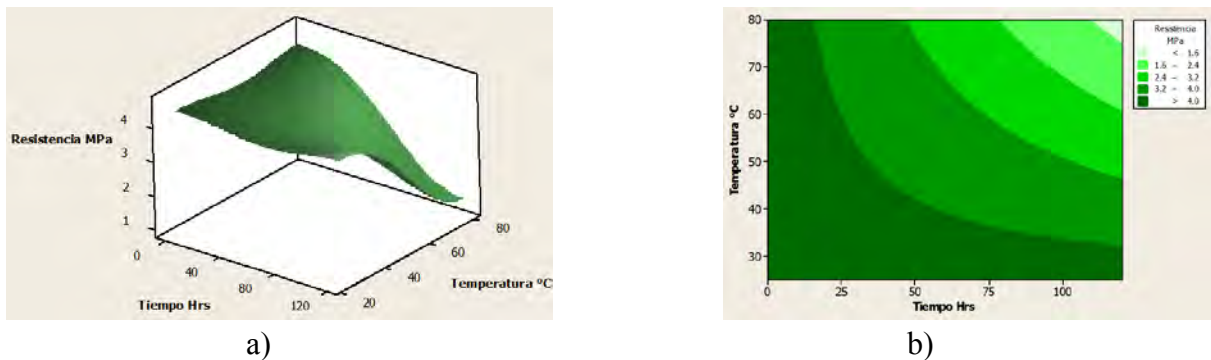


Figura 11. Gráfica para el PC-Meta, a) de superficie y b) contorno

La gráfica de superficie de la Figura 12a, se analiza el PC-sika, se observa la respuesta de la resistencia a cortante de la prueba. La degradación en este periodo de evaluación para las probetas, no es significativa ya que en la Figura 12a refleja una superficie plana debido a que la resistencia del adhesivo no disminuye con el periodo de afectación debido al tiempo y temperatura. Por otro lado, la Figura 12b, muestra la gráfica de contorno para este arreglo, la cual se observa que la pérdida de resistencia en este arreglo disminuyó apenas 0.03 MPa posterior a las 120 horas de inmersión en agua a 80 °C.

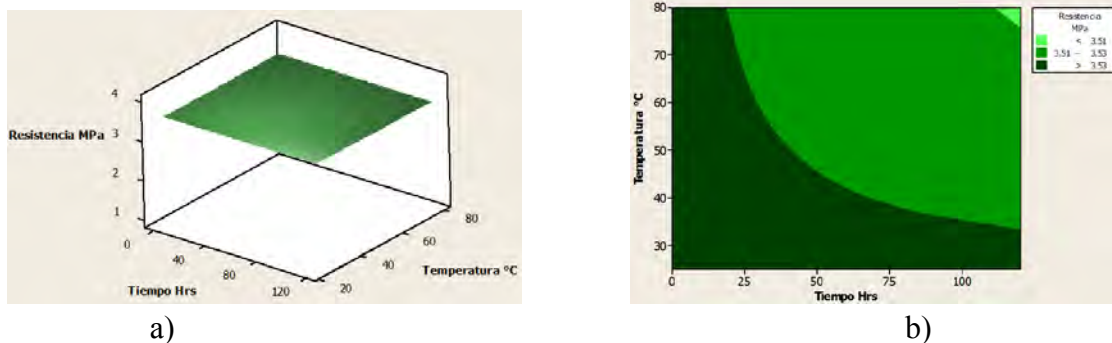


Figura 12. Gráficas para el PC-sika, a) superficie, y b) de contorno

La estabilización de las temperaturas T1, T2, T3 y T4 se logra cuando las cuatro temperaturas son aproximadamente estables durante un periodo de 24 horas, esto se realiza antes de sumergir las probetas. No existe mucha variación entre las temperaturas programadas y la real (aproximada). Las dos temperaturas más estables son T1 y T2 con 40 y 55 °C respectivamente con variación del ± 2 , las menos estables son T3 y T4 con 70 y 85 °C respectivamente, cada una tiene un ± 3 °C de error.

Conclusión

Se validó el uso del PC sustituto en placa para poder evaluar sus propiedades adhesivas y de comportamiento físico-mecánico como es la afectación de expansión térmica, afectando las propiedades de resistencia.

El adhesivo de Metacrilato es el adhesivo más afectado en comparación con el adhesivo de Sikafast debido que presenta degradación en menor tiempo.

El adhesivo Sikafast ha demostrado en este trabajo un mejor desempeño mecánico en la unión de dos polímeros aquí estudiados, dando la posibilidad de ser usado en colectores solares.

Hasta el momento, se puede utilizar el adhesivo de Sikafast para la adhesión de los materiales, ya que este adhesivo presenta un esfuerzo de 4 MPa.



Se recomienda profundizar en el estudio, identificando los principales motivos de la disminución de la adhesión como son las afecciones hídricas, térmicas y de UV solar.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Fondo Mixto CONACYT-Estado de Yucatán por su apoyo por medio del proyecto Desarrollo de una Vivienda Ecológica Autosustentable con clave YUC-2008-C06-107327.

Referencias

- [1] Linda Y.L Wu, L.B., Z chen, X.T. Zeng, Adhesion enhancent of sol-gel coating on polycarbonate by heated impregnation treatment. Elsevier thin solid films, 2009. 517: p. 4850-4856.
- [2] A. Addeo, G.C., L. Nicolais and G. Romeo, Plastic solar collectors for 'low energy applications. applied energy, 1980. 6: p. 265-274.
- [3] Brinson, H.F., Engineered Materials Handbook. Adhesives and Sealants, 1990. 3.
- [4] G. Martinopoulos, D.M., G. Tsilingiridis, K. Yakinthos, N. Kyriakis, CFD modeling of a polymer solar collector. Renewable Energy, 2010. 35: p. 1499- 1508.
- [5] Polymer science and technology. Ebeweiler. Crc press, 2000.
- [6] Hottel HC, W.B., Performance of flat plate solar heat collectors. Transactions of the ASME 1942. 64: p. 91-104.
- [7] Mejdí Hazami, S.K., Mariem Lazaar, Abdelhamid Farhat, Ali Belghith, Performance of a solar storage collector. Desalination, 2005. 138(1-3): p. 167-172.
- [8] Charrier, J.-M., Polymeric Materials and Processing plastics, elastomers and composites1990: hanser.
- [9] Sun, G., Z. Chen, and Z. Liu, Analytical and Experimental Investigation of Thermal Expansion Mechanism of Steel Cables. Journal of Materials in Civil Engineering, 2011. 23(7): p. 1017-1027.
- [10] EbnesaJJad, S., Adhesives technology handbook. 2 ed2008.



Efecto del Método de Modificación Superficial de Hidróxido de Magnesio Sobre las Propiedades de Nanocompuestos HDPE/MH

Edgar Nazareo Cabrera Álvarez^{*1}, L.F. Ramos de valle¹, S. Sánchez Valdez¹, J.A. Cepeda Garza¹

¹Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA), Boulevard Enrique Reyna, No. 140, Colonia San José de los Cerritos, 25294, Saltillo, Coahuila, México. enazareo@posgrado.ciq.mx

RESUMEN

En este trabajo se evaluó el efecto del método de modificación superficial del hidróxido de magnesio (MH) sobre las propiedades mecánicas y antiplama en nanocompuestos de HDPE/MH. Se realizó la modificación superficial del hidróxido de magnesio mediante varios métodos, utilizando una mezcla de trietoxivinil silano (TVS) y ácido bórico en una proporción 2:1 a una concentración del 5% en peso con respecto a la masa del MH. Se encontró la formación de un enlace Si-O-Mg en la superficie del hidróxido de magnesio, debido a la reacción de condensación que se lleva a cabo entre el TVS y el MH. Por otro lado se encontró que cuando se elaboraron los nanocompuestos de HDPE con MH modificado superficialmente, las propiedades mecánicas de los compuestos se mantuvieron similares en comparación a cuando se utiliza hidróxido de magnesio sin modificar, pero cuando se usa hidróxido de magnesio modificado superficialmente las propiedades de retardación a la flama mejoran. Los materiales fueron analizados por espectroscopía de IR, STEM, TGA, pruebas mecánicas de tensión y pruebas de inflamabilidad UL-94.

Introducción

Las poliolefinas como el Polietileno (PE) son ampliamente usadas en diferentes áreas, aunque poseen una propiedad que limita sus aplicaciones, y es que son fácilmente inflamables. Para reducir éste problema se utilizan los llamados “agentes retardantes de flama”. Los más eficientes agentes retardantes a la flama son los compuestos a base de halógenos, sin embargo, su utilización ha sido restringida debido a su descomposición en sustancias tóxicas, en su lugar se utilizan hidróxidos inorgánicos hidratados [1-4], aunque en una concentración mayor para lograr la retardación a la flama. Los hidróxidos de magnesio o aluminio son ejemplos de éstos materiales. Los hidróxidos metálicos reducen la inflamabilidad de las poliolefinas, pero desgraciadamente su eficiencia como agentes retardantes de flama se logra a altos contenidos de carga (60% en peso), lo cual afecta negativamente las propiedades físico-mecánicas de la matriz polimérica. Un método para tratar de mejorar la distribución de las partículas de hidróxido metálicos y ayudar a disminuir el detrimento de las propiedades mecánicas de la matriz polimérica, es mediante la modificación superficial de las cargas usando silanos, titanatos y ácidos grasos [5-7].

Los modificadores superficiales más eficientes son los silanos orgánicos del tipo R-Si-(OR')₃, ya que mediante reacciones de condensación generan enlaces Si-O-Metal que mejoran la compatibilidad entre el hidróxido metálico y la matriz polimérica [8]. Pero se debe tener cuidado en encontrar las condiciones de reacción adecuadas para generar enlace químico y no solo interacciones moleculares.

En el enlace covalente la unión de los compuestos es más permanente, requieren de alta energía para romper el enlace (155 KJ/mol). En el caso del enlace de hidrógeno éste puede ser disociado

por energía térmica (bajo nivel de energía del orden de 5-30 KJ/mol), y luego nuevamente ser formado. En consecuencia el enlace de hidrogeno es considerado una interacción física [9].

La reacción de un silano del tipo R-Si-(OR')₃ con hidróxido de sodio o magnesio sucede como se detalla en la Figura 1. En la reacción, los grupos etóxidos del silano reaccionan con los hidróxidos metálicos, liberando etanol mediante una reacción de condensación. El Grupo R presente en el silano es el que permitirá la interacción con la matriz polimérica, además que permite regular el espesor del recubrimiento [10].

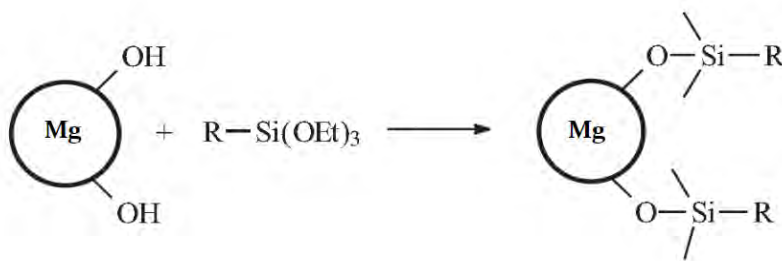


Figura 1. Reacción de Hidróxidos metálicos con silanos.

Diversos métodos se han utilizado para la modificación superficial de los hidróxidos metálicos, uno de ellos es el descrito en los trabajos realizados por Chen et al. [11-12] el cual consiste en la modificación de hidróxido de magnesio (MH) con silanos y titanatos, realizando la mezcla en un mezclador de alta velocidad. En este estudio se plantea que los modificantes superficiales son adsorbidos en la superficie del hidróxido y no se muestra evidencia de enlaces Si-O-Mg (IR, 1100 cm⁻¹). Aunque al realizar compuestos de hidróxido de magnesio con polipropileno, se observa que las propiedades mecánicas mejoran cuando se utiliza un hidróxido de magnesio tratado superficialmente en comparación con un hidróxido de magnesio sin tratamiento superficial. Por otro lado Wan J. [13] describe un método de modificación superficial de nanopartículas de hidróxido de magnesio mediante ultrasonido que permite modificar las partículas en poco tiempo. Por su parte Ye et al. [14] reporta las condiciones óptimas de un sistema de reacción para la modificación superficial del MH con silanos. Kong X. et. Al. [15] realiza la modificación superficial de una mezcla de hidróxido de magnesio y aluminio usando propildietoximetil silano (5% peso) en xileno, a 140°C por 6 horas y usando dilaurato de dibutil estaño como catalizador.

Al realizar compuestos de LLDPE con la mezcla de los hidróxidos metálicos modificados superficialmente usando una concentración del 50% en masa, logran obtener una retardación a la flama clasificada en V-0 por la norma UL-94. Pero al utilizar menos del 5% del silano en el tratamiento superficial de los hidróxidos, los compuestos logran una clasificación V-2. Jiao et. al. [16] analizó nanocompuestos de EVA/MH, en donde el MH tenía tamaños de partícula del orden de los nanómetros y estaba modificado superficialmente con ácido graso, encontrando una mejora en las propiedades mecánicas de los compuestos, con respecto al hidróxido de magnesio sin modificar. Bahattab et al. [17] estudió mezclas entrecruzadas de LDPE/EVA con retardantes de flama como el hidróxido de aluminio (ATH) e hidróxido de magnesio (MH) modificados superficialmente, logrando obtener una resistencia a la tensión de los compuestos similar al del EVA puro. En general con el uso de hidróxidos metálicos modificados superficialmente, han



logrado mejorar las propiedades de resistencia a la tensión, resistencia y elongación a la ruptura, resistencia al impacto y retardación a la flama, con respecto a hidróxidos metálicos sin tratamiento superficial.

Por lo anterior en este trabajo se estudio el efecto del método de modificación superficial de hidróxido de magnesio sobre las propiedades mecánicas y de resistencia a la flama en nanocompuestos de HDPE/MH.

Experimental

Los materiales utilizados en éste trabajo fueron los siguientes: hidróxido de magnesio (MH) con tamaño nominal de partícula de 15 nm de la empresa nanostructured & amorphous materials Inc. Trietoxivinil silano (TVS) y ácido bórico, todos ellos de Aldrich. Se usó polietileno de alta densidad de Dow Chemical Company (0.7 g/10 min, 0.954 g/cm³, T_m=127 °C).

Modificación superficial.

La modificación superficial del hidróxido de magnesio (MH) se realizó mediante 2 métodos para su comparación.

Método 1: En un matraz de fondo redondo se colocó hidróxido de magnesio y Xileno con el objeto de obtener una suspensión con una concentración del 10% en sólidos. El sistema se mantuvo con agitación y se elevó la temperatura hasta conseguir reflujo del Xileno (130 °C), se adicionó ácido bórico y TVS en una proporción 2:1, correspondiente al 5% en peso con respecto a la masa total del hidróxido de magnesio. También se adicionó 0.5% mol de dilaurato de dibutil estaño como catalizador y se mantuvo en agitación y reflujo durante 4 horas, terminada la reacción se purificó al producto, cuando el producto se purificó mediante destilación se llamo **MHD_X** y cuando se purificó mediante filtración y lavados con etanol se llamo **MHF_X**.

Método 2: En este método se utilizó agua destilada como medio de reacción, se realizó también una suspensión de MH en agua con 6% en sólidos la cual se mantuvo con agitación, se elevó la temperatura a 90°C y se aplicó ultrasonido (19.65 Mhz, 300 w) durante 45 minutos para activar los grupos OH del hidróxido de magnesio. Después de éste tiempo se agregó una mezcla de tiretoxivinil silano (TVS) y ácido bórico en una proporción 2:1, correspondiente al 5% en peso con respecto a la masa total del hidróxido de magnesio. Se dejó reaccionar por 60 minutos y pasado éste tiempo se dejó enfriar. Para la purificación del material, se utilizaron diferentes métodos de purificación. Cuando el producto de reacción se obtuvo en medio acuoso y se recuperó mediante filtración con lavados de metanol, se le llamó **MHF_A**. Cuando el producto se purificó mediante destilación del agua a presión reducida y se lavó con metanol, se le llamó **MHD_A**. Por otro lado se realizó una mezcla física de MH, con TVS y ácido bórico durante 20 minutos en agua, usando las mismas concentraciones antes descritas. A este material se le evaporó el agua a 80°C durante 24 hrs y se le llamó **MHM_A**. Todos los productos de reacción se secaron durante 12 horas a 60 °C con vacío de 20 psi y se molieron. También se usó como muestra de referencia el hidróxido de magnesio sin tratamiento superficial, al cual se le llamó **MH**.

Conformación de compuestos HDPE/MH.

El HDPE se mezcló con el hidróxido de magnesio modificado y sin modificar usando un mezclador interno con rotores tipo Roller, a una temperatura de 190°C y 60 rpm's durante 10 minutos. La concentración de hidróxido de magnesio usada fue del 55% en peso con respecto a la masa total de la mezcla. Los nanocompuestos de HDPE/MH resultantes se molieron en un molino de cuchillas y mediante moldeo por compresión a 190°C se formaron placas de 150X150X3 mm. En la tabla 1 se muestran los compuestos elaborados mediante mezclado en fundido.

Tabla 1. Mezclas de HDPE y MH obtenidas por mezclado en fundido.

Matriz	Nanopartículas	Nanocompuestos
HDPE	--	--
HDPE	MH	HDPE/MH
HDPE	MHF _A	HDPE/MHF _A
HDPE	MHD _A	HDPE/MHD _A
HDPE	MHM _A	HDPE/MHM _A

A los compuestos obtenidos se les evaluó sus propiedades mecánicas, reológicas y de retardación a la flama como se describe a continuación.

Pruebas de Quemado UL 94.

Se realizaron en una cámara de quemado con extracción de humos. Para las pruebas se cortaron 5 probetas de 125 x 13 x 3 mm para cada muestra. Estas probetas fueron acondicionadas durante 48 hrs a 23°C y 50% de humedad relativa. Se siguió el procedimiento de la norma UL94 para pruebas de quemado horizontal (94HB) y verticalmente (94V) usando 5 especímenes para cada muestra.

Pruebas de Tensión ASTM D638.

Las muestras se evaluaron en una máquina universal de pruebas mecánicas marca Instron 4301 con una celda de carga de 50 Kg. Las pruebas de evaluación en tensión se realizaron con 5 probetas tipo V (63.5 x 13 x 3 mm), maquinadas con las dimensiones descritas en la norma ASTM D 638. Se utilizó una velocidad de prueba de 8 mm/min y una separación entre mordazas de 1 pulgada.

Espectroscopía de Infrarrojo (FTIR).

Para el análisis de espectroscopia de IR, se utilizó un espectrofotómetro de infrarrojo (FTIR) marca Nexus, utilizando una pastilla de KBr con la muestra correspondiente para su análisis en modo transmisión. Se analizó la muestra en un intervalo de 400 a 4000 cm⁻¹, usando 32 barridos y una resolución de 4 cm⁻¹.

Análisis Termogravimétrico (TGA)

El equipo empleado fue un TGAQ500 marca TA Instruments operado en atmósfera de nitrógeno en un intervalo de temperaturas de 30 a 650 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. El flujo de gas nitrógeno se mantuvo en 50 ml/min para mantener la atmósfera correspondiente.

Microscopia electrónica de barrido y transmisión (STEM)

Se analizó en un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo marca JEOL JSM-740 IF operado en modo SEM (Scanning electron microscopy) a un voltaje de 30 kv, utilizando un detector LEI (low electron image) a una presión de vacío en la cámara del porta muestras de 9.63×10^{-5} Pa y con una distancia de trabajo de la muestra de 6 mm. Las muestras de las micrografías de las partículas de MH se realizaron a partir de una suspensión MH/acetona y aplicando ultrasonido durante 1 hora, las muestras se soportaron en una rejilla de cobre con recubrimiento de carbón. Las muestras de los nanocompuestos se prepararon a partir de una fractura criogénica en nitrógeno líquido a una temperatura de -198 °C. Las muestras se recubrieron de Oro-Paladio para su observación.

Resultados y Discusión

Modificación superficial de hidróxido de magnesio (MH)

Con el objetivo de ayudar a la dispersión de las nanopartículas de hidróxido de magnesio en la matriz polimérica y a su vez eliminar el detrimento de las propiedades mecánicas de la matriz, las nanopartículas de MH se modificaron superficialmente con trietoxivinil silano (TVS) mediante dos métodos diferentes.

El primer método consistió en la reacción del MH en suspensión con Xileno, donde se adicionó una mezcla 2:1 de trietoxivinil silano y ácido bórico respectivamente, el producto de reacción se purificó mediante destilación (**MHD_x**) en un caso y en otro caso mediante filtración (**MHF_x**). En la Figura 2 se muestra el análisis de espectroscopía de infrarrojo para las materias primas y los compuestos obtenidos mediante este método. Se puede observar que el espectro del **MH** presenta bandas características en 1421 y 1487 cm^{-1} debidas al enlace Mg-O, así como una señal amplia en los 3443 cm^{-1} y una señal en 3693 cm^{-1} correspondiente al enlace O-H del hidróxido de magnesio [18-20].

Por otro lado en la Figura 2 se observan para el espectro del **TVS** las bandas características al enlace Si-O en 1079 y 1104 cm^{-1} [19], así como las señales del enlace C-H de los grupos etóxido alrededor de 2900-3000 cm^{-1} y una señal tenue en 1598 cm^{-1} correspondiente al enlace C=C del grupo vinilo. Para tener un indicativo del comportamiento de una mezcla física de MH con TVS sin reaccionar, se realizó una mezcla de MH y TVS en un mortero, se analizó por IR y se identificó como **MEZCLA MH-TV**S, en el espectro de ésta muestra en la Figura 2 se puede observar prácticamente las señales características de MH y TVS superpuestas, he incluso las bandas correspondientes al enlace Si-O se encuentran prácticamente a la misma longitud de onda que en el TVS en 1080 y 1108 cm^{-1} , también se observan las señales del enlace Mg-O en 1421 y 1487 cm^{-1} .

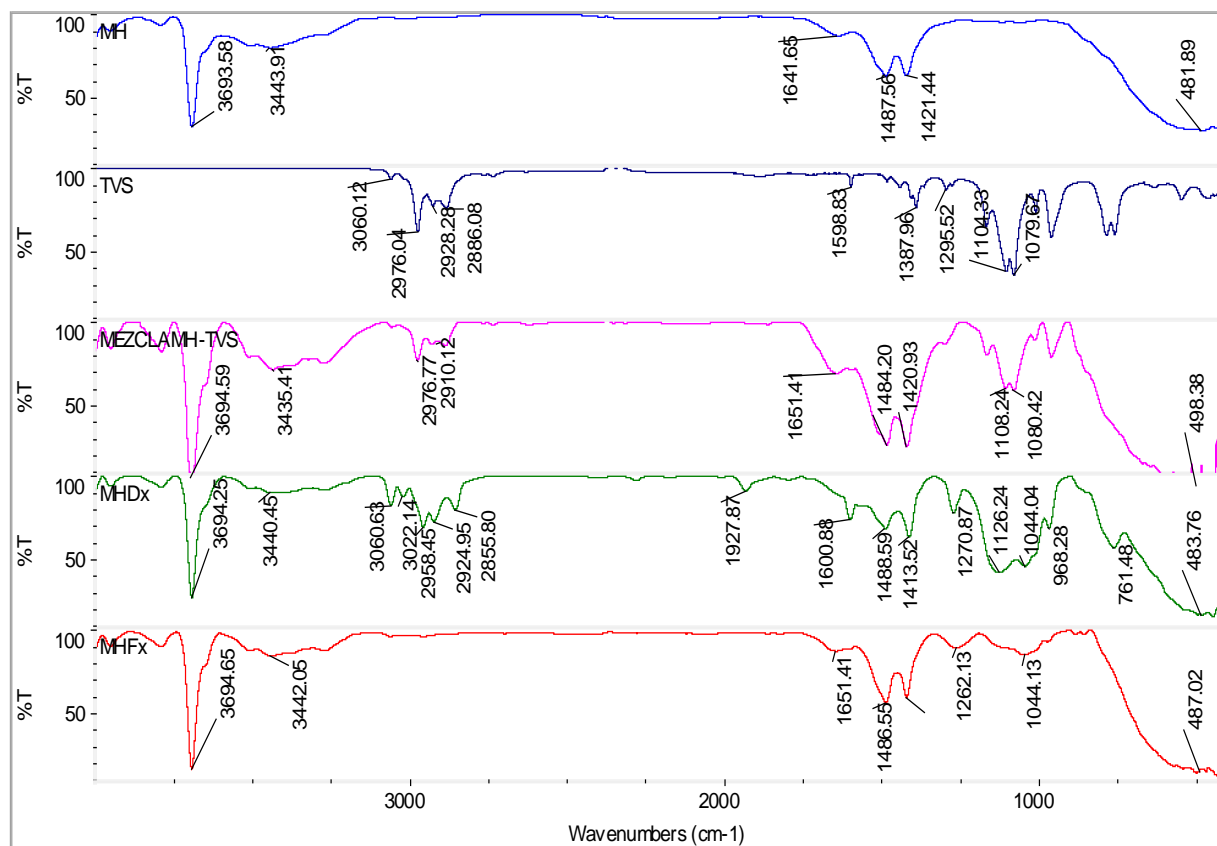


Figura 2. Espectros de IR de Hidróxido de magnesio “MH”; trietoxivinil silano “TVS”; MH mezclado físicamente con TVS “MEZCLA MH-TVS”; MH modificado con TVS y destilado “MHD_x”; MH modificado con TVS y filtrado “MHF_x”. Sistema en Xileno.

Al llevar a cabo la reacción de modificación superficial del MH con el TVS y luego purificar al producto mediante destilación, se observa en la Figura 2 para **MHD_x**, que aparecen dos señales amplias alrededor de los 1044 y 1126 cm^{-1} diferentes a las del TVS, por lo que se puede inferir que corresponden a los grupos siloxanos (Si-O-Si) [19] formados en la superficie del hidróxido debido a reacciones de condensación, pero también corresponde al grupo silano del TVS sin reaccionar, ya que se observan las bandas características de los grupo alifáticos (CH₃-CH₂-O-) en 2855-2958 cm^{-1} y del vinilo (CH=CH) del TVS en 3022-3060 cm^{-1} correspondientes a la vibración de los enlaces C-H, también se observa la señal del doble enlace del vinilo en 1600 cm^{-1} y una señal en 1270 cm^{-1} del enlace Si-CH=CH₂[19]. Las señal de los grupos alifáticos presentes se encuentran porque no se realizó del todo la reacción de condensación y al llevar a cabo la destilación del Xileno, el TVS sin reaccionar no se elimina por este proceso, ya que tiene mayor temperatura de ebullición y menor volatilidad que el Xileno, por lo tanto, se observan las señales de los grupos orgánicos alifáticos y del grupo vinilo del TVS. Por otra parte, cuando se realiza la reacción de modificación superficial del MH con TVS en Xileno y la eliminación de este disolvente se realiza por filtración, se puede observar en la Figura 2 para **MHF_x** su espectro

de IR donde las señales de los grupos alifáticos desaparecen, pero se observa una señal amplia en 1044 cm^{-1} correspondiente a los grupos siloxanos generados en la reacción del TVS con MH, y la señal del grupo vinilo no se logra ver por traslape de la señal del MH en los 1651 cm^{-1} con la señal del vinilo alrededor de los 1600 cm^{-1} . Por lo anterior se puede decir que el TVS está reaccionando en la superficie del hidróxido de magnesio y generando enlaces de tipo siloxano.

Por otro lado se probó cambiar el medio de reacción a agua des-ionizada y aplicando ultrasonido para ayudar a la dispersión de las partículas, En la Figura 3 se observan los espectros de IR para los compuestos obtenidos mediante este método.

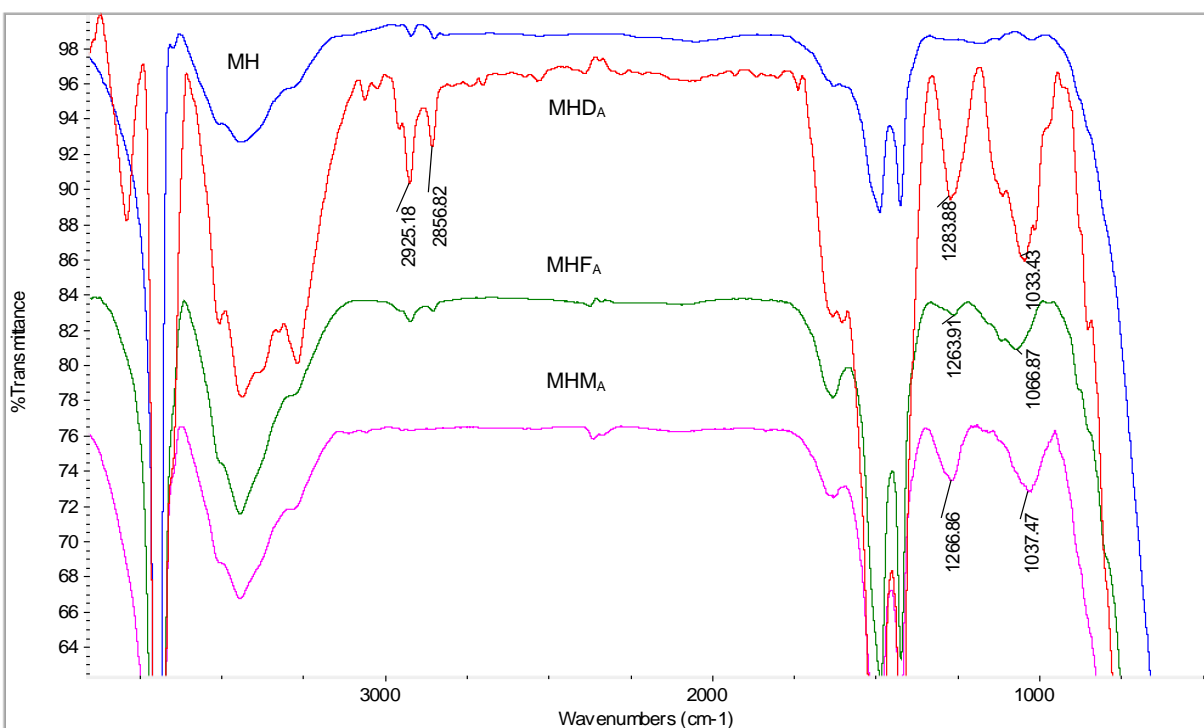


Figura 3. Espectros de IR para hidróxido de magnesio “MH”; MH modificado con TVS y destilado “MHD_A”; MH modificado con TVS y filtrado “MHF_A”; MH con TVS mezcla física a temperatura ambiente y evaporado “MHM_A”. Sistema en medio acuoso.

Con éste método se obtuvo hidróxido de magnesio modificado y purificado mediante filtración (MHF_A), ó purificado mediante destilación (MHD_A) ó simplemente la adición del TVS a una suspensión del MH en agua a temperatura ambiente como una mezcla física y la posterior evaporación del agua a 80°C (MHM_A). Se puede observar en la Figura 3 que para los compuestos modificados superficialmente (MHD_A, MHF_A y MHM_A) aparece una señal alrededor de 1030 cm^{-1} correspondientes al enlace Si-O-Si formado en la reacción de modificación superficial, la cual no está presente en el espectro del MH. También se puede observar en los mismos espectros una señal en $1263\text{-}1283\text{ cm}^{-1}$ debida al enlace Si-CH=CH₂ del grupo vinilo



unido al silicio, el cual se conserva para la posterior interacción de este grupo vinilo con las cadenas poliméricas. En el compuesto purificado mediante destilación (MHD_A), se pueden observar unas señales en 2856 y 2925 cm^{-1} correspondientes a enlaces C-H proveniente de los grupos etóxidos del TVS, lo cual quiere decir que la reacción de modificación no se llevo a cabo en su totalidad y que existe TVS sin reaccionar en la modificación superficial del MH, ya que el TVS se conserva cuando la eliminación del disolvente se realiza mediante destilación, pero cuando la eliminación del disolvente se realiza por filtrado el TVS sin reaccionar se elimina junto con el disolvente.

Mediante microscopía electrónica de transmisión en modo barrido (STEM) se logró evaluar el efecto de la modificación superficial sobre el tamaño y morfología de la partícula de hidróxido de magnesio, cuando la modificación se realiza en Xileno. En la Figura 4 se muestran las micrografías para MH, MHD_X y MHF_X . Se puede observar para MHD_X y MHF_X partículas de tamaño variante pero que su tamaño se encuentra similar al del MH sin modificar que va desde $84\text{-}208\text{ nm}$ y con una morfología casi esférica, pero se logra observar que las partículas se encuentran aglomeradas como si estuvieran dentro de un saco, esto se atribuye al efecto de la modificación superficial con TVS, ya que al reaccionar el TVS con el MH genera un recubrimiento sobre las nanopartículas, el cual puede recubrir más de una partícula a la vez permitiendo su aglomeración. Para MHD_X se logra observar un efecto de aglomerados aislados con partículas de tamaño desde 63 hasta 207 nm por lo que se puede concluir que el método purificación no altera el tamaño ni la morfología de la partícula, pero si el tamaño de los agregados siendo de menor tamaño los aglomerados para MHD_X .

Nanocompuestos HDPE/MH

Debido a las diferencias encontradas en los métodos de modificación superficial del MH, se decidió realizar nanocompuestos de HDPE con hidróxido de magnesio modificados superficialmente con el método 2, ya que este método permite modificar en un solvente no tóxico, de fácil disponibilidad en comparación con Xileno, y aunado a que este método utiliza ultrasonido que puede evitar la aglomeración del MH.

Con el objetivo de observar si el TVS sin reaccionar que se observa por IR tiene algún efecto sobre las propiedades mecánicas y antiplama, se evaluaron los nanocompuestos HDPE/ MHF_A , HDPE/ MHD_A y HDPE/ MHM_A .

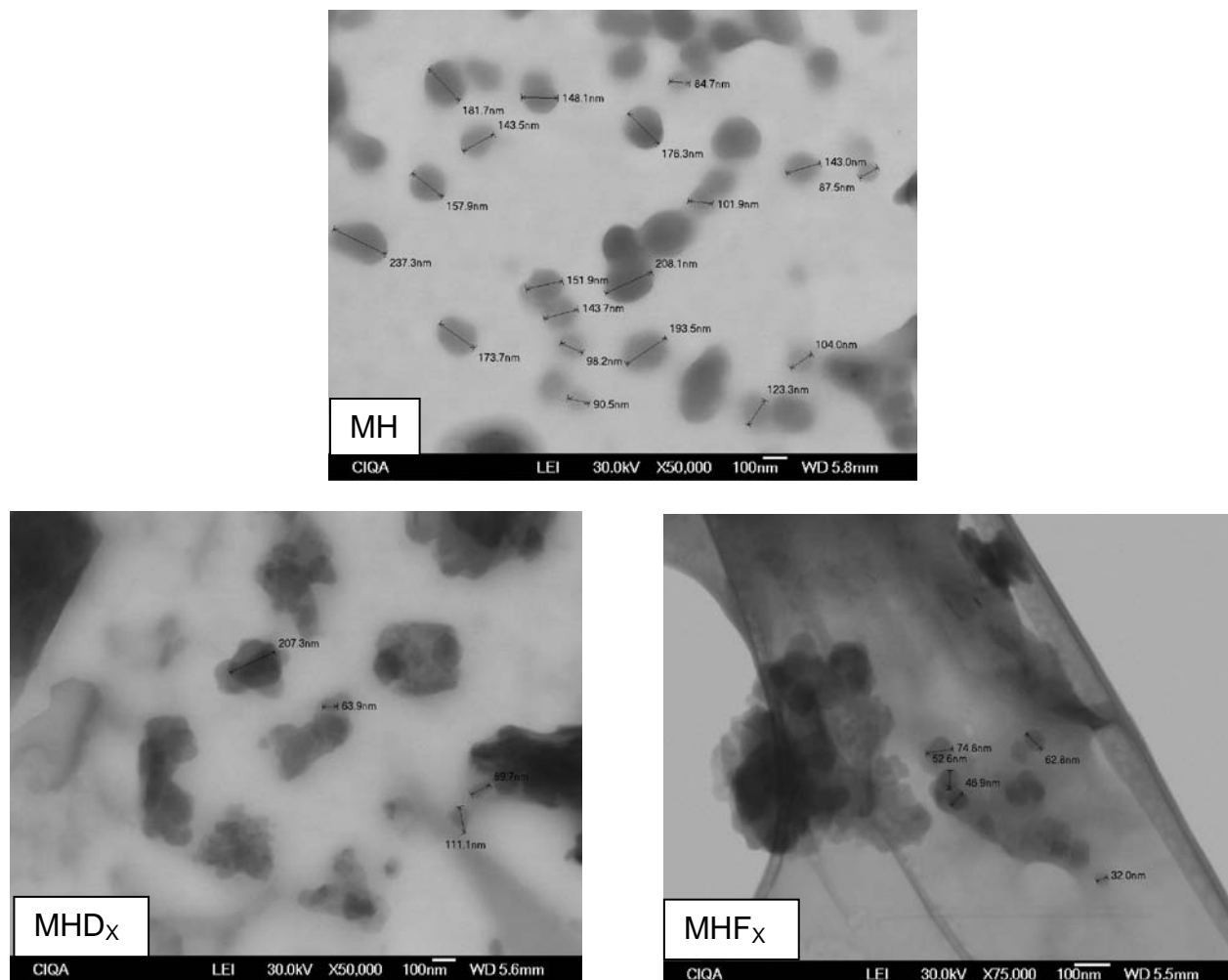


Figura 4. Micrografías de MH, MHD_x y MHF_x obtenidos en Xileno.

Estructura de nanocompuestos HDPE/MH

Mediante análisis de STEM se logró observar la morfología de los compuestos de HDPE con hidróxido de magnesio modificado y sin modificar. En la Figura 5 se observa para el compuesto HDPE/MH que las partículas de hidróxido de magnesio se aglomeran en la matriz polimérica alcanzando tamaños de aglomerado de hasta 528 nm y estos aglomerados no se encuentran del todo embebidos en la matriz, ya que debido a la fractura criogénica hay espacios huecos que estuvieron ocupados por partículas de MH que no tuvieron adhesión con el polímero. Para el compuesto de HDPE/MHD_A se observa que las partículas de MH también se encuentran aglomeradas pero con una mayor distribución en comparación con las partículas de MH sin modificar y se logra observar un recubrimiento de TVS, que en la micrografía se observa como un blanco brillante en el contorno de las partículas, se observa que este recubrimiento adhiere al MH con la matriz polimérica, ya que la fractura originó como hilos de polímero los cuales estaban adheridos a las partículas de MH. Por otro lado la micrografía de HDPE/MHF_A muestra

menor adhesión interfacial que para el compuesto HDPE/MHD_A, esto podría ser debido a que el TVS que no reaccionó se conserva en las partículas de MHD_A y al conformar al compuesto en fundido el TVS termina por reaccionar generando mayor recubrimiento en el hidróxido de magnesio y por consecuente mayor adhesión interfacial, lo cual no sucede en las partículas de MHF_A, ya que el TVS que no reaccionó se elimina por lavados. El mismo efecto de HDPE/MHD_A se observa para HDPE/MHM_A debido a que también el TVS sin reaccionar se conserva y termina por recubrir a las partículas de MH en la conformación del compuesto, aunque en este compuesto las partículas de MH se observan más embebidas en el polímero que en los otros compuestos.

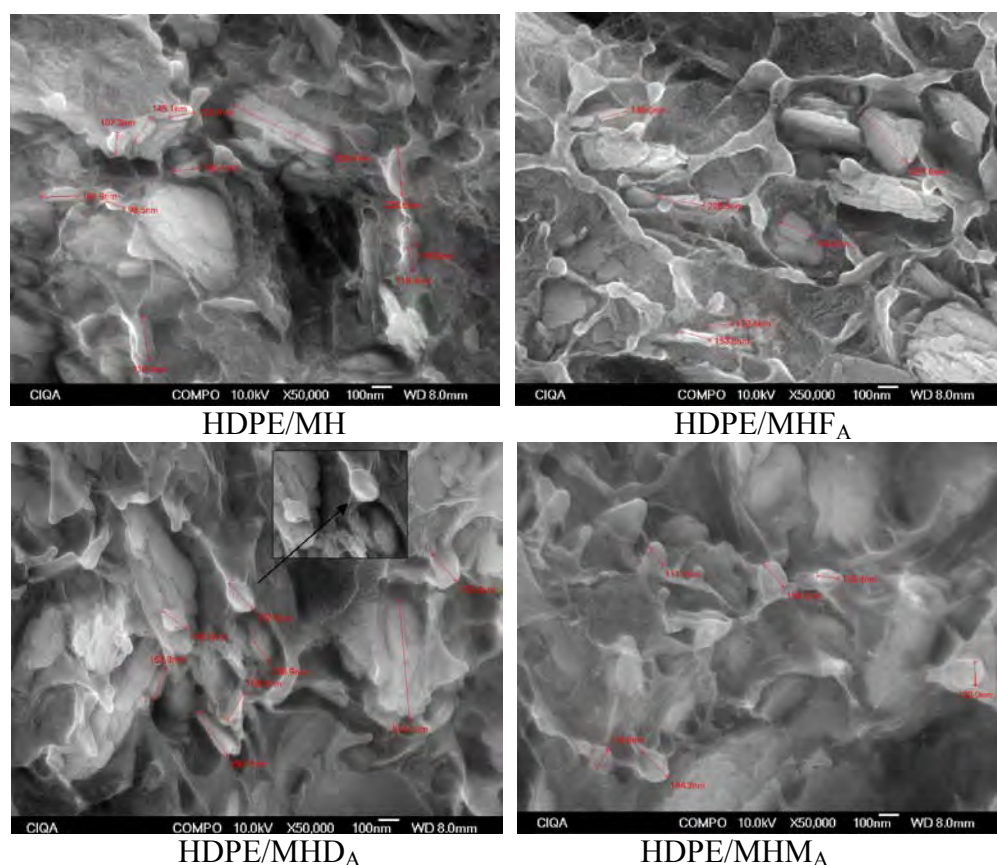


Figura 5. Micrografías de nanocompuestos de HDPE con MH modificado y sin modificar con trietoxivinil silano.

Pruebas de inflamabilidad y Estabilidad Térmica

Se realizaron pruebas de inflamabilidad en modo horizontal según la norma UL94 para los compuestos descritos en la Tabla 2. Se encontró que todos los nanocompuestos HDPE/MH, HDPE/MHF_A, HDPE/MHD_A, y HDPE/MHM_A son clasificados como 94HB, es decir todos los materiales son auto-extinguibles cuando se les aplica una llama durante 30 segundos, la cual incendia al material, pero se extingue sin propagarse. Cabe señalar que la norma pide colocar

marcas a las probetas de 125 mm a una longitud de 25 y 100 mm de longitud, y medir la velocidad de quemado de los materiales entre las marcas, pero todos los materiales auto extinguieron la flama antes de llegar a la marca de los 25 mm, a excepción del polietileno, el cual se quema en su totalidad con una velocidad de quemado del 26.57 mm/min. En la tabla 2 se muestran los resultados de esta prueba.

Tabla 2. Pruebas de inflamabilidad UL94 modo horizontal

Nanocompuestos	Clasificación
HDPE	26.67 mm/min
HDPE/MH	94HB
HDPE/MHF _A	94HB
HDPE/MHD _A	94HB
HDPE/MHM _A	94HB

Como se observa en la tabla anterior el HDPE es un material inflamable que al adicionarle hidróxido de magnesio modificado superficialmente y sin modificar se le otorgan propiedades de retardación a la flama logrando volverlo auto-extinguible y con una clasificación 94HB por la norma UL94. Durante esta prueba se logra observar una diferencia significativa en el comportamiento de auto-extinción de la flama de los nanocompuestos obtenidos. Éste comportamiento se muestra en la Figura 6.

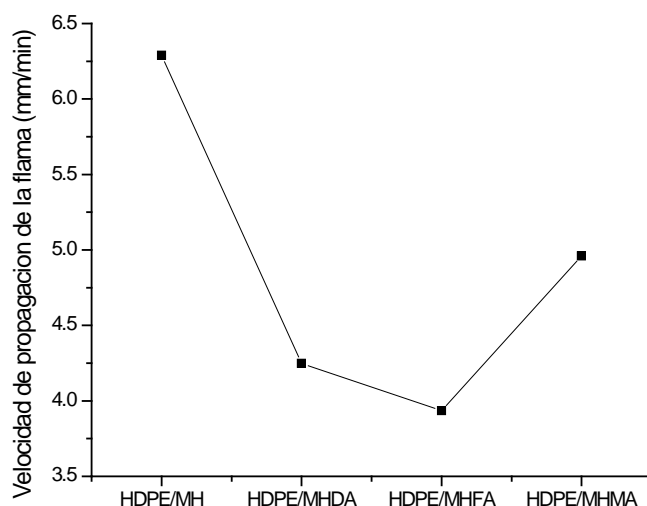


Figura 6. Velocidad de propagación de la flama de nanocompuestos de HDPE/MH sin modificar y modificado superficialmente en medio acuoso HDPE/MHD_A, HDPE/MHF_A y HDPE/MHM_A.



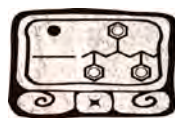
Como se observa en la figura anterior, todos los compuestos de HDPE a los cuales se les agregó hidróxido de magnesio modificado superficialmente con TVS, tienden a tener menor velocidad de quemado que cuando se utiliza hidróxido de magnesio sin modificar, alcanzando una menor velocidad de propagación en el compuesto HDPE/MHF_A, esto se debe a que la modificación superficial del hidróxido de magnesio le permite mayor distribución de las partículas en la matriz polimérica mejorando así su retardación a la flama, debido a las interacciones del grupo vinilo del silano con las cadenas poliméricas del polietileno y aunado a que el MH genera agua debido a su descomposición endotérmica, lo cual actúa enfriando y diluyendo los gases de combustión inhibiendo su quemado.

Al llevarse a cabo la descomposición térmica de los compuestos HDPE/MH modificado y sin modificar, se forma un residuo compacto el cual ayuda a la autoextinción de la flama, ya que actúa como una barrera a gases de combustión entre el polímero y la llama evitando que estos gases alimenten a la combustión. Una observación importante se genera de la formación de los residuos de la combustión y es que los residuos formados en HDPE/MH son menos compactos que los formados para HDPE/MHD_A, HDPE/MHF_A y HDPE/MHM_A, debido a esto los gases de combustión tienen mayor impedimento para llegar a la combustión en los residuos compactos. También el óxido de magnesio que está presente en el residuo de combustión proporciona estabilidad térmica a altas temperaturas debido a su alta temperatura de descomposición.

En las pruebas de quemado verticales UL 94V, todos los compuestos de HDPE con hidróxido de magnesio modificados superficialmente y sin modificar no tuvieron clasificación, ya que al aplicar la flama durante los primeros 10 segundos, ésta se extingue de inmediato, pero al aplicar nuevamente la flama durante otros 10 segundos las muestras comienzan su ignición y se queman por completo. Por tal motivo la modificación superficial ayuda a mejorar sus propiedades de retardación a la flama pero no lo suficiente como para lograr una clasificación en pruebas verticales por la norma UL94.

Por otro lado se evaluó la estabilidad térmica de los compuestos mediante análisis termogravimétrico a una velocidad de calentamiento de 10°C/min en una atmosfera de nitrógeno. En la Figura 7 se muestra el termograma obtenido, para los nanocompuestos HDPE/MH modificado con TVS y sin modificar. En esta figura se puede observar que todos los compuestos de HDPE/MH aumentan su estabilidad térmica con respecto al HDPE, esto es debido a la adición del hidróxido de magnesio el cual al descomponerse endotérmicamente forma agua y óxido de magnesio con lo cual brinda estabilidad térmica, ya que en la descomposición absorbe energía y esto aunado a la alta temperatura de fusión del óxido de magnesio que también absorbe calor sensible ocasionan mayor estabilidad térmica.

En la Figura 7 se observa que el HDPE pierde el 20% del peso de la muestra a 408 °C mientras que el HDPE/MHM_A los pierde a 440.7 °C, en otras palabras el material más estable térmicamente es el HDPE/MHM_A, esto se debe a la mejor adhesión entre el MH y el HDPE debido a la modificación superficial con TVS, como se observó en las micrografías de este compuesto. Los compuestos que utilizaron MH modificado superficialmente y purificados mediante destilación o filtración tuvieron una descomposición del 20% en peso a una temperatura de 431.6 y 420.6 respectivamente, muy similar a la temperatura de descomposición del HDPE/MH sin modificar (431.4 °C @ 20% peso). Con lo anterior se puede decir que la



modificación superficial del MH con TVS mejora ligeramente la estabilidad térmica de los compuestos.

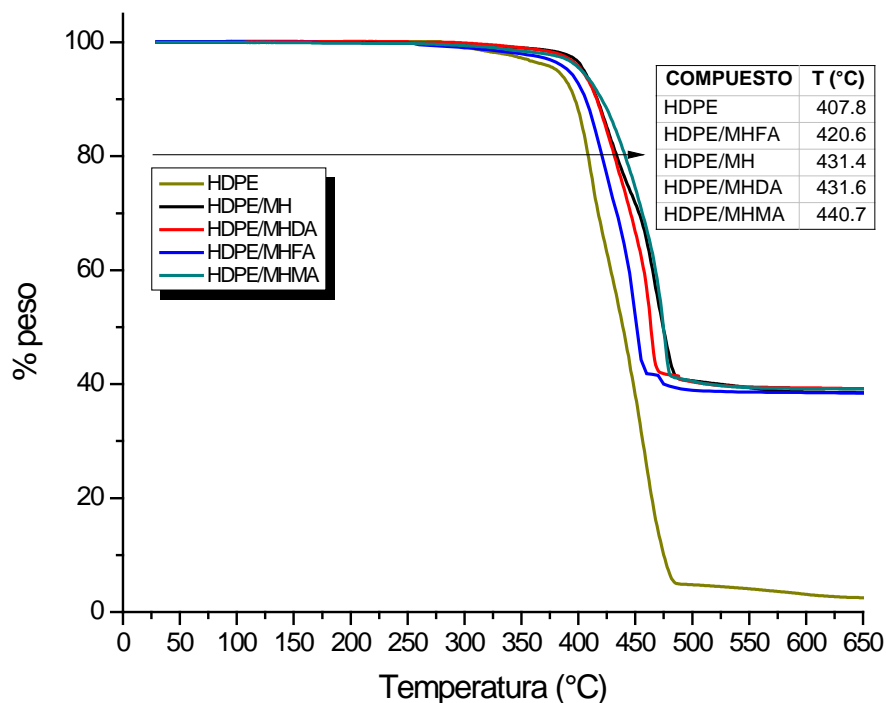


Figura 7. Análisis termogravimétrico de nanocompuestos HDPE/MH sin modificar y modificado superficialmente en medio acuoso HDPE/MHD_A, HDPE/MHF_A y HDPE/MHM_A

Pruebas mecánicas.

Las pruebas mecánicas se realizaron en base a la norma ASTM D638 en modo de tensión, en ésta prueba se logró observar que el HDPE tiene una elongación a la ruptura de 176 % y en todos los nanocompuestos (HDPE/MH, HDPE/MHF_A, HDPE/MHD_A y HDPE/MHM_A) la elongación a la ruptura es casi imperceptible pero es del 5% aproximadamente, es decir, todos los nanocompuestos tienen un comportamiento rígido-frágil, debido al alto contenido de hidróxido de magnesio (55% en peso).

Analizando los valores del módulo de Young de los materiales, se encontró una diferencia en los compuestos que usan hidróxido de magnesio modificado superficialmente, como se muestra en la Figura 8, en la cual se puede observar que el módulo de Young se incrementa para todos los compuestos de HDPE/MH, en comparación con el HDPE sin carga, este comportamiento es por efecto de la carga de las nanopartículas de hidróxido de magnesio, el cual vuelve más rígido al polímero por el impedimento de la movilidad de las cadenas poliméricas.

Por otro lado no se observa una diferencia en el módulo de Young cuando se usa MH, MHD_A o MHF_A , es decir en la modificación superficial, el método de purificación no tiene efecto sobre el módulo de Young.

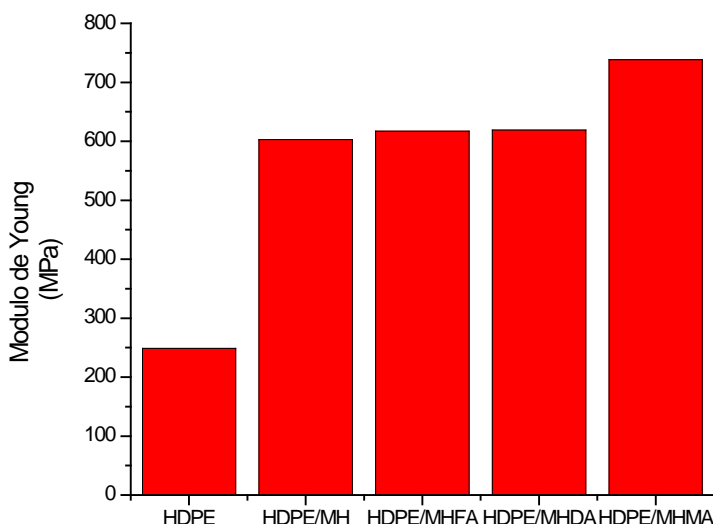


Figura 8. Módulo de Young para el HDPE con hidróxido de magnesio, sin modificar y modificado con TVS.

También se puede observar un aumento en el módulo de HDPE cuando se usa MHM_A , debido quizá a que el TVS adicionado a la mezcla, solo se adsorbe en la superficie del hidróxido, y al momento de conformar el compuesto $HDPE/MHM_A$ el TVS reacciona con las partículas de MH dando mayor adhesión entre el HDPE y MH, generando un aumento en el módulo. En la Tabla 3 se observan los valores de esfuerzo máximo de tensión de los nanocompuestos obtenidos. Se puede notar una diferencia en los valores de esfuerzo máximo a la tensión, ya que disminuye ligeramente cuando se adiciona MH sin modificar y modificado superficialmente al HDPE.

Tabla 3. Valores obtenidos de la pruebas de Tensión-elongación.

Compuesto	Esfuerzo máximo de tensión (MPa)
HDPE	20.71
HDPE/MH	19.40
HDPE/ MHD_A	19.64
HDPE/ MHF_A	18.92
HDPE/ MHM_A	19.52



Con lo anterior se puede decir que la adición del MH al polietileno lo vuelve menos resistente a la tensión y que la modificación superficial del MH no tuvo mayor efecto sobre el máximo esfuerzo a la tensión.

Conclusiones.

En el estudio de las partículas de hidróxido de magnesio se pudo corroborar mediante STEM que el tamaño de partícula es del orden de los nanómetros, lo cual es necesario para la conformación de nanocompuestos HDPE/MH.

En la modificación superficial del hidróxido de magnesio se pudo comprobar mediante IR la formación de un enlace Si-O en la superficie del hidróxido de magnesio, y no una interacción física como podría suceder.

El método de modificación superficial utilizando Agua o Xileno no afecta a la formación del enlace Si-O en la superficie del hidróxido de magnesio, en ambos casos aparece la señal de IR en 1030 cm^{-1} aproximadamente.

La retardación a la flama del HDPE se mejora cuando se utiliza hidróxido de magnesio modificado superficialmente logrando una clasificación 94HB para los compuestos.

La adición del MH en la matriz de HDPE disminuye sus propiedades mecánicas, debido a la disminución de flexibilidad de la matriz polimérica y un aumento en su rigidez, lo cual vuelve más frágil a los materiales.

Agradecimientos

Se agradece a Marcelina Sánchez, Francisco Zendejo, Jose López Rivera, Mario Palacios, Rodrigo Cedillo, Concepción García, J.A. Espinosa y M.R. Rangel, por su apoyo técnico.

Referencias

- [1] Sen, A.K., B. Mukherjee, A.S. Bhattacharya, L.K. Sanghi, P.P. De, and A.K. Bhowmick; "Preparation and characterization of low-halogen and nonhalogen fire-resistant low-smoke (FRLS) cable sheathing compound from blends of functionalized polyolefins and PVC". *Journal of Applied Polymer Science*, 1991. 43(9): p. 1673-1684.
- [2] Carpentier, F., S. Bourbigot, M. Le Bras, R. Delobel, and M. Foulon, "Charring of fire retarded ethylene vinyl acetate copolymer; magnesium hydroxide/zinc borate formulations". *Polymer Degradation and Stability*, 2000. 69(1): p. 83-92.
- [3] Wang, Z., B. Qu, W. Fan, and P. Huang, "Combustion characteristics of halogen-free flame-retarded polyethylene containing magnesium hydroxide and some synergists". *Journal of Applied Polymer Science*, 2001. 81(1): p. 206-214.
- [4] Li, Z. and B. Qu, "Flammability characterization and synergistic effects of expandable graphite with magnesium hydroxide in halogen-free flame-retardant EVA blends". *Polymer Degradation and Stability*, 2003. 81(3): p. 401-408
- [5] C. M. Liauw, "Filler Surface Modification with Organic Acids," *Plastics Additives & Compounding*, 2000, 26.
- [6] B. Haworth, C. L. Raymond, and I. Sutherland, "Polyethylene Compounds Containing Mineral Fillers Modified by Acid Coatings, 1: Characterization and Processing," *Polymer Engineering and Science*, 2000, Vol 40, No. 9, 1953-1968.



- [7] Chen, L. and Y.-Z. Wang, "A review on flame retardant technology in China. Part I: development of flame retardants". *Polymers for Advanced Technologies*, 2010. 21(1): p. 1-26.
- [8] Thomas S. Lin, Shana P. Bunker, Paul D. Whaley, Jeffrey M. Cogen, Kurt A. Bolz, Manuel F. Alsina, "Evaluation of Metal Hydroxides and Coupling Agents for Flame Resistant Industrial Cable Applications", *Proceedings of the 54th IWCS/Focus, International Wire & Cable Symposium*, p229-236.
- [9] George Wypych, "Handbook of fillers", 2nd Edition, Toronto-New York, 2000, Capítulo 6.
- [10] Yoshinaga K, Iwasaki M, Teramoto M, Karakawa H, "control of polymer layer thickness in coating of monodispersed colloidal silica", *Polym. & Polym. Composites*, 1996, 4, No.3, 163-72.
- [11] Chan X., Jie Y., Shaoyun G., Shengjun L., Zhu L., Min H. "Surface modification of magnesium hydroxide and its application in flame retardant polypropylene composites", *J Mater Sci.* 2009, 44: p.1324-1332.
- [12] Chen, X., J. Yu, and S. Guo, "Structure and properties of polypropylene composites filled with magnesium hydroxide". *Journal of Applied Polymer Science*, 2006. 102(5): p. 4943-4951
- [13] Wan J., Tang G., Li J., "Modification method of nano-magnesium hydroxide", china patent 200710124976, 2009.
- [14] Ye, H., W. Zhao, W.-l. Fan, T. You, and S.-x. Sun, "Surface modification of crystalline Mg(OH)₂ and its multiple application in EVA". *J. Shandong Univ.*, 2007. 42: p. 52-54.
- [15] Kong X., Liu S., Zhao J., "Flame retardancy effect of surface-modified metal hydroxides on linear low density polyethylene", *J. Cent. South Univ. Technol.* 2008 15: 779-785
- [16] Jiao, C.M., Z.Z. Wang, Z. Ye, Y. Hu, and W.C. Fan, "Flame Retardation of Ethylene-Vinyl Acetate Copolymer Using Nano Magnesium Hydroxide and Nano Hydrotalcite". *Journal of Fire Sciences*, 2006. 24(1): p. 47-64.
- [17] Bahattab, M. A.; Mosnacek, J.; Basfar, A. A.; Shukri, T. M., "Cross-linked poly(ethylene vinyl acetate) (EVA)/low density polyethylene (LDPE)/metal hydroxides composites for wire and cable applications". *Polym. Bull.* 2010, 64 (6), 569-580
- [18] R.A. Nyquist and R.O. Kagel, "Infrared spectra of inorganic compounds", academic press, p.234-235.(2000)
- [19] B. Smith, "Infrared spectral interpretation, a systematic approach", CRC press, p.158-168. N.Y.,(2000)
- [20] F. Zhang, H. Zhang and Z. Su "Surface treatment of magnesium hydroxide to improve its dispersion in organic phase by the ultrasonic technique", *Applied Surface Science*, 253, 7393-7397, (2007).



Influence of treatment conditions and nanotube type on the decoration of multiwalled carbon nanotubes with magnetic particles

E.G. Uc-Cayetano^a, R. Schönfelder^b, F. Avilés^a, J.V. Cauich-Rodríguez^a, A. Bachmatiuk^b, M.H. Rummeli^b, F. Rubio^c, M.P. Gutiérrez-Amador^d and G.J. Cruz^e.

^a Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., Unidad de Materiales, Calle 43 # 103, Col. Chuburná de Hidalgo, 97200 Mérida, Yucatán, México. Email: eguc_2909@hotmail.com

^b Leibniz Institute for Solid State and Materials Research Dresden (IFW Dresden). Helmholtzstrasse 20 D-01069 Dresden, Germany.

^c Instituto de Cerámica y Vidrio Campus de Cantoblanco. C/ Kelsen, 5 28049 Madrid España.

^d Escuela Superior de Apan, UAEH. Chimalpa Tlalayote, Municipio de Apan, Hidalgo, México.

^e Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Departamento de Física. Carretera México-Toluca s/n, La Marquesa Ocoyoacac, Edo. Mex. C.P. 52750, México.

ABSTRACT

Multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs) are attractive materials which are generally used to render multifunctionality to polymeric matrices; such multifunctionality can be enhanced when the MWCNTs are decorated with suitable particles. In this work, oxidized MWCNTs were decorated with iron oxide nanoparticles obtained by hydrolyzation at high temperature in the presence of triethylene glycol and Iron (III) chloride as metal precursor. The influence of the concentration of iron precursor and reflux time in the hydrolysis, as well as the structural ordering and diameter of the MWCNT on the decoration was investigated. EDS, HRTEM, Raman spectroscopy, XRD, TGA, XPS and vibrating sample magnetometry were used to characterize the decorated MWCNTs. The results indicate that a more homogeneous decoration and higher saturation magnetization is achieved for MWCNTs with smaller diameter and greater density of defective/reactive sites at a concentration of 1:2 (MWCNTs: FeCl₃*6H₂O) with 30 minutes of reflux time.

1. Introduction

Decoration of MWCNTs consists of depositing nanoparticles on the MWCNTs walls or ends, bonded by physical interactions. In recent years, MWCNT decoration has received increased attention because of their promising applications in fields such as catalysis, biosensors, biomedical, magnetic data storage, and electronic devices, and many of them include incorporation into polymer matrices [1, 2]. There are several methods to achieve this goal, such as precipitation, hydrolysis at high temperature or chemical decomposition of a metal precursor. A critical aspect in this type of procedures is the homogeneity of the deposit of nanoparticles on the surface of the MWCNTs. The type of metallic nanoparticle used in the decoration can be very diverse; depending on the application in mind this can range from transition metals such as Co particles, Ni, Ru, to noble metals such as Ag, Au or Pt, but the most commonly used are maybe iron oxide nanoparticles [1-3]. Many studies on MWCNT decoration emphasize the need of surface modification through an oxidative treatment in the success of decoration [3-5]. In these studies, the MWCNT morphology and the methodology used for decoration varies, but the influence of the MWCNT morphology, structural ordering and concentration of precursors on the final outcome of the MWCNTs decoration is still unclear.

We report here the use an iron precursor to obtain a material with magnetic properties for prospective applications in electrochemical biosensing. The influence of the concentration of iron



precursor and treatment time on the homogeneity of the decoration of MWCNTs with magnetic particles for two types of MWCNTs with different morphology and structural ordering is investigated.

2. Experimental

Commercial 95 wt% pure MWCNTs, Baytubes C150P (outer diameter = 13-16 nm, inner diameter = 2-6 nm, length 1 μm) provided by Bayer MaterialScience (labeled as “A”), and MWCNTs acquired from Cheap Tubes Inc (outer diameter = 50-80 nm, inner diameter = 5-10 nm, length = 10-20 μm , labeled as “B”), were used for this research.

The functionalization of MWCNTs used a method based on a mixture of HNO_3 and H_2SO_4 as oxidizing agents because it has shown its efficiency in the generation of OH, CO and COOH functional groups on the surface of MWCNTs with minimum structural damage [6].

The methodology used for the decoration of MWCNTs with nanoparticles of iron oxide (Fe_3O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) consisted on dispersing 100 mg of oxidized MWCNTs in 50 ml of triethylene glycol for 1 h in an ultrasonic bath. After the dispersion, 400 mg of $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (200 and 100 mg of $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ for the other weight ratios) and 3.6 g of anhydrous sodium acetate were added to the solution. The resulting mixture was brought to reflux at 200 $^\circ\text{C}$ for 120 and 30 min. The MWCNTs obtained were centrifuged with acetone, subsequently washing and filtering was performed with distilled water to remove the remaining particles and finally dried at 100 $^\circ\text{C}$ for 12 h.

Decorated MWCNTs were characterized by TEM, Raman Spectroscopy, EDX, XRD, TGA, XPS and their magnetic response was determined by vibrating magnetometry.

Both types of MWCNTs (A and B) were used for decoration at different weight concentration ratios of MWCNTs: $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and variations in the reflux time, as shown in Table 1.

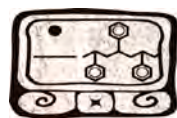
Table 1. Decorating treatments performed at oxidized Bayer MaterialScience (A) and Cheap Tubes Inc (B) MWCNTs.

MWCNT type	Bayer MaterialScience (A)					Cheap Tubes Inc. (B)	
	1:4-120	1:4-30	1:2-120	1:2-30	1:1-30	1:2-30	1:1-30
Identification	1:4-120	1:4-30	1:2-120	1:2-30	1:1-30	1:2-30	1:1-30
Ratio of MWCNTs: $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1:4	1:4	1:2	1:2	1:1	1:2	1:1
Reflux time (min)	120	30	120	30	30	30	30

3. Results and discussion

3.1 Transmission electron microscopy

TEM micrographs of decorated MWCNTs with the iron nanoparticles attached to the MWCNTs outer walls are seen in Figure 1 for two types of decoration treatment. Treatments 1:4-120(A) and 1:4-30(A) yielded inhomogeneous decoration with large clusters of iron oxide particles and undecorated regions of MWCNTs (not shown), as seen in the first row of Figure 1, where 1:4-30(A) is shown as example. Similar results were observed for treatment 1:2-120(A).



For both nanotubes, treatments 1:1-30 and 1:2-30 resulted in a good density, distribution and homogeneity of the iron nanoparticles. For 1:2-30 the decorating particle size ranges from 5-20 nm in diameter. Both treatments 1:1-30 the resulted in decreased particle diameter and density, maintaining a good dispersion and homogeneity. Treatments using MWCNTs of type A showed a slightly more homogeneous decoration and with more density of particles on the MWCNTs surface than those for nanotube type B, maybe because of the more density of defective/reactive sites for MWCNTs of the A-type.

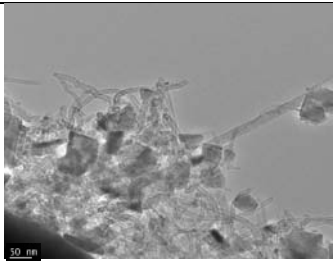
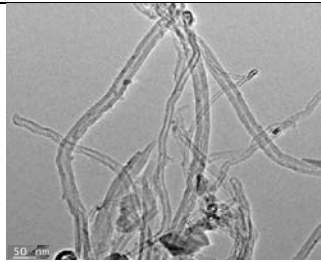
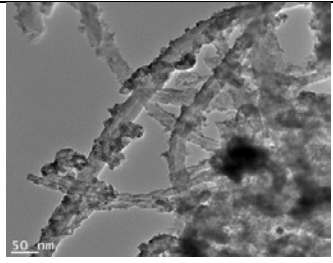
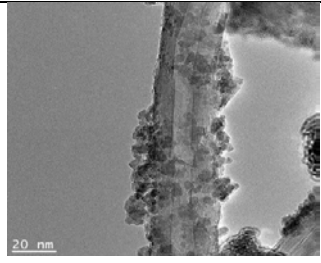
MWCNT type	Treatment ID label (description)	Low magnification	High magnification
A	1:4-30(A) (1:4 weight ratio at 30 min of reflux time)		
B	1:2-30(B) (1:2 weight ratio at 30 min of reflux time)		

Fig. 1. Selected TEM micrographs obtained from MWCNTs decorated following treatment 1:4-30(A) and 1:2-30(B).

3.2 Elemental analysis

Elemental analysis of decorated MWCNTs was obtained by EDS. The major elements present in our samples are carbon, oxygen and iron. Treatment 1:4-120(A) had the highest content of carbon and the smallest percentage of iron (79.3 wt% and 6.2 wt%, respectively), indicating that the density of the iron oxide particles generated is low. Treatment 1:4-30(A) showed a significantly larger amount of Fe (~28 wt%) but not homogeneously dispersed in the sample (as seen from TEM micrographs). Treatments 1:2-120(A), 1:2-30(A) and 1:2-30(B) showed similar amounts of carbon (~60-63 wt%), oxygen (~18 wt%) and iron (~18-21 wt%), but there was a reduction in the amount of Fe (~12 wt%) when the concentration is reduced to 1:1. The increase in oxygen content (~10 wt%) with respect to the samples that were not decorated suggests that the samples containing iron may be forming iron oxides.

3.3 Raman spectroscopy

A marked difference in the Raman I_G/I_D intensity ratios was found for both MWCNTs previous to decoration. For MWCNTs of type A, $I_G/I_D = 0.47 \pm 0.02$, while for MWCNTs of type



B, $I_G/I_D = 0.83 \pm 0.03$, which denotes larger density of defective/reactive sites for MWCNTs of type A. No further important differences in the Raman spectra were observed upon decoration.

3.4 X-ray powder diffraction spectrometry

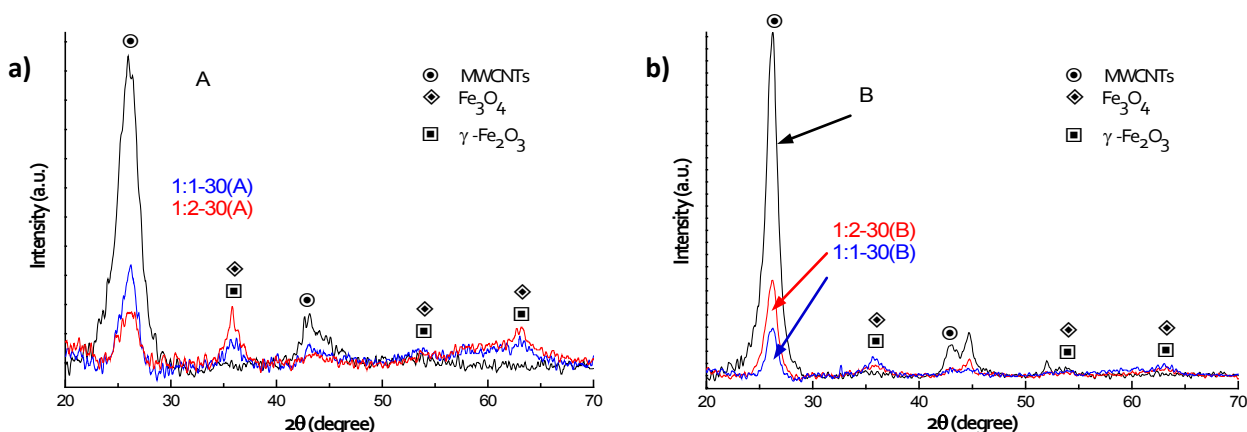


Fig. 2. XRD patterns of oxidized and decorated MWCNTs with different weight concentrations. a) MWCNT type A, b) MWCNT type B.

Both types of oxidized MWCNTs had diffraction peaks at $2\theta = 26.6^\circ$ and 43.5° which are attributed to the (002) and (100) planes of the MWCNTs (see Fig. 2). These peaks are still present in the decorated MWCNTs but new peaks confirm the presence of iron oxide particles. Decorated MWCNTs of type A exhibited new diffraction peaks at $2\theta = 35.5^\circ$, 54.0° , 57.0° and 63.0° which correspond to the planes (311), (422), (511) and (400) of magnetite (Fe_3O_4) but also overlape with some of maghemite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). The XRD pattern of magnetite is very similar to that of maghemite, and the results seem to indicate that both phases coexist in the decorated samples. The XRD pattern of decorated MWCNTs of type B exhibited only less intense peaks at $2\theta = 35.5^\circ$, 54.0° , 57.0° and 63.0° that confirming the coexistence of Fe_3O_4 and $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

3.5 Thermogravimetric analysis

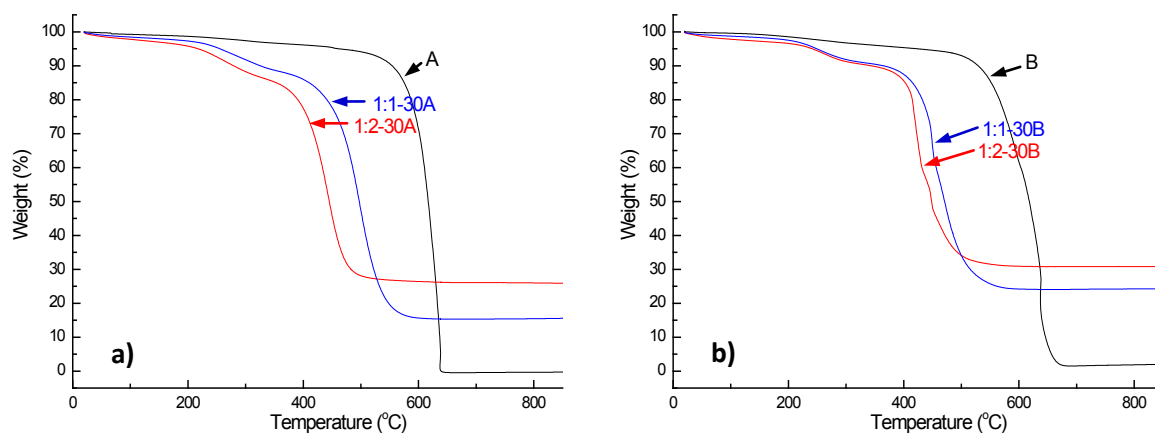
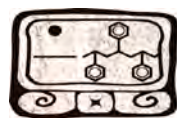


Fig. 3. TGA thermograms of oxidized and decorated MWCNTs with different weight concentrations. a) MWCNT type A, b) MWCNT type B.



TGA analysis in synthetic air (Fig. 3) shows the weight loss ratio (decomposition) of MWCNTs as a function of temperature and provides valuable information about the amount of iron oxide particles in the samples. While both MWCNTs lose all their mass at ~ 640 °C, decorated MWCNTs retain 20-30 wt% after all the MWCNT material is burned off, suggesting that this percentage corresponds to the weight of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and some metallic impurities already present (<5 wt%) in the undecorated MWCNTs. The weight percentage remaining after elimination of the MWCNTs is consistent with the percentage of Fe present in the sample quantified by EDS.

3.6 X-ray photoelectron spectroscopy

The XPS spectrum (Fig. 4) of decorated MWCNTs showed bands at ~ 285 , 532, and 711 eV which are attributed to the energetic distribution of C 1s, O 1s and Fe 2p orbitals, respectively. Fe 2p 1/2 and Fe 2p 3/2 peaks located at 711 and 724.9 eV can be related to Fe chemical states in Fe_3O_4 [7], but the shoulder between Fe 2p 1/2 and Fe 2p 3/2 suggests that additional Fe states could be found in Fe_2O_3 form [8]. There is also a shifting (from 532 to 530 eV) and widening of the O 1s band for the decorated samples, which further indicates formation of iron oxides. This confirms that magnetite is the dominant phase present in the nanoparticles, which may coexist with another iron phases such as maghemite.

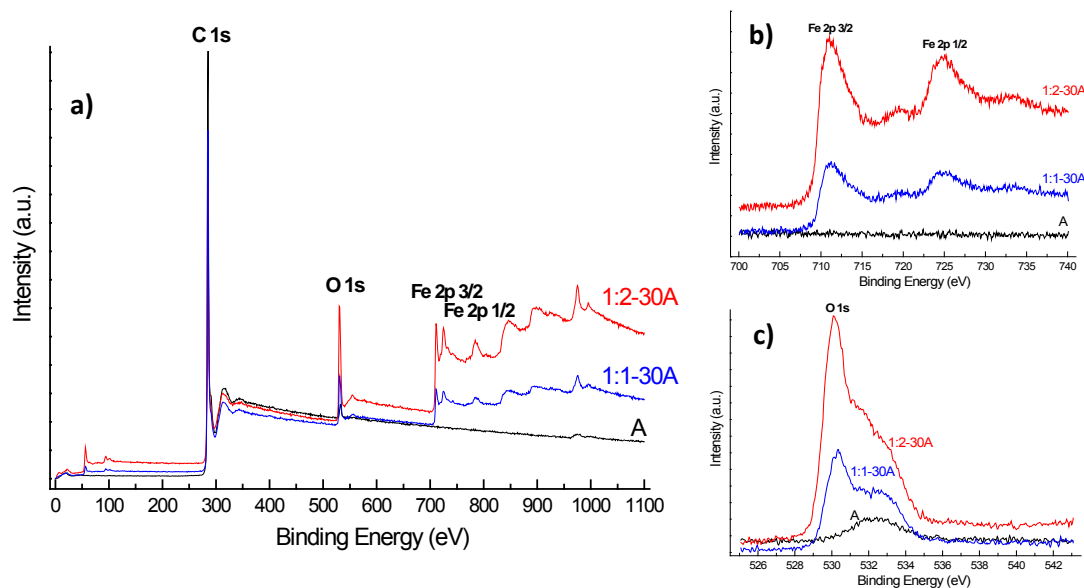


Fig. 4. XPS spectrum of decorated MWCNTs (A) with different weight concentrations. a) Survey, b) Fe 2p orbitals, c) O 1s orbitals.

3.7 Vibrating Sample Magnetometer

The magnetic hysteresis loops of the decorated MWCNTs (Fig. 5) were obtained in a vibrating sample magnetometer and exhibit a ferrimagnetic behavior (coercitive fields or the order of ~ 90 Oe). The saturation magnetizations ranges from ~ 2 to 6 emu/g with the maximum magnetization value observed for sample A decorated by treatment 1:2-30. The differences in



saturation magnetizations values in our samples may be attributed to the differences in the $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ degree of coverage on the MWCNTs, dispersion and particle size.

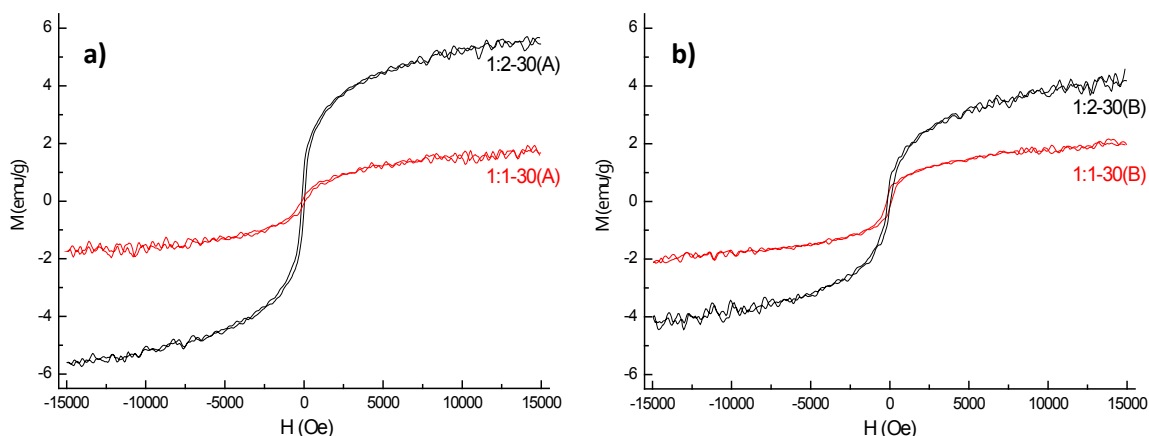


Fig. 5. Magnetization curves of decorated MWCNTs with different weight concentrations. a) MWCNT type A, b) MWCNT type B.

5. Conclusions

MWCNTs were decorated with magnetic nanoparticles with diameters ranging between 5-20 nm. EDS and TGA indicate that the weight content of the nanoparticles present in MWCNTs is around 20-25 %. XRD and XPS showed the presence of magnetite and maghemite (Fe_3O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) in cubic arrangements coexisting in the samples of decorated MWCNTs. Magnetic hysteresis loops of the samples of decorated MWCNTs showed a low hysteretic ferrimagnetic behavior of the decorated MWCNTs. Treating the MWCNTs with a 1:2 weight concentration of MWCNT: $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ using a reflux time of 30 min produced the most homogeneous decoration. By comparing the two types of MWCNTs a more homogeneous decoration with more intense peaks of diffraction corresponding to Fe_3O_4 and higher value of magnetization saturation was found for MWCNTs of type A with respect to type B, probably due to their higher density of defective/reactive sites (I_G/I_D ratio in Raman) and its smaller diameter.

Acknowledgments: This work was supported by CONACyT (Mexico). Technical assistance of A. May-Pat and R. Vargas-Coronado (CICY) with Raman and EDS analysis, as well as Dr. P. Quintana and D. Aguilar (Cinvestav-Merida) with DRX analysis is also strongly appreciated.

References

- [1] J. Li, R. Yuan, Y. Chai, X. Che. Review. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic* 66 (2010) 8.
- [2] H. Wu, G. Liu, Y. Zhuang, D. Wu, H. Zhang, H. Yang, H. Hu and S. Yang. *Biomaterials* 32 (2011) 4867.
- [3] Y. Liu, W. Jiang, S. Li, Z.P. Cheng, D. Song, X.J. Zhang, F.S. Li. *Materials Chemistry and Physics* 116 (2009) 438.
- [4] C. Huiqun, Z. Meifang and L. Yaogang. *Journal of Solid State Chemistry* 179 (2006) 1208.
- [5] Y. Liu, W. Jiang, L. Xu, X. Yang, F. Li. *Materials Letters* 63 (2009) 2526.



XXV
Congreso Nacional
de la Sociedad
Polimérica de México

Mérida, Yucatán, 7-10 de Noviembre de 2012

- [6] F. Avilés, J.V. Cauich-Rodríguez, L. Moo-Tah, A. May-Pat, R. Vargas-Coronado. *Carbon* 47 (2009) 2970.
- [7] T. Missana, C. Maffiotte and M. García-Gutiérrez. *Journal of Colloid and Interface Science* 261 (2003) 154.
- [8] T. Fujii, F.M.F. deGroot, G.A. Sawatzky, F.C. Voogt, T. Hibma, K.Okada. *Physical Review B* 59 (1999-II) 4.



Efecto del Grado de Dispersión sobre las Propiedades Reológicas en Fundido de Nanomateriales Compuestos Termoplásticos Reforzados con Paligorskita

G. A. Soberanis Monforte¹, P.I. González-Chi^{*1}

¹Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C. 130 No.43, Chuburná de Hidalgo, 97200, Mérida, Yucatán, México. ivan@cicy.mx

RESUMEN

El grado de dispersión y la interacción interfacial entre una nanoarcilla y una matriz termoplástica pueden ser evaluadas utilizando pruebas reológicas en fundido, ya que el comportamiento viscoelástico en fundido de nanomateriales compuestos polímero-arcilla 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 nanomateriales compuestos con diversos grados de dispersión e interacción interfacial.

Por medio de barridos de frecuencia se evaluó la interacción entre la matriz y su nanorefuerzo. Las curvas maestras del módulo de almacenamiento (G'), módulo de pérdida (G'') y viscosidad compleja (η^*) Vs Frecuencia angular (ω_x) mostraron un incremento en la interacción interfacial polipropileno/paligorskita, cuando la superficie de la arcilla fue modificada químicamente.

Finalmente, los resultados obtenidos de los estudios reológicos fueron comparados con otras técnicas de caracterización usadas actualmente para determinar el nivel de exfoliación en nanomateriales compuestos (Microscopía Electrónica de Transmisión y Rayos X), de tal manera que se pueda establecer una correlación entre el comportamiento reológico del material y la morfología del mismo.

Introducción

La paligorskita es una arcilla que junto con la sepiolita pertenecen al grupo de silicatos fibrosos. La estructura de la paligorskita fue propuesta por Bradley (1940); la fórmula teórica de esta arcilla es: $[\text{Si}_8 \text{Mg}_5 \text{O}_{20} (\text{OH})_2] (\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

El comportamiento físico-químico de las arcillas ha sido estudiado en relación a sus propiedades adsorbentes y/o catalíticas. Dicho comportamiento es gobernado por el tamaño y naturaleza de su superficie externa, la cual puede ser modificada por tratamientos térmicos y químicos que incrementan la actividad adsorbente y catalítica de las arcillas, sin embargo, un tratamiento muy fuerte puede conducir a un efecto opuesto [1].

Las arcillas, son de gran interés, sobre todo cuando son mezcladas con otros materiales, de tal manera que se puedan aprovechar las ventajas de ambos y de esa manera crear nuevos materiales con características únicas. Entre los usos de mayor interés están los materiales compuestos, que han atraído la atención debido a su importancia académica e industrial, los cuales cobran mayor relevancia cuando la arcilla de refuerzo es del orden nanométrico; actualmente los conocidos como nanomateriales compuestos polímero-arcilla (NCPA), presentan con la adición de solo una pequeña cantidad del silicato, mejoras en las propiedades mecánicas, térmicas y de barrera a gases [2-4].



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 [5]; los problemas de dispersión han limitado las aplicaciones de los NCPA. Sin embargo, para alcanzar el éxito se debe tener en cuenta lo siguiente: 1) el peso molecular del PPma y 2) el contenido de injerto de anhídrido maléico (AM). Se ha encontrado que un alto contenido de AM generalmente aumenta la intercalación en fundido de oligómeros PP en láminas de arcilla, sin embargo, esto puede dar lugar a inmiscibilidad con la matriz de PP y dañar las propiedades mecánicas de los nanomateriales compuestos.

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 (extrusión e inyección).

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 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].

Experimental

Materiales

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) Aldrich 426512. Para la silanización se usó 3-aminopropiltrimetoxisilano marca Aldrich.

Extracción y purificación de la arcilla

La purificación de la arcilla consta de cinco tratamientos: 1) un lavado con agua destilada y filtrado para eliminar los residuos pétreos retenidos. 2) Añadir una solución de peróxido de hidrógeno al 30%, posteriormente una al 3% y finalmente ácido acético glacial, para eliminar la materia orgánica atrapada en la arcilla, centrifugar, lavar, decantar y secar. 3) Añadir una solución de acetato de sodio 1M ajustada a pH 5, para eliminar los carbonatos de calcio, centrifugar, lavar, decantar y secar. 4) Añadir una solución de cloruro de hidroxilamina 0.04 M y ácido acético, con el fin de remover los residuos ferrosos contenidos en la arcilla, centrifugar, lavar, decantar y secar. 5) Añadir la arcilla a una solución dispersante de hexametáfosfato de



sodio al 0.5 %, someter a un baño ultrasónico, centrifugar, decantar y secar. Finalmente extraer la arcilla, molerla y almacenarla.

Silanización de la arcilla purificada

La silanización de la arcilla se realizó según la siguiente metodología: 1) Preparar una solución arcilla purificada-agua destilada y sonicar, calentar y agitar la solución. 2) Añadir gota por gota 3-aminopropiltrimetoxisilano; centrifugar y decantar. 3) Adicionar etanol a cada tubo de centrifuga y colocar en un baño ultrasónico, añadir agua destilada, centrifugar nuevamente y decantar. 4) Adicionar agua destilada a cada tubo, sonicar el tubo y centrifugar, decantar y secar la arcilla. Finalmente extraer la arcilla, molerla y almacenarla.

Espectroscopía Infrarrojo

Para el análisis se utilizó un Espectrofotómetro Infrarrojo de Transformada de Fourier (FTIR) marca NICOLET modelo Protege 460 y pastillas de hechas de arcilla-KBr en una prensa hidráulica. Los espectros fueron obtenidos en el intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} con una resolución de 4 cm^{-1} y promediando 100 barridos.

Microscopía Electrónica de Barrido

El estudio microscópico para conocer la morfología de las nanoarcillas de paligorskita antes y después de cada uno de los tratamientos realizados en el proceso de purificación fue llevado a cabo con un microscopio electrónico de barrido (SEM) marca JEOL modelo JSM-6360-LV. Los barridos fueron realizados con una corriente de 20 kV en modo alto vacío. Las muestras fueron metalizadas con un equipo marca Denton Vacuum Desk-II cold sputter, con un tiempo de deposición de 18 s.

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 900 μm de espesor; se utilizó una presión neumática de 30 psi y 10% de deformación, las temperaturas de prueba fueron 170, 190 y 210 $^{\circ}\text{C}$ en la cámara ambiental del reómetro. La adquisición de datos se realizó de dos maneras: 1) los barridos de frecuencia de subida, en los cuales se incrementó la frecuencia de 0.1 a 200 rad/s a tres diferentes temperaturas, 170, 190 y 210 $^{\circ}\text{C}$; 2) los barridos de frecuencia de bajada, en los cuales se redujo la frecuencia de 200 rad/s a 0.1 rad/s a tres diferentes temperaturas, 170, 190 y 210 $^{\circ}\text{C}$, de tal manera que se obtuvieron un total de seis barridos de frecuencia por muestra caracterizada. Cada barrido de frecuencia se realizó 2 min después de que el horno alcanzaba la temperatura de trabajo (170, 190 y 210 $^{\circ}\text{C}$). De los resultados de estos experimentos se obtuvieron las curvas de viscosidad compleja (η^*) y los módulos de almacenamiento (G') y pérdida (G'') vs frecuencia angular (ω_x). Utilizando los resultados de los seis barridos de frecuencia de cada muestra y el principio de superposición tiempo-temperatura se generaron las curvas maestras, las cuales fueron calculadas a una temperatura de referencia de 170 $^{\circ}\text{C}$.

El principio de supervisión es válido sólo cuando todos los tiempos de relajación en la ecuación de Maxwell $a_i(T)$, tienen la misma dependencia respecto a la temperatura. Matemáticamente este principio puede ser expresado como [9, 10]:

$$G'(\omega, T_r) = \frac{\rho(T_r)T_r}{\rho(T)T} G'(a_r \omega, T) \quad (1)$$

$$G''(\omega, T_r) = \frac{\rho(T_r)T_r}{\rho(T)T} G''(a_r \omega, T) \quad (2)$$

donde:

r es el subíndice que representa una temperatura de referencia,

a_r es la relación entre los tiempos de relajación a dos temperaturas,

$\rho(T)$ es la densidad del polímero a una temperatura T .

Extrusión de los NCPA

La mezcla del PP con la nanoarcilla se realizó en un extrusor de doble-husillo con tres zonas de calentamiento (modelo CTSE-V/MARK-II, Brabender) equipado con una unidad motriz modelo plasticorder buisduis 813402. La longitud de los husillos es de 400 mm y una relación L/D de 13:1. Las condiciones de extrusión usadas fueron: temperatura de las zonas de calentamiento y del dado de extrusión, 180, 200, 210 y 210 °C respectivamente, velocidad del husillo, 150 rpm. El extrusor fue alimentado con 3 dosificadores calibrados para generar la fórmula: 0.5 % de arcilla, 10 % de PPma y 89.5 % de PP.

Resultados y Discusión

Purificación y silanización de la arcilla

La purificación de la arcilla fue enfocada a la eliminación de las impurezas y de los aglomerados que contenía, ya que la arcilla fue recolectada de una mina y está en su estado natural contiene algunos contaminantes que afectan negativamente el proceso de silanización y por lo mismo a su compatibilidad con la matriz termoplástica.

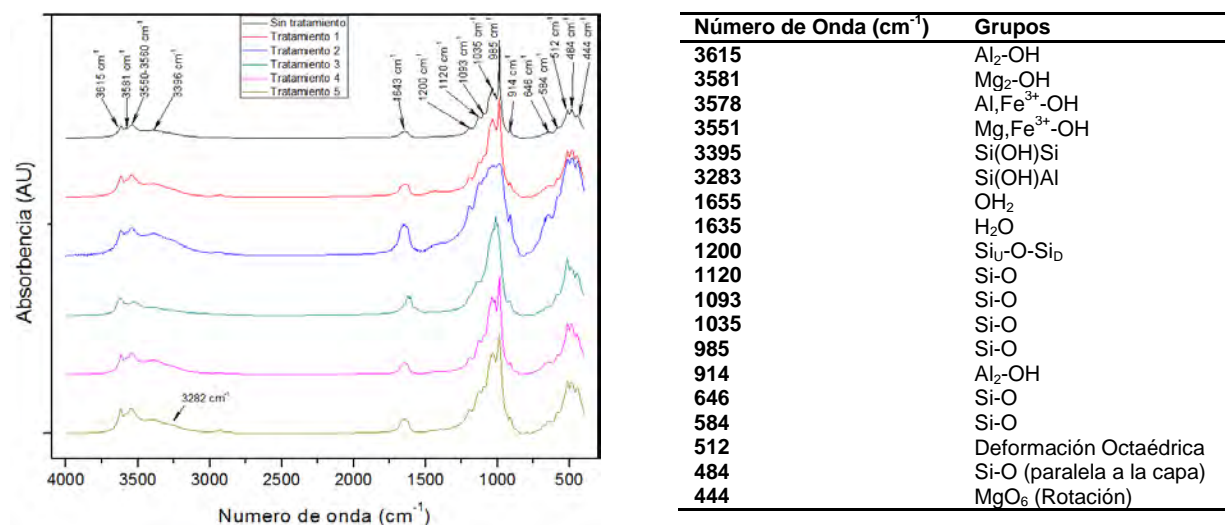


Figura 1. Espectros IR de la paligorskita correspondiente a los diferentes tratamientos del proceso de purificación. Grupos constituyentes de la arcilla Paligorskita



La figura 1 muestra los espectros FTIR de la arcilla sometida a los diversos pasos del proceso de purificación; las bandas entre 3700 y 3200 cm^{-1} corresponden a la vibración estructural del OH y los OH del agua higroscópica. Las bandas entre 1700 y 1600 cm^{-1} es atribuida a las vibraciones en doblés de las aguas higroscópica y absorbida, y al movimiento de los OH del agua higroscópica. La región entre 1300 y 400 cm^{-1} corresponde a los movimientos y vibraciones de los enlaces Si-O. La figura 1 presenta los números de onda a los que corresponden los grupos funcionales de la paligorskita [27, 28].

Los espectros de FTIR obtenidos de los diferentes tratamientos del proceso de purificación no muestran una variación respecto al espectro obtenido de la arcilla sin tratamiento. Los cambios observados fueron en las zonas que están relacionadas con la absorción de agua, lo cual es lógico a la naturaleza hidrofílica de la arcilla. El espectro del tratamiento 2 es algo diferente respecto a los demás en la zona comprendida entre 1650 y 900 cm^{-1} que corresponde a la vibración a modo flexión del agua higroscópica y las estructuras Si-O, sin embargo, en tratamientos posteriores dichas bandas vuelven a tomar la misma forma. Por otro lado, los grupos funcionales identificados en los espectros y los números de onda de los grupos funcionales de la figura 1, son similares a los resultados reportados por Cai, Xue, y Polya en su estudio de FTIR de Paligorskitas [11]. Por lo tanto, se puede decir que la arcilla no fue dañada químicamente durante su purificación.

La figura 2 compara el espectro infrarrojo de la arcilla purificada/silanizada y la purificada solamente. El espectro de la arcilla paligorskita silanizada con 3-aminopropiltrimetoxisilano, difiere la arcilla solo silanizada en algunas regiones correspondientes al silano, lo cual es un indicador positivo de la fijación del silano a la arcilla. La figura 2 muestra las posiciones de las bandas asignadas a la paligorskita silanizada [12].

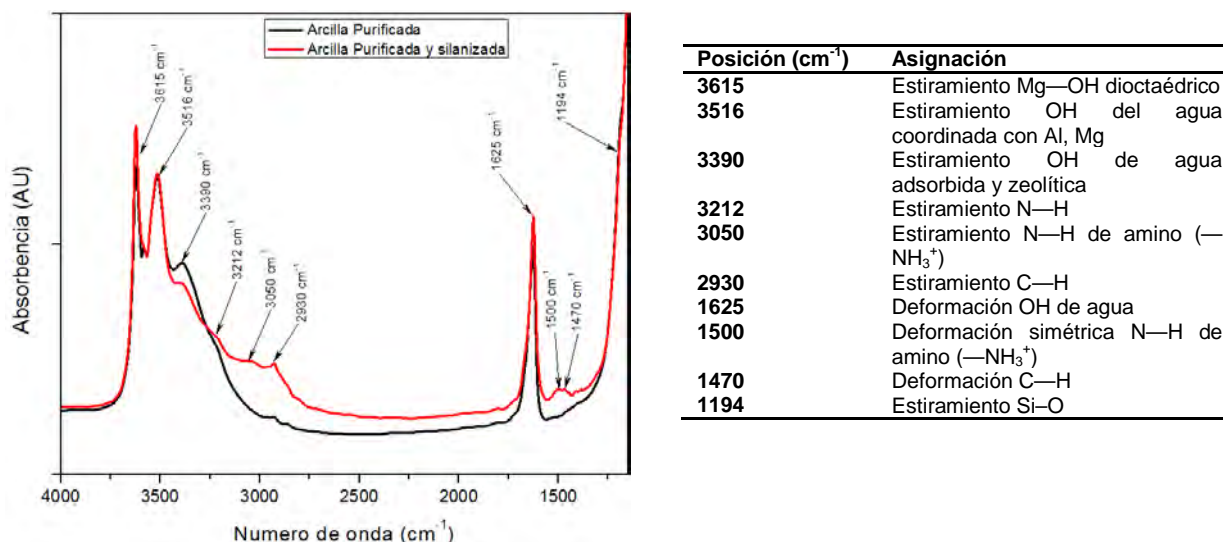


Figura 2. Espectros IR de la paligorskita silanizada con 3-aminopropiltrimetoxisilano. Bandas FTIR de la arcilla Paligorskita silanizada

La banda a 3212 cm^{-1} podría ser asignada a los estiramientos N—H del silano. La vibración a 1608 cm^{-1} perteneciente al grupo amina del silano se mezcla con la absorción en 1628 cm^{-1} característica de la arcilla debido al agua absorbida; así mismo, la banda ubicada en 1500 cm^{-1} perteneciente a la absorción de un amino está ausente en la arcilla sin silanizar. Cuando la arcilla reacciona con el silano, la banda 2930 cm^{-1} aumenta de intensidad a causa de la parte orgánica del silano, pues ésta es una vibración particularmente intensa en el silano, en contraste con la arcilla no silanizada que no presenta esta banda originalmente [13, 14].

Análisis microscópico de la arcilla

El análisis SEM fue hecho a seis diferentes tipos de muestras; la arcilla en su estado virgen (de la mina) y cinco muestras de arcilla tratada durante los diferentes pasos del proceso de purificación. La figura 3a muestra la morfología de la arcilla virgen a 20,000x, en donde se observa de manera clara la morfología fibrilar de la arcilla. Las figuras 3b-3e muestran de manera clara las nanofibras tratadas, que aparentan tener el mismo aspecto que la arcilla virgen, ya que no se observa una disminución marcada en su longitud o diámetro. Sin embargo, la micrografía de la figura 3f muestra un cambio en la morfología de las nanofibras de paligorskita, ya que aparentan tener una longitud menor que en los tratamientos anteriores. Se cree que este tratamiento del proceso de purificación dañó la arcilla; lo cual se pudo deber básicamente a dos motivos debidos al proceso centrifugación y el de sonicación.

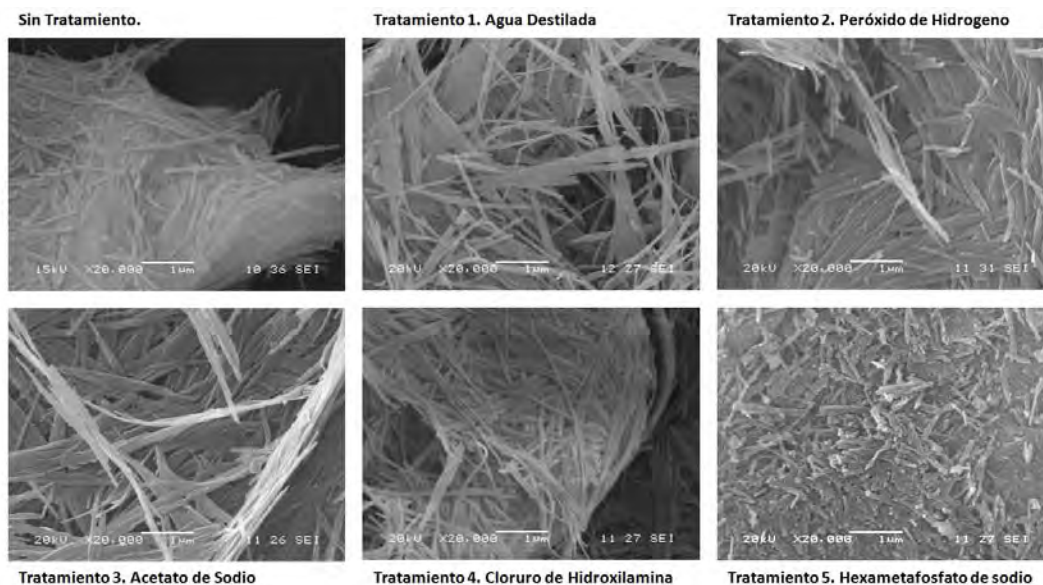


Figura 3. Micrografías de la arcilla paligorskita sin tratamiento y en los cinco tratamientos del proceso de purificación.

Análisis reológico de las formulaciones PP/PPma/arcilla

Para llevar a cabo la caracterización reológica de los nanomateriales compuestos reforzados con arcilla de paligorskita se produjeron en total cinco formulaciones que se presentan en la tabla 1. Las curvas maestras de los barridos de frecuencia del PP puro son mostradas en la figura 4, en ella se observa un largo tiempo de relajación $\sim (1/\omega_x) \sim (0.06-8.55E^{-2}\text{ s})$, que corresponde al

intervalo de frecuencias en donde G' y G'' se cruzan e igual a $\omega_x \sim 11.69-16.67$ rad/s. En algunas corridas de barridos de frecuencia se puede observar pequeñas fluctuaciones en los datos adquiridos a valores bajos de frecuencia, esto probablemente fue causado porque la señal del par de torsión es pequeña y se encuentra cerca del límite de resolución del equipo.

La figura 5 presenta el comportamiento reológico de la mezcla PP/PPma; el tiempo de relajación que corresponde al intervalo de cruce de G' y G'' es $\tau \sim (1/\omega_x) \sim (5.74E^{-2}-6.17E^{-2}$ s), donde $\omega_x \sim 16.21-17.41$ rad/s. Este intervalo de cruce es menor que para el PP solo.

Tabla 1. Formulaciones de NCPA preparadas por extrusión de doble husillo.

Formulación	PP (%)	PPma (%)	Paligorskita (%)
PP	100	0	0
PP/PPma	90	10	0
PP/PPma/SP	89.5	10	0.5 (sin purificar)
PP/PPma/Pur	89.5	10	0.5 (purificada)
PP/PPma/Sil	89.5	10	0.5 (silanizada)

Los módulos de pérdida y de almacenamiento, así como el de la viscosidad compleja a altas frecuencias del PP son similares a los de la mezcla PP/PPma, lo cual era de esperarse, ya que el PPma contiene solo 0.6 % en peso de anhídrido maléico injertado, y se encuentra en la mezcla PP/PPma a solo el 10 % de la formulación, por lo que reológicamente es similar al PP solo.

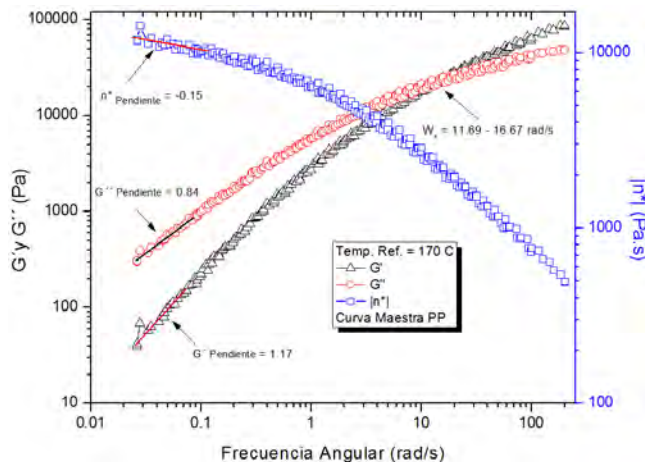


Figura 4. Curva maestra del PP obtenida de los barridos de frecuencia (0.1 a 200 y 200 a 0.1 rad/s a temperaturas de 170, 190 y 210 °C), con temperatura de referencia de 170 °C.

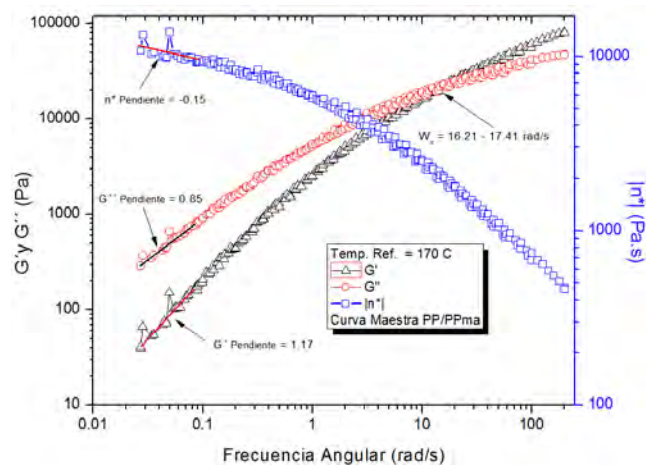


Figura 5. Curva maestra de PPma (mezcla PP/PPma) obtenida de los barridos de frecuencia (0.1 a 200 y 200 a 0.1 rad/s a temperaturas de 170, 190 y 210 °C), con temperatura de referencia de 170 °C.

En base a los resultados presentados en las figuras 4-8 se puede decir que todas las formulaciones presentan inicialmente un comportamiento lineal similar, ya que en todos los casos las pendientes de G' , G'' y η^* son en promedio similares ($G' \sim 1.2$, $G'' \sim 0.86$ y $\eta^* \sim -0.13$). También se observa

que los valores del intervalo de frecuencia en donde se cruzan las curvas de G' y G'' son diferentes para cada formulación.

Los valores de G' , G'' y η^* para PP y PPma, tanto a altas frecuencias como a bajas frecuencias son muy parecidos, puesto que el contenido del PPma es del 10 % y el contenido de injerto de este es de solo 0.6 % en peso, el comportamiento reológico es dominado por las cadenas del PP; en el caso de PP/PPma/SP (figura 6), su comportamiento es parecido al del PP debido a que el contenido de paligostita es de solo 0.5 % en peso y como mencionan en su hipótesis Jin Zhao et al [9] “El número de partículas por unidad de volumen dentro de la matriz polimérica es un factor clave que determina la respuesta reológica de los nanomateriales compuestos”. Si a esto último le sumamos que la arcilla no tenía ningún tipo de tratamiento, por tanto las partículas de arcilla no se dispersaron completamente ya que su alta carga iónica dificulta su dispersión. Por lo que se puede decir que el contenido de arcilla no contribuyó de manera considerable al refuerzo del nanomaterial compuesto, en cambio sí mostró una ligera disminución en sus propiedades reológicas respecto al PP solo.

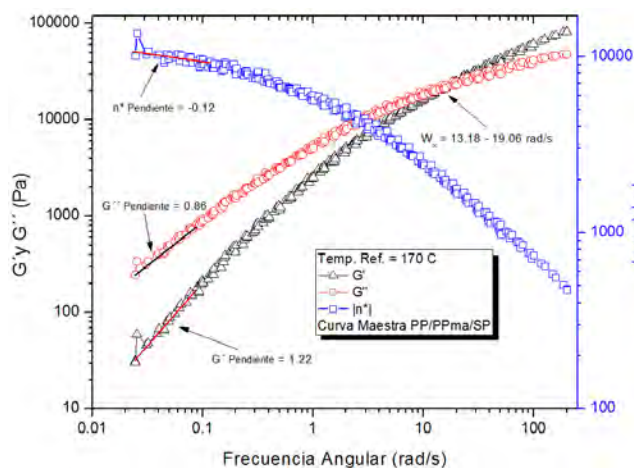


Figura 6. Curva maestra del NCPA con 0.5 % de arcilla sin tratar, obtenida de barridos de frecuencia (0.1 a 200 y 200 a 0.1 rad/s a temperaturas de 170, 190 y 210 °C), con temperatura de referencia de 170 °C.

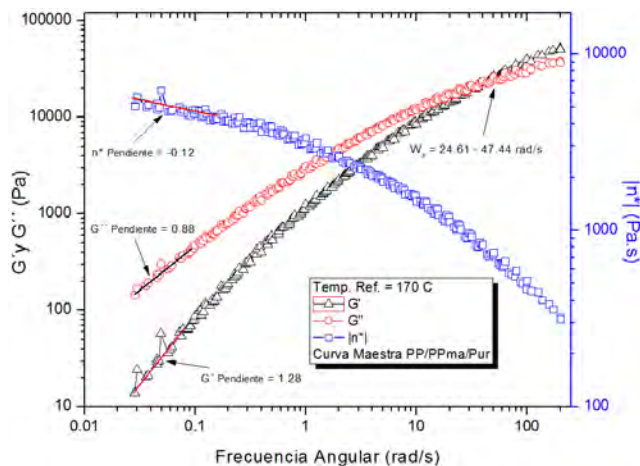


Figura 7. Curva maestra del NCPA con 0.5 % de arcilla purificada, obtenida de barridos de frecuencia (0.1 a 200 y 200 a 0.1 rad/s a temperaturas de 170, 190 y 210 °C), con temperatura de referencia de 170 °C.

Los especímenes PP/PPma/Pur y PP/PPma/Sil presentaron cambios considerables en sus propiedades reológicas con respecto al PP. El NCPA con arcilla purificada (figura 7) mostró una disminución de G' , G'' y η^* tanto a alta como a baja frecuencia, en este caso se cree que el daño causado durante el proceso de purificación (figura 3) afectó la compatibilidad interfacial entre la matriz y el refuerzo y a la longitud crítica de este.

Por el contrario, el NCPA con arcilla purificada y silanizada (figura 8) presentó un incremento considerable de G' , G'' y η^* tanto a alta como a baja frecuencia; aparentemente aun cuando la arcilla sufrió daño estructural durante la purificación, la silanización agregó grupos funcionales que permitieron una mejor compatibilidad interfacial entre la matriz y el refuerzo. El grupo amino injertado en la superficie de la arcilla establece una unión química con el PP, ya que

durante el proceso de extrusión, parte de las cadenas del polímero experimentan cierto nivel de degradación que genera grupos carboxílicos químicamente activos con los grupos amino . La figura 9 muestra los tiempos de relajación para cada formulación preparada (tabla 1); se puede observar que el tiempo de relajación de las primeras tres formulaciones no presentan una variación importante, sin embargo, las dos últimas formulaciones muestran un cambio considerable en los tiempos de relajación: el NCPA de PP/PPma/Pur tuvo un tiempo de relajación pequeño, lo que indica que el sistema se hizo menos elástico y por lo tanto la interacción entre la matriz y el refuerzo es prácticamente nula y las partículas de refuerzo crearon zonas de concentraciones de esfuerzos que afectaron las propiedades reológicas (menores que las del PP y del PPma); muy probablemente a causa del daño que sufrió la arcilla en el último tratamiento del proceso de purificación. En el caso del NCPA con arcilla purificada y silanizada (PP/PPma/Sil), se observa que el sistema se hace más elástico, ya que esta formulación reportó el mayor tiempo de relajación, lo que prueba la existencia de una interacción entre la matriz y el refuerzo, lo que mejora las propiedades reológicas del NCPA.

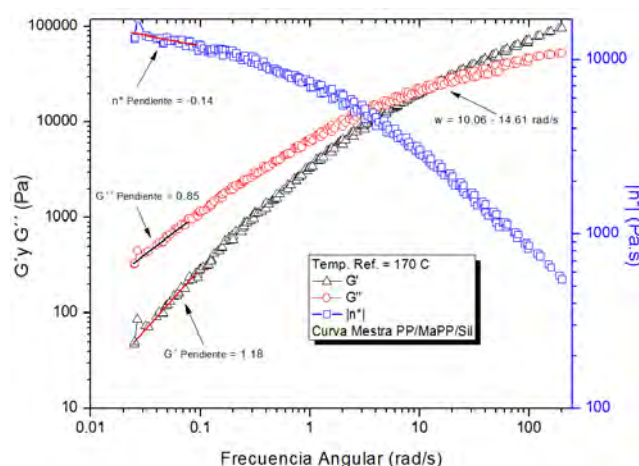


Figura 8. Curva maestra del NCPA con 0.5 % de arcilla purificada y silanizada, obtenida de los barridos de frecuencia (0.1 a 200 y 200 a 0.1 rad/s a temperaturas de 170, 190 y 210 °C), con temperatura de referencia de 170 °C

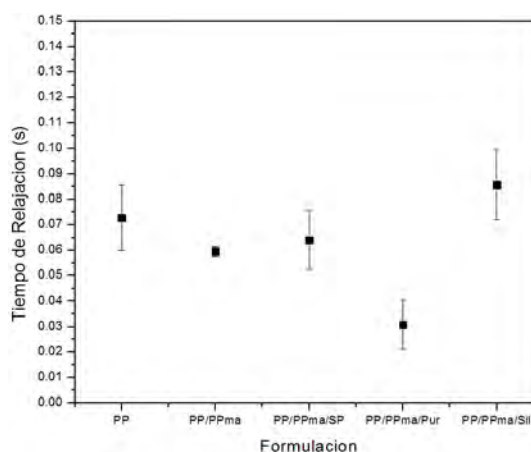


Figura 9. Tiempos de relajación promedio de las cinco formulaciones estudiadas.

Conclusiones

Se comprobó que los espectros infrarrojos de las arcillas purificadas concuerdan con los de la paligorskita reportados en la bibliografía, lo cual proporciona evidencia de que la arcilla no fue dañada en su estructura química.

La técnica de silanización diseñada para la arcilla, es capaz de modificar químicamente la superficie de ésta anclando 3-aminopropiltrimetoxisilano, tal y como lo demuestra los espectros infrarrojos. La presencia del silano mejoró la interface entre la arcilla polar y el polipropileno no-polar, ya que contribuyó al incremento de las propiedades reológicas de la mezcla en fundido.

El análisis micrográfico (SEM) demostró que el tratamiento 5 del proceso de purificación causó un cambio morfológico en la nanoarcilla, atribuible a dos factores: la centrifugación y la sonicación mismos que pudieron afectar la morfología de las nanofibras.

El NCPA de PP/paligorskita silanizada, mostró una mejora en sus propiedades reológicas respecto al PP puro, sin embargo, se debe tener en cuenta el bajo porcentaje de refuerzo (0.5 %) y al daño causado a la arcilla por el tratamiento 5 del proceso de purificación, como lo demuestra la formulación PP/PPma/Pur, en donde las mezclas con arcilla purificada reportaron los valores más bajos de módulo de almacenamiento. En tanto que la mezcla PP/PPma/Sil con su arcilla purificada y silanizada mostró un incremento considerable en su módulo de almacenamiento a pesar del daño experimentado durante el proceso de purificación.

Referencias

1. Pesquera, C., et al., *Passivation of a montmorillonite by the silica created in acid activation*. Journal of Materials Chemistry, 1992. **2**(9): p. 907-911.
2. Kojima, Y., et al., *Mechanical properties of nylon 6-clay hybrid* Journal of Materials Research, 1993. **8**: p. 1185-1189.
3. Koo, C.M., et al., *The Effect of Molecular Weight of PP-g-MA/Layered Silicate the Nanocomposites*. Hwahak Konghak, 2001. **39**(5): p. 635-640.
4. Furuichi, N., et al., *Preparation and properties of polypropylene reinforced by smectite*. Journal of Materials Science, 1996. **31**(16): p. 4307-4310.
5. Koo, C.M., et al., *Mechanical and rheological properties of the maleated polypropylene-layered silicate nanocomposites with different morphology*. Journal of Applied Polymer Science, 2003. **88**(6): p. 1526-1535.
6. Hoffmann, B., et al., *Morphology and rheology of polystyrene nanocomposites based upon organoclay*. Macromolecular Rapid Communications, 2000. **21**(1): p. 57-61.
7. Lim, Y.T. and O.O. Park, *Phase morphology and rheological behavior of polymer/layered silicate nanocomposites*. Rheologica Acta, 2001. **40**(3): p. 220-229.
8. Vaia, R.A. and E.P. Giannelis, *Polymer Melt Intercalation in Organically-Modified Layered Silicates: Model Predictions and Experiment*. Macromolecules, 1997. **30**(25): p. 8000-8009.
9. Zhao, J., A.B. Morgan, and J.D. Harris, *Rheological characterization of polystyrene-clay nanocomposites to compare the degree of exfoliation and dispersion*. Polymer, 2005. **46**(20): p. 8641-8660.
10. Morgan, A.B. and J.D. Harris, *Exfoliated polystyrene-clay nanocomposites synthesized by solvent blending with sonication*. Polymer, 2004. **45**(26): p. 8695-8703.
11. Cai, Y., J. Xue, and D.A. Polya, *A Fourier transform infrared spectroscopic study of Mg-rich, Mg-poor and acid leached palygorskites*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2007. **66**(2): p. 282-288.
12. Madejová, J. and P. Komadel, *Baseline of the Clay Minerals Society Source Clays: Infrared Methods*. Clays and Clay Minerals, 2001. **49**(5): p. 410-432.
13. Rozenberg, M. and G. Shoham, *FTIR spectra of solid poly-L-lysine in the stretching NH mode range*. Biophysical Chemistry, 2007. **125**(1): p. 166-171.
14. Jang, S.D., and C.R. A., *The I.R. Spectra of Lysine Adsorbed on Several Caution-Substituted Montmorillonites*. Clay and Clay Minerals, 1972. **20**: p. 79-82.

Estudio de la Estructura Celular y de las Propiedades de Absorción de Agua en Espumas de PP Reforzado con Paligorskita.

R. R. Pérez Matú¹, P. I. González Chi^{*1}, C. Martín Barrera¹

¹Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C. 130 No.43, Chuburná de Hidalgo, 97200, Mérida, Yucatán, México. avala@cicy.mx

RESUMEN

La estructura celular de una espuma es un factor que influye en las propiedades de absorción y compresión. La obtención de espumas termoplásticas reforzadas con nanoarcillas han sido estudiadas y reportadas, presentando mejoras en dichas propiedades. La arcilla comúnmente utilizada es montmorillonita, que es una arcilla laminar.

El presente trabajo se enfoca en el estudio de la estructura celular y la absorción de agua en un PP espumado reforzado con paligorskita. A diferencia de los estudios reportados, la arcilla utilizada es paligorskita, colectada en espacios territoriales de Yucatán, tiene una estructura fibrilar la cual que posee canales que permiten mayor absorción de agua. La paligorskita fue purificada y analizada mediante FTIR y SEM para observar los cambios químicos y físicos respectivamente debido al proceso de purificación.

La obtención del nanomaterial compuesto espumado (NMCE) se llevó a cabo en un extrusor doble usillo, utilizando Azodicarbonamida como agente de espumado. La caracterización de la espuma reforzada con paligorskita se realizó según las normas; ASTM D 1621-00 para compresión, ASTM D 3576 – 98 para el cálculo de la densidad y tamaño de celda y ASTM D 570-98 para la cantidad de agua absorbida. Se espera que la presencia de la paligorskita mejore las propiedades de absorción de agua ya que estas cuentan con canales internos en su estructura además de que son altamente hidrofílicas. Debido a la presencia de paligorskita como agentes nucleantes para la obtención de la espuma y de refuerzo para la matriz se espera un aumento en la resistencia a compresión así como una mayor uniformidad en las celdas y homogeneidad en la densidad.

Introducción

Las arcillas se generan de diferentes formas, su origen principal se debe a procesos de meteorización. Las arcillas fueron transformadas por procesos hidrotermales (interacciones agua-roca a temperaturas 100 – 250°C), lo que generó una gran variedad de arcillas que hoy son utilizadas en diferentes procesos industriales [1].

Las arcillas por su tamaño y cristalografía tienen una gran superficie específica de 400-800 m²s⁻¹ lo cual les da sus típicas propiedades de adsorción. Todas las arcillas absorben agua a su superficie, pero algunas de ellas también incorporan moléculas de agua dentro de su estructura cristalina (absorción). Lo cual le da a ciertas arcillas la capacidad de cambiar su volumen por absorción de agua; por este motivo se dividen en dos grupos: arcillas expansibles conocidas como esmectitas (beidelita, montmorillonita, nontronita, saponita, vermiculita, etc.) y las no



expansibles como: caolinita, haloisita, illita, glauconita, celadonita, clorita, berthierina, sepiolita, paligorskita y talco) [2]. Algunas arcillas encuentran su principal campo de aplicación en el sector de los absorbentes ya que pueden absorber agua u otras moléculas en el espacio interlamina (esmeclitas) o en los canales estructurales (sepiolita y paligorskita).

La mayoría de los avances en la investigación sobre polímeros espumados se ha centrado en el proceso de extrusión, el proceso por lotes, y en la teoría de nucleación de burbujas [3]. Muchas investigaciones experimentales se han centrado en los efectos de cantidad de carga suministrada al material así como el porcentaje de agente espumante para el control de sus propiedades físicas, químicas y mecánicas.

Recientemente, se ha prestado mucha atención al estudio de nanomateriales compuestos termoplásticos reforzados con silicatos laminares modificados (arcilla modificada). Dentro de estos materiales, las partículas de arcilla orgánica se exfolian y se dispersan uniformemente en la matriz polimérica [4].

En un estudio realizado por Ming-Cheng Guo [3] comparó dos tipos de polipropileno lineal y ramificado, haciendo una mezcla con 2 tipos de Polipropileno maleico (PPMa) mezclados a diferentes concentraciones de arcilla (closita) para la fabricación de una espuma, empleando moldeo por inyección. Cheng observó que la adición de las nanopartículas mejora las propiedades mecánicas de la espuma y que de igual manera funcionan como centros de nucleación permitiendo que la espuma contenga celdas mas uniformes. Además, las condiciones experimentales como, el tamaño de inyección, la concentración del agente espumante, la temperatura de fusión, la presión y velocidad de inyección presentaron una fuerte influencia en la estructura de la celda [3].

A. K. Chaudhary y colaboradores [5] estudio por extrusión un nanomaterial compuesto espumado de PP-arcilla, en donde observo que la presencia de montmorilonita modificada orgánicamente, mejora la estructura celular de la espuma. También encontró q a diferentes concentraciones de maleico injertado en el PPma varia la distancia basal la montmorilonita demostrando q con el PPma AC-950 from Honeywell y con 3% de montmorilonita obtiene una mayor densidad celular y celdas mas uniformes en comparación con el 8% de arcilla, de igual manera la distancia basal es mayor a 3%.

Subhendu Bhattacharya y colaboradores [6] estudiaron el comportamiento de una espuma nanocompuesta de PP con alta resistencia al fundido y arcilla. Subhendu encontró que la temperatura a la cual se genera la espuma influye es la estructura celular. Demostró que a temperaturas por debajo de la temperatura de fundición 147 y 159°C las celdas son mas pequeñas y de menor densidad celular, por encima de la temperatura de fundido del PP 170 las celdas son mas uniformes y la densidad celular aumenta. Subhendu trabajo con diferentes concentraciones de montmorilonita donde menciona q a 2% en peso de arcilla logro exfoliar, pero a 4% únicamente la intercalo, sin embargo a altas concentraciones, 8 y 10% esta fue perjudicial en el proceso de espumado y exfoliado.

Yuanfeng Cai [7] realizo un estudio de dos tipos de paligorskita una rica en Mg y otra pobre en Mg. Su estudio se basa en el daño que sufren estas dos tipos de arcilla al ser lavadas por medio de un sistema de reflujo en un medio acido durante cierto tiempo. Cai fue variando los niveles de Ph y tiempos de lavado, para observar mediante un análisis de FTIR los cambios que las arcillas sufren en su estructura. Cai comparo los espectros de la descomposición de la paligorskita rica en



Mg y pobres Mg y muestra claramente que los picos de absorción en relación con los pares de cationes octaédricos difieren dependiendo de la ocupación del sitio octaédrico. De igual manera encuentra que en tiempos cortos de lavado existen cambios significativos en las bandas de absorción FTIR cerca de 1200 y 790 cm^{-1} . A medida que el ataque de los ácidos progresa, la banda en 1200 cm^{-1} sufre cambios en la reducción del número de onda absorbido, mientras que la banda a 790 cm^{-1} que aquí se le asigna a Si-O-Si en vibración simétrica de estiramiento, se desplaza hacia longitudes de onda alta.

La presencia de arcilla en materiales termoplásticos espumados ha proporcionado una mejora en la estructura celular.

Experimental

Para el estudio del efecto en la estructura celular, fue necesario la purificación de la paligorskita, la elección del tipo de agente de acoplamiento que afecte en menor proporción la propiedades reológicas del PP, así como un análisis estadístico para determinar las condiciones de procesamiento que permitan la obtención de una espuma con alta densidad celular y mayor uniformidad en las celdas.

Purificación de la Paligorskita y análisis físico-químico.

El proceso de purificación de la paligorskita consiste en someter a varios tratamientos secuenciales para la eliminación de impurezas que esta pueda contener al momento de ser extraída del subsuelo. Los tratamientos son: 1) Lavar con agua destilada y filtrar para eliminar las partículas pétreas, 2) Añadir peróxido de hidrógeno a 30 V para eliminar la mayor cantidad de materia orgánica que esta contenga y lavados con peróxido de hidrógeno a 13 V para asegurar que toda la materia orgánica sea eliminada, 3) Añadir acetato de sodio para eliminar las partículas carbonatadas y generar un intercambio catiónico entre el calcio y el sodio. La arcilla purificada es analizada en SEM Y FTIR para observar si los tratamientos dañan física y químicamente la estructura de la paligorskita.

Determinación del agente de acoplamiento PPma.

Debido a que se cuenta con 5 tipos de PPma: Eastman G-3003 (9 mg KOH/g) y G-3015 (15 mg KOH/g), West Chemical E43 (45 mg KOH/g), Aldrich 426512 y Aldrich 427845 (47 mg KOH/g) fue necesario un estudio para determinar que tipo de PPma presenta una menor disminución en las propiedades reológicas y mecánicas cuando es formulado con el PP virgen. Para ello realizaron pruebas mecánicas e índices de fluidez para los diferentes formulados de PP/PPma. Para la obtención de la espuma por extrusión fue necesario el diseño y construcción de dado para obtener espumas con perfil cilíndrico.

Análisis estadístico

En este trabajo, usando un diseño factorial 4^2 para determinar que factores y bajo que condiciones se obtienen espuma con una mayor densidad celular y uniformidad en las celdas. Los factores de procesamiento a considerar son: velocidad de extrusión (150 y 200 rpm), temperatura de masa en el interior del dado (190 y 210 °C), PPma en el formulado (4 y 8%) y agente espumante (1 y

1.5%) la variable de medición fue la densidad celular. El análisis estadístico nos permitirá saber que factores son significativos y afectan en la densidad de la espuma.

Resultados y Discusión

Purificación de la Paligorskita y análisis físico-químico.

La arcilla purificada se analizó mediante FTIR para los distintos tratamientos y se muestran en la figura 1. Los espectros de FTIR de Paligorskita pura se dividen en tres regiones

- 1.- alta frecuencia (3200 y 3700 cm^{-1})-vibración estructural del OH y al agua higroscópica.
- 2.- mediana frecuencia (1600 y 1700 cm^{-1})- vibraciones en el doblés del agua higroscópica, la absorbida y al movimiento del agua o de estructuras OH.
- 3.- baja frecuencia (400 y 1300 cm^{-1}) es asignada a los movimientos y vibraciones de los enlaces Si-O.

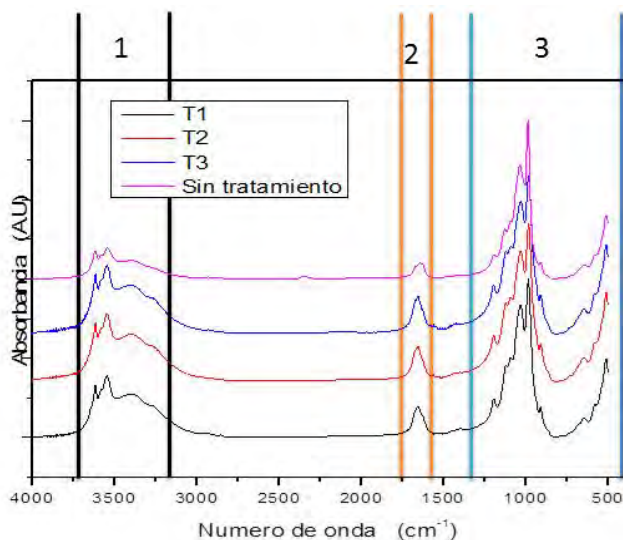


Figura 1. Espectros de la arcilla purificada mediante los diversos tratamientos.

De acuerdo a los análisis de FTIR se encuentra que los tratamientos no modifican la estructura de la arcilla.

La figura 2 muestra las imágenes de SEM de los distintos tratamientos incluyendo la no purificada. Se puede observar que la arcilla después de los tratamientos conserva su morfología donde se aprecia su estructura fibrilar la cual está alrededor de los 40 nm de diámetro. La longitud a un no se ha medido ya que las fibras se encuentran enredadas pero están en proceso de medición.

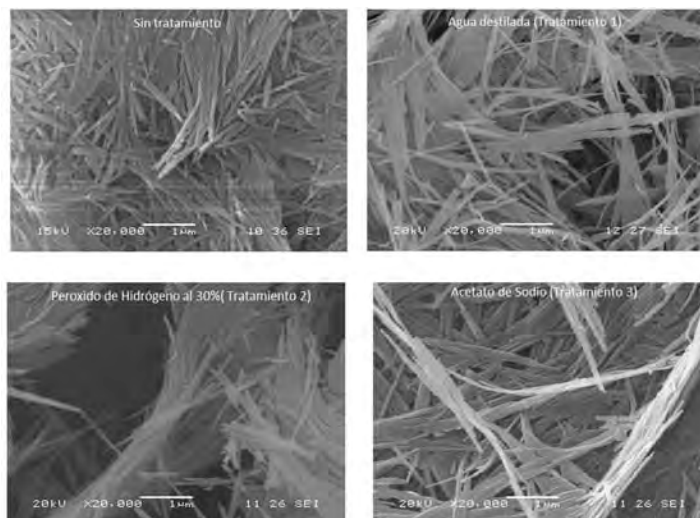


Figura 2. Imágenes de SEM de la arcilla sin tratamiento y después de cada tratamiento.

Determinación del agente de acoplamiento PPma.

La elección del PPma que en la cual las propiedades del PP n se ven afectadas de manera notoria se analizaron midiendo el índice de fluidas (IF) a en una relación 90/10 de PP/PPma. En la figura 3 se muestran como varia el índice de fluidez del PP con los distintos tipo de PPma.

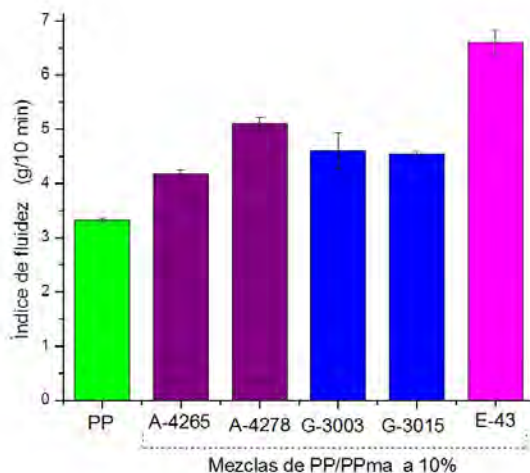


Figura 3. IF de los distintos formulados de PP/PPma a 10% de PPma.

Como se puede observar en la figura 3, el PPma que menos aumentó el IF de PP es el PPma Aldrich 426512, pero este ya esta discontinuado y no se encuentra en el mercado. Los PPma Aldrich 427845 y Epolen E-43 son los que presentaron un mayor aumento en el IF por lo que se descartaron. Los Eastman G-3003 y 3015 son los que se eligieron para ser estudiados mas afondo. El estudio consistió en variar la cantidad de PPma en el formulado. Se extrulleron

formulados con 2, 4, 8 y 16% para observar un cambio notorio en el IF. La figura 4 muestra una tendencia de como se incrementa el IF.

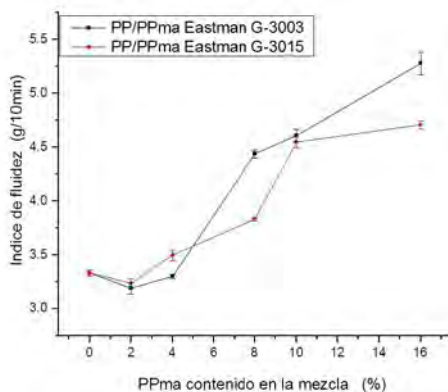


Figura 4. Índice de fluidez del PP/PPma a diferentes concentraciones de PPma.

Como podemos observar en la figura a 2 y 4% de PPma el IF no se ve afectado para ambos casos, pero a 8 y 16% el G-3015 muestra un menor incremento con respecto al G-3003. A 16 % de PPma para ambos casos el IF aumenta en gran manera por lo que no es favorable para nuestro estudio.

Un factor importante a considerar son las propiedades mecánicas. Se encontró que por debajo del 4% el IF no varía pero a 8 % si sufre un incremento, por lo que es necesario analizar si las propiedades mecánicas no son afectadas con estas 2 concentraciones para estos 2 tipos de PPma.

La preparación de probetas de acuerdo a la norma ASTM D638-03 obtenidas por extrusión permitió la obtención de las propiedades mecánicas a tensión.

La figura 5 muestra las curvas esfuerzo deformación del utilizando el PPma G-3015 y la tabla 1 muestra los valores del esfuerzo máximo, deformación a esfuerzo máximo y modulo.

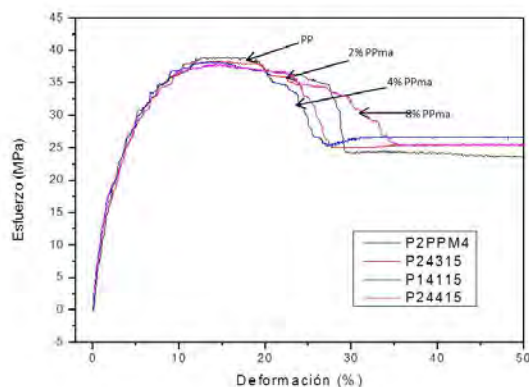


Figura 5. curvas esfuerzo deformación de PP/PPma G-3015.

Tabla 1. Valores esfuerzo máximo, deformación a esfuerzo máximo y modulo De los formulados PP/PPma G-3015.

	Esfuerzo Máximo (MPa)	Deformación a Máximo esfuerzo (%)	Módulo (Gpa)
PP	37.87±0.66	13.97±0.22	1.10±0.03
2% PPma G-3015	38.77±1.14	13.51±0.46	1.02±0.07
4% PPma G-3015	38.63±0.65	12.51±0.07	1.02±0.04
8% PPma G-3015	38.35±0.65	13.01±0.85	1.05±0.03

De acuerdo a los resultados mostrados en la tabla 1 las propiedades del PP no se ven afectadas con la adición del PPma G-3015. Lo que si es notorio es la deformación máxima ya que al ir aumentando la concentración de PPma, el IF aumenta permitiendo que el material tienda a tener una mayor deformación.

El la figura 6 se muestra las curvas esfuerzo deformación del formulado PP/PPma G-3003 y en la tabla 2 los valores del esfuerzo máximo, deformación a esfuerzo máximo y modulo.

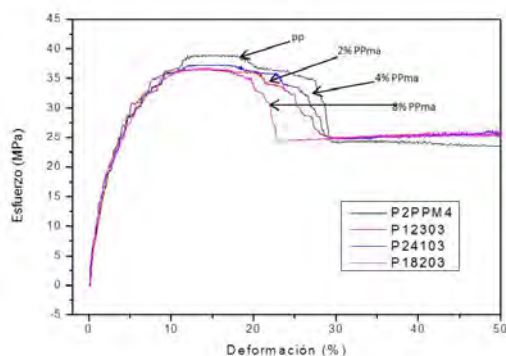


Figura 6. Curvas esfuerzo deformación del formulado PP/PPma G-3003

Tabla 2. Valores esfuerzo máximo, deformación a esfuerzo máximo y modulo De los formulados PP/PPma G-3003

	Esfuerzo Máximo (MPa)	Deformación a Máximo esfuerzo (%)	Módulo (Gpa)
PP	37.87±0.66	13.97±0.22	1.10±0.03
2% PPma G-3003	37.09±0.66	13.58±0.29	1.04±0.04
4% PPma G-3003	37.58±0.62	13.68±0.25	1.05±0.03
8% PPma G-3003	36.49±0.79	13.06±0.17	0.99±0.06

De acuerdo a los valores mostrados en la tabla 2 el esfuerzo máximo no se ve afectado con el incremento del PPma, al igual q el modulo, pero la deformación máxima si esto se puede observar en la figura 6, esto se debe a que el PPma reduce la viscosidad permitiendo que el material fluya a altas concentraciones de PPma.

Análisis estadístico.

Para realizar el análisis estadístico se procedió a elegir los factores que afectan la estructura celular de la espuma y se determino que la velocidad de extrusión, la temperatura de masa en el interior del dado, la concentración de PPma en el formulado y la cantidad de agente espumante. Cada uno de estos factores conto con 2 niveles. Las velocidades de extrusión que se utilizaron fueron 200 rpm esta velocidades se determinó de acuerdo a lo referenciado en la literatura y 150 rpm ya que a velocidades mas bajas los dosificadores que alimentan al extrusor no son capaces de abastecer dicho flujo másico. La temperatura de masa en el interior del dado fue de 190 y 200 °C. El PPma que utilizo fue el PPma Eastman G-3015 a 4 y 8% ya que a estas concentraciones el esfuerzo máximo y el modulo del PP no se ven afectados. La cantidad de agente de espumado Azodicarbonamida fue de 1 y 1.5, no se trabajo con cantidades mas bajas ya que el dosificador de polvos no es capas de abastecer dicha concentración y a 2% de agente espumante este no es capas de activarse y generar la espuma.

El programa Minitab 16.1 se utilizo para desarrollar el análisis estadístico en donde el número de muestras para un diseño 4² es de 16, cada muestra con dos repeticiones, teniendo un total de 32 corridas.

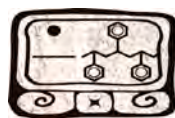
El tamaño de celda fue medido de acuerdo a la norma ASTM D3576-98. Los valores de densidad celular ρ_C se encuentran en la tabla 3 y fueron calculadas por la ecuación 1.

$$\rho_C = \left(\frac{n_R^2 n_L}{V}\right) \left(\frac{\rho_{PP}}{\rho_E}\right) \quad (1)$$

Donde n_R es el número de celdas en el radio de la muestra, n_L numero de celdas a lo largo de la muestra, V es el volumen de la muestra abalizada en cm^3 , ρ_{PP} es la densidad de polímero y ρ_E es la densidad del material espumado.

Tabla 3. Valores de la densidad celular de los formulados a diferentes Condiciones de procesamiento.

Vel. (rpm)	Temp. (°C)	PPma (%)	Agente (%)	ρ_C (celdas/cm ³)
150	190	4	1	7353
150	190	4	1	5528
150	190	8	1	4399
150	190	8	1	4695
150	210	4	1	4878
150	210	4	1	2657
150	210	8	1	5188
150	210	8	1	5106



150	190	4	1.5	1142
150	190	4	1.5	3770
150	190	8	1.5	4163
150	190	8	1.5	5175
150	210	4	1.5	1021
150	210	4	1.5	868
150	210	8	1.5	1505.
150	210	8	1.5	1167
200	190	4	1.5	73

En la tabla 3 podemos observar que a 200 rpm solo hay un valor, esto se debe a que el resto de las formulaciones andan alrededor de la misma densidad celular. En la tabla 4 se observa el análisis estadístico en donde se puede observar que factores son significativos. Para el análisis se empleo α a 0.05 y una confiabilidad del 95%.

Tabla 3. Análisis estadístico, observando los valores de efecto, coeficientes y valor de significancia.

Term	Effect	Coef	SE Coef	T	P
Constant		1966	133.3	14.75	0.000
Velocidad	-3780	-1890	133.3	-14.18	0.000
Temp	275	137	133.3	1.03	0.318
PPma	-910	-455	133.3	-3.41	0.004
Agente	-1381	-691	133.3	-5.18	0.000
Velocidad*Temp	-275	-137	133.3	-1.03	0.318
Velocidad*PPma	910	455	133.3	3.41	0.004
Velocidad*Agente	1381	691	133.3	5.18	0.000
Temp*PPma	191	96	133.3	0.72	0.484
Temp*Agente	410	205	133.3	1.54	0.143
PPma*Agente	-365	-182	133.3	-1.37	0.190
Velocidad*Temp*PPma	-191	-96	133.3	-0.72	0.484
Velocidad*Temp*Agente	-410	-205	133.3	-1.54	0.143
Velocidad*PPma*Agente	365	182	133.3	1.37	0.190
Temp*PPma*Agente	-670	-335	133.3	-2.51	0.023
Velocidad*Temp*PPma*Agente	670	335	133.3	2.51	0.023

De acuerdo al análisis arrojado por el programa se puede observar que la velocidad es un factor que afecta en todo momento a la densidad celular de la espuma, al igual que el agente espumante. La cantidad PPma es un factor significativo en la densidad celular. La temperatura de masa en el interior del dado de acuerdo al resultado nos dice q no es significativo por lo que extruir a 190 o 210 °C no hay efecto significativo en la densidad celular. Las interacciones que son significativas

son la de velocidad con agente espumante o PPma, también la temperatura con PPma y agente espumante. La interacción de los 4 factores también es significativa en la densidad celular.

De acuerdo a los criterios establecidos se pretende trabajar con espumas que anden alrededor de 6000 a 7500 cel/cm³. La superficie de respuesta mostrada en la figura 7 permite observar los parámetros de procesamiento para obtener espumas con densidad celular dentro del intervalo establecido y son los representados por la zona blanca. Las condiciones de procesamiento que permite el procesado de una espuma con densidad entre 6000 y 7500 cel/cm³ y que están dentro de nuestro diseño experimental son 150 rpm, 190 °C, 4% PPma y 1% de agente Azodicarbonamida. Las demás graficas de contorno nos señalan los mismos parámetros de procesamiento.

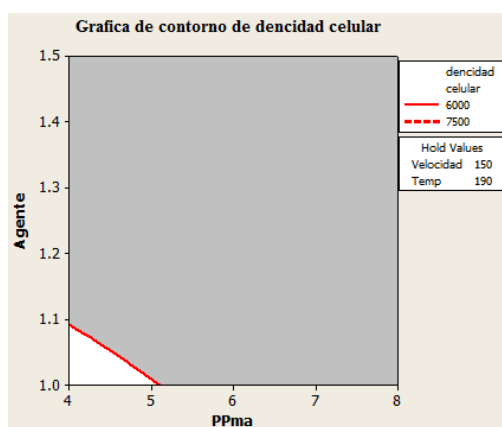


Figura 7. Grafica de contorno de densidad celular de la interacción agente espumante-PPma a 150 rpm y 190°C.

Conclusiones

De acuerdo a las imágenes de SEM se puede decir que nuestra arcilla no sufre cambios en su estructura física después de la purificación. FTIR muestra que la arcilla sigue no sufre cambio en sus enlaces estructurales.

Los PPma G-3015 y 3003 proporcionan una ligera disminución en la viscosidad del PP, pero las propiedades mecánicas no se ven afectadas.

El análisis estadístico permitió la elección los parámetros de procesamiento que permitan obtener espumas con densidades entre 6000 y 7500 cel/cm³, y corresponde a las condiciones de 150rpm, 190°C, 4% de PPma y 1% de agente Azodicarbonamida.

Referencias

- [1] Irma R. Jaramillo. Las arcillas: barro, creación, vida y arte. Departamento de biología de la división de ciencias biológicas y de la salud, UAM-I, 36 (2000) 24-32.
- [2] Velde, B. Introduction to clay minerals. Chapman & Hall, London. (1992).
- [3] Ming-Cheng Guo, Marie-Claude Heuzey, Pierre J.. Cell Structure and Dynamic Properties of Injection Molded Polypropylene Foams. Polymer engineering and science 10 (2007) 1070-1081
- [4] Yingwei Di, Salvatore Iannace, Ernesto Di Maio, Luigi Nicolais. Poly(lactic acid)/Organoclay Nanocomposites: Thermal, rheological properties and foam Processing. Journal of Polymer Science 43 (2005) 689–698.
- [5] A. K. Chaudhary, K. Jayaraman. Extrusion of Linear Polypropylene–Clay Nanocomposite Foams. Polymer Engineering And Science. DOI 10.1002/pen.21961 (2011) 1749-1756
- [6] Subhendu Bhattacharya, Rahul K. Gupta, Margaret Jollands, Sati N. Bhattacharya. Foaming Behavior of High-Melt Strength Polypropylene/Clay Nanocomposites. Polymer engineering and science. DOI 10.1002/pen (2009) 2070-2074
- [7] Yuanfeng Cai, Jiyue Xue. A Fourier transform infrared spectroscopic study of Mg-rich, Mg-poor and acid leached palygorskites. Spectrochimica Acta Part A 66 (2007) 282–288.



Estudio de las condiciones de proceso para la preparación de películas delgadas a partir de polipropileno nanoreforzado con paligorskita

J.F. Chi-Caballero; C. Martín-Barrera; P.I. González-Chi*

Centro de Investigación Científica de Yucatán, C. 43 No.130, Chuburná de Hidalgo, 97200, Mérida,
Yucatán, México
*ivan@cicy.mx

RESUMEN

El presente trabajo utiliza la arcilla llamada paligorskita, extraída de los suelos de Yucatán, esta arcilla fue sometida a un proceso de purificación. La superficie de la arcilla purificada fue modificada con 3-aminopropiltrióxido de silano para hacerla compatible con polipropileno; una vez silanizada la arcilla, se estudiaron las condiciones de proceso para la obtención de películas delgadas a partir de polipropileno con diferentes cantidades de carga de nanoarcilla. Las películas nanoreforzadas fueron analizadas por microscopía electrónica de barrido para determinar los cambios ocurridos en la superficie de las películas a causa de las nanopartículas. Se evaluaron las propiedades mecánicas a tensión, el grado de compatibilidad de las películas con agua fue determinada por ángulo de contacto, y finalmente su permeabilidad a CO₂ fue determinada.

Introducción

Los nanomateriales compuestos a base de polímero y silicatos laminares han atraído la atención a causa de sus sorprendentes propiedades mecánicas y térmicas con respecto a polímeros puros y materiales compuestos con refuerzo convencional. Estas propiedades dependen de la distribución de las nanoláminas en la matriz polimérica que genera diferentes tipos de morfologías: intercalada, exfoliada o ambas [1]. Como se ha mencionado las propiedades de los nanocompuestos pueden ser afectadas por la dispersión de las nanoarcillas en la matriz polimérica, Sin embargo, las nanoarcillas son esencialmente aglomerados que presentan dificultad para ser dispersadas en la mayoría de los polímeros. Por lo tanto, se necesita de un compatibilizante adecuado para facilitar la interacción entre la matriz polimérica y las arcillas modificadas, conduciendo a una mejor exfoliación. Un tipo de nanopartículas utilizadas con regularidad son las arcillas, que se presentan en forma natural con un tamaño adecuado para ser empleadas como nanoreforzo [2], aunado a su facilidad de obtención/extracción las ha convertido en un material muy atractivo. Los principales filosilicatos o arcillas que se encuentran en una muestra de suelo del estado de Yucatán son: paligorskita (92 % - 100 %), sepiolita (0 % - 8 %), montmorillonita (0 % - 1 %) y algún otro filosilicato menos común [3]. La Paligorskita es un mineral fibroso con una enorme área superficial debida tanto al pequeño tamaño de partícula como la porosidad que presenta su estructura [4]. La estructura de estas arcillas les confiere una serie de propiedades, entre ellas las de formar suspensiones poco afectadas por la concentración iónica y una enorme capacidad sorcitiva, por lo que son poderosos decolorantes y absorbentes. Además de ofrecer mejoras en las propiedades mecánicas ya que actúa como nanoreforzo en un material compuesto. Un estudio con nanopartículas de paligorskita /poliamida 6 (PA6) las cuales fueron mezclados con un extrusor de doble husillo con diferentes concentraciones de paligorskita,



haciendo las caracterización mecánica mediante la prueba de resistencia tensión, la cual demostró que el valor máximo de límite elástico se alcanza con la incorporación de 4% en peso de paligorskita y la prueba de flexión con la incorporación de 2 % de peso de paligorskita comparado con PA6. A estas se les realizó con un microscopio electrónico de barrido (SEM) donde se observó que en las superficies de fractura de los materiales compuestos mostraron una dispersión uniforme de Paligorskita [5].

Generalmente las películas delgadas son fabricadas con polietileno por ser ligero, resistente al agua, tiene un buen equilibrio de fuerza y flexibilidad, puede proporcionar un poco de claridad, fácil extrusión y sellado a calor y además es de bajo costo.

Tradicionalmente, el polipropileno (PP), ha sido sintetizado a partir del monómero de propileno por un método similar al utilizado para el polietileno de alta densidad. Dado que esta técnica produce un patrón muy regular a lo largo de la cadena, esto es hace que el PP pueda cristalizar. La estructura cristalina del PP es algo diferente de PE y tiene un punto de fusión más alto. Además, el PP suele ser más fuerte y más rígido que la PE. Por lo tanto, se puede utilizar en aplicaciones que requieren una temperatura de uso más alto y más fuerza. Los ejemplos incluyen las bolsas médicas, que pueden ser esterilizados en autoclave, y las películas para materiales de construcción. Aparte el PP tiene un perfil de temperatura potencialmente más alta (temperatura de fusión = 330 ° F, 165 ° C), el PP es similar en cuanto a facilidad de procesamiento que el PE. Ambos materiales son térmicamente estables en comparación con otros polímeros, no requieren secado, y la disminución de la viscosidad rápidamente a velocidades de tornillo superior (adelgazamiento por corte) [6].

El proceso más común para la obtención de películas es Extrusión y soplado, y generalmente se emplea para fabricar bolsas de plástico. La extrusora está equipada con una boquilla anular, dirigida habitualmente hacia arriba. Por el interior de la boquilla se inyecta aire que queda confinado en el interior del material que sale por la boquilla y que es contenido, como una gran burbuja, por un par de rodillos situados en la parte superior. La boquilla dispone de unos orificios que permiten la circulación de aire por el exterior para enfriar el material. En algunos casos el material se expande hasta tres veces su diámetro original, y a la vez es estirado por los rodillos que se encuentran en la parte superior, de modo que se orienta biaxialmente. El punto de solidificación se suele apreciar fácilmente debido a la pérdida de transparencia del material al pasar del estado amorfo al semicristalino. A esta parte del proceso se le conoce como “estabilización de la burbuja”. La orientación biaxial confiere muy buenas propiedades mecánicas si se comparan con las obtenidas empleando rodillos fríos donde sólo existe orientación en una dirección [7].

Experimental

Para este trabajo se realizó un diseño experimental factorial para determinar cómo afecta la incorporación de la arcilla purificada y polipropileno maleado (PPma) en la propiedades mecánicas a tensión sobre el polipropileno (PP) en películas delgadas, así como el afecto del tiempo de residencia de la de los formulados, esto se estudio variando la velocidad de procesado.

A partir de los resultados obtenidos se elegirá una formulación para generarla con arcilla modificada químicamente y realizar el análisis completo

Variables.

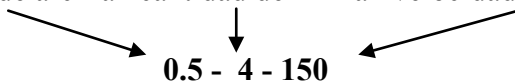
PPma: 4 y 8%

Cantidad de arcilla purificada: 0.5, 0.7 y 0.9 %

Velocidad de procesamiento: 150 y 200 rpm.

Para poder identificar las distintas formulaciones se determinó una nomenclatura

Cantidad de arcilla cantidad de PPma velocidad de extrusión

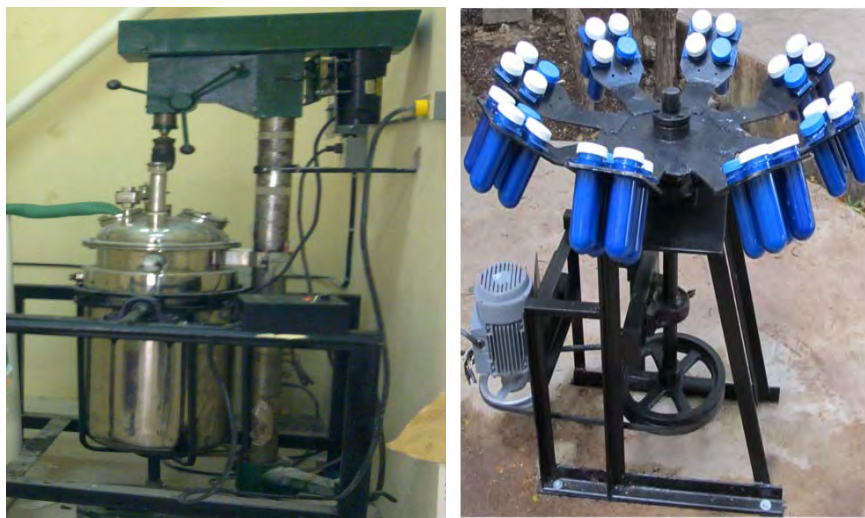
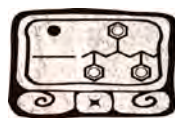


0.5 - 4 - 150

Tabla 1. Diferentes formulaciones para diseño experimental

	Formulado	Repetición
0.5-4-150	1	2
0.5-8-150	3	4
0.7-4-150	5	6
0.7-8-150	7	8
0.9-4-150	9	10
0.9-8-150	11	12
0.5-4-200	13	14
0.5-8-200	15	16
0.7-4-200	17	18
0.7-8-200	19	20
0.9-4-200	21	22
0.9-8-200	23	24

La arcilla fue extraída de los suelos encontrados en la mina que se encuentra cerca del poblado Chapab, Yucatán. Para el proceso de purificación se llevó a cabo en un reactor con la capacidad de 20 litros, primero se realizó un lavado con agua destilada para luego filtrar a través de una malla para eliminar todos los residuos pétreos (tratamiento 1), seguidamente se añadió peróxido de hidrógeno al 30% (tratamiento 2) para eliminar toda la materia orgánica, seguidamente se realizó un intercambio catiónico con acetato de sodio 1 M ajustada a pH 5 (tratamiento 3) con ácido acético, para después realizarle varios lavados con agua destilada con la ayuda de una centrifuga. Finalmente se introdujo la arcilla a un horno hasta llegar a sequedad. Después la arcilla fue molida con la ayuda de un mortero [8].



a)

b)

Figura 1. (a) Reactor utilizado para el proceso de purificación y (b) maquina centrifuga utilizada para llevar a cabo los lavados.

Para determinar si la arcilla es dañada químicamente en el proceso de purificación se realizó un análisis con un Espectrofotómetro Infrarrojo de Transformada de Fourier (FTIR) marca NICOLET modelo Protege 460. Los espectros fueron obtenidos en el intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} con una resolución de 4 cm^{-1} y promediando 100 barridos.

Para la preparación de los formulados fue utilizado un extrusor de doble husillo con tres zonas de calentamiento (modelo CTSE-V/MARK-II, Brabender), acoplado a una unidad motriz modelo Plasticorder buisduis 813402, Brabender (Plasticorder II). El extrusor es de 50 cm de largo con un diámetro de husillos de 25 mm y una relación L/D de 13:1; se usaron 2 velocidades de procesamiento de 150 y 200 rpm, con un perfil de temperatura de: 180, 200, 210 $^{\circ}\text{C}$ y una cuarta zona de calentamiento de 210 $^{\circ}\text{C}$ asignada al dado capilar. Los formulados se prepararon con respecto al diseño experimental.



Figura 2. Extrusor doble husillo utilizado para generar las distintas formulaciones

Para la preparación de las películas sopladas fue utilizado un extrusor mono-husillo con tres zonas de calentamiento (modelo CTSE-V/MARK-II, Brabender), acoplado a una unidad motriz modelo Plasticorder buisduis 813402, Brabender (Plasticorder I). El extrusor es de 50 cm de largo con un diámetro de husillo de 25 mm y una relación L/D de 13:1; se usó velocidad de procesamiento de 50 rpm, con un perfil de temperatura de: 180, 185, 185 °C y una cuarta zona de calentamiento de 195 °C asignada al dado de soplado. Una torre de soplado de la marca brabender fue utilizada, la cual cuenta con un sistema de válvulas para suministrar aire de interior para el soplado de la burbuja y aire de enfriamiento para la solidificación de la película, además cuenta con los rodillos jaladores para la recolección del material (figura 3).

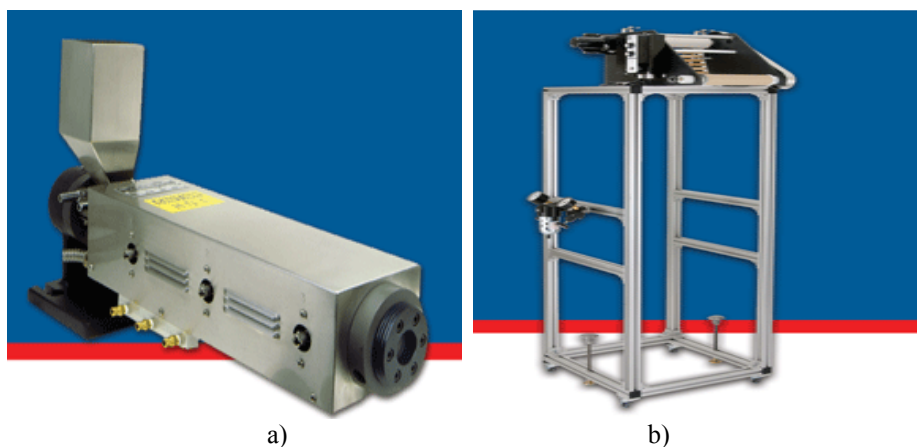


Figura 3. Extrusor Monohusillo (a) y torre de soplado para generar las películas delgadas (b)

Una vez soplado los distintas formulaciones, las probetas fueron cortadas con la ayuda de filo muy fino para evitar daño en los bordes; las probetas generadas tenían la geometría y

dimensiones correspondientes según la norma ASTM D 882-02 (figura 4) para determinar las propiedades a tensión de películas delgadas.

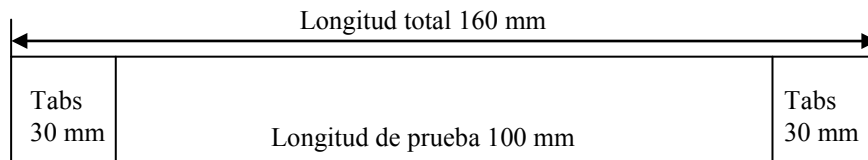


Figura 4. Dimensiones de las probetas para la prueba de tensión

La pruebas mecánicas a de tensión fue realizada según la norma ASTM D 882-02 en una máquina de pruebas mecánicas Shimadzu modelo AG1, equipada con una celda de carga de 500 N y una velocidad de prueba de 10 mm/min.



Figura 5. Maquina de pruebas mecánicas shimadzu

Resultados y Discusión

Para la caracterización de la arcilla en FT-IR según la figura 6 muestra las 3 bandas principales que caracteriza a la paligorkita: Primera región alta frecuencia (3200 y 3700 cm^{-1}); se debe a la vibración estructural del OH y al agua higroscópica, la segunda región es la de mediana frecuencia (1600 y 1700 cm^{-1}); se debe a las vibraciones en agua higroscópica, la absorbida y al movimiento del agua o de estructuras OH y la tercera región es la de baja frecuencia (400 y 1300 cm^{-1}); es asignada a los movimientos y vibraciones de los enlaces Si-O. Como se observa en la figura 6 las bandas y picos característicos de la arcilla no se vieron afectados en el proceso de purificación.

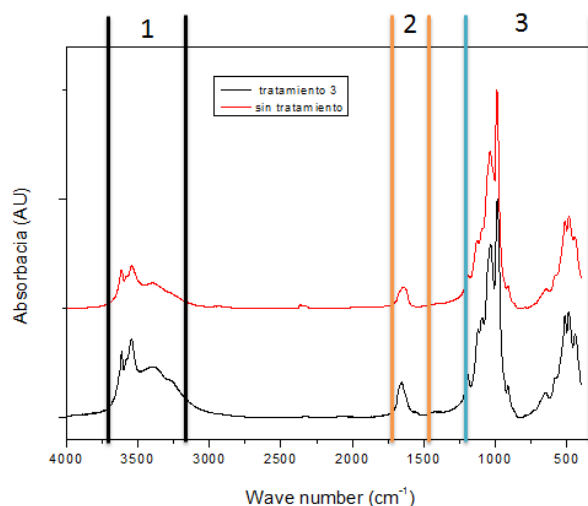


Figura 6. Grafica de la caracterización FT-IR de la arcilla pura y después de proceso de purificación

Para la obtención de las películas sopladas el polipropileno virgen fue usado para estabilizar la burbuja de la películas, para ello se realizaron varias pruebas: como fueron aumento de la velocidad de extrusión, cambio en el perfil de la temperatura, velocidad de los rodillos jaladores, el flujo de aire de la torre de soplado, hasta que se logro la burbuja con una geometría adecuada (figura 7), una vez logrado al burbuja se prosiguió al soplado de las diferentes formulaciones que contenían arcilla y polipropileno maleado, para estas no hubo ningún problema durante el proceso, se observo que el torque del extrusor aumento pero se debió a la presencia de una mayor carga de a arcilla de las diferentes formulaciones.



Figura 7. Obtención de la burbuja por proceso de soplado

Durante el proceso de soplado la película es orientada biaxialmente, y para el estudio de la anisotropía del material se cortaron probetas tanto como para el flujo longitudinal y para el flujo transversal como se muestra en la figura 8.

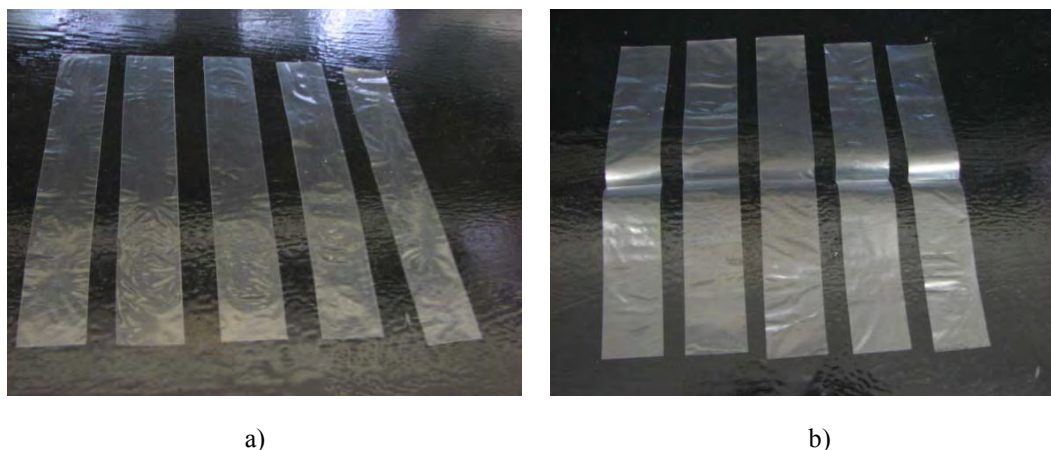


Figura 8. Probetas en dirección longitudinal (a) y probetas en dirección transversal (b)

Los resultados de la prueba de tensión de las distintas formulaciones, obtenidos en la máquina de pruebas mecánicas Shimadzu, se transfirieron a programa *origin* para generar las curvas Esfuerzo-Deformación; para ello se utilizaron las ecuaciones 1 y 2. Se determinó, el esfuerzo máximo, la deformación máxima y el módulo elástico. Para el caso de las probetas del flujo longitudinal se determino la deformación al esfuerzo máximo debido a que no se alcanza el punto de fractura.

$$\sigma \text{ (Pa)} = \frac{\text{fuerza (N)} * 1000}{\text{Area (m}^2\text{)}} \quad (1)$$

$$\text{Deformación (\%)} = \frac{\text{elongación}}{\text{longitud de prueba}} * 100 \quad (2)$$

El módulo elástico se obtuvo tomando una sección de la zona inicial de la curva esfuerzo-deformación de 0 a 0.01 de deformación y se le aplicó una regresión lineal donde el módulo es la pendiente de la recta.

En la figura 9 muestra el comportamiento de las probetas la formulación 0.7-4-150 en dirección longitudinal donde estas no llega al punto de ruptura esto es debido que como al polipropileno es un material visco-elástico, a baja velocidad de deformación su comportamiento es de manera viscosa, aunado a que las moléculas son orientadas a esta dirección durante el proceso de la soplado de la película. También se puede observar la formación del cuello de botella donde en esta zona se caracteriza por que la carga empieza a decrecer donde se puede observa en las curvas esfuerzo-deformación que se encuentran mas adelante.



Figura 9. Probetas ensayadas en dirección longitudinal

En la figura 10 muestra el comportamiento de las probetas la formulación 0.7-4-150 en dirección transversal estas si llegaron a su punta de ruptura utilizando la misma velocidad de deformación que para la dirección longitudinal, esto podría atribuirse que la cadenas no se encuentran orientadas a esta dirección y fallan de manera subida por lo que su comportamiento de tendencia frágil en la dirección transversal.



Figura 10. Probetas ensayadas en dirección transversal

La figura 11 muestra la curva esfuerzo-deformación de la formulaciones de contenido de arcilla de 0.5 a las distintas concentraciones de PPma así como las dos distintas velocidades de proceso en dirección longitudinal (a) y transversal (b).

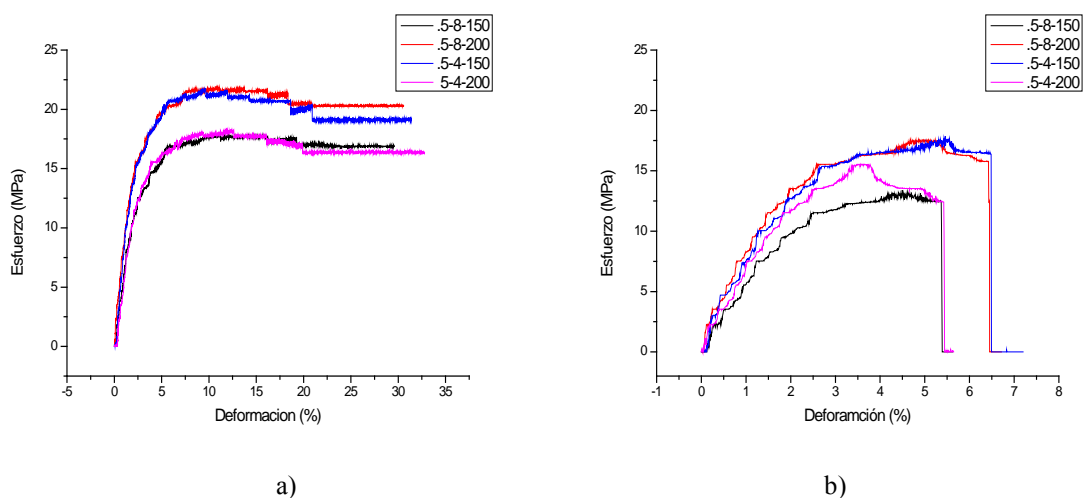
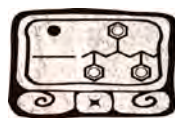


Figura 11. Curvas esfuerzo-deformación de las distintas formulaciones con 0.5 de arcilla. a) Dirección longitudinal y b) Dirección transversal

En la dirección longitudinal se puede observar que la formulación que contenían bajo concentración de PPma a una baja velocidad, presentaron un esfuerzo máximo alrededor de 22 Mpa y mayor modulo elástico de 630 Mpa, la deformación al esfuerzo máximo no se vio afecta ya que se menciona as prueba no alcanzo su punto de ruptura esta se encontró alrededor de 10 %. Para la dirección transversal se observa que las propiedades caen esto es normal debido a que en esta dirección las moléculas y la arcilla no se encuentran orientadas en comparación con las longitudinales. Pero se observa que la formulación de bajo contenido de PPma y baja velocidad presentan las mejores propiedades con un esfuerzo Máximo alrededor de 17 Mpa y un modulo elástico 620 Mpa a diferencia de las longitudinales estas si llegaron a su punta de ruptura que se encuentra alrededor de 6 %. Como se muestra en la tabla 2

Tabla 2. Promedios de las propiedades mecánicas de los distintas formulaciones con 0.5 arcilla.

Formulado	Longitudinal			Transversal		
	Def.a Esf. Max (%)	Esf. Max (Mpa)	Modulo Mpa	Def. max (%)	Esf. Max (Mpa)	Modulo (Mpa)
0.5-8-150	9.96	17.77	489.76	5.99	13.13	466.36
0.5-8-200	9.74	21.57	611.86	5.63	16.63	606.72
0.5-4-150	10.23	21.77	639.17	6.11	16.65	617.33
0.5-4-200	10.92	17.99	553.18	5.45	15.44	536.94

La figura 12 muestra la curva esfuerzo-deformación de la formulaciones de contenido de arcilla de 0.7 a las distintas concentraciones de PPma así como las dos distintas velocidades de proceso en dirección longitudinal (a) y transversal (b).

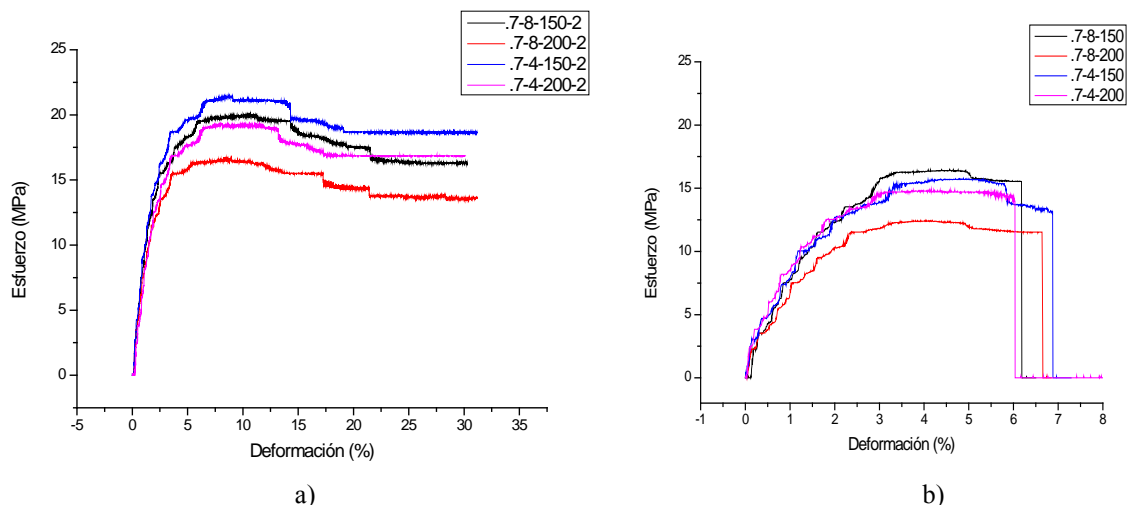


Figura 12. Curvas esfuerzo-deformación de las distintas formulaciones con 0.7 de arcilla. a) Dirección longitudinal y b) Dirección transversal arcilla

En la dirección longitudinal puede observar que nuevamente la formulación que contenían bajo concentración de PPma a una baja velocidad son las que presentaron un esfuerzo máximo alrededor de 21 Mpa y un modulo elástico de 700 Mpa, la deformación al esfuerzo máximo no nuevamente no se vio afecta y esta se encontró alrededor de 10 %. Para la dirección transversal se observa que las formulaciones de bajo contenido de PPma pero baja y alta velocidad presentaron las mejores propiedades con un esfuerzo Máximo alrededor de 16 Mpa y a diferencia modulo elástico 500 Mpa y su punta de ruptura que se encuentra alrededor de 6 %. Esto podría deberse debido a que como hubo una mayor cantidad de arcilla el aumento de la velocidad genera mayor esfuerzo de cizallamiento dentro del extrusor lo que llevo a una mejor dispersión e interacción de la arcilla y el PP. Todos los valores de las propiedades mecánicas se encuentran en la tabla 3

Tabla 3. Promedios de las propiedades mecánicas de los distintas formulaciones con 0.7 arcilla.

Formulado	Longitudinal			Transversal		
	Def.a Esf. Max (%)	Esf. Max (Mpa)	Modulo Mpa	Def. max (%)	Esf. Max (Mpa)	Modulo (Mpa)
0.7-8-150	9.90	19.47	644.90	6.41	15.59	454.77
0.7-8-200	9.77	16.87	572.11	6.38	12.76	445.12
0.7-4-150	10.20	20.85	706.44	6.74	16.16	509.67
0.7-4-200	9.52	18.72	537.87	5.97	16.16	490.67

La figura 13 muestra la curva esfuerzo-deformación de las formulaciones de contenido de arcilla de 0.9 a las distintas concentraciones de PPma así como las dos distintas velocidades de proceso en dirección longitudinal (a) y transversal (b).

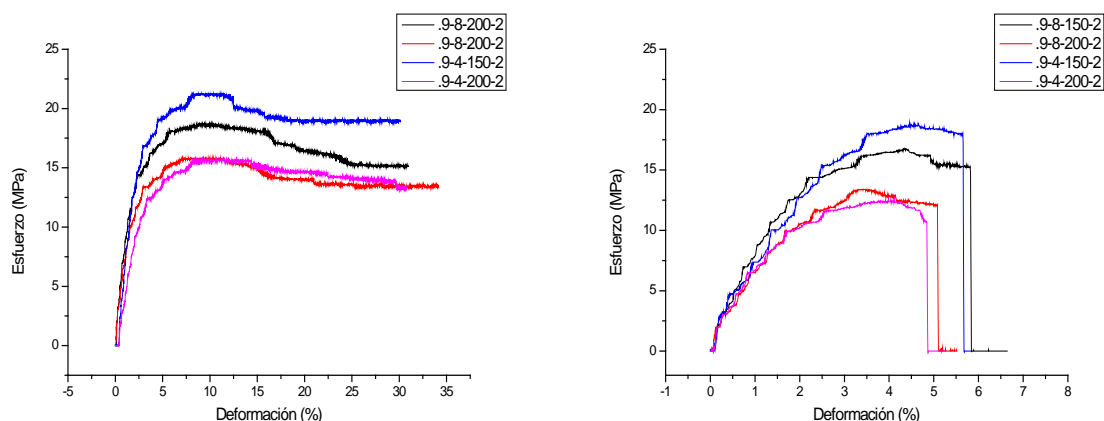


Figura 13. Curvas esfuerzo-deformación de las distintas formulaciones con 0.9 de arcilla. a) Dirección longitudinal y b) Dirección transversal.

En dirección longitudinal esta se puede observar que nuevamente la formulación que contenían bajo concentración de PPma a una baja velocidad son las que presentó la mayor resistencia a tensión alrededor de 21 Mpa y un modulo elástico de 710 Mpa, la deformación al esfuerzo máximo no nuevamente no se vio afecta y esta se encontró alrededor de 10 %. Para la dirección transversal se observa que la formulación de bajo contenido de PPma y baja velocidad presentan las mejores propiedades con un esfuerzo Máximo alrededor de 18 Mpa y un modulo elástico 630 Mpa y una deformación máxima alrededor de 6 %. Como se muestra en la tabla 4.

Tabla 4. Promedios de las propiedades mecánicas de los distintas formulaciones con 0.9 arcilla.

Formulado	Longitudinal			Transversal		
	Def.a Esf. Max (%)	Esf. Max (Mpa)	Modulo Mpa	Def. max (%)	Esf. Max (Mpa)	Modulo (Mpa)
0.9-8-150	8.52	18.59	503.14	6.18	16.86	505.54
0.9-8-200	8.53	15.93	501.04	5.01	13.30	445.83
0.9-4-150	8.50	21.78	724.14	6.29	18.30	550.68
0.9-4-200	8.79	16.51	537.26	5.75	12.36	482.91

Para el estudio de las formulaciones en dirección longitudinal y transversal, se observo que a baja velocidad lo que conlleva a un mayor tiempo de residencia en la formulación genera una mayor interacción entre las variables y que una baja concentración PPma es suficiente para la

interacción de arcilla/PP. Y según el análisis la formulaciones que presentaron propiedades mecánicas mas homogéneas fueron las que contenía 0.7 arcilla.

Conclusiones

Según el análisis de FT-IR, el proceso de purificación de la arcilla no daña la estructura química de la misma.

Se obtuvieron las condiciones necesarias para llevar a cabo el proceso de soplado de formulados de PP/PP-MA/Arcilla.

Se determino que a una baja velocidad de procesamiento lo que conlleva aun mayor tiempo de residencia de las variables dentro del extrusor genera un mayor tiempo de mezclado entre la PP/PPma/acilla que se vio reflejado en las mejoras de las propiedades mecánicas de las diferentes formulaciones.

Se determino que con un 4% PPma es suficiente para la interacción de la arcilla/PP.

La formulación 0.7/4/150 será generada con arcilla modificada químicamente y se evaluarán las propiedades mecánicas a tensión, el grado de compatibilidad de las películas con agua fue determinada por ángulo de contacto, y finalmente su permeabilidad a CO₂ fue determinada.

Agradecimientos

Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT)

Referencias

- [1] Theng, B. Formation and properties of clay-polymer complexes., Elsevier Scientific, USA, 115-124 (1979).
- [2] García R. Emilia. Las arcillas: propiedades y usos, Universidad Complutense Madrid, España (2010).
- [3] Isphording W. C. The clays of Yucatán, México: A contrast in genesis” Developments in Sedimentology **37** 59 -73 (1984).
- [4] Galan Huertos, E. Palygorskita y sepiolita En: Recursos Minerales de España. Coord. J. García Guinea y J. Martínez Frias. Textos Universitarios (C.S.I.C.) **15** pp 71-94 (1992).
- [5] Bingli P., Qunfeng Y., Junfang R., Honggang W., Lingqi J., Junyan Z., Shengrong Y. A study on attapulgite reinforced PA6 composites, Polymer Testing, **25**, 384–391 (2006).
- [6] Cantor. K. blown Film Extrusion An Introduction, Hanser Publishers, Munich, cap 1. (2006).
- [7] F. Hensen, Plastics Extrusion Technology, 2nd ed. Hanser, Gardner publications, inc., Cincinnati (1997).
- [8]. Gordillo, J. Obtención de nanopartículas de fuentes regionales para uso como refuerzo de materiales compuestos termoplásticos. Tesis de Maestría. Centro De Investigación Científica De Yucatán (CICY). (2010).

Síntesis de nanoestructuras de polianilina en presencia del ácido L-glutámico

T. del Castillo-Castro¹; C. J. Pérez-Martínez²; D. E. Rodríguez-Félix¹

¹Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales, Universidad de Sonora, CP 83000, Hermosillo, Sonora, México. terecat@polimeros.uson.mx

²Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C, CP 31109, Chihuahua, Chihuahua, México.

²Departamento de Física, Universidad de Sonora, CP 83000, Hermosillo, Sonora, México.

RESUMEN

La incorporación de moléculas bioactivas en los polímeros electroconductores (PE) 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. En el presente trabajo se llevó a cabo la síntesis química de nanoestructuras de polianilina en presencia de ácido L-glutámico. Se utilizaron diferentes proporciones estequiométricas de monómero-agente oxidante-aminoácido y los productos obtenidos se caracterizaron mediante mediciones de conductividad eléctrica, XPS, FTIR, espectroscopia de absorción UV-vis, SEM y TEM. La incorporación del aminoácido favorece la formación de nanotubos de polianilina con una alta relación longitud/diámetro. La estabilidad de las suspensiones acuosas del sistema nanoestructurado, así como la morfología observada por TEM, sugiere que el aminoácido recubre las nanoestructuras fibrilares previniendo su aglomeración y favoreciendo su posible uso para la inmovilización de biomoléculas u otras especies bioactivas.

Introducción

El descubrimiento de la compatibilidad de los polímeros electroconductores (PE) con numerosas moléculas biológicas ha impulsado la aplicación de estos dentro del área biomédica durante las últimas décadas [1-3]. La importancia de los PE en el área biomédica se fundamenta 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. Una estrategia derivada de la necesidad de optimizar la eficiencia de los PE en este uso consiste en la incorporación de grupos activos al material para mejorar su capacidad de interacción física con moléculas bioactivas o inducir la subsecuente inmovilización covalente de dichas especies.

En este sentido, una de las alternativas documentadas consiste en partir de un monómero del PE funcionalizado para obtener un polímero que conserve las propiedades que distinguen al PE base [4, 5]. Los resultados evidencian que los grupos reactivos incorporados al PE aumentan su capacidad de inmovilización de moléculas bioactivas, sin embargo, lo anterior ocurre en detrimento de su capacidad electroconductora lo que limita el espectro de sus aplicaciones.

Por otro lado, el tratamiento posterior a la síntesis del PE resulta también una alternativa para incorporar grupos funcionales que favorezcan la interacción PE-molécula bioactiva [6-8]. En estos casos, la interacción por vía química o física del material polimérico con la molécula

bioactiva se realiza a través de las entidades químicas incorporadas, lo que limita la asociación a corto alcance de la especie bioactiva con las cadenas del PE.

Una opción poco considerada en la literatura a pesar de sus múltiples ventajas consiste en utilizar durante la síntesis moléculas dopantes que puedan ser utilizadas a la postre, como sitios activos que favorezcan la incorporación de las especies bioactivas [9, 10]. Se considera entonces que la asociación dopante-molécula bioactiva puede ser de relevante utilidad teniendo en cuenta que cualquier efecto sobre la molécula bioactiva va a generar cambios en el dopaje del PE y por ende en sus propiedades ópticas y eléctricas. De la misma manera, la aplicación de un estímulo eléctrico y/o un cambio en el ambiente químico, puede inducir cambios en la extensión del dopaje, que indirectamente activen o desactiven la función de la entidad bioactiva incorporada.

En el presente trabajo se estudió la síntesis química de polianilina (PANI) en presencia del ácido L-glutámico (AG), considerando obtener nanoestructuras del polímero electroconductor asociadas al aminoácido simple con potencialidad para la posible incorporación de especies bioactivas. Las proporciones estequiométricas monómero-agente oxidante-aminoácido fueron variadas y los productos obtenidos se caracterizaron mediante mediciones de conductividad eléctrica, espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X (XPS), espectroscopia de absorción UV-vis, microscopia electrónica de barrido (SEM) y microscopia electrónica de transmisión (TEM).

Experimental

Síntesis de PANI

Se llevó a cabo una síntesis química oxidativa de la PANI, utilizando el persulfato de amonio (PA) como agente oxidante. El monómero fue disuelto en una solución acuosa del ácido L-glutámico y la reacción se llevó a cabo con la adición lenta de la solución oxidante, en atmósfera de nitrógeno y temperatura de 3 a 5°C. Una vez transcurrido 24 horas, la mezcla reaccionante se transfirió a un embudo buchner acoplado a un sistema de vacío, donde el producto de reacción fue lavado con abundante agua deionizada. Una parte del producto de reacción fue mantenido en suspensión y se destinó para los análisis de espectroscopia de absorción UV-vis, SEM y TEM. El resto fue secado a temperatura ambiente por liofilización y vacío dinámico para las mediciones de conductividad eléctrica y el análisis de XPS.

Estudios de caracterización

La conductividad eléctrica se midió en un medidor de 4 puntas modelo DFP-03 # 464 de SES Instruments Pvt.Ltd. El análisis por XPS se realizó en un espectrómetro Perkin Elmer PHI 5100, usando un ánodo de MgK α . La presión de la cámara en el análisis se mantuvo aproximadamente a 10⁻⁸ Torr durante cada medición. Para compensar los efectos de carga de la superficie, todas las energías de enlace fueron referenciadas con el pico del carbono neutral (C 1s) a 284.6 eV. Los espectros de absorción UV-vis-IRC se obtuvieron en un espectrofotómetro Perkin Elmer Lambda 20. Las imágenes de SEM se obtuvieron en un microscopio JEOL

5410LV. Previo al análisis, una gota de la suspensión de PANI se colocó sobre el porta muestra, se dejó secar y se recubrió con oro. En el análisis por TEM, una gota de la suspensión se depositó sobre una película de carbono dispuesta sobre una rejilla de cobre y se obtuvieron las imágenes en un microscopio JEOL 2010F.

Resultados y Discusión

Los resultados de las mediciones de conductividad eléctrica de las PANI sintetizadas se resumen en la Tabla 1. Las conductividades eléctricas más elevadas se obtuvieron cuando se mantuvo una estequiometría equivalente entre el monómero y oxidante, un aumento o disminución en esta proporción no favoreció la conductividad eléctrica resultante. Se demuestra también que la proporción del aminoácido influye en las propiedades eléctricas del producto obtenido, evidenciándose una dependencia no monótona entre la conductividad y la concentración del AG. El AG se encuentra como ion híbrido en el intervalo de pH 2.2 a 4.3 y existe como anión monovalente en el intervalo de 4.3 a 9.7. Durante la reacción de polimerización, el pH del medio de reacción decae desde un pH de 5 en la solución inicial de anilina/AG hasta un pH de 3.5 después de los primeros 30 minutos de adición del oxidante. Lo anterior indica que las cadenas hidrofóbicas en crecimiento de la PANI coexisten con el AG en su forma de ion dipolar. El pH de la mezcla de reacción disminuye por debajo de 2.2 en un tiempo de reacción entre las 3 y las 5 horas, dependiendo de la estequiometría usada en la síntesis.

Tabla 1. Conductividades eléctricas de la PANI en función de las relaciones estequiométricas monómero/aminoácido/oxidante usadas en su síntesis

Muestra	Relación Molar anilina/AG/PA	Conductividad eléctrica (S cm ⁻¹)	Desviación estándar (S cm ⁻¹)
1	1.0 / 0.13 / 1.0	9.19 x 10 ⁻³	6.9 x 10 ⁻⁴
2	1.0 / 0.25 / 1.0	1.82 x 10 ⁻²	1.2 x 10 ⁻³
3	1.0 / 0.38 / 1.0	4.35 x 10 ⁻²	2.8 x 10 ⁻²
4	1.0 / 0.50 / 1.0	1.05 x 10 ⁻²	4.6 x 10 ⁻⁴
5	1.0 / 0.25 / 0.6	8.92 x 10 ⁻³	6.9 x 10 ⁻⁴
6	1.0 / 0.25 / 1.4	7.35 x 10 ⁻³	5.8 x 10 ⁻⁴

Durante la polimerización de la anilina, los grupos ácidos del aminoácido pueden interactuar con las cadenas de PANI mediante interacciones por puente de hidrógeno así como también en forma de carboxilatos pueden participar en el proceso de dopaje. La polimerización oxidativa de la anilina usando PA produce iones HSO₄⁻ que también pueden funcionar como contraiones en la estabilización de la carga de la PANI conductora. La dependencia no monótona entre las propiedades eléctricas de la PANI y la concentración del AG en su síntesis indica que existe una condición óptima donde la asociación PANI-AG favorece el proceso de la conducción eléctrica en el polímero.

La composición atómica superficial de las partículas de PANI determinada por XPS se muestra en la Tabla 2. Se aprecia la presencia de S en todas las muestras como evidencia de la incorporación de HSO₄⁻ como especie dopante. La muestra 2 destaca entre el resto de las muestras por su bajo contenido de S.

Tabla 2. Composición atómica de la PANI determinada por XPS y rendimientos de su reacción de síntesis en función de las relaciones estequiométricas monómero/aminoácido/oxidante

Muestra	Relación Molar anilina/AG/PA	Composición atómica (%)			Relación Atómica N/S	Rendimiento de reacción (%)
		C	N	S		
1	1.0 / 0.13 / 1.0	73.82	9.72	1.83	5.31	80.03
2	1.0 / 0.25 / 1.0	80.81	10.59	0.58	18.25	82.21
3	1.0 / 0.38 / 1.0	76.10	6.55	1.10	5.95	80.06
4	1.0 / 0.50 / 1.0	74.62	7.82	1.38	5.66	80.68
5	1.0 / 0.25 / 0.6	74.21	7.54	1.03	7.32	74.71
6	1.0 / 0.25 / 1.4	73.13	8.01	1.96	4.08	87.92

Los espectros de absorción de UV-vis se muestran en la Figura 2. Las curvas evidencian las absorciones características de la PANI en estado conductor; en común se aprecia una absorción a c.a. 348 nm que se asocia a la transición $\pi-\pi^*$ (banda prohibida) y una señal a c.a. 443 nm atribuida a la transición $\pi \rightarrow$ banda polarónica. Exceptuando los espectros correspondientes a las muestras 2 y 3, en el resto se distingue una absorción centrada a c.a. 800 nm que identifica a la transición banda polarónica $\rightarrow \pi^*$ en cadenas de PANI que adoptan una conformación compacta. Distintivamente, en los espectros de las muestras 2 y 3 esta banda localizada es reemplazada por una banda ancha de carga extendida al IRC que se asocia con una conformación extendida en las cadenas de la PANI. Este comportamiento resulta congruente con los valores de conductividad relativamente altos que se encontraron en estas muestras, considerando que una conformación extendida favorece la movilidad de los portadores de carga y por consiguiente, el proceso de conducción. Lo anterior evidencia que la concentración de AG en la síntesis de la PANI tiene un papel determinante en la conformación de sus cadenas; en una condición óptima se logra conformaciones extendidas en las cadenas de PANI que se refleja en sus propiedades eléctricas y en el proceso de dopaje.

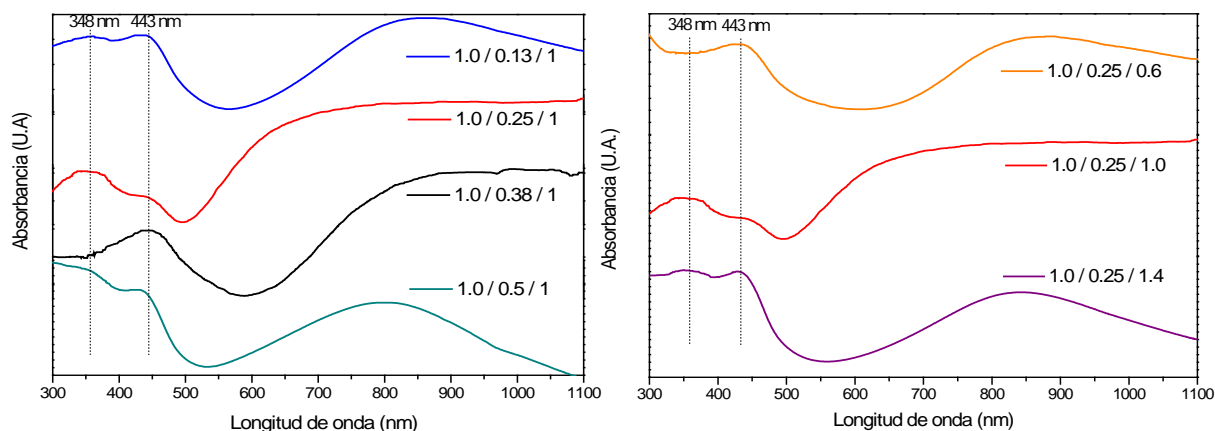


Figura 1. Espectros de UV-vis-IRC de la PANI sintetizada con relaciones estequiométricas monómero/aminoácido/oxidante diferentes del (a) aminoácido y del (b) oxidante.

Las imágenes obtenidas por SEM se muestran en la Figura 2. En la magnificación utilizada, se aprecian nanoestructuras fibrilares en los todos los productos. En las imágenes *b* y *c*

correspondientes a las muestras 2 y 3, respectivamente, se distinguen las estructuras fibrilares bien definidas, a diferencia del resto de las muestras donde se aprecia su coexistencia con estructuras de diferente geometría, particularmente con formas laminares. La formación de nanoestructuras de PANI se favorece por la presencia de micelas en la mezcla reaccionante, lo que puede ser inducido por la existencia del AG como ión híbrido durante la síntesis; las micelas actúan como reservorios para las cadenas en crecimiento, previniendo la aglomeración típica de la PANI.

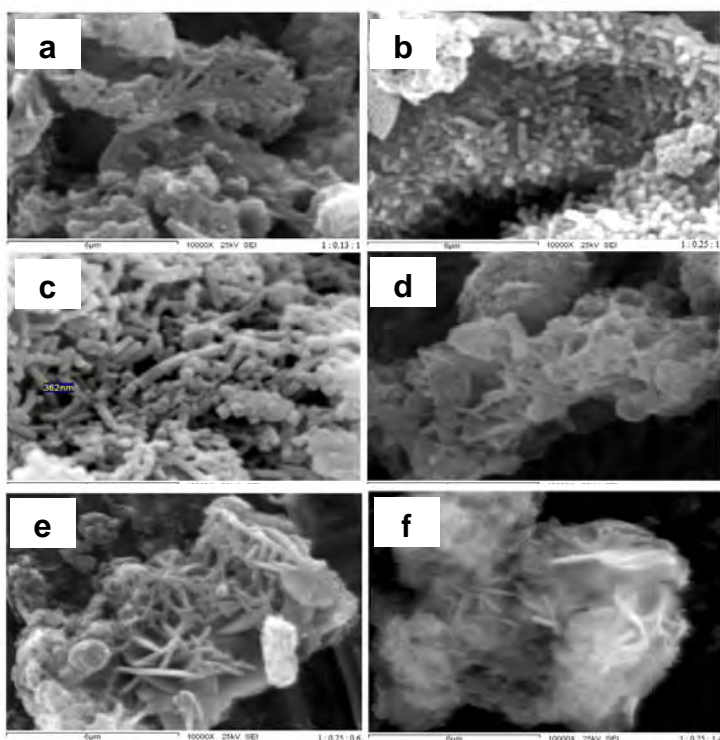


Figura 2. Imágenes por SEM de la PANI sintetizada con relaciones estequiométricas monómero/aminoácido/oxidante de (a) 1.0 / 0.13 / 1.0, (b) 1.0 / 0.25 / 1.0, (c) 1.0 / 0.38 / 1.0, (d) 1.0 / 0.50 / 1.0, (e) 1.0 / 0.25 / 0.6 y (f) 1.0 / 0.25 / 1.4.

En las imágenes por TEM de la muestra 2 se aprecian estructuras fibrilares de diámetros inferiores a los 300 nm. Las formas plegadas que se observan evidencian el grado de flexibilidad de dichas estructuras.

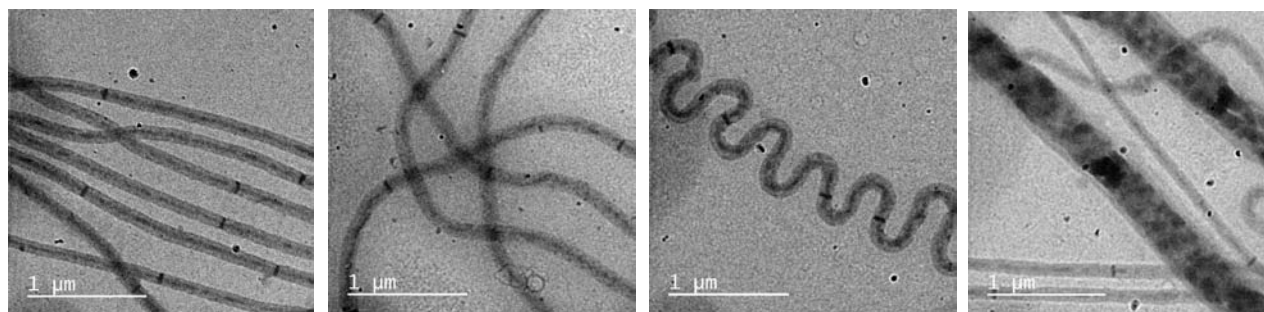


Figura 3. Imágenes por TEM de la PANI sintetizada con relaciones estequiométricas monómero/aminoácido/oxidante de 1.0 / 0.25 / 1.0.

Conclusiones

La incorporación del ácido glutámico en la síntesis química-oxidativa de la polianilina favorece la obtención de nanoestructuras en forma de fibras. La variación de la relación estequiométrica monómero/aminoácido/oxidante produce cambios en la composición y en las propiedades eléctricas, morfológicas y ópticas de los productos resultantes. El ácido L-glutámico se incorpora a las nanoestructuras de polianilina probablemente mediante interacciones intermoleculares y como codopante con los iones HSO_4^- . Los sistemas híbridos nanoestructurados conjugan las propiedades eléctricas del polímero electroconductor con la funcionalidad e inocuidad del aminoácido, por lo que se considera que presentan potencialidad para aplicaciones relacionadas con el área biomédica.

Agradecimientos

El presente trabajo forma parte del proyecto titulado “Bioactivación de polímeros electroconductores para aplicaciones biomédicas”, que resultó apoyado en la Convocatoria de Investigación Científica Básica 2010-2012, Etapa 3, 2012. Los autores agradecen a la Dra. Silvia Burruel y al Dr. Ramón Íñiguez por las imágenes por SEM y TEM, respectivamente.

Referencias

- [1] Jae Y. Lee, Chris A. Bashur, Aaron S. Goldstein and Christine E. Schmidt. *Biomaterials*, 30, 4325 (2009).
- [2] Jun Ge, Evgenios Neofytou, Thomas J. Cahill, Ramin E. Beygui and Richard N. Zare *ACS Nano*, 6, 227 (2012).
- [3] M.M. Castillo-Ortega, T. Del Castillo-Castro, V.J. Ibarra-Bracamontes, S.M. Nuño-Donlucas, J.E. Puig and P.J. Herrera-Franco, *Sens. Actuat. B*, 125, 538 (2007).
- [4] R Guo, J.N Barisci, P.C Innis, C.O Too and G.G Wallace, *Synth. Met.*, 114, 267 (2000).
- [5] Doo Kyung Moon, Kohtaro Osakada, Tsukasa Maruyama, Kenji Kubota and Takakazu Yamamoto, *Macromolecules*, 26, 6992 (1993).
- [6] C. Laslau, W. Henderson, Z. D. Zujovic and J. Travas-Sejdic, *Synth. Met.*, 160, 1173 (2010).
- [7] Y. Chen, E.T. Kang, K.G. Neoh and K.L. Tan, *Eur. Polym. J.*, 36, 2095 (2000).
- [8] Z.F Li and E Ruckenstein, *J. Coll. Interf. Sci.*, 269, 62 (2004).
- [9] Carolyn L. Bayer, Alper A. Konuk and Nicholas A. Peppas, *Biomed. Microdev.*, 12, 435 (2010).
- [10] E.M. Stewart, X. Liu, G.M. Clark, R.M.I. Kapsaa and G.G. Wallace, *Act. Biomaterialia*, 8, 194 (2012).



Preparación y Propiedades de Nanocompuestos de PMMA/Partículas Inorgánicas Sintetizadas por el Proceso Sol-Gel

M.A. Reyes Acosta¹, A.M. Torres Huerta^{2*}, A. Flores Vela³, M.A. Domínguez Crespo²

¹Estudiante de DTA, Instituto Politécnico Nacional, CICATA-Altamira, Carretera Tampico-Puerto Industrial Km 14.5, C.P. 89600, Altamira, Tamps., México.

²Instituto Politécnico Nacional, CICATA-Altamira, Carretera Tampico-Puerto Industrial Km. 14.5, C.P. 89600, Altamira, Tamps., México. atorresh@ipn.mx, atohuer@hotmail.com

³Instituto Politécnico Nacional, CNMN, Luis Enrique Erro s/n, Unidad Profesional Adolfo López Mateos, Col. Zacatenco, C.P. 07738, México D.F.

RESUMEN

La incorporación de nanopartículas inorgánicas dentro de matrices poliméricas ha recibido gran interés, debido a que mejoran las propiedades de los polímeros o se obtienen polímeros con nuevas funciones. El PMMA es un polímero ampliamente utilizado en el sector de la construcción por su alta transparencia, alta resistencia y excelente estabilidad dimensional; no obstante, presenta algunas desventajas como pobre resistencia al calor, baja ductilidad y baja resistencia al impacto. En este trabajo, se sintetizaron nanopartículas inorgánicas de ZrO_2 y ZnO por el proceso sol-gel, siendo posteriormente incorporadas como componente inorgánico en la matriz polimérica PMMA por el proceso de extrusión en 1.0, 2.5 y 5.0 % en peso.

Introducción

En los últimos años, se han realizado muchos trabajos enfocados en materiales compuestos orgánicos/inorgánicos con diferentes composiciones. Generalmente se combinan algunas de las ventajas de los polímeros orgánicos (flexibilidad, ductilidad y capacidad de procesamiento) y materiales inorgánicos (rigidez y alta estabilidad térmica). Al combinar materiales orgánicos e inorgánicos, los nuevos compuestos pueden poseer ventajas de ambos componentes orgánico e inorgánico, creando así aplicaciones en muchas áreas [1].

El polimetilmetacrilato (PMMA) es un polímero típico amorfo y se ha utilizado ampliamente para dispositivos ópticos; posee buena flexibilidad, alta resistencia y excelente estabilidad dimensional; aunque presenta algunas desventajas como pobre resistencia al calor y superficie mecánicamente débil. Anteriormente, se le incorporaron nanopartículas inorgánicas (o materiales nanofásicos) para superar estas desventajas o producir nuevas funcionalidades ópticas; nanopartículas de SiO_2 , TiO_2 , ZnO , ZrO_2 , AlN y arcilla, se embebieron en el PMMA vía polimerización in situ o por el método de mezclado en solución para mejorar la estabilidad térmica del polímero [2].

Otras nanopartículas se han utilizado para mejorar la resistencia a la abrasión, dureza, temperatura de transición frágil-dúctil, resistencia a la tensión y módulo de tensión; además, se



han utilizado para obtener propiedades como luminiscencia y un moderadamente alto índice de refracción.

Para preparar los nanocompuestos se han utilizado varios métodos: mezclado en solución, mezclado físico, polimerización *in situ* y extrusión monohusillo [3]. Sin embargo, la generación de las nanopartículas *in-situ* introduce subproductos dentro de los nanocompuestos y el método de mezclado en solución se enfrenta con serios problemas ambientales debido al empleo de solventes orgánicos [4]. En este trabajo, se prepararán nanopartículas inorgánicas de ZrO_2 y ZnO para añadirse al PMMA por extrusión y estudiar el efecto en la estructura, propiedades mecánicas y térmicas del polímero, además de evaluar el efecto del tipo y tamaño de partícula y la absorción de radiación UV.

Experimental

Las nanopartículas de ZrO_2 y ZnO fueron sintetizadas por la técnica sol-gel a presión y temperatura ambiente. Para la síntesis del ZrO_2 se preparó una solución de propóxido de zirconio IV e isopropanol, con una agitación vigorosa durante 10 minutos, después se adicionó acetilacetona e isopropanol, manteniéndose en agitación magnética constante hasta obtener una mezcla homogénea. Por otro lado, el sol de ZnO fue preparado disolviendo acetato de zinc dihidratado en metanol a temperatura ambiente. La solución fue mantenida en agitación magnética por 2 horas. Los soles preparados se observaron transparentes, sin precipitado o turbidez. Los soles de ZrO_2 y ZnO fueron secados a 100 °C para eliminar disolventes y materia orgánica presente y posteriormente fueron sometidos a tratamiento térmico de 235 °C, 400°C y 600°C.

El PMMA utilizado en este trabajo es el Plexiglas V825. Los materiales compuestos de PMMA con concentraciones de 1, 2.5 y 5% en peso de nanopartículas se prepararon en un extrusor monohusillo marca Beutelspacher de 19 mm de diámetro. La velocidad de rotación del husillo fue de 30 rpm. El perfil de temperatura usado fue 235 °C en la sección de la alimentación, 235 °C en la sección de mezclado y 240 °C en la sección de salida (dado).

Para determinar la estructura y la compatibilidad química entre la matriz polimérica y las nanopartículas se analizaron las muestras por Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR), Calorimetría Diferencial de Barrido-Análisis Termogravimétrico (DSC-TGA) y Difracción de Rayos X (DRX). El estudio de Espectroscopia Ultravioleta Visible (UV-vis), propiedades mecánicas y morfología están en progreso.

Resultados y Discusión

Mediante espectroscopia de infrarrojo se determinó el número de onda de los grupos funcionales presentes en los materiales, los resultados obtenidos se presentan en la Figura 1. Para los nanomateriales PMMA -1 % ZrO_2 es observada una banda ancha entre 3400 y 3600 cm^{-1} debido a las vibraciones de estiramiento del grupo -OH sobre la superficie de la película. Las bandas de absorción fuertes atribuidas a la vibración de estiramiento - CH_2 y - CH_3 se encuentran a 2949, 2845 y 1436 cm^{-1} . El pico agudo a 1700~1750 cm^{-1} es asignado a las vibraciones de estiramiento del grupo C=O. Además, los picos característicos a 1150~1250 corresponden a las vibraciones de

estiramiento de C-O-C en el PMMA. Con la adición del ZrO_2 se observó un aumento en la intensidad de las bandas de absorción debido principalmente a la presencia de materia orgánica, derivado de que el sol obtenido en la síntesis no se sometió a tratamiento térmico.

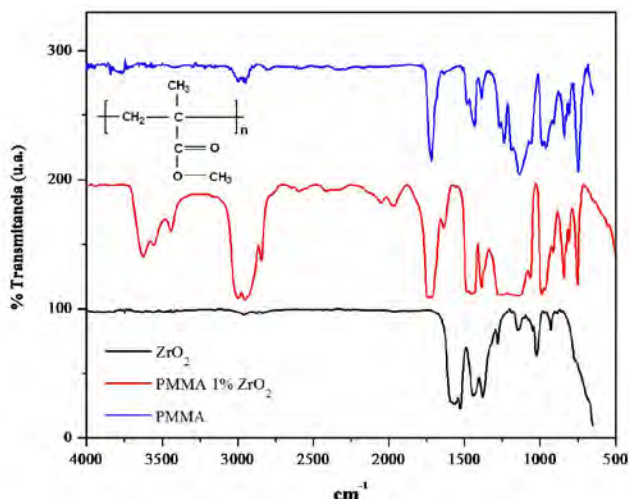


Figura 1. Espectros FTIR de PMMA puro, ZrO_2 secado a 100 °C y material compuesto PMMA/ 1% ZrO_2 .

El efecto del ZrO_2 sobre la estructura cristalina del PMMA fue observado mediante DRX, en la Figura 2 se observa el patrón de difracción de rayos X del PMMA antes y después de ser introducido el ZrO_2 . Para el PMMA y el ZrO_2 secado a 100 °C se observa un patrón amorfo, sin embargo cuando el ZrO_2 es introducido dentro de la matriz polimérica se observa la presencia de picos de baja intensidad atribuidos a la cristalización del ZrO_2 durante el proceso de extrusión.

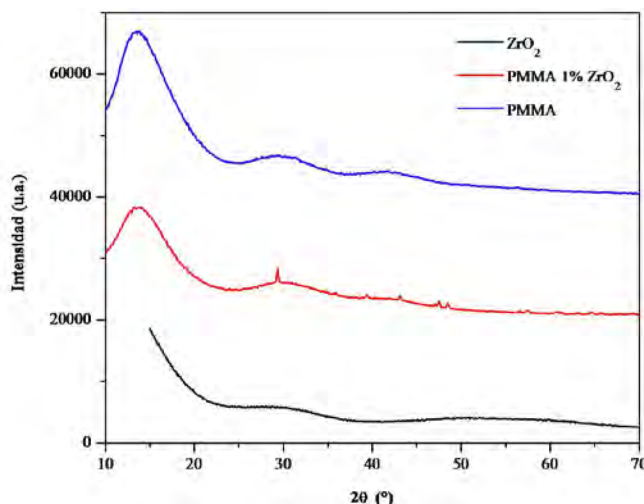


Figura 2. Difractogramas de PMMA puro, ZrO_2 secado a 100 °C y material compuesto PMMA/ 1% ZrO_2 .

La Figura 3 muestra los Difractogramas del ZrO_2 tratados térmicamente a diferentes temperaturas. Para el ZrO_2 tratado a 100 °C y 235 °C, el difractograma muestra un patrón amorfo. A temperaturas de 400° C el ZrO_2 empieza a cristalizar y a 600 °C se observa claramente un crecimiento preferencial en el plano cristalográfico (011) del ZrO_2 de acuerdo a la carta cristalográfica 50-1089 correspondiente a la fase tetragonal pura del ZrO_2 .

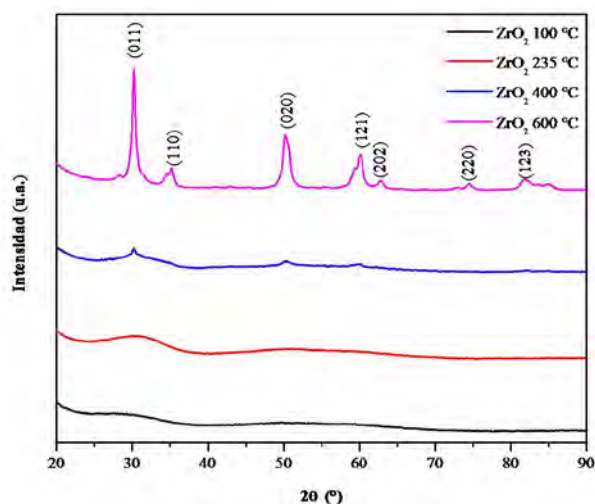


Figura 3. Difractogramas de ZrO_2 a diferentes temperaturas de tratamiento térmico.

En la Figura 4 se observan los patrones de difracción del ZnO tratado térmicamente a diferentes temperaturas, presentándose a 400 °C y 600 °C un pico de mayor intensidad a un valor 2θ de 36.2 °, el cual corresponde a la dispersión del plano (101) de la fase hexagonal del ZnO de acuerdo a la carta cristalográfica 89-0510.

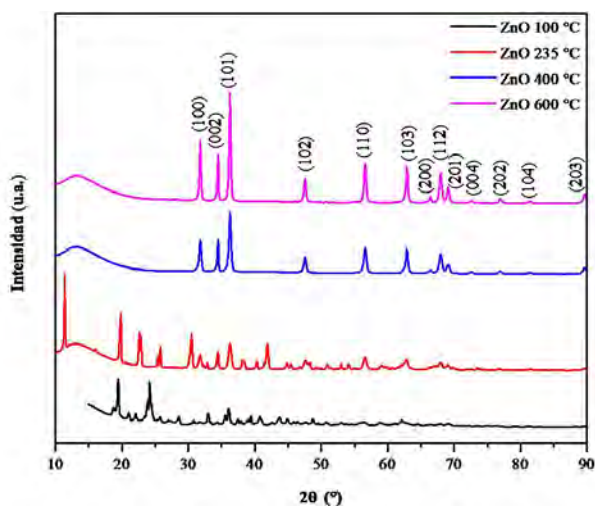


Figura 4. Difractogramas de ZnO a diferentes temperaturas de tratamiento térmico.

El análisis TGA-DSC para la matriz PMMA se observa en la Figura 5. En dicho termograma se puede apreciar que la descomposición térmica de la matriz se presenta aproximadamente a 327 °C. Así mismo se observa una temperatura de fusión de aproximadamente 210 °C.

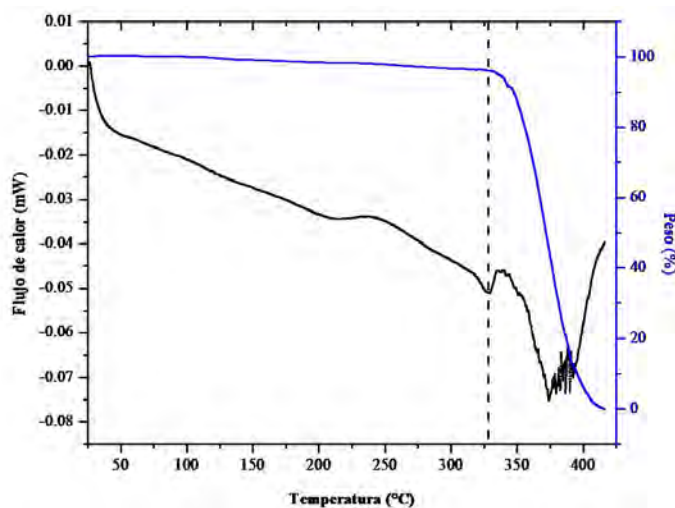


Figura 5. Termograma de la matriz polimérica PMMA.

Conclusiones

Por el proceso sol-gel se obtuvieron partículas de ZrO_2 y ZnO con fase tetragonal y hexagonal, respectivamente. Se prepararon materiales compuestos por el proceso de extrusión. La incorporación de las partículas de ZrO_2 (amorfos) sin tratamiento térmico modifica la estructura de la matriz polimérica PMMA debido a que cristalizan durante el proceso de extrusión.

Agradecimientos

A la SIP-IPN a través del proyecto 20120562.

Referencias

- [1] J.H. Chen, C.A. Dai, H.J. Chen, P.C.Chien, W.Y.Chiu, Synthesis of nano-sized TiO_2 /poly(AA-co-MMA) composites by heterocoagulation and blending with PET. *J. Colloid Interface Sci.* 308, 81–92 (2007).
- [2] Y. Hu, S. Zhou, L. Wu, Surface mechanical properties of transparent poly(methyl methacrylate)/zirconia nanocomposites prepared by in situ bulk polymerization. *Polymer* 50, 3609–3616 (2009).
- [3] M.L. Saladino, T.E. Motaung, A.S. Luyt, A. Spinella, G. Nasillo, E. Caponetti, The effect of silica nanoparticles on the morphology, mechanical properties and thermal degradation kinetics of PMMA, *Polymer Degradation and Stability* 97, 452-459 (2012).
- [4] Y. Hu, G. Gu, S., L. Wu, Preparation and properties of transparent PMMA/ ZrO_2 nanocomposites using 2-hydroxyethyl methacrylate as a coupling agent, *Polymer* 52, 122-129 (2011).



XXV
Congreso Nacional
de la Sociedad
Polimérica de México

Mérida, Yucatán, 7-10 de Noviembre de 2012

Organoarcillas producidas por una combinación de tensioactivos y sus nanocomposites de PETE

Jorge Uribe Calderón*, Musa R. Kamal

Unidad de Materiales, Centro de Investigación Científica de Yucatán A.C.
Calle 43 No. 130. Col. Chuburná de Hidalgo. Mérida Yucatán, México. C.P. 97200

RESUMEN

Arcilla natural se modificó con una combinación de tensioactivos de amonio y fosfonio. La organoarcilla producida combina al mismo tiempo una alta estabilidad térmica, un espaciado basal alto y valores de energía superficial en el rango de organoarcillas comunes. Nanocompuestos de PETE/arcilla fueron producidos por mezclado en fundido. El grado de dispersión de la arcilla, la intercalación del polímero o exfoliación de la arcilla se adjudicó a la energía superficial y la configuración espacial teórica de las moléculas de los tensioactivos en la organoarcilla. El uso de una combinación de tensioactivos es una buena alternativa para producir organoarcillas con propiedades de superficie específicas y estabilidad térmica.

Introducción

El mejoramiento de propiedades de nanocompuestos de polímero/arcilla está determinado por varios factores como es el grado de dispersión de la arcilla, el grado de delaminación de la misma, la existencia de adherencia suficiente en la interfase polímero-arcilla, entre otros factores [1,2]. Tradicionalmente, se han producido organoarcillas por intercambio de cationes de sodio o calcio naturales de la arcilla prístina por tensioactivos. Por lo general, las organoarcillas se preparan usando un solo surfactante durante la modificación superficial. En el caso de la producción de nanocompuesto mediante la técnica de mezclado en fundido, se ha reportado el efecto de las variables de procesamiento [3,4] y el uso de compatibilizante [5,6] en la exfoliación de arcilla. Un intento para obtener organoarcillas con la suficiente energía superficial para ser incorporada a polímeros comerciales es utilizar una combinación de dos o más surfactantes durante la modificación de la arcilla prístina. Los primeros intentos de utilizar una mezcla de tensioactivos para modificar la arcilla fueron enfocados a aplicaciones de remediación ambiental [7,8].

El presente trabajo propone el empleo de una combinación de diferentes tipos de surfactantes con el fin no sólo de generar las propiedades superficiales adecuadas para la delaminación de arcilla sino también para proporcionar la suficiente estabilidad térmica, de esta manera asegurar la integridad de organoarcilla durante el procesamiento en fundido. Es pertinente mencionar que una baja estabilidad térmica de la arcilla podría ser perjudicial durante la producción de nanocompuestos y el desempeño general de los nanocompuestos resultantes [9].

Materiales

Se utilizó montmorillonita de sodio natural (NA + Cloisite) de Southern Clay Products, EE. UU. (MMT) con un espaciado basal (d001) de 1.17nm y una capacidad de intercambio catiónico de 92 meq/100 g de la arcilla. Sales de alquilo fosfonio (Cyphos IL 167, cloruro de fosfonio de tributil tetradecilo, CAS 81741-28-8) fue suministrado gratuitamente por Cytech Inc, Canadá, el cual se nombrará como P0208. Surfactante de amonio cuaternario



Sociedad Polimérica de México, A.C.



Centro de Investigación
Científica de Yucatán, A.C.



Mérida, Yucatán, 7-10 de Noviembre de 2012

(Tomamine Q-17-2: cloruro de amonio de isotrideciloxypropyl bis-(2-hydroxyethyl) metilo CAS 68610-19-5 (75% WT en isopropanol)) fue gratuitamente suministrado por Air Products, Inc EE. UU. El cual se nombrará como N4609. Otros productos químicos fueron utilizados como son una solución de nitrato de plata (1,7 g/100 ml agua ~0.1N), éter etílico anhídrido, así mismo etileno glicol, glicerol y diisometano se utilizaron para determinar las propiedades superficiales de las arcillas modificadas, estos solventes fueron suministrados por Sigma Aldrich. Poli tereftalato de etileno (PETE), Selar PT X 295 fue usado para producir los nanocompuestos el cual fue amablemente proporcionado por DuPont (USA).

Procedimientos

La arcilla modificada contiene la cantidad suficiente para sustituir la totalidad de sus cationes intercambiables con la mezcla dual de surfactantes. La arcilla de esmectita prístina (100 g) fue completamente dispersa en agua (5000ml) a temperatura ambiente mediante una mezcla mecánica. Las sales de los tensioactivos se disolvieron completamente a temperatura ambiente en agua: 21 g de P0208 y 25 ml de N4609 fueron disueltos individualmente en 500 ml de agua destilada. Luego, ambas soluciones de surfactante se mezclaron y se agregaron gota a gota a la suspensión de arcilla con una mezcla continua vigorosa.

La suspensión acuosa resultante de arcilla orgánica se filtró. La pasta de organoarcilla se dispersó en agua destilada, se mezcló y filtró varias veces hasta que no se detectaron trazas de cloruro por nitrato de plata. La arcilla modificada se secó a 80 °C por 24 h a presión reducida. Finalmente, el material resultante fue pulverizado, utilizando una moladora concéntrica (SiebTehnik tipo T100, Alemania) por 30s, con el fin de obtener un polvo fino. Un proceso similar se utilizó para producir organoarcillas de fosfonio y amonio. En esos casos, 100 g de arcilla fue tratada con 42 g de surfactante fosfonio y 100 g de arcilla fue tratada con 50 ml de surfactante de amonio.

El procesamiento de los nanocompuestos de PETE mezclados en fundido requirió el secado de todos los materiales (80 °C) bajo vacío (8 h). El contenido nominal de la arcilla fue de 2% en peso en todos los casos. Se utilizó un extrusor de doble tornillo (TSE, ZE 25, Berstorff GmbH, Alemania) con un aditamento especial para mezclar el PET y arcillas a 270 °C y 200 rpm y 1.3 kg/h como velocidad de alimentación. Los nanocompuestos obtenidos en forma de cinta fueron moldeados a compresión a la misma temperatura de procesamiento a 3 toneladas durante 3 minutos para dar placas de 140x140x0.8mm. Las muestras se enfriaron con agua helada. Además, los nanocompuestos fueron termoformado en película en un estirador de un solo tornillo (DS-10 HM, Davis, EE. UU.) L/D = 24 (25,4 mm de diámetro) operado a 260°C y 22 rpm. Un dado de película (longitud = 203.2 mm, brecha = 1,9 mm) se utilizó para obtener películas delgadas (40-70µm)

Difractogramas de rayos x se obtuvieron de tabletas de organoclay o nanocompuestos (Rigaku D/MAX 2400 12kW, radiación CuK α , λ = 0.1458 nm). Los experimentos se realizaron a temperatura ambiente con un rango de ángulo (2θ) de 1 ° a 15 °, 1 ° / minuto. La máquina fue operada a 40 kV y 160 mAmpere. Las muestras fueron rebanadas finamente con un cuchillo de diamante, utilizando un microtomo Leica Ultracut S (Austria) a temperatura ambiente y las rebanadas se dispusieron sobre rejillas de cobre. Las imágenes de microscopía de electrónica de transmisión (TEM) se obtuvieron de un



Mérida, Yucatán, 7-10 de Noviembre de 2012

TEM 200 CM, Phillips operado a 200 kV. La estabilidad térmica de los materiales se evaluó mediante el uso de un aparato de TGA 7 Perkin-Elmer (Norwalk, CT. USA), controlado por el software de Pyris 1 (versión 4.0). Las muestras se calentaron desde 50 a 650°C a 20°C/min bajo atmósfera de nitrógeno (40 ml/min). También se realizaron experimentos isotérmicos en organoarcillas bajo una atmósfera de nitrógeno.

La energía superficial de las organoarcillas se estimó a partir de los ángulos de contacto progresivo de gotas de al menos dos disolventes o polímero derritos sobre la superficie de los especímenes [10,11]. El coeficiente de permeación de oxígeno se determinó utilizando prueba estándar ASTM D 3985-95. La celda de permeabilidad consistió en un detector de oxígeno coulométrico Mocon, conectado a un aparato de transmisión de oxígeno Oxtran modelo 100.

Resultados y discusión

Se prepararon tres organoarcillas usando P0208 y N4609 y una combinación P0208/N4609 (50/50% p/p). Los organoarcillas obtenidas no mostraron ninguna diferencia física por ejemplo en color. La figura 1 muestra curvas de TGA de las organoarcillas de amonio y fosfonio junto con Cloisite 30B como comparación (Cloisite 30B es una montmorillonita natural modificada con cloruro de amonio de bis-2-hidroxietilo metilo, n-alquilo, proveniente de SCP (USA)). Ambas muestras de organoarcillas de amonio (30B Cloisite y N4609) comenzaron a perder masa a temperaturas bajas que 200°C.

Por otro lado, la organoarcilla de fosfonio (P0208) comenzó a perder masa a temperaturas superiores a 310 °C. La mezcla de surfactantes exhibe un comportamiento dual, por un lado el surfactante de amonio comienza su degradación térmica a temperaturas bajas como las organoarcillas de amonio comunes, y pero al mismo tiempo se degrada a temperaturas más altas como un surfactante estable.

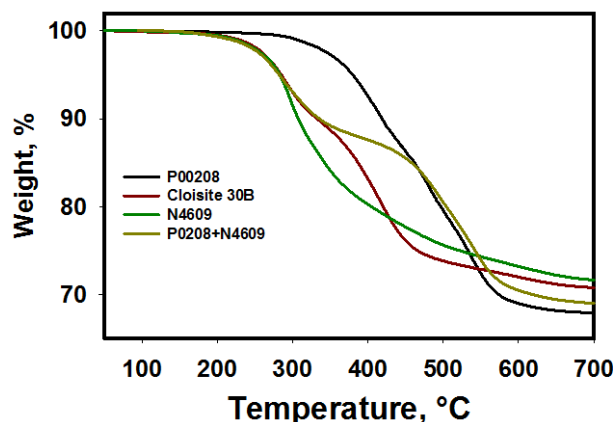


Figura 1. Curvas de TGA para las diferentes organoarcillas

La figura 2 muestra los resultados del análisis de rayos x para Cloisite 30B, N4609 y N4609, dando 1.96nm de espaciado basal mientras 30B Cloisite 1.73nm. Cloisite 30 B muestra un amplio pico de difracción debido a las colas de sebo las cuales están compuestas por una varias cadenas de alquilo con diferentes longitudes de cadena. Los

Mérida, Yucatán, 7-10 de Noviembre de 2012

resultados revelan que el espaciado basal para N4609 es mayor que para Cloisite 30B. Por otro lado, P0208 mostró un mayor espaciamiento basal (2.2nm). El organoclay que contiene la mezcla de surfactantes produjo un espaciado basal de 1.96nm, similar a la N4609. Se ha reportado cambios en el espaciado basal y propiedades superficiales de organoarcillas durante el procesamiento en fundido [10,12]. Con el fin de evaluar los cambios en el espaciado basal y la pérdida de masa de organoarcillas durante el procesamiento en fundido, muestras organoarcillas (20-30 mg) se calientan de 50 ° C a 260 ° C a 100 ° C/min, y luego la temperatura del horno fue sostenida durante 8 min (que es el tiempo de residencia promedio del proceso de extrusión). Al termino de la prueba, la muestras se enfriaron con convección natural.

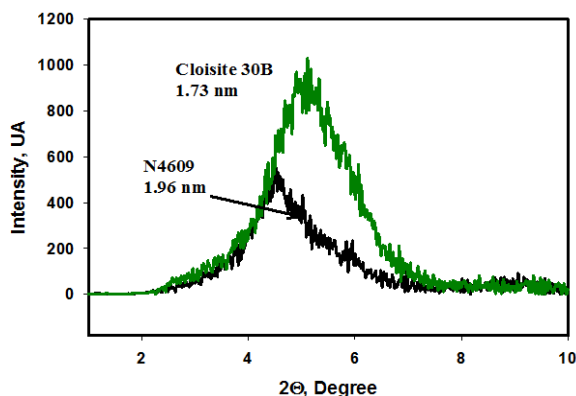


Figura 2. Resultados de rayos X de organoarcillas de Cloisite 30 y N4609.

La figura 3 muestra los difractogramas de la organoarcillas antes y después del tratamiento térmico para Cloisite 30B. Es evidente que el tratamiento térmico afecta el espaciado basal para el organoarcillas, el pico principal fue desplazado a ángulos inferiores, lo que sugiere una disminución en el espaciado basal. La disminución del espaciado basal es considerable para la mayoría de organoarcillas de amonio, esta reducción en el espaciado basal ha sido tradicionalmente atribuida a la evaporación o reordenamiento de cadenas alquilo de surfactante [13]. Las organoarcillas de fosfonio prácticamente no fueron afectados por el tratamiento térmico, como se esperaba.

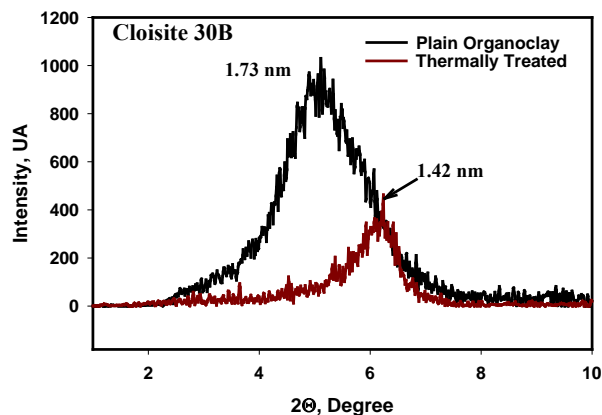


Figura 3. Efecto del tratamiento térmico sobre el espaciado basal



La tabla 1 muestra un resumen del espaciado basal calculado a partir de los resultados de DRX, el porcentaje de reducción de la galería, la masa perdida debido al tratamiento, y aún más los ángulos de inclinación calculada de cadenas alquilo también están incluidos. Las organoarcillas de amonio (30B Cloisite y N4609) exhiben la mayor pérdida en espaciado basal. El espaciado basal final de todas las organoarcillas de amonio tiende a ser alrededor de ~1.4-1.44 nm, que corresponde al arreglo bicapa de las cadenas alquilo [14]. Se observó que la mayor reducción en el espaciado basal es para N4609 (0.52nm). Por el contrario, P0208 mostrará la menor disminución en el espaciado basal (0.15nm). Es importante notar que la arcilla que contengan ambos agentes tensoactivos (N4609 y P0208) sólo mostró una reducción de espaciado basal de 0.16nm después del tratamiento térmico.

Tabla 1. Efecto del tratamiento térmico sobre el espaciado basal, reducción de la galería, pérdida masa para diferentes organoclays y ángulos de inclinación de las cadenas de surfactante

Sample	Espaciamiento basal (nm)		Diferencia (nm)	Reducción de la galería (%)	Pérdida de masa (%)	Ángulo de inclinación	
	Antes	Después				Antes	Después
Cloisite 30 B	1.73	1.42	-0.31	42	5.6	18.8	10.7
P0208	2.20	2.05	-0.15	12	2.2	40.1	34.3
N4609	1.96	1.44	-0.52	54	6.6	28.8	12.7
P0208+N4609	1.96	1.80	-0.16	16	3.8	30.0	24.6

La pérdida de masa para las organoarcillas de amonio no puede justificar la enorme reducción de las galerías. Otra morfología estructural podría ser además involucrada como es el ángulo de inclinación de las cadenas alquilo de los tensoactivos. Los ángulos de inclinación de las cadenas largas de alquilo del surfactante se calcularon a partir de la longitud teórica molecular de la cadena más larga y la apertura de la galería. Cloisite 30B exhibe la mayor longitud (2.26nm) seguida de N4609 (1.99nm) y P0208 (1.86nm). Las moléculas tuvieron una inclinación baja relativa. Por otro lado, P0208 mostró el mayor ángulo de inclinación (~ 40 °), es posible que los tres radicales de butilo que rodea la cabeza del catión previenen la cadena larga para doblarse sobre la superficie de arcilla.

El tratamiento térmico promueve el reordenamiento de las cadenas largas de alquilo, denotando un ángulo de inclinación después del tratamiento térmico. Organoarcillas de amonio fueron capaces de reducir aún más el ángulo de inclinación. Organoarcillas que contienen surfactante fosfonio muestran una ligera reducción en el ángulo de inclinación en la misma proporción (6 °), incluyendo la organoarcilla producida con la combinación de surfactantes. Este resultado sugiere que el surfactante de fosfonio impide el colapso de la galería cuando se combina con los tensoactivos de amonio. Varios estudios han reportado que el menor espaciado basal inicial conduce a la mayor expansión intermediaria por la intercalación de cadenas de polímero independientemente la miscibilidad entre el polímero e intercalantes o componente ácida de Lewis de los tensoactivos [15,16].

Las propiedades de la superficie de las arcillas a alta temperatura (es decir, 270 ° C) se estimaron para organoarcillas y PET. Los detalles para calcular la energía superficial y la tensión superficial de las arcillas y el polímero fundido ya se han reportados [10]. En cuanto a las propiedades de superficie a alta temperatura, las principales dificultades



Mérida, Yucatán, 7-10 de Noviembre de 2012

técnicas fue determinar el ángulo de contacto de avanzada de gotas de polímero depositadas sobre la superficie de arcilla. El enfoque utilizado en este estudio fue poner una porción de PETE para derretirse en la superficie de la arcilla y seguir la evolución de contacto ángulos con el tiempo (30 min), secuencialmente una segunda gota de polímero derretido fue superpuesta y nuevamente se siguió la evolución de los ángulos de contacto durante 30 minutos. El proceso anterior se realizó una vez más para depositar en total tres gotas de fusión del polímero en la superficie de arcilla. La tensión superficial del PET se calculó en 16.48m J/m a 270 °C utilizando el procedimiento de gota colgante reportado en la literatura [10] (densidad de PET fundido se estimó en 0.6625g/ m³ a 270 °C por mediciones PVT). Se calculó la energía superficial del ángulo de contacto utilizando la ecuación de estado propuesta por Neumann [17].

La tabla 2 muestra un resumen de las propiedades superficiales de arcillas a alta temperatura. Es notoria la disminución de los valores de energía superficial con la temperatura de la organoarcillas. P0208 organoclay, con sólo cadenas alquilo, exhibió el valor más bajo de energía superficial. Otras organoarcillas que contiene grupos hidroxilo (30B Cloisite y N4609) en la estructura del surfactante mostraron mayores valores de energía superficial. La energía superficial de las arcillas combinando los tensoactivos estaba cerca de P0208. Tensión interfacial se calculó usando la energía superficial de las organoarcillas, la tensión superficial (PETE fundido) y el ángulo de contacto de gotas depositadas de polímero fundido mediante la ecuación de Young.

Tabla 2. Propiedades de superficies de las arcillas a 270°C: energía superficial total, tensión interfacial, constante de Hamaker (A). Error experimental dentro del 5%..

Arcilla	γ^{total} , mJ/m	$\gamma_{\text{C-P}}$, mJ/m	$A_{11} * 10^{20}$, J	$A_{131} * 10^{21}$, J
Cloisite 30B	5.9	1.84	0.75	4.6
P0208	5.4	2.02	0.75	4.6
N4609	6.0	1.80	0.83	4.0
N4609+P0208	5.5	1.96	0.57	6.2
PET Selar PT X295	16.5	-	-	-

Una forma adicional de predecir la dispersión de la arcilla es tomar en cuenta los valores de la constante de Hamaker (A11) a la temperatura de procesamiento. A11 es un índice de la atracción entre las plaquetas de arcilla y se calcula con el componente dispersivo de la energía superficial. Las arcillas con valores bajos de A11 a la temperatura de procesamiento podrían dispersarse mejor que la arcilla con valores más altos [10]. En este sentido, la organoarcilla N4609 + P0208 tiene mejores posibilidades de ser exfoliada durante el procesamiento en fundido. Además, A131 se calculó para los sistemas de PET-arcilla. N4609 + P0208 muestra el valor más alto de A131, que otros pares de PET-arcilla. El sistema N4609 + P0208 exhiben mejor estabilidad térmica en comparación con otros sistemas de PET-arcilla.

La dispersión de la arcilla parece ser un proceso multifactorial. Cualitativamente, teniendo en cuenta que la inclinación ángulo del surfactante, la contracción de la galería, tensión interfacial (temperatura de procesamiento), A11 y A131 son los principales parámetros de control de la dispersión/exfoliación de la arcilla. P0208 y N4609 + P0208 tienen mayores posibilidades para la dispersión, seguido por Cloisite 30B. N4609 parece tener baja



Mérida, Yucatán, 7-10 de Noviembre de 2012

expectativa que se dispersada durante el proceso. Las predicciones anteriores son puramente cualitativamente, debido a que un parámetro podría ser más importante sobre los demás.

El color de las cintas de nanocompuestos de PET-arcilla extruidas variaba según la organoclay: transparente para P0208, ligeramente amarillento para N4609 + P0208 y amarillo para 30B N4609 y Cloisite. La degradación del intercalarte puede producir cambios en los productos finales [13]. La figura 4 muestra DRX de nanocompuestos de PET: P0208 nanocomposites mostró un amplio pico difractivo indicando el espaciado basal promedio de 2.7nm. Por otro lado, Cloisite 30B no mostró un pico difractivo en el rango de ángulo bajo, sin embargo, se encontró un pico de intensidad baja a $5,5^\circ$ (1.6nm). Se obtuvieron resultados ambiguos para N4609, por un lado la arcilla mostró una clara disminución en la galería (0.4nm) denotada por un pico de intensidad media ($5,8^\circ$), y por otro lado una muy baja intensidad pico en la región de ángulo bajo ($2,4^\circ$) que indica una expansión de la gran Galería (1.7nm). Más aún, los nanocompuestos de N4609 + P0208 mostraron un pico de intensidad media que indica una amplia gama de apertura de galería con un promedio de 2.6nm (ampliación de la galería real de 0.6nm). En cuanto al grado de intercalación, los resultados confirman las perdiciones de la sección anterior.

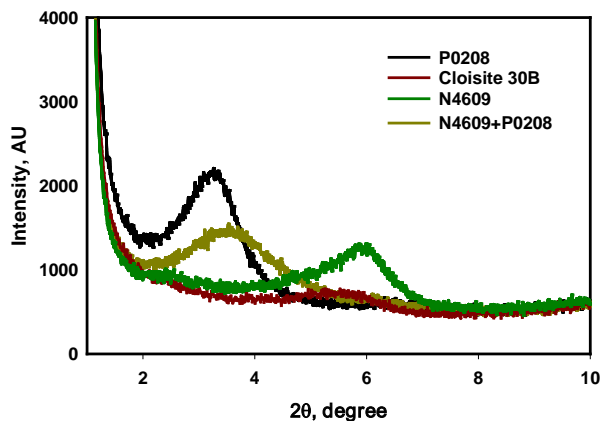


Figura 4. Resultados de rayos X para los nanocompuestos de PETE/arcilla.

Las fotografías TEM de los nanocompuestos de PETE/arcilla se muestran en la figura 5 (la barra de escala corresponde a 500nm). Se observa una fina dispersión de la arcilla para Cloisite 30B y N4609, se observan pequeños aglomerados de arcilla. Por otro lado, P0208 se dispersa en aglomerados más grandes (según lo sugerido por los resultados de rayos X). Lo nanocompuestos de N4609 + P0208 muestran un grado de dispersión de arcilla entre N4609 y P0208, mostrando una dispersión considerable.



Mérida, Yucatán, 7-10 de Noviembre de 2012

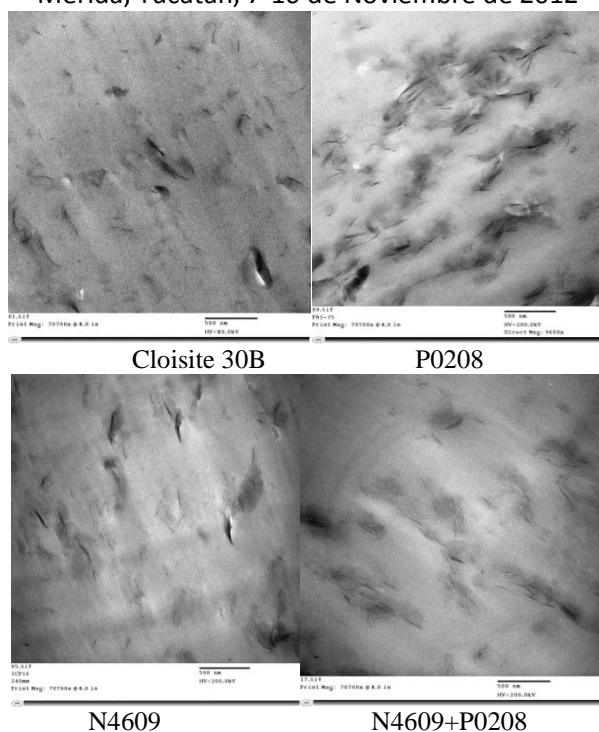


Figura 5. Fotografías de TEM de diferentes nanocompuestos de PETE

Los resultados (Figura 6) indican que la intercalación del polímero puede mejorarse en algunos casos mediante la re-procesado. Cloisite 30B nanocomposites exhibió un amplio hombro en los patrones de rayos X, pero ahora se observa un pico considerable en la gama $\sim 5.8^\circ$. En el caso de N4609, el pico de intercalación promedió fue de 5.2nm y el pico relacionado con pico intercalación ($\sim 5.8^\circ$) casi desaparecido. Los nanocompuestos de N4609 + P0208 exhiben un pico de mayor intensidad y no observó ningún pico de arcilla no intercalada. Por otro lado, el grado de intercalación del polímero de los nanocompuestos P0208 permaneció casi sin cambio.

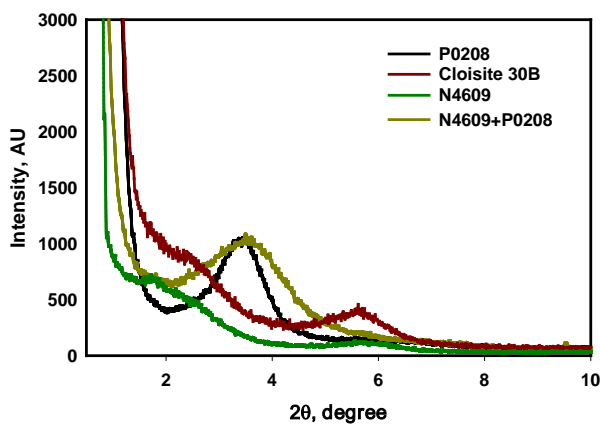


Figura 6. Análisis de rayos X para nanocompuestos de PETE/arcillas en forma de película ($\sim 40-50 \mu\text{m}$).

Fotos TEM de películas de los nanocompuestos de PET muestran una mejor dispersión de la arcilla en la mayoría de las muestras (Figura 7). La arcilla se distribuyó mejor en la matriz y el tamaño de la tactoides fue disminuyendo. Es notorio el caso de arcilla de P0208, casi se distribuyó uniformemente y el tamaño de la tactoids de arcilla se redujo. N4609 + P0208 y N4609 mejoraron su dispersión durante el reprocesamiento. Por el contrario, Cloisite 30B mostró aglomeramientos de arcilla más grandes después de reprocesamiento, los resultados de rayos X sugieren la coalescencia de la arcilla.

El reprocesamiento de 30B Cloisite produce un cambio progresivo de color (un color más oscuro). Según los resultados mostrados, se podría alcanzar la exfoliación de arcilla al aumentar el tiempo de procesamiento (tiempo de residencia). El uso de organoarcillas térmicaestables podrían evitar la generación de colores oscuros en el producto y en el otro lado evitar la arcilla el aglutinamiento de la arcilla ya dispersa.

Las propiedades de barrera se mejoraron mediante la incorporación de organoarcillas en la matriz de PET. La figura 8 muestra el efecto del tratamiento de arcilla en las propiedades de barrera: P0208 y N4609 presentaron los valores más bajos del coeficiente de permeabilidad de oxígeno, una reducción de 24% y 22% en comparación con la película de PET puro. Cloisite 30B y N4609 + P0208, mostraron una especie de re-agglomeration de la arcilla después del proceso de la elaboración de película y bajaron la permeabilidad al oxígeno marginalmente (13% y 8%, respectivamente).

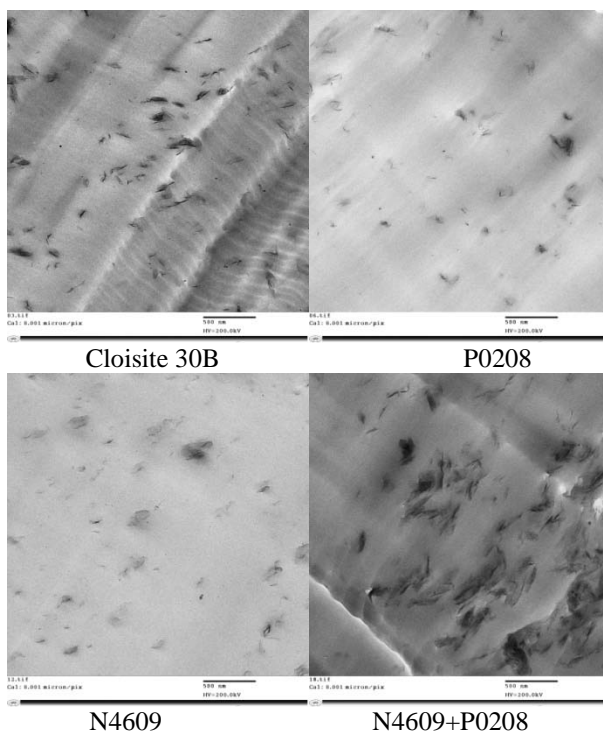


Figura 7. Fotografías TEM de los nanocompuestos de PETE-arcilla reprocesados.



Mérida, Yucatán, 7-10 de Noviembre de 2012

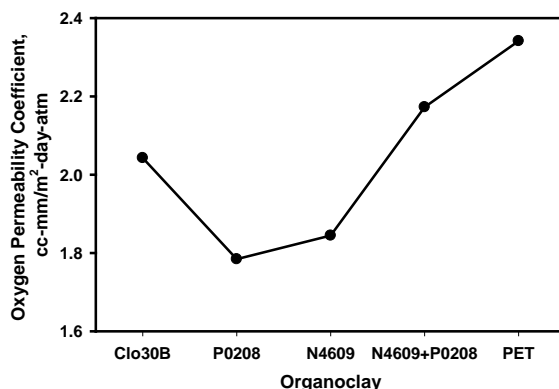


Figure 8. Coeficiente de permeación al oxígeno de los nanocompuestos de PETE-arcilla.

Conclusiones

Se preparó una nanoarcilla usando una mezcla de tensoactivos para la producción de nanocompuestos de PETE. El desempeño de la organoarcilla organoclay se comparó con organoarcillas que contiene un solo surfactante y con una organoarcilla disponible comercialmente. Se evaluaron diversos parámetros de la superficie de las arcillas con el fin de aclarar su efecto sobre el proceso de intercalación/exfoliación. La dispersión cualitativa de la arcilla se correlacionó con algunos parámetros de superficies. El uso de la mezcla dual de surfactantes para la preparación de organoarcillas parece ser una opción interesante para la producción de organoarcillas con propiedades superficiales específicas. Sin embargo, se requiere una optimización de la formulación de las organoarcillas. El reprocesamiento de los materiales compuestos podría mejorar la dispersión de la arcilla y mejorar las propiedades de barrera, así mismo, el uso de organoarcillas térmicamente estables se debe considerar para evitar el color oscuro indeseable en el producto y el colapso de la arcilla.

References

1. S N Bhattacharya, M R Kamal, R K Gupta, Polymeric nanocomposites: theory and practice, Carl Hanser Verlag, Munich, 2007
2. J U Calderon, B Lennox, M R Kamal. Appl Clay Sci, **40**, 90-98 (2008)
3. H R Dennis, D L Hunter, D Chang, S Kim, J L White, J W Cho, D R Paul. Polymer, **42**, 9513-9522 (2001)
4. N K Borse, M R Kamal. Polym. Eng Sci, **49**, 641-650 (2009)
5. M Mehrabzadeh, M R Kamal. Can. J Chem Eng, **80**, 1083-1092 (2002)
6. T G Gopakumar, J A Lee, M Kontopoulou, J S Parent, Polymer, **43**, 5483-5491, (2002)
7. Q Xu, T V Vasudevan, P Somasundaran. J Colloid Interf Sci, **142**, 528-534 (1991)
8. J Smith, A Galan. Environ Sci Technol, **29**, 685-692 (1995)
9. N Nassar, L A Utracki, M R Kamal, Int Polym Proces, **20**, 423-431 (2005)
10. M R Kamal, J U Calderon, R B Lennox, J Adh Sci Technol, **23**, 663-688 (2009)
11. N Demarquette, M Kamal, Polym Eng Sci, **34**, 1823-1833 (1994)



XXV
Congreso Nacional
de la Sociedad
Polimérica de México

Mérida, Yucatán, 7-10 de Noviembre de 2012

12. D Dharaiya, SC Jana, *Polymer*, **46**, 10139-10147 (2005)
13. K Stoeffler, PG Lafleur, J Denault. *Polym Degrad Stab*, **93**, 1332-1350 (2008)
14. P Le Baron, Z Wang, T Pinnavaia, *Appl Clay Sci*, **15**, 11-29 (1999)
15. T Saito, M Okamoto, R Hiroi, M Yamamoto, T Shiroy. *Polymer* **48** 4143-4151 (2007)
16. O Yoshida, M Okamoto. *Macromol Rapid Commun*, **27**, 751-757 (2006)
17. Neumann A, Li D. *J Colloid Interf Sci*, **137**, 304-307 (1990)



Sociedad Polimérica de México, A.C.



Centro de Investigación
Científica de Yucatán, A.C.

Polimerización in situ de etileno y nanotubos de carbono con sistemas aluminohidruros de zirconocenos.

C. Cabrera Miranda¹, O. Pérez Camacho^{*1}, J. G. Martínez Colunga², M. García Zamora¹, C. A. Ávila Orta³.

¹Departamento de Síntesis de Polímeros, Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA), Saltillo, 25250, Coahuila, México. odilia@ciqa.mx

²Departamento de procesos de transformación de plásticos, CIQA, Saltillo, 25250, Coahuila, México.

³Departamento de Materiales Avanzados, CIQA, Saltillo, 25250, Coahuila, México.

RESUMEN

En el presente estudio se reporta la síntesis de nanocompuestos basados en polietileno de alta densidad (HDPE) con nanotubos de carbono (NTC), mediante la técnica "*Polymerization Filling Technique*", utilizando como pre-catalizador un aluminohidruro de zirconoceno en fase heterogénea, el cual mostró buenos resultados en estudios previos[1-2]. Con el fin de examinar la dispersión y morfología de los NTC en la matriz polimérica los nanocompuestos obtenidos se analizaron por Microscopía electrónica de barrido (SEM), observándose una incorporación homogénea. Por otra parte, el análisis por TGA da evidencia de que con la adición del NTC al proceso se mejora la estabilidad térmica del material al comparar los resultados obtenidos con un HDPE sintetizado bajo las mismas condiciones de síntesis, sin las nanopartículas de carbono. El estudio por DSC de los nanocompuestos, revela claramente un incremento de temperatura en el pico de fusión, lo cual es un indicio positivo de la presencia de cristales que son termodinámicamente más estables, concluyendo que aunque los NTC disminuyen la cristalinidad del material, desempeñan al mismo tiempo la función de agentes nucleantes [3]. Las propiedades mecánicas y eléctricas también fueron evaluadas por Análisis termo-mecánico (TMA) y pruebas de conductividad eléctrica, respectivamente; es importante mencionar en este punto que la presencia del NTC mejora en gran medida la conductividad del material, sin modificar la estructura cristalina del HDPE como se observó por Rayos-X. Finalmente, se evaluó la cantidad de alúmina residual procedente del método de síntesis por Absorción atómica (AA), se determinó el peso molecular de los nanocompuestos de HDPE/NTC por Cromatografía de permeación en gel (GPC).

Introducción

Los nanocompuestos representan una tendencia actual en materiales nanoestructurados novedosos que ofrecen un sin fin de aplicaciones prometedoras en muchas áreas incluyendo la electrónica, mecánica, generación de energía, en el área ambiental, biología, óptica, medicina, recubrimientos funcionalizados, celdas solares y de combustible, catalizadores, sensores, etc [4].

En 1996, los aluminohidruros de zirconoceno fueron probados por primera vez como catalizadores para la obtención de poliolefinas en fase homogénea. Posteriormente, fueron soportados en sílica porosa para estudiar su actividad catalítica en fase heterogénea, mostrando resultados comparables o mejores a los sistemas tradicionales basados en metallocenos [1, 5].

Es por ello que, en el presente trabajo se reporta la polimerización de etileno en presencia de NTC, mediante la técnica "*Polymerization Filling Technique*", utilizando como pre-catalizador



hidruro-aluminohidruro de bis(n-butilciclopentadienil) zirconoceno [nBu-Cp₂ZrH(μ-H)₂AlH₂] soportado en sílica modificada con metilaluminoxano (MAO).

Sección Experimental

Datos generales

Todos los procedimientos fueron llevados a cabo en una línea de vacío bajo atmósfera inerte, utilizando la técnica Schlenck. El tolueno, dietil éter e isooctano utilizados, fueron grado reactivo, destilados con agentes secantes apropiados bajo atmósfera de Ar. El MAO (10% tolueno) e LiAlH₄ (1M, Et₂O) fueron provistos por Aldrich. Los nanotubos de carbono de pared múltiple funcionalizados con el 0.5~3 % en peso de grupos carboxilo (MWNT-COOH), un diámetro externo de 50 a 80 nm y una longitud de ~10 μm fueron proporcionados por AlphaNano Technology Co., Ltd con una pureza > 95 % en peso.

La dispersión y morfología de las nanopartículas incorporadas en la matriz polimérica se llevó a cabo en un Microscopio Electrónico de Barrido JEOL JSM-7401F. Para el análisis de las muestras de HDPE con y sin NTC se prepararon pastillas de 7 mm de diámetro mediante compresión, la superficie fracturada de cada una de las muestras fue recubierta con una fina capa conductora de Au-Pd por "sputtering" con la finalidad de disipar tanto el calor acumulado como las cargas eléctricas durante el barrido. El tiempo de exposición en el interior de la cámara de "sputtering" fue de 40 s. Una vez recubiertas, las muestras se colocan en una etiqueta de grafito que es soportada en un portamuestras de bronce.

Para la obtención del peso molecular y distribución de pesos moleculares de las muestras sintetizadas, se empleó un Cromatógrafo de Permeación en Gel Alliance GPCV 2000 (Waters) a alta temperatura, usando como solvente 1,2,4-triclobenceno a 140 °C. Se emplearon estándares de poliestireno de peso molecular conocido de 3,500,000 hasta 580 para la calibración del equipo.

El contenido de aluminio residual fue analizado en un equipo SpectrAA-250 Plus (Varian) provisto de una lámpara de cátodo hueco de Al (Varian), bajo las siguientes condiciones de operación: Flujo de óxido nitroso y acetileno a 9.0 y 8.6 L/min, respectivamente; a una longitud de onda de 309.3 nm con un intervalo óptimo de trabajo de 0.3–250 μg/mL. Para la curva de calibración se emplearon estándares multielementales de alta pureza a diferentes concentraciones en partes por millón (ppm).

Para estudiar la estabilidad térmica de los nanocompuestos de HDPE, las muestras fueron calentadas en un analizador termogravimétrico modelo Q500 (TA Instruments) a una velocidad de 10 °C/min y un flujo de 50 mL/min desde temperatura ambiente hasta 600 °C bajo atmósfera de N₂ y de 600–800 °C se cambió el gas a O₂. Con la finalidad de estimar la cristalinidad de los materiales sintetizados, así como observar la influencia que tiene la presencia de los NTC en el comportamiento de fusión de la matriz de HDPE, los especímenes fueron analizados en un DSC modelo 2920 (TA Instruments) a presión constante, en un intervalo de temperaturas de 0 a 160



°C a una velocidad de 10 °C/min bajo atmósfera de nitrógeno de ultra alta pureza en un ciclo de calentamiento-enfriamiento-calentamiento.

La estructura cristalina de los nanocompuestos obtenidos fue determinada por Difracción de Rayos-X en un equipo Siemens, utilizando radiación $\text{CuK}\alpha$ (25 mA, 35 kV) a temperatura ambiente en un intervalo de barrido de 10 a 100 ° en la escala 2 θ .

Finalmente, la determinación del comportamiento eléctrico de los materiales sintetizados en este trabajo, se llevó a cabo en un equipo que consta de tres amplificadores: Lock-In Modelo SR850 (Stanford Research Systems), TEGAM, Inc. de alto voltaje modelo 2340 y un convertidor diseñado en CIQA, este sistema fue utilizado para materiales con una resistencia eléctrica mayor a 200 M Ω ; mientras que las muestras más conductoras (resistencia < 200 M Ω) fueron medidas en un equipo Keithley modelo 2400.

Tratamiento térmico de los NTC de pared múltiple

Debido a que el catalizador es sensible tanto a la humedad como al aire, se llevó a cabo el tratamiento térmico de los MWNT-COOH en una mufla Linder-Blue a 100 °C durante una semana con el objetivo de remover el exceso de humedad que pudiera ocasionar la desactivación prematura del catalizador zirconoceno. Posteriormente, los NTC fueron transferidos a un contenedor Schlenck y se colocaron en una estufa de vacío a 150 °C durante 2h adicionales, una vez transcurrido este tiempo se apaga la estufa y se deja enfriar hasta temperatura ambiente para luego ser guardados en un desecador.

Reacción de polimerización

La preparación del complejo hidruro-aluminohidruro de zirconoceno ($\text{nBuCp}_2\text{ZrH}_3\text{AlH}_2$), así como el tratamiento del soporte (sílica) para ser enseguida impregnada con el precatalizador es descrita a detalle en un reporte previo [6]. Las reacciones de polimerización *in situ* se llevaron a cabo bajo atmósfera inerte, a 500 rpm en isooctano en un reactor Parr 5100 de 600 mL, provisto con medidor de flujo para etileno, agitación mecánica, controlador de temperatura digital y un sistema de adquisición de datos (Fieldpoint, National Instruments).

Cabe señalar, que cuando se incorporan los NTC al medio de reacción, antes de que estos sean adicionados al reactor, son dispersados previamente en isooctano durante una hora en un baño ultrasónico Branson modelo 3510. Enseguida, se coloca en un matraz Schlenck bajo flujo de argón el precatalizador de zirconoceno antes mencionado, para ser activado con cierta cantidad de MAO adicional y se introduce al reactor con la ayuda de una jeringa con lock. Una vez que el reactor ha alcanzado la temperatura de reacción (70 °C), la polimerización tiene lugar por la introducción de etileno presurizado (42 psi). Después de haber transcurrido una hora, la reacción de polimerización es terminada al remover el gas de etileno del medio de reacción, enseguida, se desfoja la presión del reactor y se adicionan lentamente 20 mL de una solución acidificada de MeOH (10 % en volumen de HCl) para eliminar los residuos de catalizador y activador (MAO). Posteriormente, el polímero formado (con o sin nanopartículas) se precipita en 600 mL de

MeOH, se colecta por filtración, se lava con MeOH y es secado en una estufa de vacío durante 24 h a 60 °C.

Resultados y Discusión

En la Figura 1. se aprecian las micrografías de los materiales sintetizados mediante polimerización *in situ*, aunque las partículas usadas en este trabajo (MWNT-COOH) estaban en un rango nanométrico inferior a los 100 nm de acuerdo con las especificaciones de la compañía que las manufacturó, en la micrografía 1c) se puede apreciar un NTC con un diámetro amplio, esto pudiera ser debido a que más de un NTC ha sido envuelto o atrapado en la capa polimérica, además de que se puede distinguir como los NTC forman una estructura tipo red en la matriz polimérica.

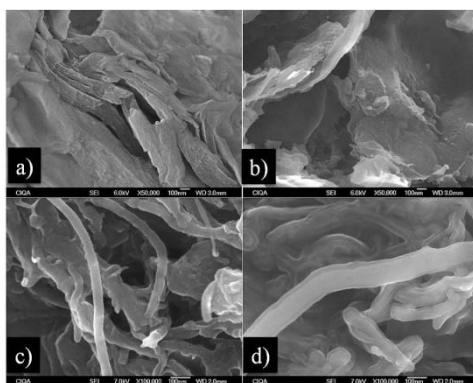


Figura 1. Micrografías de SEM que muestran la morfología del HDPE (a y b), así como la dispersión de los NTC incorporados en la matriz polimérica (c y d) sintetizados con ~40 mg (a, c) y ~17 mg (b, d) de catalizador.

La tabla 1 recopila los resultados de las reacciones de polimerización tanto del HDPE puro como en presencia de las nanopartículas de carbono a diferentes concentraciones de catalizador y una relación [Al]/[Zr] de 1000.

Tabla 1. Polimerización de etileno con nBuCp₂ZrH₃AlH₂/SiO₂/MAO como pre-catalizador.
NTC (%)^c

	Cat. (g)	Actividad ^a	M _w (Da)	M _w /M _n	Al (%) ^b	Teórico	Por TGA
HDPE1	0.0400	1235.83	14,782	2.15	18.83	0.00	—
HDPE2	0.0170	1058.22	24,697	2.68	12.61	0.00	—
HDPE/NTC1	0.0413	723.14	19,143	2.47	13.17	18.42	14.71
HDPE/NTC2	0.0162	1783.41	31,055	2.52	7.09	19.01	17.02

a. KgPE/mol Zr-hr; b. Determinado por AA; c. Contenido porcentual de NTC que se incorporaron en el HDPE.

Se ha reportado en la literatura que la disminución en la actividad catalítica observada conforme se incrementa el contenido de catalizador es atribuida a la posibilidad de reacciones de

desactivación bimolecular debido a la proximidad que existe entre los centros catalíticos cuando se tiene un alto contenido del M_T , lo cual tiene una probabilidad más alta de ocurrir en un espacio confinado por la presencia misma de los NTC, esta información respalda la reducción en actividad de alrededor del 40 % para la reacción HDPE/NTC1 [6]. El alto contenido teórico de NTC reportado en la tabla 1 es justificado con base a su aplicación, ya que la finalidad de este estudio es obtener un *masterbatch*, es decir, tener un producto con altas concentraciones de nanotubos bien dispersos que puedan ser posteriormente diluidos con un polietileno comercial y de esta forma preparar nanocompuestos con diferentes porcentos en peso de carga, dependiendo de la aplicación y/o propiedades que se estén buscando a nivel comercial.

El contenido de alúmina residual que se observa en la tabla 1, es inevitable, puesto que proviene tanto del procedimiento de curado del reactor como del sistema catalizador/co-catalizador que se empleó para llevar a cabo la reacción de polimerización. Actualmente, se tiene conocimiento de que la alúmina presente en los nanocompuestos de PE es inerte para los procesos de nucleación y cristalización del polímero, en consecuencia, cualquier cambio observado en el comportamiento térmico de las muestras será causa directa de la incorporación de los NTC [7].

En la Figura 2, se observan las transiciones exotérmicas (T_c) y endotérmicas (T_m) tanto del HDPE sin nanopartículas como con NTC, en la Figura 1a) se aprecia claramente como independientemente de la concentración de catalizador empleada para la obtención de los nanocompuestos, la presencia de los NTC mejoran la estabilidad térmica del producto final. Además, en cada una de las curvas se observa por arriba de los 600 °C la pérdida en peso correspondiente a la descomposición de dichos NTC. La pérdida en peso observada de 0–150 °C en el perfil de TGA para la muestra HDPE2 es atribuida a la pérdida de componentes como agua, solventes de bajo peso molecular o desorción de gases.

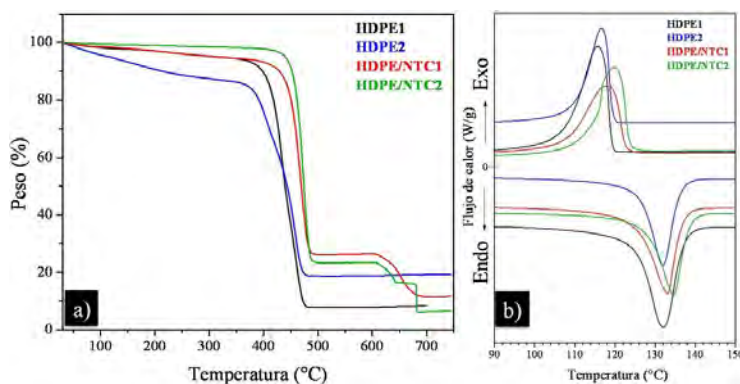


Figura 2. a) TGA y b) DSC del HDPE sin y con NTC sintetizados con ~40 mg (HDPE1, HDPE/NTC1) y ~17 mg (HDPE2, HDPE/NTC2) de catalizador.

La tabla 2 describe los principales parámetros de caracterización obtenidos a partir de las curvas de TGA y DSC de cada una de las muestras sintetizadas. Es claro que la presencia de los NTC mejora en gran medida la estabilidad térmica del HDPE al comparar el polímero obtenido bajo

las mismas condiciones de reacción pero sin nanopartículas, es importante señalar que con tan solo modificar la concentración del catalizador es posible alcanzar una modificación de hasta ~ 87 °C en la T_{ONSET} por la incorporación del nanorelleno, sin que decaiga la cristalinidad del material, donde por el contrario pareciera ser que bajo estas condiciones de reacción (HDPE/NTC2), los NTC están desempeñando la función de agente nucleante, lo cual además se corrobora por el corrimiento en la temperatura de cristalización de 116.68 a 119.83 °C.

Tabla 2. Datos de TGA/DSC del HDPE sin nanopartículas y con NTC.

	T_{onset} (°C) ^a	$T_{m\acute{a}x}$ (°C) ^b	T_c (°C)	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	χ_c (%) ^c
HDPE1	408.56	434.34	115.71	132.08	240.9	83.10
HDPE2	368.88	457.58	116.68	131.89	170.9	58.95
HDPE/NTC1	446.32	469.20	118.06	133.08	195.8	76.00
HDPE/NTC2	455.92	473.43	119.83	134.48	171.3	85.06

a. Temperatura de descomposición al 5 % de pérdida en peso; b. Temperatura a la cual la tasa de descomposición es máxima; c. Normalizado considerando sólo la fracción de NTC y $\Delta H_m^\circ = 289.9$ J/g.

La disminución del ~ 7 % de cristalinidad observada en la tabla 2 para el HDPE/NTC1 en comparación con el HDPE1 que no contiene nanopartículas pudiera ser debido a que cuando se incorpora una carga alta de NTC, la movilidad y difusión de las cadenas poliméricas se restringe por efectos de confinamiento molecular, ya que el polímero no puede organizarse para construir cristales gruesos debido a la reducción de espacios a causa tanto de los nanotubos presentes en la matriz como de la alúmina remanente y por consiguiente, decae la cristalinidad [7, 8].

En el difractograma de Rayos-X (Figura 3), se puede observar que los cambios en el comportamiento térmico del material no son atribuidos a cambios en la estructura cristalina del material, se puede observar que incluso los parámetros de red se mantienen intactos, donde los picos característicos para el HDPE con cristales ortorrómbicos se encuentran en $2\theta = 21.76^\circ$ y 24.15° correspondiente a los planos cristalinos (110) y (200), respectivamente [9]. Mientras que en el intervalo 2θ de $25-50^\circ$ se identifican los siguientes planos: (002) relacionado con la presencia de los MWNTs; (100) asignado a impurezas de Fe a causa del ferroceno usado como fuente de C en la síntesis de los NTC; (112) y (006) pertenecientes al C amorfo e impurezas causadas por la presencia de diferentes especies cristalinas, respectivamente [10].

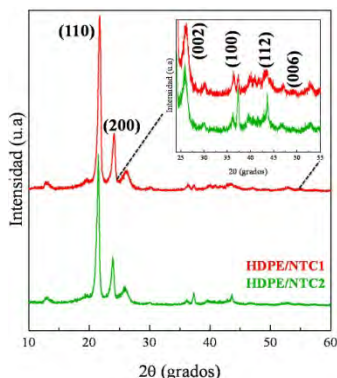


Figura 3. Difractograma de Rayos-X para los nanocompuestos de HDPE/NTC con ~40 mg (HDPE/NTC1) y ~17 mg (HDPE/NTC2) del catalizador metaloceno soportado.

Con respecto a los resultados de conductividad volumétrica (C_v , S/cm) en orden decreciente es el siguiente: 2.828×10^{-2} , 6.268×10^{-3} , 2.070×10^{-8} y 1.712×10^{-10} S/cm para HDPE/NTC1, HDPE/NTC2, HDPE2 y HDPE1, respectivamente. El hecho de que los polietilenos sin nanopartículas exhiban características de un material disipativo en vez de aislante, ha sido atribuido a la cantidad de alúmina residual presente en el HDPE. No obstante, se realizaron unas pruebas adicionales para el HDPE1 y HDPE2 que consistió en lavados con acetona caliente, este tratamiento logró cambiar su C_v en un orden de magnitud, mostrando ahora características antiestáticas, por lo que se concluyó que no representa un inconveniente la remoción de alúmina residual en los materiales sintetizados si así se desea.

Desafortunadamente no fue posible dar evidencia contundente de que las propiedades mecánicas del HDPE se ven favorecidas por la presencia de los NTC ya que no se logró obtener una correlación de datos confiable al no exhibir buena reproducibilidad en el estudio termomecánico, probablemente debido al alto contenido de residuos de alúmina adicionada como carga nanométrica.

Conclusiones

Los resultados derivados de la polimerización de etileno con un complejo hidruro-aluminohidruro de zirconoceno en presencia de NTC, mediante la técnica *polymerization filling technique*, representan un procedimiento prometedor para la obtención de nanocompuestos a base de HDPE y NTC que puedan ser empleados como *masterbatches* en polietileno de alta densidad, con propiedades térmicas y eléctricas mejoradas o modificadas.

Agradecimientos

Al proyecto CUVITO con clave 127151. El autor le agradece al CONACYT el apoyo otorgado a través de la Beca para Estudios de Doctorado No. 224316. Así como a: Q.F.B. Myriam Lozano Estrada, M.C. María Teresa Rodríguez Hernández, L.C.Q. Jesús Alejandro Espinosa Muñoz, L.C.Q. María Guadalupe Méndez Padilla, Q.F.B. Bertha Alicia Puente Urbina y M.C. Gilberto Francisco Hurtado López por su apoyo y orientación en la caracterización de la muestras



XXV
Congreso Nacional
de la Sociedad
Polimérica de México

Mérida, Yucatán, 7-10 de Noviembre de 2012

mediante SEM, GPC, AA, TGA/DSC, Rayos-X y pruebas de conductividad, respectivamente. Así como también al M. C. Víctor E. Comparán Padilla por su apoyo en la adaptación de los reactores de polimerización de etileno.

Referencias

- [1] R. Charles, R. González, O. Pérez, S. Collins, *J Mol Cat A* 307, 98 (2009).
- [2] R. Charles, A. N. Estrada, L. Lugo, J. Revilla, M. García, O. Pérez, *Macromol. Symp.*, 285, 90 (2009).
- [3] F. Xiang, Y. Shi, X. Li, T. Huang, C. Chen, Y. Peng, Y. Wang, *Eur. Polym. J.*, 48, 350 (2012).
- [4] L. Merhari, *Hybrid Nanocomposites for Nanotechnology Electronic, Optical, Magnetic and Biomedical Applications*, Springer (2009).
- [5] R. Hernández, J. Chai, R. Charles, O. Pérez, S. Kniajanski, S. Collins, *Organometallics*, 25, 5366 (2006).
- [6] F. C. Franceschini, T. T. da R. Tavares, D. Bianchini, M. do Carmo, M. Lujan, J. H. Z. dos Santos, *J. Appl. Polym. Sci.*, 112, 563 (2009).
- [7] M. Trujillo, M. L. Arnal, A. J. Müller, St. Bredeau, D. Boundel, Ph. Dubois, I. W. Hamley, V. Castelletto, *Macromolecules*, 41, 2087 (2008).
- [8] H. Fouad, Rabeh Elleithy, S. M. Al-Zahrani, M. Al-haj Ali, *Materials and Design*, 32, 1974 (2011).
- [9] F.-C. Chiu, H.-Z. Yen, C.-E. Lee, *Polym. Test.*, 29, 397 (2010).
- [10] G. Tripathi, B. Tripathi, M. K. Sharma, Y. K. Vijay, A. Chandra, I. P. Jain, *Int. J. Hydrogen Energy*, 37, 3833 (2012).



Sociedad Polimérica de México, A.C.



Centro de Investigación
Científica de Yucatán, A.C.



Comportamiento Morfológico y Estructural de Nanocompuestos de Hule Natural/Arcilla/Dioxido de Titanio

Mario Valera-Zaragoza^{*1}, A. Yescas-Yescas¹, Erick A. Juarez-Arellano¹, A. Aguirre-Cruz¹, E. Ramírez-Vargas², S. Sepúlveda-Guzmán³

¹Instituto de Química Aplicada, Universidad del Papaloapan (UNPA), Circuito central 200, Col. Parque Industrial, 68301, Tuxtepec, Oaxaca, México. mvalera@unpa.edu.mx

²Centro de Investigación en Química Aplicada, Blvd. Enrique Reyna 140, 25100, Saltillo, Coahuila, México.

³Centro de Innovación, Investigación y Desarrollo en Ingeniería y Tecnología, UANL, PIIT Monterrey, 66629, Apodaca, N. L., México

RESUMEN

El presente trabajo muestra la obtención de materiales nanoestructurados a partir del anclaje de partículas de dióxido de titanio (TiO_2) sobre una arcilla organomodificada denominada Cloisite 30B (C30B) y la dispersión de ambos componentes sobre hule natural, obtenidos mediante mezclado mecánico en látex y utilizando glicerol como agente dispersante. El estudio fue realizado en función del contenido de TiO_2 . El análisis por microscopía electrónica de barrido (SEM) mostró que nanopartículas individuales y pequeños agregados de TiO_2 son depositados uniformemente sobre la superficie de la arcilla. La alta relación de aspecto y carácter polar de las placas de la arcilla permitió interacciones con las nanopartículas de TiO_2 , consecuentemente, la adhesión interfacial partícula-partícula de TiO_2 disminuyó, mejorando así la dispersión nanométrica. Por lo tanto, es este estudio se propone también un posible mecanismo de interacción partícula-hule natural. No obstante, la dispersión es mayormente dependiente de las interacciones TiO_2 -arcilla.

Introducción

Por varios años, la dispersión nanométrica de partículas inorgánicas sobre una matriz polimérica ha sido muy conveniente debido al efecto reforzante y a las propiedades específicas que las partículas inorgánicas dispersadas finamente pueden generar sobre el polímero. Debido al gran consumo del hule natural, se han llevado a cabo varios estudios sobre la incorporación de arcilla ó TiO_2 sobre este polímero [1,2]. El TiO_2 es un semiconductor utilizado ampliamente por sus características fotocatalíticas. Aún cuando las partículas de TiO_2 son del orden de nanómetros, la adhesión interfacial entre las partículas genera la formación de aglomerados de dimensiones micrométricas o milimétricas. El comportamiento fotodegradativo del TiO_2 es diferente si las partículas están aglomeradas o dispersadas nanométricamente. Por lo tanto, las propiedades fotocatalíticas del TiO_2 pueden ser más aprovechadas si se genera una dispersión nanométrica de las partículas del TiO_2 sobre el polímero o bien si el polímero funciona como un soporte de las mismas nanopartículas. Con el fin de disminuir el efecto de la aglomeración nanopartícula-nanopartícula, se ha reportado la inmovilización del TiO_2 en diferentes soportes [3,4]. Debido a la alta relación de aspecto; largo/espesor, las arcillas laminares han funcionado adecuadamente para

soportar al TiO_2 [5]. No obstante, la deposición nanométrica de las partículas de TiO_2 no ha sido totalmente elucidada.

Experimental

Mezclas de hule natural, arcilla organomodificada Cloisite 30B (surfactante: cloruro de metil tallow bis-2-hidroxiethyl amonio) y TiO_2 fueron preparadas vía látex, con un mezclador mecánico acondicionado con una propela de configuración geométrica especial. Se utilizó el 4 % en peso de C30B en todos los experimentos y se estudio el efecto de TiO_2 a diferentes contenidos (1, 3, 5, 7 y 9 % en peso).

Resultados y Discusión

Resultados de la morfología obtenidos por SEM son presentados en la Figura 1, donde se muestra un aglomerado de arcilla menor a $10\ \mu\text{m}$ (Figura 1a). La generación de altos esfuerzos de corte causados por la propela de configuración geométrica especial provocó el rompimiento de los aglomerados de arcilla hasta tamaños de algunas micras o menores. En la micrografía (Figura 1a) también se muestra el comportamiento laminar de la arcilla. La Figura 1b muestra la deposición de agregados de partículas de TiO_2 sobre la superficie de la arcilla. Dado que la micrografía es tomada a partir de la fractura del material, se observa en primer plano la parte frontal fracturada de la arcilla (zona sin partículas).

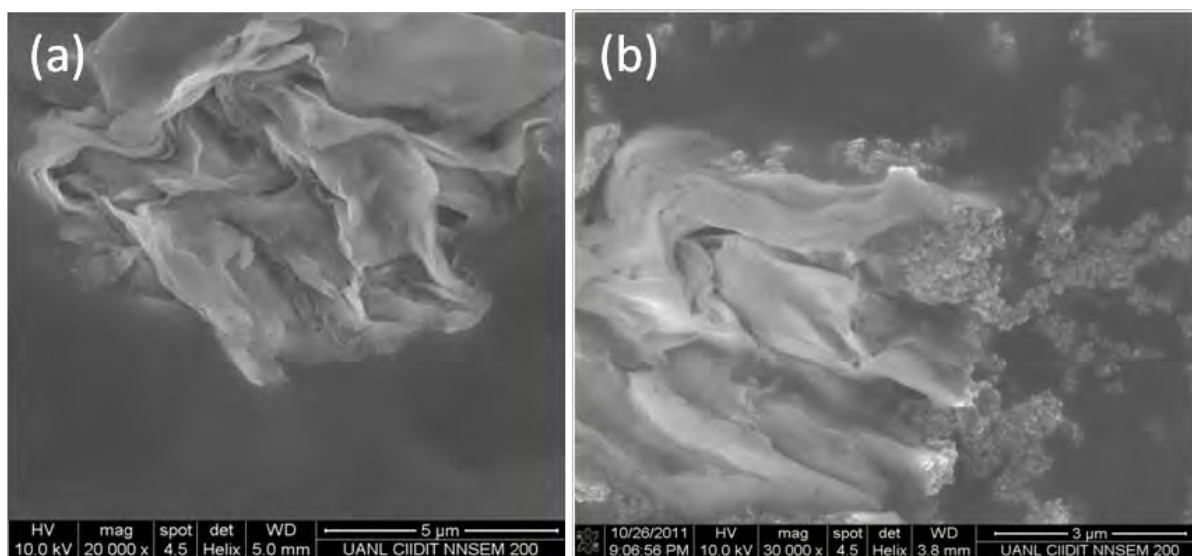


Figura 1. Micrografías por SEM de: (a) arcilla C30B y (b) HN/(C30B- TiO_2)

De acuerdo a la Figura 2, se depositaron partículas individuales de TiO_2 del orden de 25 a 35 nm sobre la superficie de las láminas de la arcilla formando monocapas de nanopartículas.

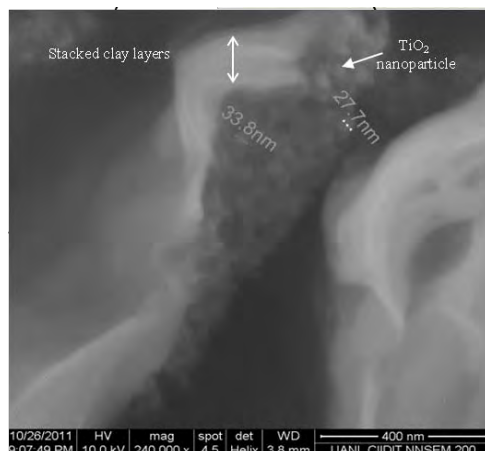


Figura 2. Micrografía por SEM de capas apiladas de arcilla con nanopartículas de TiO_2 .

La Figura 3a muestra agregados (clusters) de nanopartículas de TiO_2 sin presencia de arcilla. No obstante, se considera que estos agregados están cubriendo totalmente a placas individuales de arcilla, tal como se observa en las Figuras 3b y 3c, donde varias nanopartículas de TiO_2 están depositadas sobre un placa individual de arcilla (Figura 3c). La alta relación de aspecto de las placas de arcilla y espesor de un nanómetro, pueden como consecuencia no permitir que las placas individuales de la arcilla sean vistas, dado que pueden estar totalmente cubiertas con nanopartículas de TiO_2 con diámetros mayores a 25 nm. El comportamiento polar de la superficie de las placas de la arcilla dado por el óxido de silicio provocan interacciones con el TiO_2 , a través de enlaces Ti-O-Si.

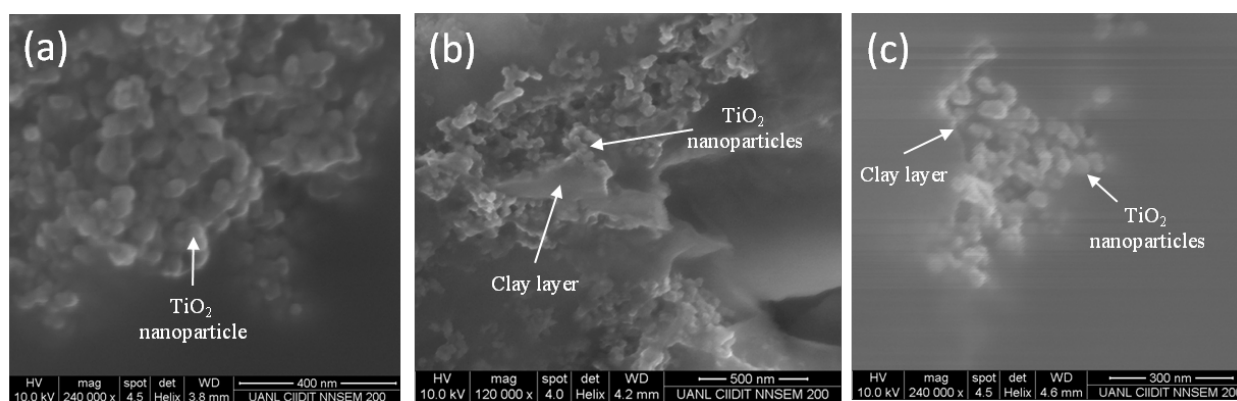


Figura 3. Inmovilización de nanopartículas de TiO_2 sobre placas de la arcilla C30B: (a) clusters de TiO_2 , (b y c) nanopartículas sobre una placa de arcilla.

El comportamiento cristalino del nanocompuesto fue modificado con la adición del TiO_2 . De acuerdo a los patrones de difracción (Figura 4) se incrementó el carácter cristalino del

nanocompuesto en función del contenido de TiO_2 . Este comportamiento está relacionado con la alta dispersión de las nanopartículas de TiO_2 sobre el hule natural.

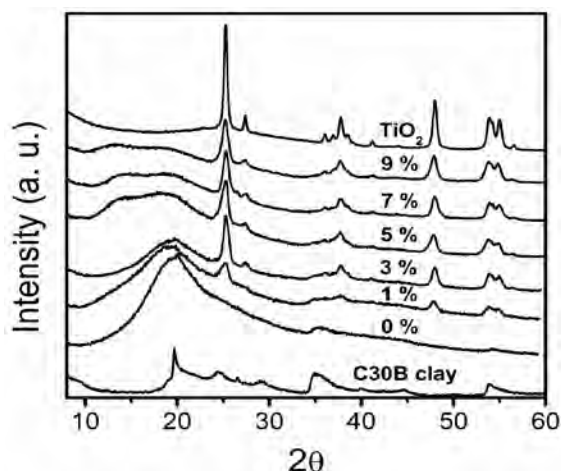


Figura 4. Patrones de difracción del nanocompuesto HN/C30B/ TiO_2 .

Conclusiones

Se obtuvieron materiales nanoestructurados basados en hule natural y TiO_2 depositado sobre una arcilla de montmorillonita. La alta relación de aspecto y carácter polar de las placas de la arcilla permitió interacciones favorables con las partículas de TiO_2 favoreciendo con ello la dispersión nanométrica. Como respuesta de la dispersión nanométrica, el comportamiento cristalino del nanocompuesto fue incrementado en función del contenido de TiO_2 (1 a 9 % en peso).

Agradecimientos

Se agradece al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) y al Programa de Mejoramiento del Profesorado (PROMEP) por el soporte financiero de este trabajo a través de los proyectos CB-82726 y 103.5/10/0524 respectivamente.

Referencias

- [1] L. F. Valadares, C. A. P. Leite, F. Galembeck, *Polymer* 47, 672 (2006).
- [2] C. Sriwong, S. Wongnawa, O. Patarapaiboolchai, *Catal. Commun.* 9, 213 (2008).
- [3] L. C. R. Machado, C.B. Torchia, R.M. Lago, *Catal. Commun.* 7, 538 (2006).
- [4] Y. Zhiyong, E. Mielczarski, J. Mielczarski, D. Laub, Ph. Buffat, U. Klehm, P. Albers, K. Lee, A. Kulik, L. Kiwi-Minsker, A. Renken, J. Kiwi, *Water Res.* 41, 862 (2007).
- [5] L. Yuan, D. Huang, W. Guo, Q. Yang, J. Yu, *Appl. Clay Sci.* 53, 272 (2011).

Síntesis de Injertos Controlados de Poliestireno sobre Nanomagnetita Funcionalizada con Grupos Nitroxido

G. P. Morales Delgado¹; P. Elizondo Martínez²; T. E. Lara-Ceniceros¹, J. Bonilla-Cruz^{1*}

¹Centro de Investigación en Materiales Avanzados S.C. Unidad Monterrey. Av. Alianza Norte 202 PIIT, Apodaca N.L. C.P.66600 Email: jose.bonilla@cimav.edu.mx

²Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León.

RESUMEN

Materiales híbridos del tipo nanopartícula-polímero (núcleo-coraza) con propiedades magnéticas, a partir de injertos controlados de poliestireno vía química de nitroxidos sobre la superficie de nanopartículas de magnetita (NPM), usando sales de oxoamonio (Br-TEMPO) son presentados. Las nanopartículas recubiertas con polímero se caracterizaron siguiendo el modelo teórico de la permeabilidad magnética en función del diámetro del recubrimiento polimérico (núcleo-coraza). Las NPM se funcionalizaron con grupos nitroxido empleando sales de oxoamonio (halógeno-nitroxido), para evitar su aglomeración y formar un híbrido magnetita-g-TEMPO. Posteriormente, las NPM funcionalizadas con grupos nitroxido en presencia de monómero de estireno, generaron injertos controlados de poliestireno desde la superficie de la nanopartícula. Los materiales híbridos resultantes se caracterizaron mediante: FT-IR, TGA, TEM y se midió la respuesta magnética para su potencial aplicación en la fabricación de fluidos ferromagnéticos

Introducción

Los materiales híbridos del tipo nanopartícula (núcleo-coraza) con propiedades magnéticas han sido estudiados ampliamente desde principios de los 90's, debido a la gran gama de propiedades magnéticas, térmicas, eléctricas, ópticas y mecánicas que poseen. Actualmente la síntesis de materiales híbridos de nanopartículas magnéticas (NPM) es una línea de investigación de gran relevancia, en virtud de sus potenciales aplicaciones en el campo de la bioingeniería y biomedicina^[1]. Al reducir el tamaño de partículas ferromagnéticas hasta la escala nanométrica, se llega a alcanzar el régimen de monodominio, esto es, las partículas poseen un único dominio magnético.

Pocos trabajos han reportado la síntesis de injertos poliméricos sobre la superficie de las NPM. En 2007 Hartmann *et al.*,^[1] sintetizaron nanopartículas de magnetita-poliestireno vía radicales libres en emulsión, enlazando covalentemente iniciadores de tipo azo (N=N) a la superficie de la magnetita. En 2004 Matsuno *et al.*,^[2] sintetizaron nanocompuestos de nanopartículas de magnetita-g-poliestireno (NPM-g-PST) y magnetita-g-polivinilpiridina (NPM-g-PVP) sintetizando previamente una alcoxiamina híbrida conteniendo grupos fósforo los cuales sirvieron como grupos de anclaje sobre las NPM. La polimerización la llevó a cabo vía polimerización por



radicales mediada por nitróxidos (NMRP), lo cual condujo a injertos controlados en la superficie de las nanopartículas de magnetita. Chen *et al.* en 2010^[3] sintetizaron y midieron las propiedades magnéticas de un nanocompuesto basado en NPM. Funcionalizaron vía química de nitróxido la superficie de las NPM empleando agentes de anclaje, para hacer crecer injertos controlados de polivinilpiridina. Finalmente midieron las propiedades magnéticas del nanocompuesto por magnetometría de muestra vibrante (VSM). La mayoría de los trabajos descritos recurren a elaborados métodos de síntesis para generar una alcoxiamina (NO-X) poseyendo grupos de anclaje (-OH) los cuales se fijan a la nanopartícula; y en un segundo paso de síntesis en presencia de monómero se generan los injertos controlados de polímero sobre la superficie de la nanopartícula funcionalizada. Así, la búsqueda de nuevos métodos de funcionalización en un solo paso son altamente demandados.

Por otra parte, en nuestro grupo de trabajo^[4] hemos encontrado que las sales de oxoamonio (Br-TEMPO) en presencia de una base pueden funcionalizar los grupos hidroxilo (-OH) de la superficie de las nanopartículas de dióxido de silicio NPSi, así como los -OH de polímeros hidroxiterminados, con grupos nitróxido en un solo paso de síntesis, para poder generar injertos controlados o bien copolímeros en bloque. En este trabajo, por primera vez se presenta la funcionalización de NPM con grupos nitróxido obteniendo un híbrido NPM-g-TEMPO, para posteriormente en presencia de monómero de estireno generar injertos controlados de poliestireno desde la superficie de las NPM. Los materiales del tipo núcleo-coraza exhibieron propiedades en super-paramagnéticas en función del tamaño de la coraza.

Experimental

Materiales: Cloruro de hierro (II) ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), cloruro de hierro (III) ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), hidróxido de amonio (NH_4OH), metilmetacrilato (MMA), bromuro de didodecildimetilamonio (DDAB), bromuro de dodeciltrimetilamonio (DTAB), acetona ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$), metanol (CH_3OH), bromo (Br_2 , 99.99%, $M_n = 159.82 \text{ g/gmol}$), monómero de estireno (St, $\geq 99\%$), trietilamina. Todos los reactivos fueron proveídos por Sigma Aldrich y fueron usados como se recibieron, excepto el estireno el cual fue destilado al vacío en presencia de hidruro de calcio. 2,2,6,6-tetrametilpiperidina-N-oxil (TEMPO, $> 98\%$), hidruro de calcio (CaH_2 , 92%), Fueron proveídos por Alfa Aesar. Metanol (CH_3OH , J. T. Baker). Sal de Br-TEMPO fue sintetizada a partir del procedimiento reportado por nuestro grupo previamente^[4]. La síntesis de las nanopartículas de magnetita (NPM) fue realizada siguiendo la estrategia reportada por Esquivel *et al.*^[5]

Funcionalización de NPM con SO (Br-TEMPO)

La reacción de funcionalización se llevó a cabo en un reactor de vidrio de 100 mL bajo atmósfera inerte en donde se colocó 0.10 g de NPM, 0.06 g de Et_3N , 1.0 mL de DMF y 5.0 mL de Cl_2CH_2 como disolvente. Posteriormente, el reactor se colocó en baño de ultrasonido durante 10 min para dispersar por completo las NPM. Simultáneamente, se realizó una disolución de sal de Br-TEMPO. La disolución se adicionó gota a gota al reactor para llevar a cabo la reacción. La reacción de funcionalización se llevó a cabo a 2°C durante 4 h. Las NPM funcionalizadas con

TEMPO (NPMF) se filtraron a vacío utilizando una membrana de nylon, y se lavaron exhaustivamente con CH_2Cl_2 . Finalmente, se secaron a vacío 12 h antes de ser caracterizadas.

Síntesis de injertos controlados de poliestireno sobre NPM funcionalizadas.

La síntesis de injertos controlados se llevó a cabo haciendo reaccionar las NPMF (híbrido de NPM-g-TEMPO) con monómero de estireno, dando lugar al crecimiento controlado de injertos de poliestireno sobre la superficie de las NPMF. El control de crecimiento del poliestireno lo brinda el nitroxido (TEMPO). La polimerización se llevó a cabo. La síntesis se realizó a cabo en viales de vidrio de 20 mL, a 125 °C. En cada vial se pesaron 0.015 g de NPMF, 1.5 g de monómero de estireno y 0.5 g de DMF. Para obtener el crecimiento controlado de los injertos de diferente longitud, se tomaron 4 viales a diferentes tiempos de reacción: 30 min., 1 h, 1.5 h y 2 h de reacción. El polímero “libre” se separó de las NPM-g-PSt empleando ciclos de filtrado usando membranas de nylon de 0.2 micras

Resultados y Discusión

La síntesis de las NPM se llevó a cabo mediante precipitación en microemulsión bicontinua siguiendo la ruta propuesta por Esquivel *et al.*^[5]. Las NPM se caracterizaron por difracción de rayos X (XRD) y microscopía electrónica de barrido (SEM). El XRD obtenido de las NPM sintetizadas es mostrado en la Figura 1A y fue comparado con un difractograma de NPM de la base de datos del equipo de difracción, con el fin de determinar las fases presentes en las NPM sintetizadas.

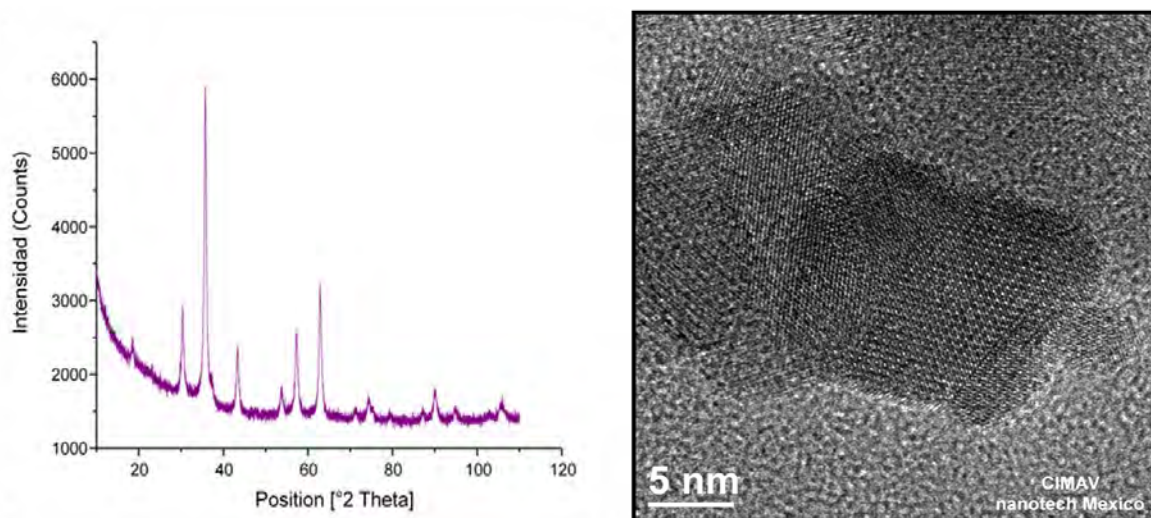


Figura 1. A) XRD de las NPM correspondiente a 100% magnetita; B) Fase cristalina obtenida por TEM de las NPM sintetizadas en este trabajo

La Figura 1A presenta el XRD correspondiente a la fase de magnetita. Durante la síntesis por microemulsión bicontinua, no se obtuvo presencia de otra fase (hematita) como lo observado previamente por Esquivel *et al.*^[5] Por su parte, la Figura 1B muestra una micrografía por TEM en donde se revela el arreglo atómico de los átomos de Fe, además las NPM sintetizadas tiene un tamaño entre 15-10 nm, motivo por el cual presentan un comportamiento super-paramagnético, como más adelante se demostrará.

Caracterización de las NPMF

Para corroborar de forma cualitativa la funcionalización de las NPM, se analizaron las NPM vírgenes (sin modificar) y las NPM funcionalizadas con TEMPO (NPMF) por medio de espectroscopia de Infrarrojo FT-IR (transmitancia). Los espectros se presentan en la Figura 2.

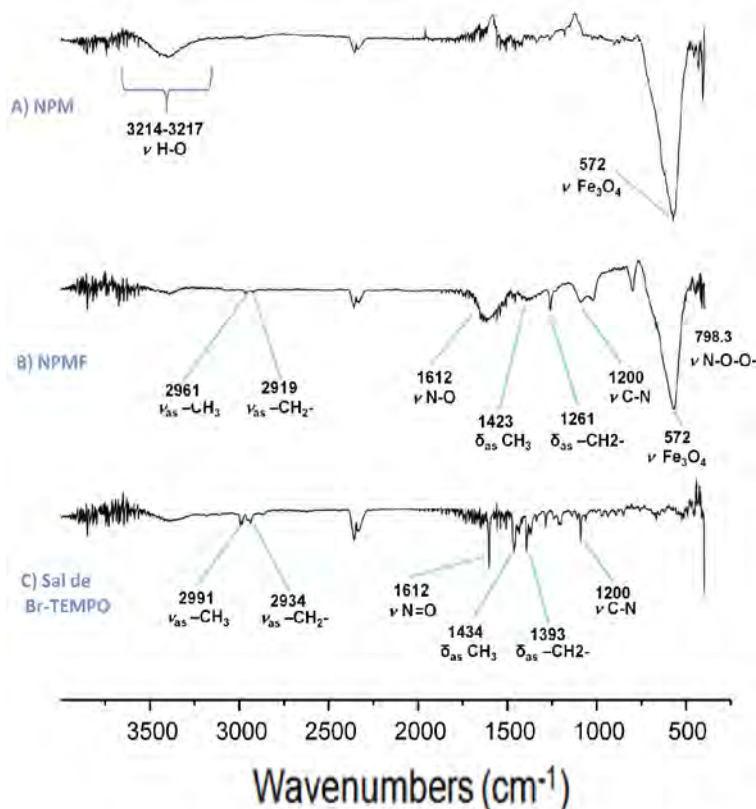


Figura 2. FT-IR correspondiente a: **A)** NPM vírgenes (sin funcionalizar), **B)** NPM funcionalizadas con grupos TEMPO y **C)** sal de Br-TEMPO

La Figura 2A muestra las vibraciones características de las NPM vírgenes (sin modificar). Se observa una banda de estiramiento del enlace intermolecular (ν H-O) en la región de 3214–3617

cm^{-1} y, en 572 cm^{-1} una fuerte banda asignable a las vibraciones correspondientes al enlace Fe-O ($\nu \text{ Fe}_3\text{O}_4$) de la magnetita. En la Figura 2B correspondiente a las NPM funcionalizadas, se aprecian nuevas vibraciones centradas en 2919 cm^{-1} y 2961 cm^{-1} , atribuidas a las vibraciones asimétricas de estiramiento (ν_{as}) del enlace C-H del grupo TEMPO de los enlaces de metilo ($\nu_{\text{as}} - \text{CH}_3$) y metileno ($\nu_{\text{as}} - \text{CH}_2-$) respectivamente. Posteriormente en 1261 cm^{-1} y 1423 cm^{-1} se muestran vibraciones de flexión asimétricas (δ_{as}) del enlace C-H de los enlaces del metilo ($\delta_{\text{as}} - \text{CH}_3$) y metileno ($\delta_{\text{as}} - \text{CH}_2-$) del grupo TEMPO. En 1612 cm^{-1} se observa una banda ancha y mediana que corresponde a la vibración del enlace ($\nu \text{ N-O}$) del grupo nitróxido y en 1200 cm^{-1} una banda ancha y mediana asignable a las vibraciones del enlace ($\nu \text{ C-N}$) del grupo TEMPO. También se puede observar una banda en 801 cm^{-1} que corresponde a las vibraciones del enlace N-O-O-Fe del híbrido NPM-g-TEMPO. Debido a que las NPMF presentan las bandas características del grupo orgánico TEMPO mostradas en la Figura 2A, indica que el grupo TEMPO se encuentra presumiblemente enlazado a la superficie de las NPM.

Análisis de los materiales Núcleo-Coraza por SEM

Se realizaron micrografías por SEM, para determinar el tamaño de los materiales híbridos núcleo-coraza (MHNC) así como para observar la morfología de estos. En la Figura 3 se aprecian, los materiales híbridos obtenidos a 30, 60, 90 y 120 minutos de polimerización.

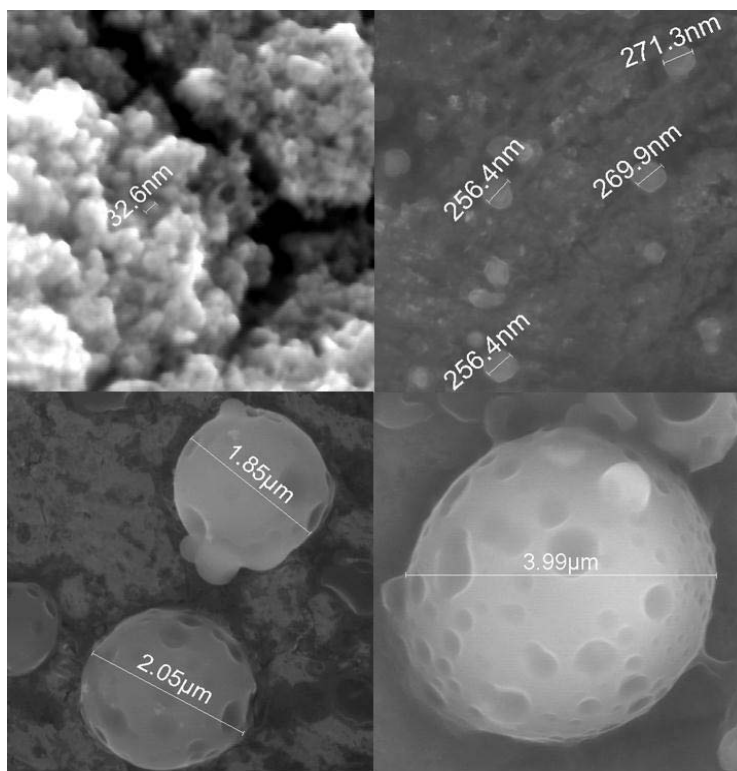


Figura 3. SEM correspondientes a híbridos núcleo-coraza: **A)** 30 min, **B)** 60 min, **C)** 90 min y **D)** 120 min de polimerización de NPMF en presencia de monómero de estireno a 125°C

La Figura 3A muestra los materiales híbridos obtenidos en 30 min de polimerización, donde se puede apreciar que el tamaño de estos se encuentra alrededor de los 32.6 nm, lo que indica que el tamaño de la coraza es de 11.3 nm aproximadamente. Debido a que el tamaño de coraza es muy pequeño los MHN-C se encuentran en forma de racimos de uvas (no dispersos) debido a su magnetismo, lo que indica que estos no han sido estabilizados completamente. En la Figura 3B se aprecian los MHN-C obtenidos a 60 min, en los cuales es importante destacar que se encuentran dispersos, además de observarse que el tamaño de estos se encuentra en un rango entre 256.4-271.3nm, lo que indica que el tamaño de coraza es de aproximadamente 126.75 nm de espesor, motivo por el cual se puede concluir que los injertos de PSt crecieron de forma controlada. De igual manera los MHN-C obtenidos a 90 min de polimerización presentan las mismas características: se encuentran dispersos, con morfología esférica bien definida y tamaño de entre 1.8-2.0 μm . Finalmente la Figura 3D se presenta los MHN-C obtenidos a 120 min de polimerización, donde se aprecia morfología esférica bien definida, además de estar dispersos y presentar un tamaño que oscila entre los 4 μm . Es importante resaltar que al aumentar el tiempo de polimerización se obtiene un incremento del tamaño de la coraza, además de observarse que la morfología de los MHN-C es completamente esférica y definida, lo cual indica que los injertos de PSt crecieron controlados.

Determinación de la respuesta magnética

Una vez comprobada la obtención de injertos controlados de PSt sobre la superficie de las NPMF se procedió a medir la respuesta magnética de los materiales híbridos obtenidos, para determinar cómo afecta el incremento del tamaño de la coraza en las propiedades magnéticas.

Para caracterizar los materiales obtenidos se siguió el modelo teórico de la permeabilidad magnética μ , el cual establece que la permeabilidad ~~magnética~~ relativa de un material con propiedades magnéticas se puede determinar utilizando una bobina sin núcleo con un valor de inductancia conocido (L_0), después se debe introducir un núcleo del material a probar para aplicar un campo magnético de magnitud conocida para obtener el valor de inductancia del material (L). Posteriormente se procedió a calcular la permeabilidad relativa de la muestra mediante la siguiente ecuación:^[6] $\mu_R = L_0/L$;

Donde: L_0 corresponde al valor de inductancia de la bobina sin núcleo (vacía)

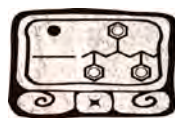
L corresponde al valor de inductancia del material

Si $\mu_R \approx 1$, el material presenta propiedades paramagnéticas,

$\mu_R < 1$ el material es diamagnético

$\mu_R > 1$ el material en cuestión será ferromagnético^[6].

En la Figura 4 se presentan los resultados de la determinación de la respuesta magnética. En la gráfica de la Figura 4A se observa que los valores obtenidos de la respuesta magnética para las NPM tanto vírgenes como funcionalizadas, presentan valores de permeabilidad relativa cercanos a uno de la misma manera que los materiales híbridos obtenidos, con esto se demuestra que las



NPM sintetizadas cumplen con tener propiedades superparamagnéticas para uso en la fabricación de fluidos ferromagnéticos.

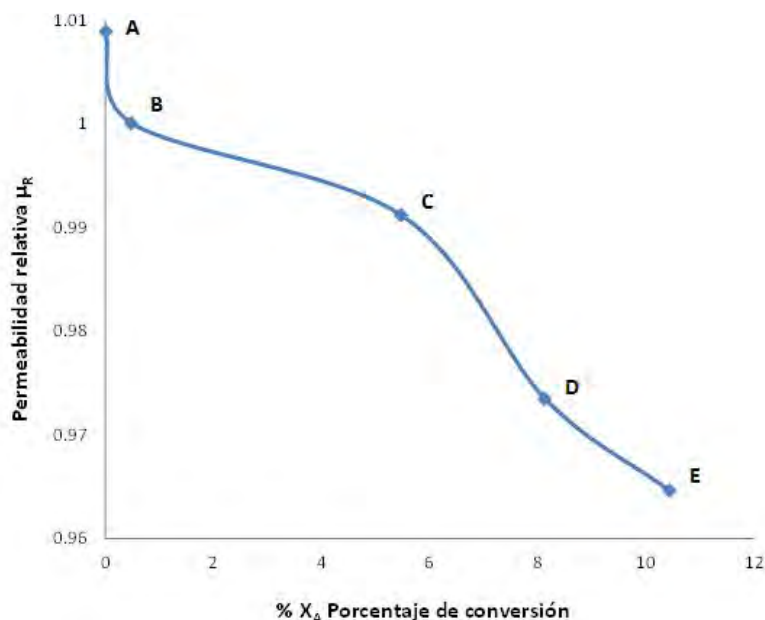


Figura 4. Gráfica de la respuesta Magnética de **A**) NPM vírgenes, **B**) NPMF (NMP funcionalizadas con TEMPO), **C**) MHN-C 60 min, **D**) MHN-C 90 min y **E**) MHN-C 120 min.

Finalmente también se puede observar que al aumentar el tamaño de la coraza la respuesta magnética disminuye, esto se debe a que al aplicar un campo magnético los espines de las NPM se alinean en respuesta al campo aplicado; sin embargo, al retirar el campo estos espines deben volver a su orientación original debido al comportamiento superparamagnético que presentan. Notese, que se ven afectados porque al aumentar el tamaño de coraza sobre la superficie, los espines se verán impedidos a regresar a su estado original, debido al impedimento estérico de la coraza de PST.

Conclusiones

Se comprobó la factibilidad de sintetizar en un solo paso químico, materiales híbridos del tipo NMP-g-TEMPO empleando sales de oxoammonio (Br-TEMPO). Además de la posibilidad de emplear las nanopartículas de magnetita funcionalizadas como especies iniciantes en la síntesis de injertos controlados de poliestireno sobre la superficie de las NPM, en donde se obtuvieron cuatro tamaños de coraza en función de tiempo de polimerización. Finalmente se comprobó mediante el modelo teórico de la permeabilidad magnética μ que al aumentar el tamaño de coraza de los materiales híbridos sintetizados la respuesta magnética disminuye.



Mérida, Yucatán, 7-10 de Noviembre de 2012

Agradecimientos

Los autores agradecen al Laboratorio Nacional de Nanotecnología (NANOTECH-México) en CIMAV así como al MSc. César Leyva por el apoyo brindado en la caracterización por TEM. También se agradece al CONACYT por el apoyo brindado en el Proyecto de Ciencia Básica 84322-2008.

Referencias

- [1] P. C. Hartmann, R. D. Sanderson, *Macromol. Symp.* **2007**, 225, 24–35.
- [2] R. Matsuno, K. Yamamoto, H. Otsuka, A. Takahara, *Macromolecules* **2004**, 37, 2203–2209.
- [3] Z. Chen, Q. Yang, K. Peng, Y. Guo, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2010**, 119, 3582–3590
- [4] J. Bonilla-Cruz, T. E. Lara-Ceniceros, E. Saldívar-Guerra, E. Jiménez-Regalado, *Macromol. Rapid. Commun.* **2007**, 28, 1397–1403.
- [5] J. Esquivel, I Facundo, M. Treviño, R. López, *J. Mater. Sci.*, **2007**, 42, 9015–9020.
- [6] T. Lewowski, K. Wozniak, *Eur. J. Phys.*, **1997**, 18, 6, 453–455.



XXV
Congreso Nacional
de la Sociedad
Polimérica de México

Mérida, Yucatán, 7-10 de Noviembre de 2012

Monitoreo cinético de la polimerización de etileno 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 #140, Saltillo, Coahuila, 25253 Mexico

*Autor correspondiente: rinfante@ciqa.mx

RESUMEN

Se ilustra el empleo de 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 metallocénicos 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.

INTRODUCCION

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⁾.

Las 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.

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 to the best of our knowledge. 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.

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:

$$F_e C_{Pe}(T - T_e) - UA(T - T_j) + r_p V \Delta H M_e = \frac{d m_R C_{PR} T}{dt} \quad (2)$$

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.



Mérida, Yucatán, 7-10 de Noviembre de 2012

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):

$$\begin{aligned} \text{Pol} &= \int_0^{t_r} r_p V dt = \frac{UA}{M_e} \int_0^{t_r} (T - T_j) dt \\ &= K_{\text{cal}} \int_0^{t_r} (T - T_j) \end{aligned} \quad (5)$$

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. La actividad instantánea del catalizador está dada por:

$$A = \frac{r_p M_e}{[C]} \quad (6)$$

donde A es la actividad del catalizador, gr/mol catalizador-s; [C] es la concentración del catalizador, mol/L.

El método también se puede emplear en forma predictiva, esto es, determinar la velocidad de polimerización que se tiene al instante durante una prueba si se dispone de valores previos de la constante K_{cal} .

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:

$$r_p = \frac{M_e}{V} F_e \quad (7)$$

Como en el caso calorimétrico, la relación entre actividad del catalizador y velocidad de polimerización está dada por (6).

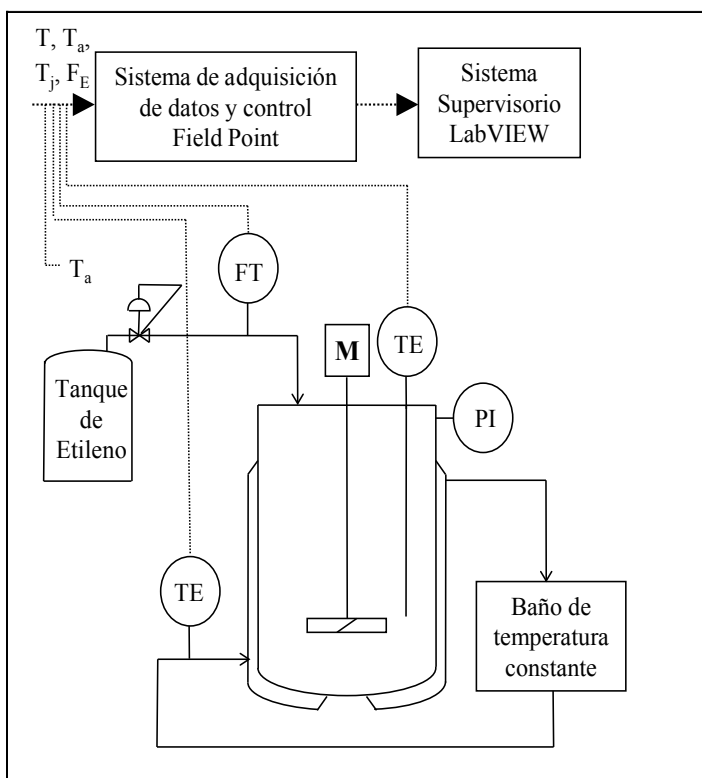


Fig. 1. Arreglo del sistema de reacción de laboratorio para polimerizaciones de etileno en slurry mediante catalizadores de coordinación.

DESCRIPCION 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.

Supervisory system

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 las variables del proceso.

METODOS EXPERIMENTALES

Isoperibolic operation of the 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 metallocenos

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.



RESULTADOS Y DISCUSION

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.

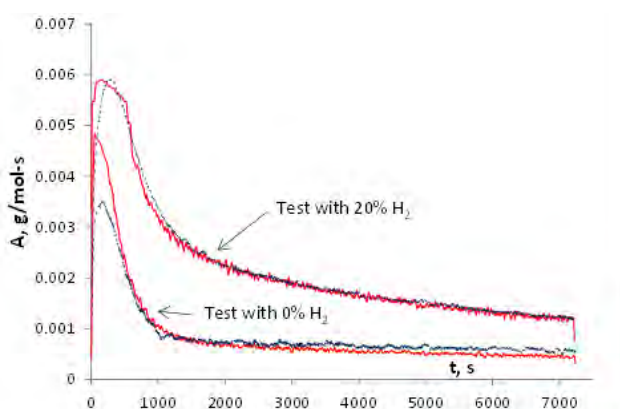
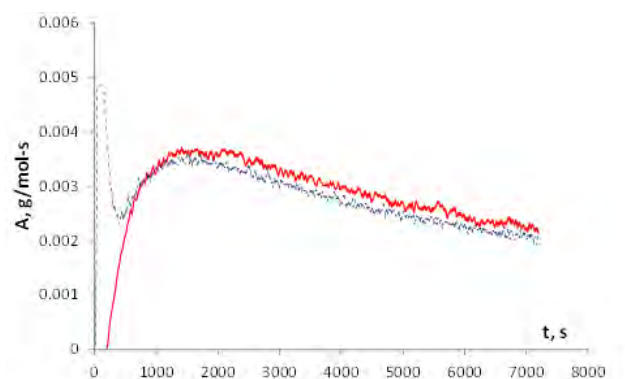


Fig. 2. Comparación de monitoreo de la actividad catalítica con ambos métodos en dos pruebas de polimerización del sistema catalítico S1 (calorimetría con línea discontinua) y medición de flujo de etileno (línea continua).

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.





Mérida, Yucatán, 7-10 de Noviembre de 2012

Fig. 3 Actividad del catalizador en la polimerización del sistema catalítico S2 empleando 20% de H₂ en la corriente de etileno. Método directo con línea continua, método calorimétrico con línea a trazos.

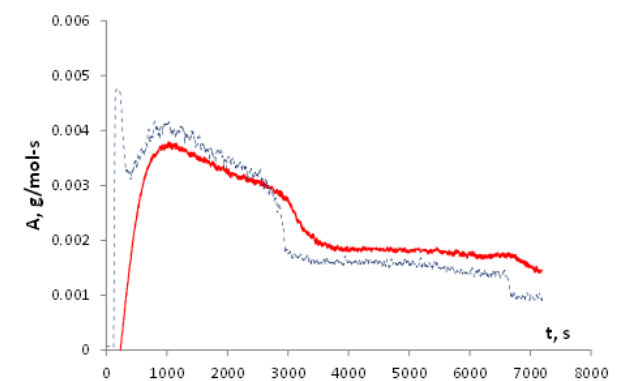


Fig. 4 Actividad del catalizador en la polimerización del sistema catalítico S2 con corriente de etileno puro. Método directo con línea continua, método calorimétrico con línea a trazos.

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 TiCl₃ Loading Supported Catalyst," Macromolecular Reaction Engineering, 1, 160-164, 2007



Depósitos de azufre sobre películas poliméricas mediante la técnica pacvd empleando una mezcla de H₂S/CO₂

A. R. Y. Ruiz-Martínez*; M. G. Neira-Velázquez; E. Hernández-Hernández; C. G. Hernández-Ramos; Y. A. Perera-Mercado; M. A. Zamarrón-Ponce

Centro de Investigación en Química Aplicada, Blvd. Enrique Reyna Hermosillo No. 140, Colonia San José de los Cerritos, C.P. 25294, Saltillo, Coah. México. E-mail: jazerruz@gmail.com

RESUMEN

Las partículas de azufre con dimensiones de micro y nanómetros usualmente presentan propiedades antibacterianas e hidrófobas las cuales abren nuevas oportunidades de aplicación de estos materiales. En el presente trabajo se utilizó la técnica de deposición química de vapor asistido por plasma (PACVD) de una mezcla de H₂S/CO₂ 50/50 para depositar azufre sobre películas de polietilentereftalato (PET) con la finalidad de cambiar sus propiedades superficiales. Las películas se introdujeron en un reactor de plasma cilíndrico y se modificaron a potencias de 300 W con un flujo de entre 0.1 a 0.8 mbar. La morfología, composición química, propiedades térmicas y características superficiales de las películas modificadas se determinaron por microscopía electrónica de barrido (SEM), energía dispersiva de rayos X (EDX), espectroscopia de infrarrojo y mediciones de ángulo de contacto. Se observó que hay una dependencia tanto de la morfología como de la composición química con el flujo de gas empleado y de la potencia aplicada al sistema. Lo anterior se refleja en un cambio en el ángulo de contacto indicando la posibilidad de manipular las propiedades superficiales con las condiciones de tratamiento. Las propiedades térmicas de los depósitos de azufre sugieren la formación de dos fases cristalinas del azufre que son formadas en condiciones de vacío.

Introducción

El aprovechamiento de gases de desecho de varios procesos industriales actualmente se está estudiando exhaustivamente con la finalidad de tener procesos sustentables. Estos subproductos pueden ser como el gas amargo obtenido del endulzamiento del gas natural. El gas amargo está compuesto principalmente de H₂S y CO₂ del cual se ha reportado la obtención de azufre elemental mediante el uso de diferentes procesos, como el proceso Claus, la descomposición térmica, procesos catalizados, métodos electroquímicos, fotoquímicos y plasma.

En particular el azufre es un elemento que tiene distintas aplicaciones en la industria de los fertilizantes, farmacéutica, hules, como agente antimicrobiano, insecticidas, fumigantes, etc. A escala nanométrica el azufre se ha empleado en la industria farmacéutica, en la síntesis de nanocompuestos para baterías de litio y modificación de nanotubos de carbón. El método más empleado para la síntesis de nanopartículas de azufre es la microemulsión. [1]

Existen varios métodos reportados para producir depósitos de azufre en diferentes materiales que por lo general tiene aplicaciones en la electrónica. [2] Métodos como la pulverización catódica y el método de deposición por haz de electrón producen altas temperaturas que limitan la elección del sustrato. [3] Usando la técnica por deposición química de vapor asistido por plasma (PACVD) se puede utilizar materiales poliméricos sin que el sustrato sufra algún cambio fisicoquímico.



Para obtener depósitos de azufre por PACVD se utiliza el craqueo de un gas sulfurado. El craqueo del gas se realiza mediante la producción de un plasma en el gas sulfurado favoreciendo el rompimiento de la molécula. Se ha reportado para la producción del plasma diferentes tecnologías como el caso de radio frecuencia [4], microondas [5,6] y por corriente directa de arco deslizante [7,8].

Por otra parte, el PET es un polímero semicristalino cuyas aplicaciones se extienden desde la elaboración de botellas de bebidas carbonatadas hasta aplicaciones biomédicas. Es un material versátil que se puede procesar en diferentes conformaciones como placas, contenedores y fibras. En la literatura se han encontrado diferentes métodos de modificación superficial del PET con diversos gases mediante el uso de plasma. En su mayoría con aplicaciones de barrera, decorativa, mejoramiento de la resistencia de la superficie y compatibilidad [9,10]. Estos métodos por lo general aplican la técnica PACVD y producen diferentes tipos de reacciones como causar entrecruzamiento, reacción química, ablación y aumentar la energía de la superficie. Los recubrimientos por plasma en PET se depositan *in-situ*, sin necesidad de emplear solventes o químicos.

En el presente trabajo se hacen depósitos de partículas de azufre sobre películas de PET a través de la técnica de PACVD empleando una fuente de radio frecuencia y utilizando una mezcla de gases de H_2S/CO_2 .

Experimental

El sistema empleado para la descomposición de la mezcla de H_2S/CO_2 50/50 es un diseño acoplado a un reactor de plasma que consta de un sistema de vacío, un neutralizador de gases ácidos no craqueados, un sistema de alimentación de gases y el generador de radio frecuencia de 13.56 MHz. El reactor de plasma consiste de un tubo cilíndrico de vidrio pirex con tapas de aluminio conectado inductivamente mediante una bobina alrededor de la misma al generador de radio frecuencia.

La presión de los gases empleados durante el proceso de disociación varía desde 0.1 hasta 0.8 mbar y se aplicó una potencia de 300 W. Los tiempos de tratamiento varían desde 20 minutos hasta 90 minutos.

Las especies formadas durante el proceso de disociación fueron detectadas con un espectrómetro de emisión óptica (OES) con un intervalo de detección de 300 a 900 nm. El material depositado en los sustratos colocados dentro del reactor se caracterizó por calorimetría diferencial de barrido, difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido (SEM). El carácter hidrófobo se evaluó mediante la medición del ángulo de contacto con agua empleando un goniómetro.

Resultados y Discusión

En la Figura 1 se presentan los espectros de emisión de la mezcla H_2S/CO_2 50/50 las señales de emisión en 486.1 nm (H_β) y 656.28 nm (H_α). [11] Las señales ubicadas en 519.1 y 560.49 nm están asociadas a iones del CO^+ y O^+ respectivamente. El azufre presenta una señal de emisión en la mezcla en aproximadamente 450 nm y carbono en 603 nm. Las señales de emisión claramente indican que el craqueo de la mezcla se obtiene H, O, S, CO_2 y C. Las señales entre 370 y 450 nm podrían corresponder a diferentes estados ionizados del azufre.

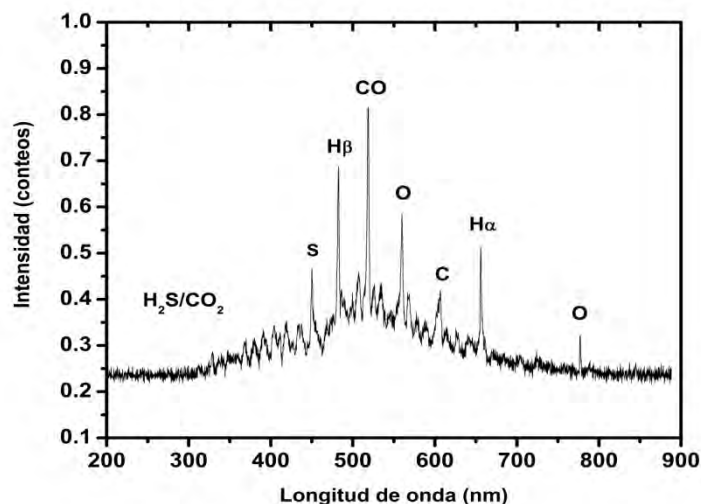


Figura 1. Espectros de emisión $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$ 50 ppm a una potencia de 300 W. b) Patrones de difracción de rayos X de partículas de azufre sintetizadas por plasma a 300 W.

En la Figura 2 Se muestra los planos de difracción en las posiciones 2θ y sus respectivas intensidades corresponden a cristales de azufre de la fase ortorrómbica (fase alfa). El plano [222] ubicado en aproximadamente 23° es el que mayor intensidad presenta en el difractograma del azufre proveniente del gas.

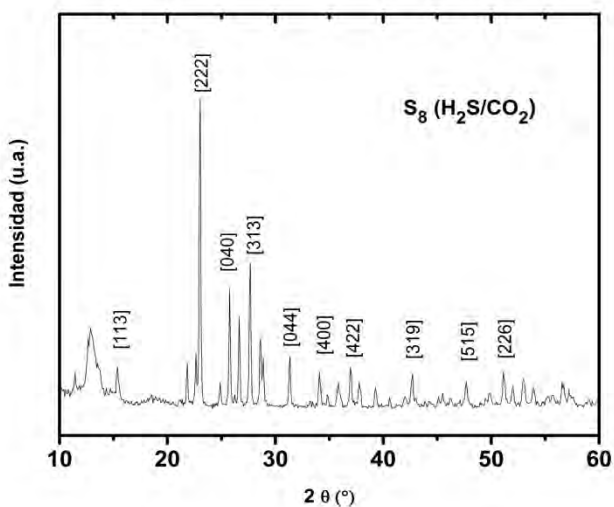
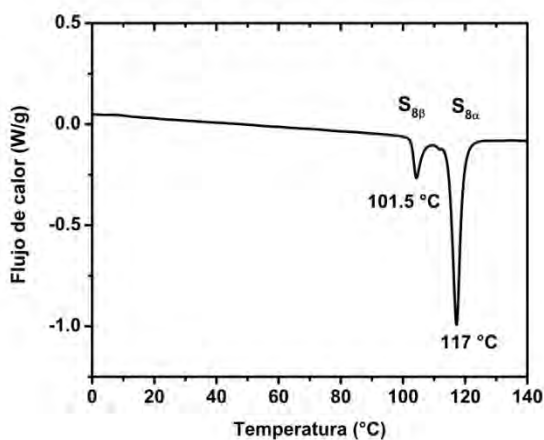
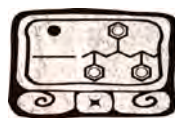
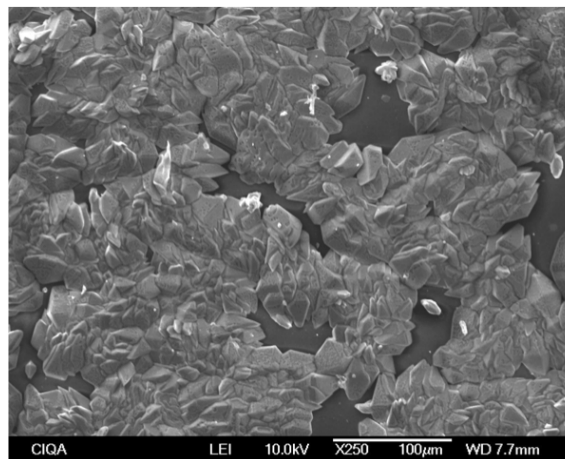


Figura 2. Patrones de difracción de rayos X de partículas de azufre formadas por plasma a 300 W.



a)



b)

Figura 3. a) Curvas de DSC del azufre obtenido del H_2S/CO_2 a una potencia de plasma de 300 W. b) Imágenes de SEM de las películas de PET provenientes de la mezcla de H_2S/CO_2 .

En la Figura 3a se presentan los termogramas durante el primer calentamiento de las muestras en donde se puede apreciar la presencia de dos endotermas en 101.5 y 117 °C, aproximadamente. La primera señal está asociada a la fusión de fase beta del azufre (monoclínica) y la segunda corresponde a la fase alfa del azufre (ortorrómbica). La entalpía de fusión de la fase alfa durante el primer calentamiento es de 59.46 J/g mientras que para la fase beta es de 12.81 J/g. Estos resultados concuerdan con los reportados previamente en donde se indican que la fase alfa es la más estable termodinámicamente.[12]

En la Figura 3b se presentan imágenes de SEM de las películas de PET provenientes de la mezcla de H_2S/CO_2 con una morfología compuesta por partículas micrométricas rombohedrales que además son porosas.

De las propiedades superficiales se observó un cambio en el ángulo de contacto de 30° hasta 102° aproximadamente. Esto depende directamente de la morfología del azufre depositado y de las propiedades químicas del azufre como se ha reportado con otros materiales. [13,14] El azufre es hidrófobo y las propiedades superficiales de las películas modificadas tienden a serlo también.

Conclusiones

La disociación del H_2S/CO_2 en plasma frío de radio frecuencia permite la síntesis de nano y micropartículas de azufre que se pueden depositar sobre películas poliméricas de PET. La morfología de las partículas sintetizadas depende tanto de los gases como del tipo de sustrato empleado. Los depósitos de azufre en PET podrían tener un alto valor agregado con nuevas oportunidades de mercado.



Agradecimientos

A proyecto de fondo SENER Hidrocarburos No. 127499. A Jorge Felix Espinoza, Maria Lourdes Guillen, Ma. Guadalupe Méndez Padilla, Ma. Luisa Lopez Quintanilla, Blanca Margarita Hurta Martinez, Julieta Sanchez Salazar y Guadalupe Telles de CIQA por su ayuda en la caracterizacion.

Referencias

- [1] Deshpande A.S., Khomane R.B., Vaidya B.K., Joshi R.M., Harle A.S., Kulkarni B.D., Research Letters, 3 (6), p. 221; 2008.
- [2] H. Kina, Y. Tamura¹, Y. Yamada¹, Y. Maruta¹, Springer Proceeding in Physics, Vol. 38, 180, 1989.
- [3] A. Matsuno, Kabushiki Kaisha Komatsu, US 5466494, 1995.
- [4] Strelkova M.I., Alekseev A.A., Patruchev B.I., Potapkin B.V., Rusanov V.D., Fridman A.A., Khimia Vysokikh Energii; 24(6); pp. 546-549; 1990.
- [5] Czernichowski A., Revue de l'institut Français du Pétrole, 53(2); pp. 163-179; 1998.
- [6] Czernichowski A., Chapelle J., Meguernes K., 9th International Symposium on Plasma Chemistry, Pugnochiuso (Italie), pp. 687-692, 1989.
- [7] Czernichowski P., Czernichowski A., US 5993761; 1999.
- [8] Czernichowski P., Czernichowski A., US 6,007,742; 1999.
- [9] Rudolf von Rohr, A. Bieder, V. Gondoin, Y. Leterrier, Thin Solid Films, 515, 5430–5438; 2007.
- [10] Simone Plog, Joachim Schneider, Matthias Walker, Surface & Coatings Technology 205, S165–S170; 2011.
- [11] Parigger G.C., Oks E., International Review of Atomic and Molecular Physics, 1(1); 2010.
- [12] Currel B. R., Williams A.J., Elsevier; Thermochemica Acta, 9(3), pp. 255-259, 1974.
- [13]. Sebastian E., Robert L. B., Florian W., Gottlieb S. O., Dustin N. David B. G., Cecily A. Eric A. H. Plasma Process. Polym. 6, 484-489 (2009)
- [14]. Antonella M., Rosa D. M., Fabio P., Pietro F., Francesco F., Riccardo A. Plasma Process. Polym. 6, 460-466 (2009).

Synthesis Of High Impact Polystyrene from Heterogeneous Solution: Influence of Molecular Weight of Polystyrene On the Phases Inversion, Morphology Development and the Impact Strength.

Florentino Soriano-Corral¹, Graciela Morales¹, Pablo Acuña Vazquez¹, Arely Cano-Martínez¹

¹Centro de Investigación en Química Aplicada, Blvd. Enrique Reyna H. No. 140, Saltillo, Coahuila. C.P. 25253

²Facultad de Industrias Extractivas, IPN, Distrito Federal, México.

ABSTRACT

High Impact Polystyrene (HIPS) was synthesized using polybutadiene (PB) or poly(butadiene-*b*-styrene) copolymer (SB, 3:7), in presence of 0, 5 and 7.5 wt-% of polystyrene (PS) with a Mn of 103 and 66 kg/mol, solved in styrene monomer (St). The interval of phase inversion (PI) was determined through the evolution of melt flow index (MFI) and corroborated by transmission electron microscopy (TEM), the conversion (*X*) and grafting degree (*GD*) were gravimetrically determined and impact strength (IS) tests were performed. When PS was added in the presence of SB or PB, the PI shifted to lower values of polymerization time as was expected. The morphology of the reference HIPS (using SB) was of the core shell type and in the case of adding 5 or 7.5 wt-% of PS the morphology at the PI interval changed to a quasi-salami and/or labyrinth type and in the case of the adding PS (5 and 7,5 w-%) with a Mn of 103 kg/mol a bimodal morphology core-shell/salami was observed. In the case of PB was used the particle size increased from 0.5 μm for the reference HIPS to 4 μm . Its behavior was attributed to the high interfacial tension generated by the PS added at the beginning of the reaction due to the incompatibility between PS and PB. The IS increased from 20 (reference HIPS) to 30 J/m for HIPS with 7.5 wt-% of PS and SB as a precursor rubber. Meanwhile, using PB the IS did not have significant changes, remained at 60 J/m (± 2 J/m) for all HIPS synthesized. It is due to the poor anchorage of higher rubber particles in the PS matrix, because, the *GD* was too low.

Introducción

El poliestireno de alto impacto (HIPS) es una aleación polimérica heterofásica constituida por una fase continua de poliestireno homopolímero (PS) y una fase dispersa en forma de partículas discretas de hule entrecruzado e injertado y que generalmente puede presentar mono o múltiples oclusiones de PS (Figura 1-I_{PS}). De acuerdo a la literatura, la morfología de un HIPS es la responsable de conferir las propiedades de resistencia al impacto de este tipo de materiales [1]. En este mismo sentido es importante conocer los diferentes fenómenos que ocurren durante la síntesis del HIPS los cuales son influenciados por parámetros propios del proceso y la receta de síntesis, y que además contribuyen a la fijación de la morfología de este tipo de materiales. Entre los parámetros más estudiados para el establecimiento de la morfología final de un HIPS se pueden mencionar los siguientes: temperatura de polimerización, la velocidad de agitación [2], el tipo y concentración de hule [3-5], el tipo y concentración de iniciador y el uso o no de agentes de transferencia de cadena [6]. Los fenómenos que ocurren durante la síntesis del HIPS pueden ser mejor comprendidos mediante el diagrama de ternario [7], PS/PB/estireno (St), de la Figura 1I Inicialmente se tiene una solución homogénea constituida por hule disuelto en St ("1") (generalmente polibutadieno, PB), una vez que inicia la polimerización (región I_{PB}) indicada por

la flecha en el diagrama ternario, el sistema se torna heterogéneo debido a la segregación de una nueva fase constituida por PS/St, dispersa en la fase PB/St, esto debido a la incompatibilidad entre el PB y el PS. En seguida la fase PS/St colecta todo el PS generado y se incrementa con el tiempo de polimerización. Después, se alcanza una etapa de transición conocida como co-continuidad (región II en el diagrama ternario), es decir, una etapa donde no se distingue cual fase se encuentra dispersa en la otra, donde el volumen de ambas fases es igual. Finalmente, con la consecuente polimerización de St y en presencia de agitación la fase PS/St inicialmente dispersa pasa a formar la fase continua, lo cual sucede aproximadamente con la mínima desigualdad de volúmenes entre el PS generado y el PB (región I_{PS} , “2”, mejor conocida como etapa de inversión de fases, IF). Una vez que esta última etapa ocurre se establece la morfología de un HIPS y permanece sin cambios significativos hasta conversión total. Cabe mencionar que desde el inicio y durante las diferentes etapas antes mencionadas se genera simultáneamente un copolímero de injerto (PB-g-PS) el cual es responsable de la estabilización entre las fases y que además, dependiendo de la concentración de dicho copolímero puede influenciar el fenómeno de IF y por lo tanto el establecimiento de la morfología en un HIPS.

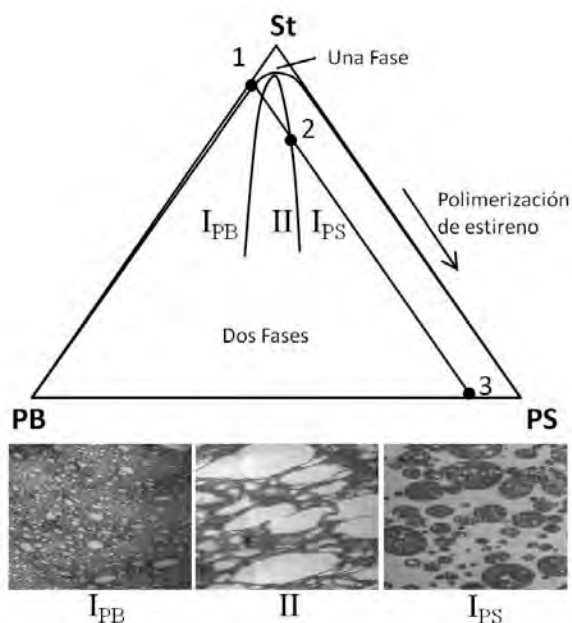


Figura 1. Diagrama de fases y desarrollo morfológico durante la polimerización de un HIPS.

Hasta la fecha existe gran cantidad de estudios que consisten en el control y desarrollo de la morfología en un HIPS, donde, se resalta la influencia de los parámetros, arriba mencionados sobre los parámetros morfológicos de este tipo de materiales, tal como, diámetro promedio de partícula (D_p), fracción volumen de la fase dispersa (Φ), distancia entre partículas, entre otros. Cabe mencionar que estos parámetros se asocian directamente con la resistencia al impacto y las propiedades mecánicas en el producto final. Sin embargo, poco se ha estudiado acerca de la polimerización de HIPS desde una solución heterogénea PS/PB/St, es decir, partiendo desde una concentración inicial de PS intermedia a los puntos 1 y 2 en el diagrama ternario de la Figura 1. Al respecto Baer et. al. [3,4] desarrollaron un trabajo donde se consideró fundamentalmente el

efecto de la relación de viscosidades entre las fases (η_{PB}/η_{PS}), partiendo de una solución heterogénea a partir de St, PB ($M_w=30-110$ kg/mol) y PS, Además, Baer reporta concentraciones de PS ubicadas en diagrama ternario, antes y después del fenómeno de IF, cabe destacar que en este caso los autores utilizan un PS con un peso molecular similar al que se genera durante la polimerización del HIPS, es decir que la relación de viscosidades entre las fases es modificada únicamente mediante la variación del M_w del PB, lo que dio como resultado un incremento en D_p de los distintos materiales estudiados.

Considerando los resultados obtenidos por Baer el presente trabajo se enfocó en analizar el efecto de la incorporación de dos diferentes PS ($M_{nPS1}=66$ kg/mol y $M_{nPS2}=103$ kg/mol) a concentraciones de 0, 5 y 7.5 % en peso, partiendo de una solución heterogénea PB/PS/St y utilizando dos diferentes hules, PB y un copolímero estireno-*co*-butadieno (SB) con una composición del 30 % del bloque de PS. Esto a fin de elucidar el efecto de la incorporación de PS con distinto peso molecular y utilizando dos diferentes hules precursores, sobre el desarrollo morfológico, el intervalo de IF, la morfología final y la resistencia al impacto.

Experimental

Para la síntesis del HIPS se utilizaron dos diferentes hules grado industrial, un PB (Diene 40) con un M_n de 196 kg/mol y un copolímero SB (Solprene 1322) con una relación PS:PB 30:70 y un $M_n=250$ kg/mol, ambos suministrados por Dynasol Elastomeros S. A. de C. V. Se utilizaron, además, dos diferentes poliestirenos PS1 con un $M_n=66$ kg/mol y PS2 con un $M_n=103$ kg/mol de Resirene S.A. de C. V. El estireno (St) utilizado fue de grado industrial y fue provisto por Poliformas Plásticas S. A. de C. V. Cabe mencionar que la concentración de hule se fijó en un 8 % en peso, mientras que de PS se utilizaron concentraciones de 0, 5 y 7.5 % en peso. Se utilizó peróxido de benzoilo (0.1 % en peso) como iniciador de radicales libres. En las Tablas 1 y 2 se muestran las diferentes formulaciones sintetizadas usando PB y SB, respectivamente, como hule precursor.

Tabla 1. Formulaciones de HIPS utilizando polibutadieno (PB) como hule precursor.

Formulación	^a [PS1] (%)	^b [PS2] (%)	^c [St] (%)	^d [PB] (%)	^e [I] (%)
PB1	-	-	92.0	8	0.1
PB2	5	-	87.0	8	0.1
PB3	7.5	-	84.5	8	0.1
PB4		5	87.0	8	0.1
PB5		7.5	84.5	8	0.1

^a[PS1] contenido de PS1 ($M_n=66$ kg/mol) incorporado al inicio de la polimerización, ^b[PS2] contenido de PS2 ($M_n=103$ kg/mol) incorporado al inicio de la polimerización, ^c[St] concentración de estireno, ^d[PB] concentración de PB, ^e[I] concentración de iniciador. La concentración (%) está dada en % en peso de cada reactivo.

La síntesis de HIPS se realizó utilizando la técnica de masa-masa, es decir, una primer etapa de la polimerización (masa agitada) fue llevada a cabo en un reactor de acero inoxidable a una temperatura de 90 °C, en presencia de agitación mecánica con un dispositivo de tipo ancla-

turbina, y en un periodo de tiempo variable, el cual dependió de la ocurrencia del fenómeno de inversión de fases. Cabe mencionar que durante la primera etapa se extrajeron muestras en periodos de tiempo de 20 a 30 min, para su posterior evaluación. Para alcanzar conversión total del monómero de St, la polimerización se siguió en una segunda etapa (masa estática), en esta etapa las muestras obtenidas durante la primera etapa fueron colocadas en tubos de vidrio y dispuestas en un reactor con agua, sin agitación alguna a una temperatura de 150°C, y fue aquí donde se alcanzó la conversión total ($X=1$) del monómero de St.

Tabla 2. Formulaciones de HIPS utilizando el copolímero SB como hule precursor.

Formulación	^a [PS1] (%)	^b [PS2] (%)	^c [St] (%)	^d [SB] (%)	^e [I] (%)
SB1	-	-	92.0	8	0.1
SB2	5.0	-	87.0	8	0.1
SB3	7.5	-	84.5	8	0.1
SB4	-	5.0	87.0	8	0.1
SB5	-	7.5	84.5	8	0.1

^a[PS1] contenido de PS1 (Mn=66 kg/mol) incorporado al inicio de la polimerización, ^b[PS2] contenido de PS2 (Mn=103 kg/mol) incorporado al inicio de la polimerización, ^c[St] concentración de estireno, ^d[SB] concentración de copolímero SB, ^e[I] concentración de iniciador. La concentración (%) está dada en % en peso de cada reactivo..

De las muestras obtenidas durante la síntesis en la primer etapa se determinó la conversión mediante precipitación del polímero formado (P) y utilizando la relación $X = \text{gr de P} / \text{gr de muestra inicial}$. De los sólidos precipitados se separó la fracción de insolubles del PS homopolímero mediante ultracentrifugación y se determinó por un lado, el grado de injerto (GI) en la fase hule [8] y por otro la distribución de peso molecular del PS homopolímero.

Por otro lado, de las muestras de HIPS llevadas hasta conversión total ($X=1$), se evaluó índice de fluidez (MFI) para establecer el intervalo de inversión de fases (IF), se prepararon placas mediante moldeo por compresión, las cuales posteriormente fueron cortadas hasta probetas estándar de acuerdo a la norma ASTM D256 para la medición de la resistencia al impacto.

De acuerdo a los resultados obtenidos mediante (MFI) se seleccionaron 3 muestras representativas para observar el desarrollo de la morfología de cada HIPS sintetizado. Para dicho análisis se realizaron cortes, en un ultramicrotomo criogénico LEICA-Ultracut, con un espesor de 70 nm, estos fueron teñidos utilizando vapores de tetraóxido de Osmio (OsO_4) a fin de contrastar las fases en el HIPS. Los cortes fueron analizados utilizando un microscopio electrónico de transmisión JEOL, las imágenes obtenidas se cargaron en un analizador de imágenes ImagePro 3.0, donde, se determinaron los parámetros morfológicos como, el diámetro de partícula promedio (D_p) y la fracción volumen de la fase dispersa (Φ).

Resultados y Discusión

En la Figura 2 se muestra la evolución de la conversión en función del tiempo para los diferentes HIPS sintetizados. Se observa que la incorporación de PS, no presentó desviaciones significativas entre la evolución de X de las diferentes recetas, independientemente del Mn y la concentración



utilizada, con respecto a los HIPS de referencia (SB1 y PB1). Lo anterior permite establecer que bajo las concentraciones de PS utilizadas y la variación de M_n del PS el incremento en la viscosidad global del sistema se mantiene en un régimen donde no existe variación en la evolución de X en la etapa de polimerización en masa agitada. De la misma Figura se observa que todas las recetas alcanzan la X necesaria para alcanzar el intervalo donde ocurre la inversión de fases, la cual, según el análisis de los HIPS de referencia (SB1 y PB1) se encuentra por encima de una $X=0.33$ y $X=0.19$, cuando se utilizan SB y PB, respectivamente. Cabe mencionar que en los HIPS sintetizados con PS utilizando SB o PB no alcanzan dichas conversiones, sin embargo, considerando (sumando) la fracción de PS que inicialmente se incorporó (0.05 y 0.075), todas las recetas superan la X donde inicia el fenómeno de inversión de fases (IF).

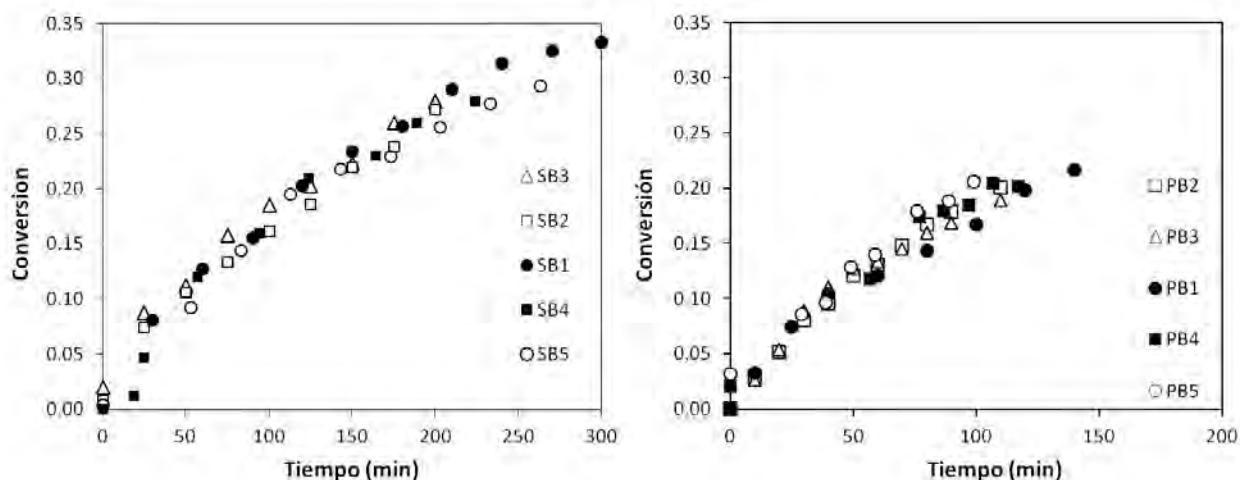


Figura 2. Evolución de X en función del tiempo de polimerización a) HIPS sintetizados a base de copolímero SB y b) HIPS sintetizado a base de PB.

En el sentido de elucidar la ocurrencia de la IF se determinó el MFI para las muestras obtenidas durante la reacción en masa agitada y que posteriormente se polimerizaron hasta conversión total ($X=1$) en la etapa de masa estática. En la Figura 3 se muestra la evolución del MFI en función de la X (etapa masa agitada). Se puede observar que tanto la serie de HIPS SB como la serie de HIPS PB presentan inicialmente un valor aproximado de $MFI < 4$ y $MFI < 1.5$, respectivamente. Estos valores son característicos de un sistema donde la fase continua se constituye de PB altamente entrecruzado y la fase dispersa de PS, de aquí los valores tan bajos de MFI. Sin embargo a cierta conversión todos los materiales presentan un incremento drástico en esta propiedad, presentándose valores de $MFI > 12$ g/10 min y $MFI > 2$ g/10 min, para las series SB y PB, respectivamente. Este aumento, se asocia a un sistema donde la fase continua de este tipo de materiales se constituye de PS homopolímero, es decir, según la Figura 3 la inversión de fases ha sido alcanzada en todos los HIPS sintetizados y de hecho se observa que la inversión de fases se desplazó a menor conversión para los HIPS donde se incorporó PS. Dicho comportamiento fue de esperarse ya que de acuerdo a lo observado por Molau [9], la inversión de fases de un determinado sistema se dará siempre a una misma conversión independientemente del origen de

la fracción de PS. Sin embargo, aun sumando la fracción de PS incorporada al inicio de la polimerización con la X alcanzada, en la mayoría de los HIPS se alcanza la inversión de fases a una composición de PS menor, por ejemplo, para el SB2 se tiene una X en la inversión de fases de 0.24 si se suma la fracción de PS incorporado (0.05 en este caso), la composición de PS será de 0.29. Lo mismo sucede para SB3, PB2 y PB3, esto se puede deber a la pobre adhesión entre las fases lo cual se asoció al bajo GD que se alcanzó para estos HIPS, como se muestra en la Tabla 2, lo que trae como consecuencia una alta tensión interfacial, provocando que la inversión de fases se de a conversiones menores. Por otro lado, un aumento en el M_n del PS incorporado (HIPS SB4, SB5, PB4 y PB5), provocó que la inversión de fases se desplace a una composición de PS (PS incorporado inicialmente + X alcanzada) similar al valor observado para los HIPS de referencia SB1 y PB1, que fue de 0.33 y 0.19, respectivamente. Este comportamiento puede ser atribuido al incremento de M_n en el intervalo de inversión de fases, lo que provoca un incremento en la viscosidad de la fase continua de PS, retardando así la inversión de fases la cual finalmente se da de manera semejante a los HIPS de referencia SB1 y PB1.

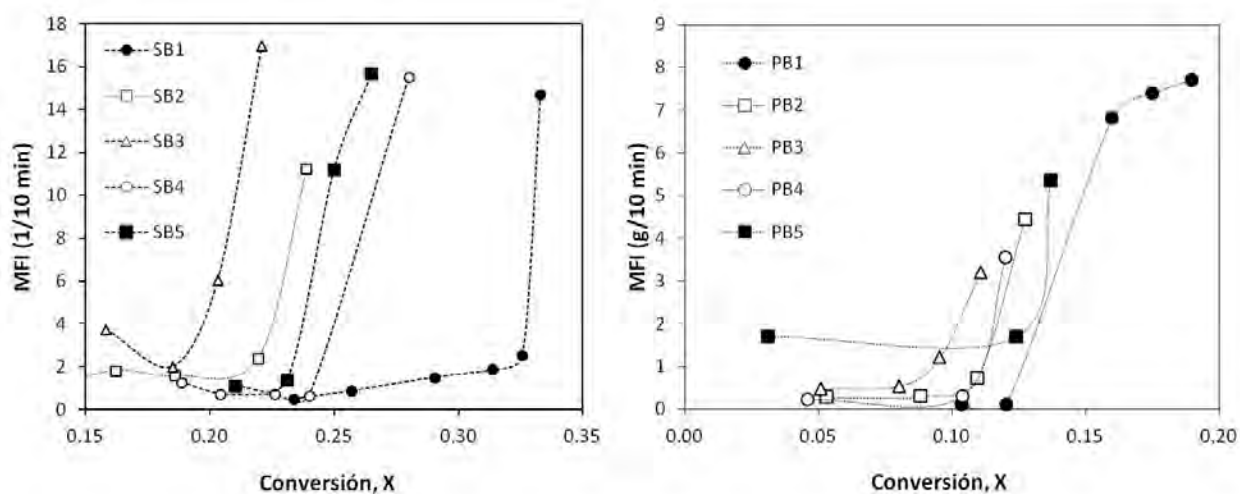


Figura 3. Índice de fluidez (MFI) para: a) HIPS sintetizados a base de copolímero SB y b) HIPS sintetizados a base de PB.

Por otro lado, en la Figura 4 y 5 se muestra la morfología alcanzada inmediatamente después de ocurrida la inversión de fases para los diferentes HIPS sintetizados. Se puede observar de la Figura 4, que al incorporar PS al sistema donde se utilizó SB como hule precursor, un incremento notable del diámetro de partícula (D_p) para los HIPS SB2 y SB3 (Tabla 2) donde se incorporó PS de bajo peso molecular ($M_n=66$ kg/mol), mayor o igual al 100%, respecto al HIPS SB1. Mientras para el caso de los HIPS SB4 y SB5 donde se incorporó PS con un $M_n = 103$ kg/mol se alcanzo un incremento en D_p menor al 30 % respecto al HIPS SB1 (HIPS de referencia). El aumento en D_p para los HIPS de la serie SB se atribuyó, fundamentalmente, al incremento en la tensión interfacial provocada por la incorporación de PS homopolímero al inicio de la polimerización. Sin embargo, para el caso de los HIPS SB4 y SB5, dicho efecto se ve disminuido debido a la

disminución en la relación de viscosidades ($\eta_{SV/PB} / \eta_{SV/PS}$) debido al incremento en el Mn en el intervalo de inversión de fases [3].

Tabla 3. Parámetros físico-químicos, morfológicos y resistencia al impacto evaluados en la inversión de fases

Receta	Mw (kg/mol)	GD (%)	Dp (nm)	Φ	R. I. (J/m)
SB1	106	143	155	0.15	21
SB2	73	67	454	0.35	20
SB3	77	76	300	0.34	30
SB4	120	75	170	0.28	25
SB5	137	72	196	0.20	21
PB1	102	119	520	0.430	63
PB2	78	65	2178	0.485	61
PB3	74	63	2636	0.486	58
PB4	121	84	1506	0.580	51
PB5	102	70	1635	0.400	62

Cabe mencionar que para el caso de los HIPS sintetizados a partir de una solución PS/SB/St además del incremento en Dp, se observó un cambio morfológico. Así, en vez de obtener estructuras nucleo-coraza como comúnmente se obtiene con el copolímero SB con un 30:70 de composición, se obtuvieron estructuras tipo quasi-salami y/o laberinto para los HIPS SB2 y SB3. Mientras que para los HIPS SB4 y SB, además del incremento en Dp, se observó una distribución bi-modal tanto morfológica (partículas núcleo-coraza y laberinto) como en Dp, donde se observan dos poblaciones de partículas, una con un Dp=160 nm y otra con un Dp=700 nm, aproximadamente.

Para el caso de los HIPS sintetizados utilizando PB como hule precursor el comportamiento, en cuanto al aumento en diámetro de partícula fue similar. Para todos los HIPS sintetizados a partir de la solución PS/PB/St se observó un incremento notable en el Dp. Para los materiales PB2 y PB3 el incremento alcanza valores de hasta 300% mayores, respecto al HIPS de referencia (PB1). Asimismo, para los HIPS PB4 y PB5 se presentó un aumento en Dp de aproximadamente un 200% respecto al HIPS de referencia (PB1). No obstante que existe incremento en Dp para estos HIPS (PB4 y PB5) los valores son inferiores que los alcanzados para los HIPS PB2 y PB3, lo cual nuevamente se atribuye al incremento en el Mn, lo que ocasiona que disminuya la relación $\eta_{SV/PB} / \eta_{SV/PS}$ y por lo tanto, el Dp, lo anterior concuerda con lo establecido por Baer et. al. quienes establecieron que una disminución en $\eta_{SV/PB} / \eta_{SV/PS}$ provocará una disminución en el Dp de este tipo de materiales.

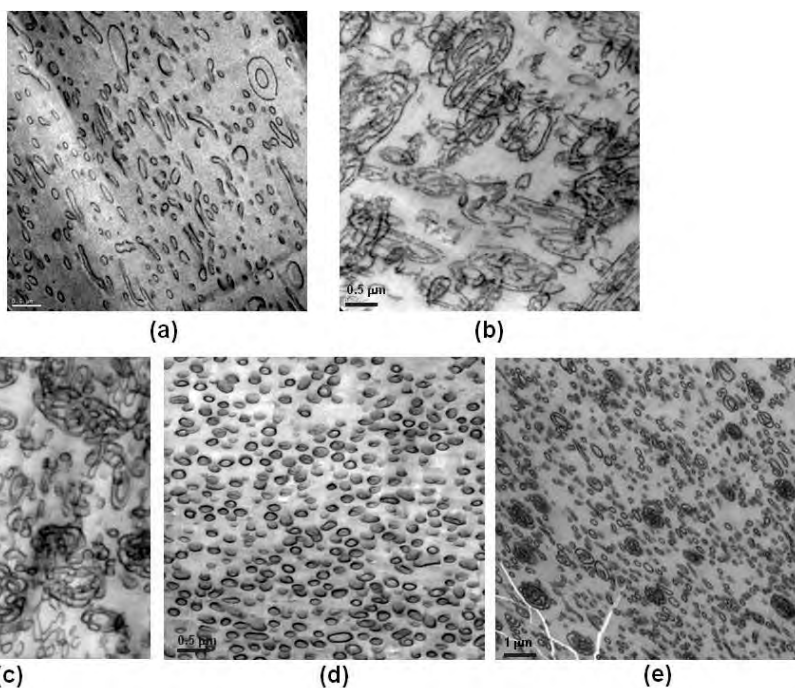
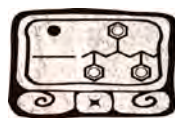


Figura 4. HIPS sintetizados utilizando copolímero SB como hule precursor: a) SB1, b) SB2, c) SB3, d) SB4 (barra de escala 0.5 μm) y e) SB5 (barra de escala 1 μm).

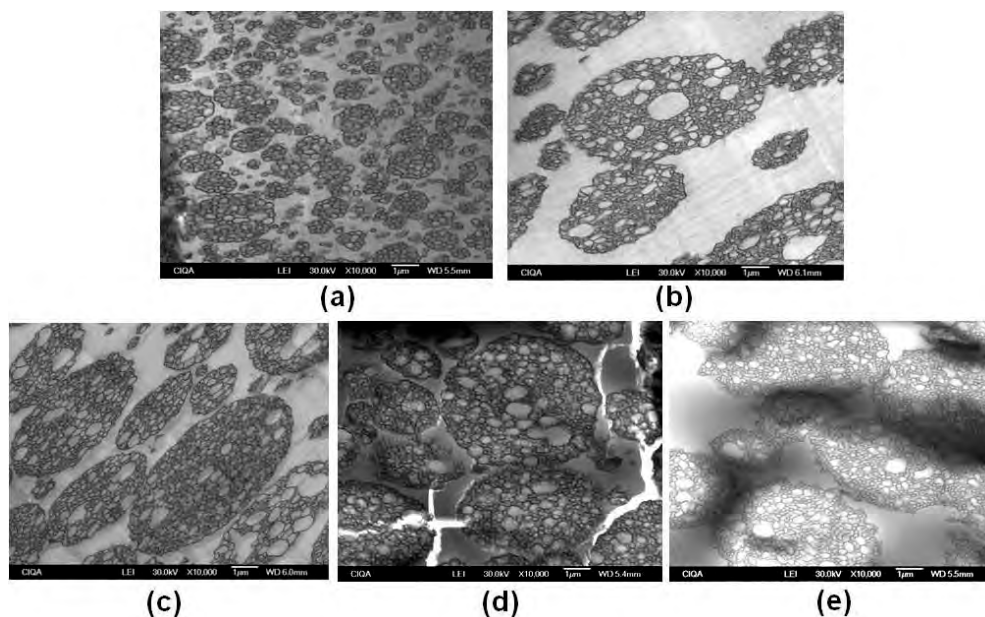


Figura 5. HIPS sintetizados utilizando PB como hule precursor: a) PB1, b) PB2, c) PB3, d) PB4 y e) PB5 (barra de escala 1 μm).



Finalmente, respecto a la resistencia al impacto (RI) de los diferentes HIPS, en la Tabla 2 se puede observar que únicamente los HIPS SB3 y SB4 mostraron un ligero incremento. Mientras que para el resto de los HIPS, prácticamente, esta propiedad se mantiene constante. Si bien, según diferentes autores la RI aumenta con el incremento en Dp, este comportamiento encontrado se atribuye al pobre anclaje que presenta las partículas (fase dispersa) con la matriz de PS (fase continua).

Conclusiones

Se logro una modificación significativa en la estructura morfológica de los diferentes HIPS sintetizados, por un lado un cambio de estructura desde núcleo-coraza a estructuras tipo quasi-salami y/o laberinto para los HIPS SB2, SB3 y SB5, donde en este último se alcanzó bimodalidad de partícula. Y por otro, un aumento en el Dp de 200 a 300 % para los HIPS PB2, PB3, PB4 y PB5, respecto al HIPS de referencia. Por otro lado, la RI se mantuvo constante a excepción de los materiales SB3 y SB4.

Agradecimientos

Los autores agradecen al CONACYT por el apoyo financiero brindado al proyecto 156366 del cual se deriva este trabajo. Al los técnicos Jesús A Cepeda y Miriam Lozano por el apoyo brindado para la observación de muestras por TEM. A Sergio Zertuche y Fabián Chávez por el apoyo técnico brindado en la caracterización de los HIPS sintetizados.

Referencias

- [1] C. B. Bucknall, *Makromol. Chem.-Makromol Symp.*, **1988**, 16, 209
- [2] G. F. Freeguard, *Polymer*, **1972**, 13, 366-370
- [3] M. Baer *Journal of Applied polymer Science*, **1972**, 16, 1109-1123
- [4] M. Baer, Longmeadow, C. H. Lu, U. S. Patent 3,488,743, **1970**
- [5] K. Sardelis, H. J. Michels, G. Allen, F. R. S. *Polymer*, **1987**, 28, 244-250
- [6] R. Díaz de León, G. Morales, *Polymer Engineering and Science* , **2007**, 47 (11), 1827-1838
- [7] M. Fisher and G. P. Hellman, *Macromolecules*, **1996**, 29, 2498-2509
- [8] A. Gasperowicz and W. Laskawski, *Journal of Polymer Science*, **1976**, 14, 2875
- [9] G.E. Molau and H. Keskkula, *J. Polym. Sci., Part A-1*, **1966**, 4, 1595

Efecto de extensores de cadena sobre la estructura y propiedades del ácido poliláctico

C. A. Ramírez-Herrera¹; A. M. Torres-Huerta^{2,*}; A. I. Flores-Vela³; M. A. Domínguez-Crespo⁴; E. Onofre-Bustamante⁵.

¹Estudiante de MTA, Instituto Politécnico Nacional, CICATA-Altamira, Carretera Tampico-Puerto Industrial Km. 14.5, C.P. 89600, Altamira, Tamps., México.

²Instituto Politécnico Nacional, CICATA-Altamira, Carretera Tampico-Puerto Industrial Km. 14.5, C.P. 89600, Altamira, Tamps., México.

³Instituto Politécnico Nacional, CNMN, Luis Enrique Erro s/n, Unidad Profesional Adolfo López Mateos, Col. Zacatenco, C. P. 07738, México D. F.

⁴Instituto Politécnico Nacional, CICATA-Querétaro, Cerro Blanco No. 141. Col. Colinas del Cimatarío, C. P. 76090, Santiago de Querétaro, Querétaro, México.

⁵Instituto Politécnico Nacional, CICATA-Altamira, Carretera Tampico-Puerto Industrial Km. 14.5, C.P. 89600, Altamira, Tamps., México.

* e-mail: atorresh@ipn.mx, atohuer@hotmail.com

RESUMEN

El ácido poliláctico (APL) es un poliéster termoplástico biodegradable sintetizado a partir de ácido láctico, el cual es producido por la fermentación del maíz por la acción de microorganismos [1,2]. Presenta buenas propiedades físicas; sin embargo, sus aplicaciones son limitadas como consecuencia de su fragilidad y su baja flexibilidad, por lo que es necesario modificarlo [3]. Este trabajo, considera la introducción de extensores de cadena durante el proceso de polimerización y también a través de un proceso de extrusión, como una forma de aumentar el peso molecular y mejorar las propiedades mecánicas del APL. El ácido poliláctico se sintetizará por medio de policondensación directa de ácido láctico empleando extensores de cadena durante las etapas de la polimerización, así como también mediante un proceso de extrusión donde se realizará la mezcla del polímero y el extensor de cadena a diferentes temperaturas de proceso. Los productos serán caracterizados mediante EIR, Espectroscopia Raman, Espectroscopia UV, RMN, DRX para su análisis estructural, por ATG-CDB para el análisis térmico, por MEB para el análisis morfológico, por CPG para calcular la distribución de peso molecular, así como también se realizará una caracterización mecánica por medio de ensayos de tracción, impacto y nanoindentación. Por último, se realizará una evaluación de intemperismo acelerado para analizar el grado de degradación del material obtenido.

Introducción

El incremento de la cantidad de productos plásticos producidos a partir de polímeros sintéticos basados en el petróleo ha llevado a graves problemas ambientales a nivel mundial durante la última década. En los últimos años, se ha dado énfasis al diseño, síntesis, procesamiento y caracterización de nuevos polímeros biodegradables; así como al desarrollo de aplicaciones en diversos campos tales como el de envases y embalajes, farmacéutico, biomédico y ambiental, como una alternativa sustentable para sustituir a los termoplásticos “commodities” [4, 5]. El ácido poliláctico (APL) ha atraído mucho la atención recientemente debido a sus excelentes propiedades de biodegradabilidad y biocompatibilidad, por lo que se analiza como un material prometedor para una amplia gama de aplicaciones [6]. Pertenece a la familia de los poliésteres alifáticos producidos comúnmente a partir de los α -hidroxiácidos, como el ácido láctico o

también llamado ácido 2-hidroxi propanoico, obtenido a partir de procesos de fermentación del maíz, remolacha o papa. Tiene las características de una resina plástica por lo que se puede inyectar, extruir o termoformar [7, 8].

Hasta ahora, la producción industrial de APL, comúnmente adopta la polimerización por apertura de anillo del lacturo y aunque por este medio es obtenido APL de alto peso molecular, el rendimiento del lacturo es bajo y su purificación es demasiado complicada, dando como resultado el alto costo industrial del APL [6].

La existencia tanto de un grupo hidroxilo y un grupo carboxilo en ácido láctico permite que sea convertido directamente en poliéster mediante una reacción de policondensación. La polimerización por condensación convencional de ácido láctico es un proceso de bajo costo, sin embargo, no se obtienen pesos moleculares suficientemente altos a menos que se utilicen solventes orgánicos que son usados durante la destilación azeotrópica del agua de condensación, llevándose a cabo en tiempos de polimerización muy largos. Mediante la policondensación convencional de ácido láctico se obtiene un polímero que tiene ciertas propiedades inferiores, tales como bajo peso molecular, fragilidad y una temperatura de distorsión al calor baja que impiden su aplicación generalizada [4, 9, 10].

Una forma alternativa de incrementar el peso molecular del APL, es a través de la introducción de extensores de cadena durante un proceso de síntesis por fusión directa [1, 6]. Los extensores de cadena son compuestos multifuncionales que van dirigidos a aumentar el peso molecular y las propiedades físicas de los termoplásticos, mediante el acoplamiento por pares con los grupos finales de las cadenas poliméricas, a través de una reacción conocida como “extensión de cadena”. Estas reacciones de extensión de cadena son económicamente ventajosas debido a que pueden llevarse a cabo en fusión utilizando concentraciones muy bajas de agentes extensores de cadena y no se requieren etapas de purificación por separado, realizándose en un tiempo de reacción muy corto, además de mejorar las propiedades mecánicas y la flexibilidad del material. Los extensores de cadena típicos para poliésteres, que contienen grupos $-OH$ y $-COOH$, son los diisocianatos, diepóxidos, dianhídridos y bisoxazolinas [4, 9-13].

Este trabajo, considera la introducción de extensores de cadena durante el proceso de síntesis por condensación directa del APL y también a través de un proceso de extrusión, como una forma de aumentar el peso molecular y mejorar las propiedades mecánicas del APL, mediante la caracterización de los productos de reacción para el estudio y evaluación de su estructura y propiedades.



Experimental

Materiales

Como monómero se utilizó L-ácido láctico al 88% de pureza proporcionado por Alquimia Mexicana S. de R. L., como catalizador 2-Etilhexanoato de Sn II al 95% de pureza proporcionado por Sigma Aldrich y como extensores de cadena se utilizaron 1,1-Carbonil bis-caprolactama (CBC), 1,3- Fenilen bis-oxazolina (PBO) comprados a ALLINCO-DSM Innovation Center BV y Dianhídrido Piromelítico al 97% proporcionado por Sigma Aldrich. Los extensores de cadena fueron secados a 80°C durante 2 horas antes de ser agregados a la síntesis.

Procedimiento de síntesis y acoplamiento del extensor

La reacción de extensión de cadena se realizó mediante un proceso de polimerización por condensación dividido en tres etapas. Primero se colocaron 100 mL de L-ácido láctico al 88% en un matraz de tres bocas sumergido en un baño de glicerina, el monómero fue purificado por destilación a presión reducida y agitación mecánica constante durante 2 horas a 80°C (etapa 1), posteriormente se le añadió 2-etilhexanoato de Sn II a una concentración de 0.5% mol como catalizador y se elevó la temperatura a 130°C durante 3 horas (etapa 2), por último se elevó la temperatura a 160°C manteniéndose la agitación constante y presión reducida durante 5 horas (etapa 3). El extensor de cadena 1,1-Carbonil bis-caprolactama (CBC) fue añadido durante la síntesis a concentraciones de 0.25, 0.5 y 1% peso en cada una de las etapas de la policondensación. Los extensores de cadena 1,3- Fenilen bis-oxazolina (PBO) y Dianhídrido Piromelítico serán introducidos a la síntesis de la misma forma y a las mismas concentraciones. Se realizará además el acoplamiento del extensor de cadena con el APL, mediante un proceso de extrusión con monohusillo donde se mezclará el APL puro sintetizado con cada uno de los extensores de cadena en concentraciones de 0.25, 0.5 y 1% peso, manejando diferentes temperaturas de proceso de acuerdo a las zonas del extrusor. En la zona de alimentación se mantendrá una temperatura de 150°C, en la zona de distribución o mezclado se utilizará una temperatura estimada de 160° y en la salida o dado será de 150°C.

Caracterización

Los productos obtenidos tanto de la síntesis como del proceso de extrusión serán caracterizados mediante diversas técnicas como EIR, Espectroscopia Raman, Espectroscopia UV-Visible, RMN, DRX para su análisis estructural, por ATG y CDB para el análisis térmico, por MEB para el análisis morfológico, por CPG para calcular la distribución de peso molecular, así como también se realizará una caracterización mecánica por medio de ensayos de tracción, impacto y nanoindentación. Por último, se realizará una evaluación de intemperismo acelerado para analizar el grado de degradación del material obtenido.

Resultados Preliminares y Discusión

Síntesis de APL modificado con CBC

Se aplicó el método de polimerización por condensación en tres etapas del APL y reacciones de extensión de cadena adicionando 1,1-Carbonil bis-caprolactama (CBC) como extensor de cadena durante el proceso de síntesis. La estructura general del CBC está dada en la Fig. 1. Este compuesto es un efectivo extensor de cadena para poliésteres y poliamidas, debido a que reacciona durante el proceso de policondensación con grupos finales hidroxilo o amino. Una ventaja adicional de esta bislactama es que sólo se requieren cantidades pequeñas de ésta debido a su bajo peso molecular. Es muy efectivo en el incremento de la viscosidad y el peso molecular de varios policondensados, tales como el PET, PBT y Nylon-6 [14].

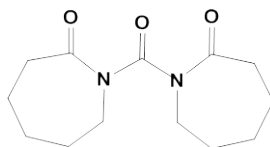


Figura 1. Estructura general del 1,1-Carbonil bis-caprolactama.

Espectroscopia UV-Visible

La Figura 2 muestra los espectros obtenidos por UV-Visible de las muestras de APL modificadas con el extensor de cadena CBC en las concentraciones de 0.25, 0.5 y 1% en peso, donde se puede observar que el APL Puro y el extensor CBC presentan una banda de absorción intensa ~ 230 nm correspondiente al grupo carbonilo C=O [17], la cual desaparece cuando la adición del extensor se lleva a cabo durante la etapa 1 de la síntesis (Figura 2a)). Lo que sugiere la interacción del extensor de cadena con los grupos éster del APL. En la Figura 2b), se observa que las muestras de APL modificadas con CBC en la etapa 2, presentan la banda de absorción correspondiente al grupo carbonilo de forma muy similar al APL y al extensor en las tres concentraciones. Mientras que, en la Figura 2c) correspondiente a las muestras modificadas con CBC en la etapa 3, se presenta un comportamiento similar al de la etapa 1, presentándose una absorción casi nula en la región correspondiente al grupo carbonilo comparado con el APL Puro y el extensor CBC.

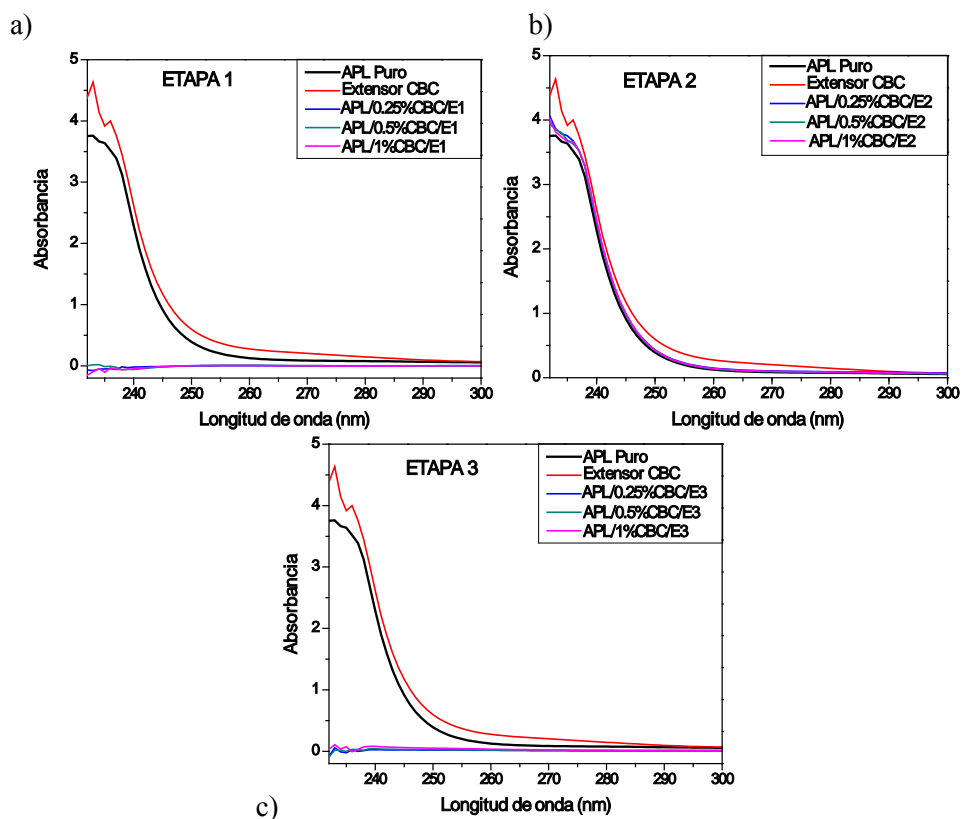
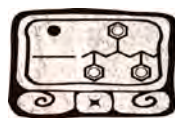


Figura 2. Espectros de UV-Visible de APL modificado con extensor CBC en concentraciones de 0.25, 0.5 y 1% peso a) durante la etapa 1, b) durante la etapa 2, c) durante la etapa 3 de la síntesis, comparado con APL Puro y el extensor de cadena CBC.

Difracción de rayos X

Los productos obtenidos de la adición del extensor de cadena 1,1-Carbonil bis-caprolactama (CBC) durante las etapas 2 y 3 de la síntesis del APL fueron analizados por DRX. En la Figura 3a), se muestran los difractogramas obtenidos con la adición de CBC en concentraciones de 0.25, 0.5 y 1% peso al APL durante la etapa 2 de la síntesis, comparados con el APL puro. Se puede observar una señal importante a $2\theta = 16.4^\circ$ en la reflexión (110), correspondiente a la parte cristalina del APL puro. Otras señales menos intensas aparecen a 18.6 , 22.9 , 27.1 y 31.4° en las reflexiones (014), (210), (216) y (306), respectivamente. Estas señales corresponden a una estructura pseudo-ortorrómbica como lo reportado por Maharana y col., 2009 y Bang y col., 2012 [15, 16]. Sin embargo, la estructura del APL no ha sido completamente establecida.

Asimismo, en los difractogramas correspondientes a la adición de 0.25, 0.5 y 1% peso de CBC, se puede observar que las señales de difracción prácticamente desaparecen, dando lugar a la aparición de una señal ancha a $2\theta = 14^\circ$ aproximadamente, característica de los materiales

amorfos. Las señales menos intensas se vean aún más disminuidas conforme aumenta la concentración de CBC.

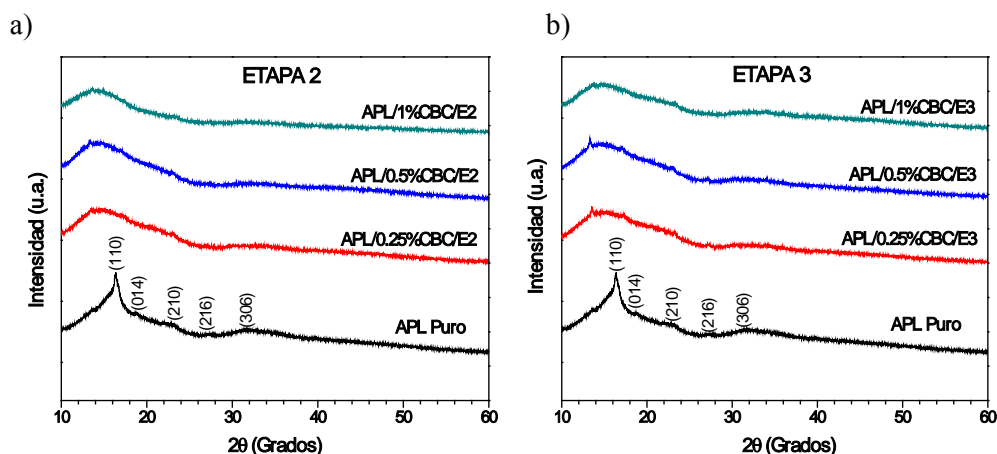


Figura 3. Patrones de DRX de APL Puro y APL modificado con extensor CBC en concentraciones de 0.25, 0.5 y 1% peso a) durante la etapa 2, b) durante la etapa 3 de la síntesis.

En la Figura 3b), se muestran los difractogramas obtenidos con la adición de CBC al APL durante la etapa 3 en las concentraciones mencionadas anteriormente y la comparación con respecto al APL Puro. Se observa una señal poco intensa a $2\theta = 13.5^\circ$, que puede corresponder a una parte de APL que aún exhibe cristalinidad y que conforme aumenta la concentración a 1% peso de CBC, ésta se ve disminuida, así como también las señales con poca intensidad que se encuentran después de los $20^\circ 2\theta$ muestran una intensidad casi nula, pero de forma similar que en la etapa 2 aparece una señal ancha aproximadamente a $2\theta = 14.4^\circ$, desapareciendo la señal más intensa del APL Puro presente a los $2\theta = 16.4^\circ$, lo que sugiere un decremento en la cristalinidad de las muestras modificadas con extensor de cadena.

Conclusiones

Hasta el momento, se llevó a cabo la síntesis de APL con la adición del extensor de cadena 1,1-Carbonil bis-caprolactama (CBC) durante las tres etapas de la síntesis. Por Espectroscopia UV-Visible se observó que la adición del extensor CBC en la etapa 1 y 3 de la síntesis mostró resultados similares donde las muestras de APL modificadas no presentaron bandas de absorción considerables comparadas con el APL y el CBC; lo que puede deberse a que hay interacción entre los grupos funcionales de las especies dando como resultado la formación de nuevos compuestos, lo cual será confirmado con la posterior caracterización por RMN. Sin embargo, la introducción del extensor en la etapa 2, muestra que la estructura del APL modificado con CBC a diferentes concentraciones presenta una absorción UV muy similar al del APL y el extensor CBC. Por DRX se pudo observar que la cristalinidad del APL Puro disminuyó al adicionar el extensor de cadena en las dos etapas de la síntesis que se analizaron, aunque falta concluir con las muestras correspondientes a la etapa 1.

Finalmente, de acuerdo a los análisis realizados a los productos obtenidos, se observan resultados favorables; sin embargo, el proceso tendrá mayor definición cuando se obtengan los resultados de EIR, RMN, Espectroscopia Raman, MEB, peso molecular, análisis térmico, pruebas mecánicas y de intemperismo acelerado.

Agradecimientos

Este proyecto se está desarrollando gracias al apoyo del Instituto Politécnico Nacional a través del proyecto SIP-20120630 correspondiente al Programa Institucional de Formación de Investigadores (PIFI) y al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el estímulo económico otorgado. Así como también, se agradece al Centro de Nanociencias y Micro y Nanotecnologías del IPN (CNMN-IPN) por el apoyo en las caracterizaciones realizadas.

Referencias

- [1] J. Tuominen, J. Kylvä and J. Seppälä, Chain extending of lactic acid oligomers, *Polymer*, 43, 3-10, (2002).
- [2] A. J. R. Lasprilla, G. A. R. Martinez and B. H. Lunelli, Poly-lactic acid synthesis for application in biomedical devices, *Biotechnology Advances*, 30, 321-328, (2012).
- [3] R. M. Rasala, A. V. Janorkarc and D. E. Hirta, Poly (lactic acid) modifications, *Progress in Polymer Science*, 35, 338–356, (2010).
- [4] S. Pilla, A. Kramschuster, L. Yang and J. Lee, Microcellular injection-molding of polylactide with chain-extender, *Materials Science and Engineering*, 29, (4), 1258-1265, (2009).
- [5] J. Lee and S. McCarthy, Biodegradable Poly (lactic acid) blends with chemically modified Polyhydroxyoctanoate through chain extension, *J. Polymers and the Environment*, 17, 240–247, (2009).
- [6] W. Yuanliang, F. Chunhua, L. Yongxiang and R. Changshun, Melt Synthesis and Characterization of Poly(L-lactic Acid) Chain Linked by Multifunctional Epoxy Compound, *Journal of Wuhan University of Technology-Mater*, 25, 774-779, (2010).
- [7] D. Garlotta, A Literature Review of Poly (Lactic Acid), *J. Polymers and the Environment*, 9, (2), 63-84, (2001).
- [8] M. Dell’Arciprete, R. Zacur, Plástificación de PLA: Estudio de sus propiedades mecánicas y de barrera, *Asociación Argentina de Materiales*, 2° Encuentro de Jóvenes en Ciencia y Tecnología de Materiales, (2008).
- [9] J. Tuominen, Chain linked lactic acid polymers: Polymerization and biodegradation studies, *Polymer Technology Publication Series*, (2003).
- [10] A. P. Gupta, A. Dev and V. Kumar, Studies of Novel Chain Linked Biodegradable Polymers, *J. Polymer and the Environment*, 20, 514–518, (2012).
- [11] M. Villalobos, A. Awojulu, T. Greeley, G. Turco and G. Deeter, Oligomeric chain extenders for economic reprocessing and recycling of condensation plastics, *Energy* 31, 3227–3234, (2006).
- [12] J. Kylvä, J. Tuominen, A. Helminen and J. Seppälä, Chain extending of lactic acid oligomers. Effect of 2, 2'-bis (2-oxazoline) on 1, 6-hexamethylene diisocyanate linking reaction, *Polymer*, 42, 3333-3343, (2001).

- [13] F. Awaja, F. Daver, E. Kosior and F. Cser, The effect of chain extension on the thermal behaviour and crystallinity of reactive extruded recycled PET, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 78, 865–884, (2004).
- [14] T. Loontjens, Modular Approach for Novel Nanostructured Polycondensates Enabled by the Unique Selectivity of Carbonyl Biscaprolactam, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 41, 3198–3205, (2003).
- [15] T. Maharana, B. Mohanty and Y. S. Negi, Melt-solid polycondensation of lactic acid its biodegradability, *Progress in Polymer Science*, 34, 99-124, (2009).
- [16] G. Bang and S. W. Kim, Biodegradable poly (lactic acid)-based hybrid coating materials for food packaging films with gas barrier properties, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 18, 1063–1068, (2012).
- [17] S. Bocchini, K. Fukushima, A. Di Blasio and A. Fina. Polylactic Acid and Polylactic Acid-Based Nanocomposite Photooxidation, *Biomacromolecules*, 11, 2919–2926, (2010).



Obtención de poli(ácido láctico) mediante polimerización directa.

José Antonio Arcos -Casarrubias¹; Humberto Vázquez-Torres²; Luis Martín Arroyo-González¹

¹División de Ingeniería Química y Bioquímica, Tecnológico de Estudios Superiores de Ecatepec, Ecatepec, Edo. de México. México

²Departamento de Física, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Av. San Rafael Atlixco No. 186, México, D. F., C.P. 09340, Email: hvto@xanum.uam.mx, México

RESUMEN

La producción de polímeros biodegradables está creciendo, principalmente de poli(ácido láctico), PLA, debido a que no afecta al medio ambiente y puede ser utilizado en diferentes campos como en medicina, agricultura, textil, etc.; de ahí la importancia de estudiar el proceso de polimerización y sus parámetros cinéticos. Asimismo, las condiciones del proceso de obtención del PLA determinan su estructura y, por lo tanto, sus propiedades mecánicas, térmicas y biológicas. Se han reportado varios estudios sobre su obtención mediante la polimerización en fase sólida y directa de ácido láctico. En este trabajo se presenta la obtención de PLA sin agregar catalizador. Las condiciones de proceso se eligieron a temperatura de 140 °C y presión de vacío de hasta 0.1 bar absoluta. La calorimetría diferencial de barrido operando en modo modulado (MDSC) se usó para estudiar el comportamiento térmico de PLA, como T_g y cambios en cristalización y fundido. Los cambios ocurridos en el PLA se siguieron mediante espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR).

Introducción

El ácido poliláctico, PLA, está mostrando ser una alternativa viable para la sustitución de los plásticos obtenidos de la petroquímica para muchas aplicaciones. Se produce a partir de fuentes renovables y es biodegradable; además, tiene propiedades físicas únicas que lo hacen útil en diversas aplicaciones, incluyendo recubrimientos para la industria del papel, fibras, películas y empaques, entre otros. El PLA no es un polímero nuevo, pero los costos altos de producción han impedido su uso a gran escala. Sin embargo, el avance reciente de la capacidad de producir el monómero económicamente a partir de materias primas renovables han puesto a estos materiales a la vanguardia de la emergente industria de plásticos biodegradables. La fuerza motriz que ha impulsado el interés tecnológico y comercial en productos de PLA han sido la creciente comprensión de las propiedades intrínsecas de estos polímeros, junto con un conocimiento de la manera en las propiedades pueden ser manipuladas para lograr la compatibilidad con el procesamiento de los termoplásticos, la fabricación, y los requisitos de uso final. Se han publicado varios trabajos sobre la síntesis del poli(ácido láctico)[1]; entre éstos, por fusión del monómero sólido[2] y mediante polimerización directa[3-5]. En este trabajo se presenta la síntesis de PLA mediante condensación directa, sin usar catalizadores. Este método tiene la ventaja de que genera un polímero sin residuos de catalizador ni otras especies difíciles de eliminar totalmente del producto. El propósito es obtener un material susceptible de ser usado en aplicaciones biomédicas, por ejemplo, como soporte del crecimiento de tejidos.

Experimental

Reactivos

Se empleó ácido láctico (REASOL, 85% pureza), ciclohexanona (J.T Baker, R. A.) y hexano (J.T Baker, R. A.)

Equipos y procedimiento

El sistema de reacción se muestra en la figura 1, consistió en: (1) un reactor de vidrio de 0.5 L con tapa de cuatro bocas, (2) agitación mecánica mediante motor de torque regulable y propela, (3) baño termostatado con recirculación para calentamiento de la mezcla de reacción, (4) condensador para enfriar la corriente de vapor mediante (5) baño termostato con recirculación, (6) balanza para registrar la masa de la corriente de condensados proveniente del reactor. La presión de vacío en el sistema se reguló a través de (7) una bomba de vacío y válvula. La operación se realizó con el condensador total (sin reflujo) con la finalidad de desplazar el equilibrio hacia los productos y propiciar la formación de cadenas de alto peso molecular.

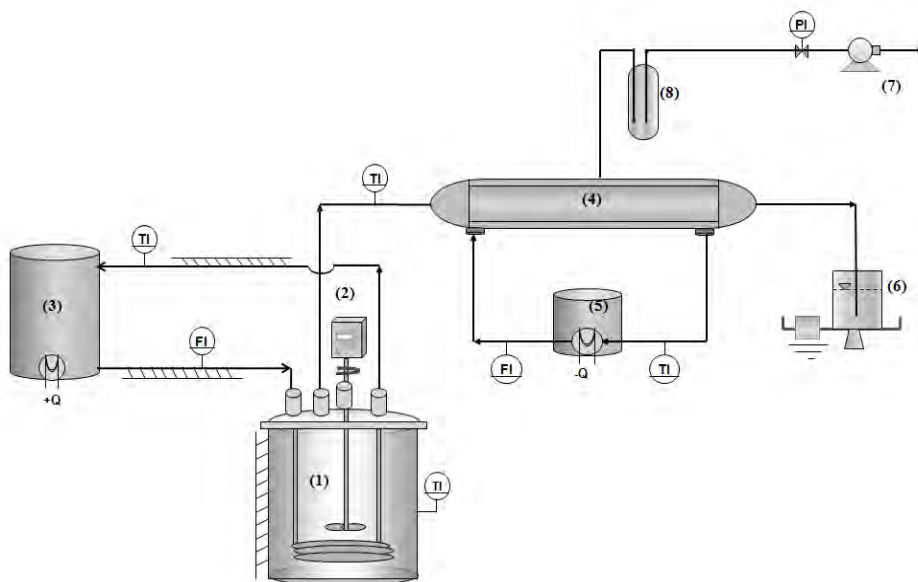


Figura 1. Dispositivo experimental. (1) reactor térmicamente aislado, (2) motor del mezclador, (3) baño termostato para calentamiento, (4) condensador, (5) baño termostato para enfriamiento, (6) balanza para el registro del flujo másico de condensado, (7) bomba de vacío, (8) trampa de vapores.

Caracterización Térmica (TGA y DSC)

La caracterización del polímero obtenido se efectuó a través de calorimetría diferencial de barrido en un equipo DSC 2920 (TA Instruments, New Castle, DE, USA) operando en modo modulado, y controlado con el *software* Thermal Advantage y una interfase GPIB, y los resultados se analizaron mediante el *software* Universal Analysis, ambos de TA Instruments. Las corridas se efectuaron con tasa de calentamiento de $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, en un intervalo de temperatura de -50 hasta $120\text{ }^{\circ}\text{C}$, con amplitud de $\pm 0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ y periodo de 0.40 s en muestras de 5 a 10 mg , bajo flujo de nitrógeno de 50 cc min^{-1} . Asimismo, se usó una termobalanza Pyris I de Perkin Elmer para determinar la degradación térmica de muestras de 10 mg de polímero obtenido, en flujo de nitrógeno de 60 cc min^{-1} , con tasa de calentamiento de $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ desde 50 hasta $750\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Caracterización mediante FT-IR

Los espectros de infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR) se obtuvieron con un equipo FT-IR GX System de Perkin Elmer, con accesorio de reflectancia total atenuada, ATR *Durasampl* II, (Shelton, CT, USA). Se analizaron películas delgadas de muestra, realizando 32 barridos entre 4000 y 600 cm^{-1} , con una resolución de 8 cm^{-1} .

Resultados y Discusión

En figura 2 se muestra la masa acumulada del agua removida durante la operación del reactor, así como la presión de vacío en el reactor como función del tiempo. Se encontró que durante las primeras dos horas de operación se destila el agua libre contenida en la solución inicial de ácido láctico, posteriormente, durante 5 horas continúa la destilación de agua producto de la formación de oligómeros y polímero. En la última etapa, la masa de agua destilada se torna hacia un valor cercano a cero. En ambas etapas, el contenido de ácido láctico contenido en el destilado es del orden de 0.1% en mol. A partir de la novena hora de operación, se observó que en los condensadores se cristalizaba una sustancia que se supone es la lactida, además, ya no se obtuvo ningún destilado.

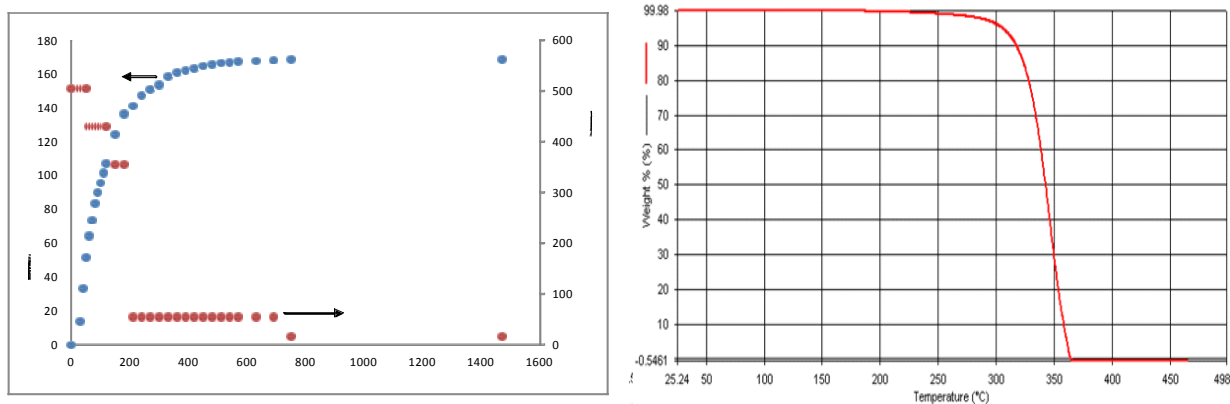
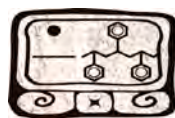


Figura 2. Masa acumulada de condensado removida del reactor en función del tiempo.

Presión de vacío en el reactor durante la policondensación de ácido láctico.



Al terminar la reacción, el polímero obtenido se disolvió en ciclohexanona, posteriormente se precipitó el PLA mediante la adición de hexano. A continuación se filtró y el producto se secó a 50 °C en una estufa de vacío. Su caracterización se llevó a cabo mediante TGA, DSC y FT-IR.

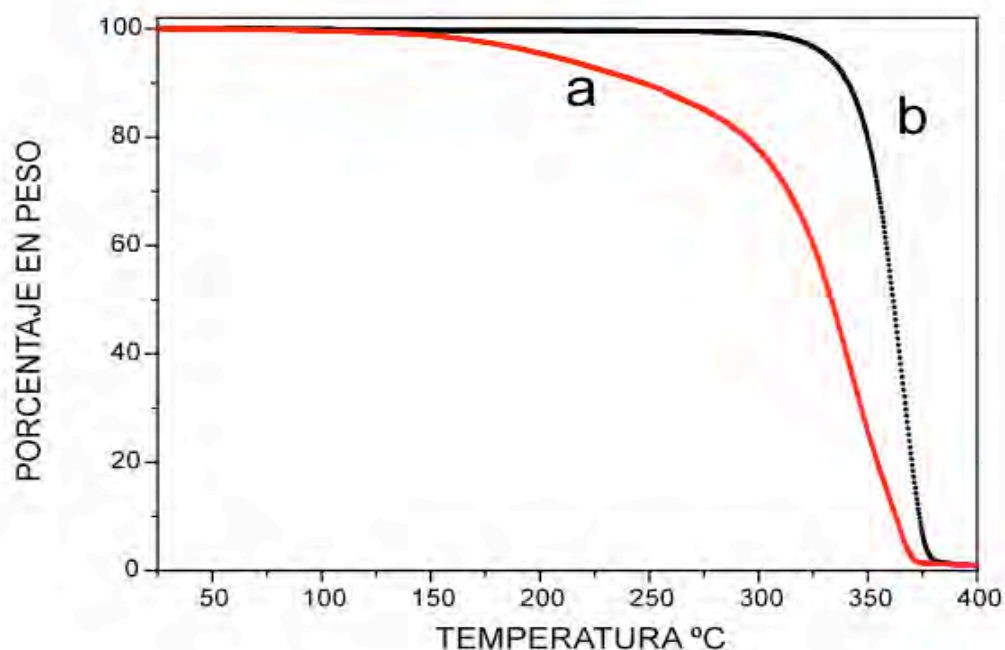


Figura 3. Termogramas TGA de descomposición del PLA. (a) PLA sintetizado en este trabajo, (b) PLA comercial.

La temperatura de descomposición del PLA comercial comienza a partir de los 330 °C, mientras que el polímero obtenido empieza a descomponerse a 175 °C, como se puede apreciar en los termogramas de la Figura 3, lo que indica que el polímero obtenido no se puede procesar a una temperatura relativamente alta sin que sufra alguna modificación por efecto de la temperatura. Esto no representa una desventaja si consideramos su aplicación en la preparación de andamios, solo o mezclado con otros polímeros, para cultivos celulares.

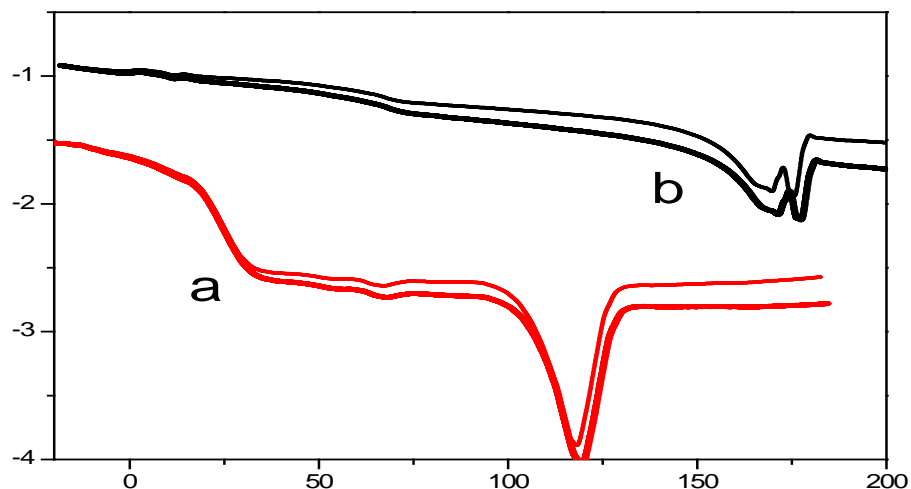
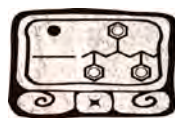


Figura 4. Termogramas de DSC modulado, flujo de calor reversible.
Curva inferior (a): PLA de este trabajo; curva superior (b): PLA comercial.

En la Figura 4 se muestran los termogramas de DSC del flujo de calor reversible de 3ª corrida de ambos polímeros. La Tg del PLA de este trabajo es de 25 °C, cercano al valor esperado (35 °C), pues se sintetizó a partir de una mezcla monómeros ópticamente inactiva, es decir, de su mezcla racémica.[6] A juzgar por este valor y la temperatura de descomposición, es posible que el PLA obtenido tenga una menor masa molar que el PLA comercial, lo cual lo haría adecuado para aplicaciones como andamio en el cultivo de tejidos. La Tg de PLA comercial fue de 55 °C, y en ésta es menos intenso el cambio de la Cp, comparada con el de la Tg del PLA preparado en el presente trabajo; lo que indica que éste es más amorfo que el PLA comercial. El pico de fusión de éste (170 °C) es más alto que el de éste trabajo (120 °C), lo que indica que es necesaria una purificación adicional.

En la figura 5, siguiente, se muestra el espectro de FT-IR del PLA obtenido, típico de este polímero).[3] En efecto, el espectro exhibe dos bandas intensas entre 1110 y 1190 cm^{-1} correspondientes al enlace C-O de ésteres, una muy intensa del carbonilo en número de onda superior a 1735 cm^{-1} . Asimismo, se pueden apreciar las bandas de mediana intensidad alrededor de 2980 cm^{-1} , correspondientes a los enlaces C-H de metilos. Estas bandas no son tan intensas debido la baja proporción de éstos en la estructura química del PLA.

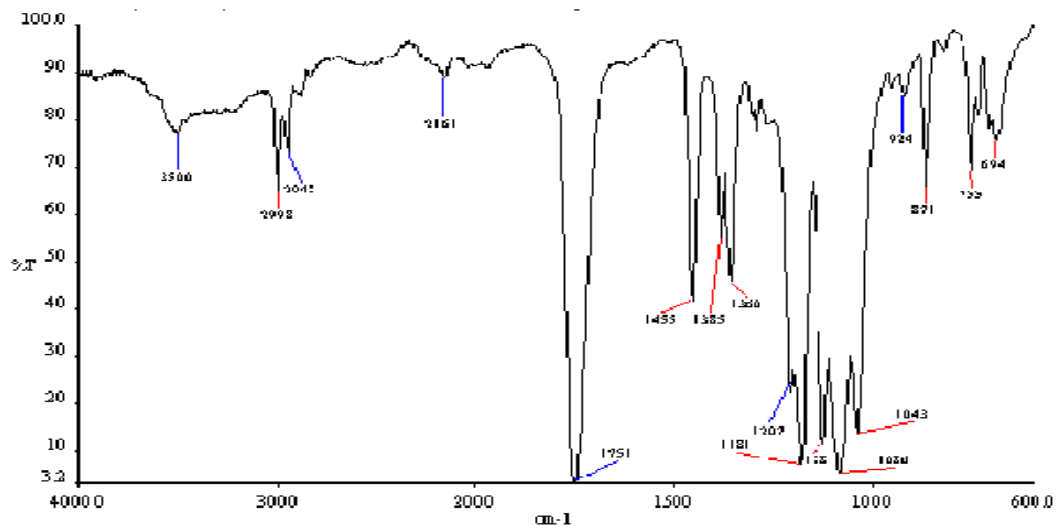


Figura 5. Espectro de FT-IR del poli(ácido láctico).

Conclusiones

Se obtuvo un poli(ácido láctico) de bajos valores de T_g (25 °C) y T_m (120 °C), y de menor resistencia a la degradación térmica que un típico PLA comercial. No obstante, en principio, podría usarse en aplicaciones la preparación de andamios, vía electrohilado, para cultivo celular, pues sus soluciones tendrían menor viscosidad que las de un PLA comercial.

Referencias

- [1] R. Mehta, V. Kumar, H. Bhunia, S. N. Upadyay, J. Macromol. Sci. Part C. Polym. Rev. 45, 32 (2005).
- [2] S.-I. Moon, C.-W. Lee, I. Taniguchi, M. Miyamoto and Y. Nimura, Polymer 42, 5059 (2001).
- [3] V. H., Orozco, A. F. Vargas, and, B. L., López., Macromol Symp., 258, 45 (2007).
- [4] Y. M. Harshe, G. Storti, M. Morbidelli, S. Gelosa and, D. Moscatelli, Macromol. React. Eng., 1, 611 (2007).
- [5] F. Achmad, K. Yamane, S. Quang and T. Kokugan, Chem. Eng. J. 151, 342 (2009).
- [6] M. Pyda, B. Wunderlich, Macromolecules, 38, 10472 (2005).



Nanogeles de poli(n- isopropil acrilamida) vía polimerización en fase heterogénea en flujo semicontinuo

Marizol Díaz G.¹, Jacobo Aguilar M.¹, Victor V. A. Fernández E.¹, Jorge E. Puig A.³, Oscar J. Rios D.², Francisco J. Moscoso S.⁴.

1. Departamento de Ciencias Tecnológicas, Centro Universitario de la Ciénega, Universidad de Guadalajara. Ocotlán, Jalisco, México. jax781023@hotmail.com
2. Departamento de Ciencias Básicas, Centro Universitario de la Ciénega, Universidad de Guadalajara. Ocotlán, Jalisco, México.
3. Departamento de Ingeniería Química, Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías, Universidad de Guadalajara. Guadalajara, Jalisco, México.
4. Departamento de Química, Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías, Universidad de Guadalajara. Guadalajara, Jalisco, México.

RESUMEN

Partículas de microgel son ideales para usarse en la liberación controlada de fármacos por administración parenteral, para esta clase de aplicaciones, se requieren tamaños nano y micro, y una gran fracción de volumen para preservar el estado conformación del fármaco(1). Los microgeles también pueden ser usados en separaciones químicas, sensores y catálisis (2, 3). En este trabajo se reporta la síntesis de partículas de Poli(N-isopropil acrilamida) entrecruzadas a escala de los nanómetros; la polimerización se realizó a diferentes velocidades de adición de mezcla de monómero (R_a , 0.2 y 0.5 g/min) en fase heterogénea, en el cual se estudia el efecto de velocidad de adición sobre la conversión, tamaño de partícula, características y propiedades del polímero. La conversión se midió por gravimetría, siendo de 92 (0.2 g/min) y 89 % (0.5 g/min), aunado a esto se encontró que a menor velocidad de adición, la reacción en flujo semicontinuo se aproxima a condiciones ávidas de monómero, donde la velocidad de adición (R_a) es muy cercano a la velocidad de polimerización (R_p). Los tamaños de partícula obtenidos mediante DLS después de la polimerización 24 y 29 nm, para los nanogeles completamente hinchados fue de 124 y 164 nm a las velocidades de $R_a=0.2$ y 0.5 g/min, respectivamente. De los estudios de DSC en los nanogeles se obtuvo la temperatura de disolución mínima de (LCST)~32 °C y un volumen de transición de fase de 34 °C. Finalmente, mediante FTIR se demuestra la obtención de la N-isopropilacrilamida.

INTRODUCCIÓN

Hace algunos años se desarrolló el proceso de polimerización en microemulsión para aprovechar muchas de las características de estos sistemas. Por definición, las microemulsiones son fases fluidas, microestructuradas, transparentes y en equilibrio termodinámico. Debido a que las microemulsiones pueden presentar una gran variedad de estructuras que permiten la proximidad molecular entre dominios acuosos y oleicos, son actualmente usadas en una gran diversidad de aplicaciones tales como productos de limpieza, sangre artificial, en recuperación mejorada del petróleo y en medios de reacción para producir nanopartículas poliméricas, metálicas y cerámicas (Candau *et. al.*, 1985; Co *et. al.*, 2001).



Una de las aplicaciones novedosas de este tipo de sistemas es la polimerización en microemulsión, la cual, al igual que la polimerización en emulsión, permite sintetizar polímeros de altos pesos moleculares con altas velocidades de reacción; además, permite la síntesis en forma rutinaria de partículas de tamaños nanométricos. Rabelero *et. al.* (1997) obtuvieron un alto contenido de sólidos (cercano al 40% en peso) en la polimerización en microemulsión de estireno mediante la adición semi-continua de monómero al látex final de una polimerización en microemulsión en batch. De tal forma se aumentó la relación de polímero producido a tensoactivo empleado de 0.33 a 3. Este proceso ha sido modificado por otros autores para alcanzar relaciones de polímero a tensoactivo aún mayores (Ming *et. al.*, 1998; Xu *et. al.*, 1999, Sosa *et. al.*, 2001).

En este proyecto se pretende aprovechar la polimerización en fase heterogénea en flujo semicontinuo llevando al sistema a trabajar bajo condiciones ávidas de monómero y aplicarlo cuando se tiene como fase continua el aceite y la fase dispersa el agua para polimerizar el N-isopropil acrilamida entrecruzada y obtener nanogeles. En la polimerización bajo estas condiciones se estudiara el efecto de la velocidad de adición de monómero sobre el tamaño de partícula y su distribución del tamaño de los nanómetros, y características del polímero.

PARTE EXPERIMENTAL

La reacción se llevó a cabo en un reactor de tres bocas a 50 °C, en el cual se le agregó una solución de AOT/Tolueno que contenía 14.68 g y 35.63 g, respectivamente. Esta solución se dejó estabilizar durante 30 minutos, una vez transcurrido ese tiempo se agregó otra solución que contenía el iniciador disuelto en tolueno (0.07 g de AIBN y 30 g de tolueno), nuevamente se dejó estabilizar por 15 minutos. Finalmente, se realizó la adición de un solución de NIPA, que contenía 7 g de NIPA, 43.42 g de agua y 0.0488 g de NMBA como entrecruzante. La reacción se mantuvo en constante agitación y burbujeo de gas N₂ para la eliminación de oxígeno disuelto.

Para determinar la conversión durante la reacción, se tomaron muestras de látex a tiempos específicos y fueron colocadas en membranas cilíndricas para diálisis de 15 cm longitud y enseguida selladas con la finalidad de obtener la poli(NIPA) purificada, posteriormente colocadas en un baño con agua destilada entre 40 y 50 °C hasta que la conductividad del agua bidestilada y el agua contenida en el recipiente que se realizó la diálisis son iguales. Estas membranas con la poli(NIPA) purificada se introdujeron en una estufa de vacío a 30 °C hasta secar, una vez secas se pesaron varias veces hasta que en el peso no presentó ninguna variación. Del polímero purificado y seco se pudo obtener la conversión instantánea (x_i) y global (X_g).

El tamaño de partícula de los látex se midió mediante dispersión dinámica de luz en un equipo Malvern, Zetasizer ZS90 a un ángulo de 90°. Los datos de correlación de la intensidad dispersada serán determinados por el método de acumulantes que permite estimar la velocidad promedio de decaimiento $\langle \Gamma \rangle = 2q^2D$, siendo q el módulo del vector de dispersión y del coeficiente de dispersión); los coeficientes de difusión medidos serán usados para calcular el diámetro de las partículas usando la relación de Stokes-Einstein y



las suposiciones que las partículas son esféricas y que la viscosidad del solvente es igual a la del agua. Los látex serán diluidos más de 50 veces para minimizar las interacciones entre partículas y reducir la dispersión múltiple de luz. El tamaño de partícula se obtendrá a determinados tiempos durante y al final de la polimerización.

Para medir el efecto de la temperatura sobre el tamaño de partícula y transición de fase de volumen se tomó látex final y se colocó en una membrana Spectra/Por Dialysis Membrane, MWCO: 6-8,000 la cual posteriormente se puso a dializar en agua bidestilada durante un mes. Las mediciones del diámetro hidrodinámico y la transición de fase de volumen fueron realizadas mediante dispersión dinámica de luz (DLS). Se utilizó un aparato Malvern, Zetasizer ZS90 equipado con un láser de He-Ne con $\lambda=633$ nm a 4 mW colocado a 90° . La temperatura fue controlada mediante un sistema de control Peltier con un error de ± 0.1 °C, localizado al interior del equipo. El coeficiente de difusión promedio se obtuvo mediante la función de intensidad de autocorrelación usando análisis de cumulantes, convirtiendo a tamaño de partícula promedio por la ecuación de Stokes-Einstein para partículas esféricas, $d_H = \frac{k_B T}{3\pi\eta D_0}$ donde k_B , η y T es la constante de Boltzmann, la viscosidad del solvente y la temperatura absoluta, respectivamente. Las mediciones se llevaron de 25 a 40 °C en intervalos de 1°C.

Mediante espectroscopia de infrarrojo por transformadas de Fourier (FTIR) se caracterizó la poli(N-isopropil acrilamida) purificada, para esto el polímero se mezcló con bromuro de potasio y se formó una película. Finalmente, se obtuvieron los espectros a partir de las películas del polímero para las dos velocidades de adición de la N-isopropil acrilamida usadas en la reacción. Además, se obtuvieron los espectros del monómero (N-isopropil acrilamida) para corroborar la polimerización bajo esta técnica.

Para obtener la LCST y Tg del polímero se utilizó la técnica de calorimetría diferencial de barrido, caracterización se llevó a cabo usando polímero purificado y colocado en capsulas de aluminio, para realizar varios barridos de la poli(N-isopropilacrilamida) en un intervalo de 10 a 60 °C de temperatura para obtener nuestra temperatura de disolución mínima y barrido de 30 °C a 170 °C para determinar la temperatura de transición vítrea (T_g).

RESULTADOS

Para analizar el efecto que tiene la conversión con la velocidad de adición de monómero (R_a) al sistema, se usaron dos diferentes velocidades de adición en forma semicontinua: 0.2 y 0.5 g/min de solución acuosa de acrilamida de N-isopropil acrilamida. La solución micelar al inicio es clara y transparente, pero comienza a tomar un color azul transparente conforme transcurre la reacción de polimerización. Los látex finales fueron estables y no presentaron signos de coagulación después de meses de almacenamiento a temperatura ambiente. La viscosidad en el sistema incrementa conforme aumenta el contenido de sólidos, alcanzando un porcentaje en el contenido de sólidos de 3.5 %.

En la figura 1 se muestra la evolución de las conversiones instantánea y global en función del tiempo para las diferentes velocidades de adición de monómero. Se puede observar que la conversión instantánea con una $R_a= 0.2$ g/min se incrementa rápidamente hasta alcanzar



un valor 40 minutos de reacción, obteniéndose un valor cercano al 70 %, después la conversión es más lenta, alcanzando una conversión final cercana al 90 %. Para la $R_a=0.5$ g/min se obtiene un valor en la conversión instantánea cercana al 85 %, en los 40 minutos de reacción permaneciendo este valor casi al final de la reacción, indicado que la reacción está cercano a las condiciones de inundación. Por otro lado, se observa que la conversión global para ambas velocidades tiene un comportamiento lineal a lo largo de la polimerización. Al final de la adición de monómero las curvas de conversión instantánea y global convergen, esto es porque la ambos dependen de la cantidad de monómero total añadida al sistema.

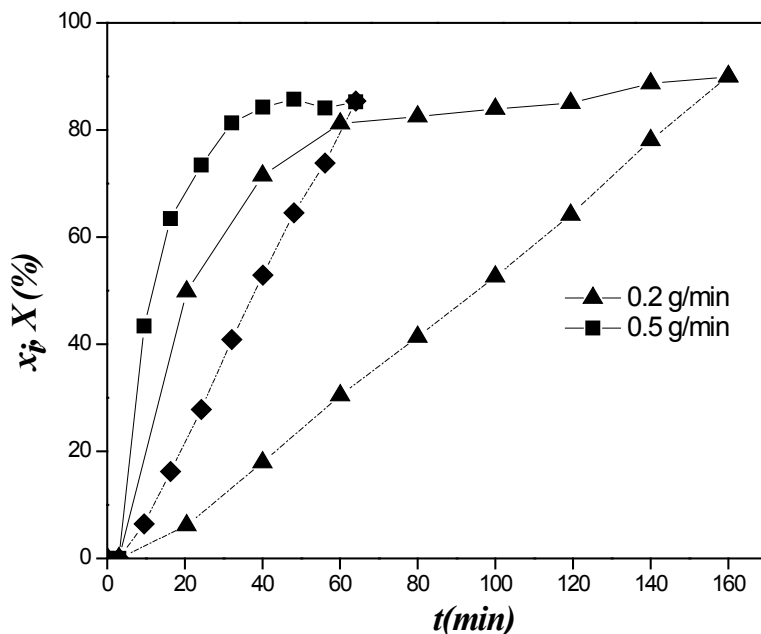


Figura 1. Evolución de la conversión global, X (---), la conversión instantánea, x_i (—) en función del tiempo para las velocidades de adición de la solución de N-isopropil acrilamida de 0.2 y 0.5 g/min.

Para poder dar una mejor interpretación de los datos se obtendrá una relación entre la velocidad de polimerización global y la velocidad de adición de monómero ($R=R_p/R_a$), además de obtener un tiempo relativo t_{rel} , siendo este, la relación entre el tiempo al que se tomó la muestra (t) y el tiempo total de adición de monómero, ($t_{rel}=t/t_{final}$)

En la figura 2 se muestra las gráficas de R en función del tiempo para la serie de polimerizaciones realizadas a diferentes velocidades de adición. Se observa que la R es directamente proporcional con la velocidad de adición de monómero (R_a). La R para 0.2 g/min se alcanza un valor casi constante después de $t_{rel} > 0.2$ de reacción. En R para 0.5



g/min presenta un crecimiento constante hasta $t_{rel} > 0.4$, después prácticamente se mantiene. En la polimerización en microemulsión tradicional se presentan dos intervalos en la velocidad de polimerización. En el primer intervalo, la velocidad se incrementa con el tiempo debido al incremento de los sitios de propagación, hasta llegar a un máximo. En el segundo intervalo, la velocidad disminuye debido a que la concentración de monómero en cada partícula disminuye conforme procede la reacción (Full *et al.*, 1992).

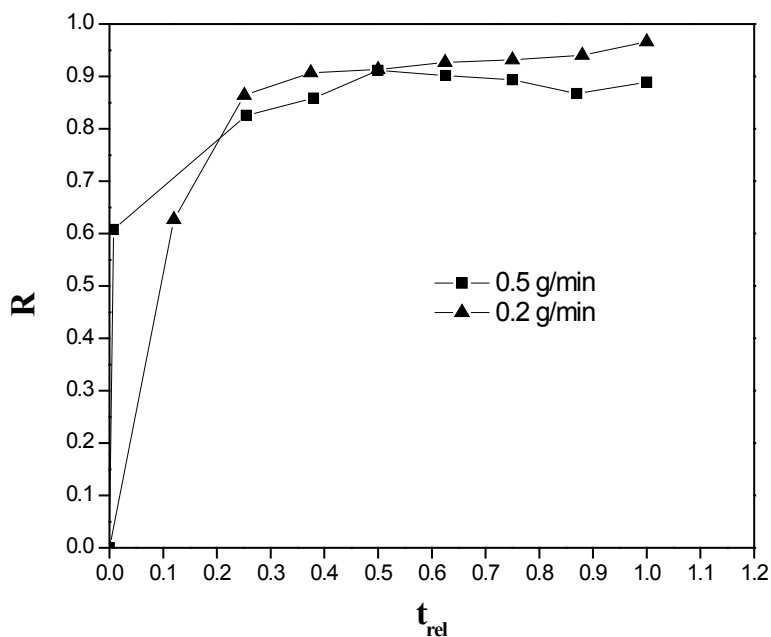


Figura 2. Relación de las Velocidades de polimerización globales en función del tiempo relativo obtenidas en la polimerización en fase heterogénea a diferentes velocidades de adición.

Por otro lado, en la figura 3 se muestran las distribuciones de los tamaños de partícula finales medidos por QLS a 0.2 y 0.5 g/min y se observa que la distribución de tamaño de partícula se incrementa ligeramente conforme incrementa la velocidad de adición de la solución. Esto indica que se está acumulando más monómero a la velocidad de 0.5 g/min en el interior de las micelas al inicio de la reacción, que posteriormente reacciona, provocando ese incremento en el tamaño de partícula y en su polidispersidad. Las polidispersidades obtenidas fueron de 1.3 y 1.4 para 0.2 y 0.5 g/min, respectivamente. En un proceso por lotes el monómero se va directamente a las micelas hinchándose hasta que el equilibrio lo permite, cuando se da comienzo a la reacción se incrementa abruptamente el tamaño de la partícula y la polidispersidad se dispara. En contraparte, en adición semicontinua de monómero depende de la velocidad de adición, en este caso en particular a medida que disminuye la velocidad de adición, el polímero comienza a



formarse en la fase aceite (conocido como radical oligomérico), quedando solo dos caminos sobre los cuales puede seguir su crecimiento; a) difundiendo al interior de las micelas y continuar su crecimiento y b) formar una nueva partícula (conocido como nucleación continua), por atracción de moléculas de tensoactivo. Estas dos contribuciones favorecen la disminución del tamaño de partícula y un mejor control sobre el tamaño de partícula, disminuyendo su polidispersidad.

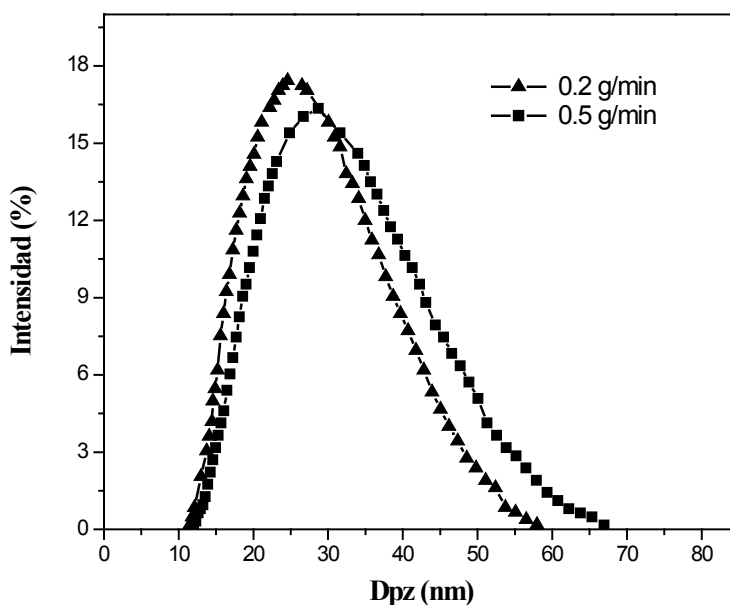


Figura 3. Distribuciones de tamaños de partícula obtenidos mediante QLS para las diferentes velocidades de adición de solución de NIPA.

La figura 4 muestra la evolución del diámetro promedio de partícula, D_p , en función del contenido de sólidos (cantidad de polímero presente en la mezcla total en la reacción) para las diferentes velocidades de adición de solución de NIPA. En esta figura se observa que al incrementar el contenido de sólidos durante la reacción el tamaño de partícula incrementa, sin embargo este incremento es pequeño durante la reacción, aumentando de 14 a 24 nm y 14 a 28 nm para 0.2 y 0.5 g/min, respectivamente. El contenido de sólidos que se obtiene mediante polimerización en microemulsión inversa (sistema agua en aceite) o en nuestro caso en fase heterogénea en flujo semicontinuo nuevamente en un sistema agua en aceite-, son bajos, específicamente cuando el monómero es sólido debido a que se tiene que utilizar agua como disolvente y la solubilidad es media. En nuestro sistema se usan una relación de NIPA/AGUA de 7/50 en peso. Esto implica que el hinchamiento de las partículas sea el 90 % de agua y el resto de polímero, causando una reducción muy amplia en el contenido de sólidos. En sistemas de microemulsión directa es posible alcanzar contenido de sólidos de mayores al 22 % (Rabelero *et. al.* 1997, Aguilar *et. al.*, 2010),



debido a que la mayor parte de los monómeros utilizados son orgánicos, participando solamente este en el hinchamiento de la partícula.

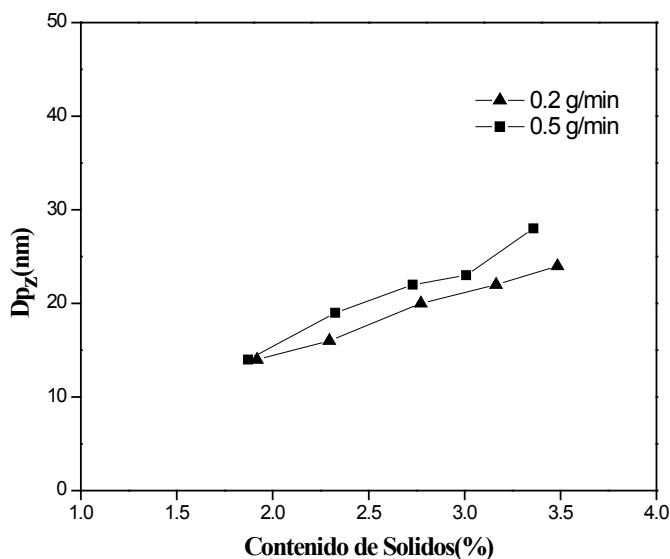


Figura 4. Cambio en el tamaño de partícula medido mediante DLS en función del contenido de sólidos a diferentes velocidades de adición de solución acuosa de NIPA.

CONCLUSIONES

La velocidad de adición de monómero es un factor fundamental para controlar el tamaño y distribución de los geles obtenidos. Los nanogeles de poliNIPA presentan un alto grado de desinchamiento hasta que se alcanza el equilibrio hasta del 44 %. En polimerización heterofase mediante flujo semicontinuo no es posible obtener un alto contenido de sólidos debido a que existe un valor en la relación agua-monómero (7.8), siendo el agua la que provoca mayor hinchamiento en la partícula. A medida que la velocidad de adición incrementa, el tamaño de partícula también lo hace, debido a que hay mayor cantidad de monómero en un tiempo menor, provocando que la micela absorba más cantidad de monómero provocando que se forme menor cantidad de partículas pero con un tamaño mayor, que a velocidades de adición bajas.

REFERENCIAS

- 1.-Zhang J., Xu S., Kumacheva. E. *Journal of the American Chemical Society*. **126**, 7908, (2004).
- 2.-Miyata T., Asami N., Uragami T. *Macromolecules*. **32**, 2082, (1999).
- 3.-Bergbreiter D. E., Case B. L., Liu Y.-S., Caraway J. W. *Macromolecules*. **31**, 6053, (1998).
- 4.- Candau F., Leong Y. S., Fitch R. J. *Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **23**, 193 (1985).



XXV
Congreso Nacional
de la Sociedad
Polimérica de México

Mérida, Yucatán, 7-10 de Noviembre de 2012

- 5.- Co C. C., Cot P., Barauer S., de Vries R., Kaleer E. W. *Macromolecules*. **34**, 3245 (2001).
- 6.- Rabelero M., Zacarias M., Mendizábal E., Puig J. E., Domínguez J. M., Katime I. *Polym. Bull.* **38**, 695 (1997).
- 7.- Ming W. H., Jones F. N., Fu, S.K. *Polym.Bull.* **40**, 749 (1998).
- 8.- Xu X. J., Chew C. H., Siow K. S., Wong M. K., Gan L. .M. *Langmuir*, **15**, 8067 (1999).
- 9.- Sosa N., Zaragoza E. A., López R. G., Peralta R. D., Katime I., Becerra F., Mendizábal E., Puig J. E. *Langmuir*. **16**, 3612 (2000).





XXV
Congreso Nacional
de la Sociedad
Polimérica de México

Mérida, Yucatán, 7-10 de Noviembre de 2012

Preparación de Nanopartículas de Poli (Metacrilato de Hexilo) Mediante Polimerización en Nanoemulsión Mediante el Método PIT

A. G. Alvarado-Mendoza^{*1}; L. A. Pérez-Carrillo¹; M. Rabelero¹; E. Mendizábal¹; M.R. Arellano¹; Jorge E. Puig¹.

¹Departamento de Ingeniería Química del Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías, Universidad de Guadalajara, Blvd. M. García Barragán 1451, Guadalajara, Jalisco, 44430, México.

email: agauss_1986@hotmail.com

RESUMEN

Nanopartículas de poli (metacrilato de hexilo) fueron obtenidas mediante la polimerización de nanoemulsiones preparadas por el método temperatura de inversión de fase (PIT), variando la cantidad de un agente tensoactivo. Este trabajo se divide en tres partes: (a) obtención de un diagrama de fases para determinar las temperaturas y concentraciones de agente tensoactivo a las cuales se forman microemulsiones unifásicas, (b) caracterización de las nanoemulsiones de metacrilato de hexilo y (c) síntesis y caracterización de las nanopartículas de poli (metacrilato de hexilo).

Los látex obtenidos fueron caracterizados tanto por dispersión cuasi-estática de luz y microscopía electrónica de transmisión, se encontró que las partículas tienen forma casi esférica y muestran tamaños de partícula en el intervalo de 30-45 nm con baja polidispersidad; además, el tamaño de las nanopartículas no difiere en más de 10 nm de las nanogotas emulsificadas lo cual demuestra que la técnica PIT es muy útil en la obtención de nanopartículas usando nanoemulsiones como plantillas.

En la cinética de reacción se obtuvieron conversiones del 97%, independientemente de la concentración de agente tensoactivo, las cuales se alcanzaron a los 4 minutos de reacción. La temperatura de transición vítrea (T_g) se encuentra en el intervalo de temperatura de $-3\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $3\text{ }^{\circ}\text{C}$, y no se observa tendencia alguna con respecto a la cantidad de tensoactivo empleado. Los polímeros obtenidos tienen M_n del orden de 1×10^6 g/mol y una polidispersidad $M_w/M_n \approx 1.5$.

Introducción

En la actualidad la obtención de nanopartículas poliméricas es un tema de gran interés debido a la gran cantidad de aplicaciones tecnológicas en las cuales intervienen. Cuando son funcionalizadas, estas partículas pueden ser utilizadas en una gran variedad de aplicaciones biomédicas, tales como separación y etiquetado de células específicas, pruebas inmunológicas, radioterapia, embolización física y química [1-5]. En particular, las nanopartículas poliméricas pueden alcanzar lugares inalcanzables para partículas de mayor tamaño. Además, la gran relación superficie/ volumen les proporciona una mayor eficiencia en aquellas aplicaciones en las cuales el área superficial específica es determinante, como los recubrimientos de capas nanométricas



Sociedad Polimérica de México, A.C.



Centro de Investigación
Científica de Yucatán, A.C.



que involucran combinaciones de partículas poliméricas con nanopartículas de óxidos de aluminio o de silicio, y en pinturas que contienen partículas poliméricas [6].

En la actualidad una técnica alternativa para la obtención de nanopartículas es la polimerización en nanoemulsión, la cual se define como sistemas cinéticamente estables pero termodinámicamente inestables [7]. Las nanoemulsiones pueden ser obtenidas por métodos de emulsificación de alta y baja energía. Los métodos de emulsificación de alta energía son aquellos en los cuales se utiliza la energía mecánica de dispositivos tales como microfluidizadores, equipos de ultrasonido y homogeneizadores de alta presión para producir nanoemulsiones [8]. Los métodos de baja energía se basan en formación espontánea de pequeñas gotas de aceite en el sistema agente tensoactivo-agua-aceite cuando la temperatura o composición del sistema es modificada [9].

Las dos principales técnicas dentro de los métodos de baja energía son: la técnica de temperatura de inversión de fase (PIT, de sus siglas en inglés, *Phase Inversion Temperature*) y punto de inversión de la emulsión (EIP, de sus siglas en inglés, *Emulsion Inversion Point*). El método PIT implica el forzar una transición de una emulsión o/w a bajas temperaturas a una emulsión w/o a altas temperaturas por calentamiento del sistema, para después enfriarlo súbitamente y permitir la formación de finas gotas de aceite dispersas [10].

En este trabajo se presenta la síntesis de nanopartículas de poli (metacrilato de hexilo) mediante la técnica PIT; se estudió la velocidad de reacción, los tamaños y distribución de tamaños de partícula, las masas molares, y las temperaturas de transición vítrea.

Experimental

Los reactivos utilizados fueron: metacrilato de hexilo con 98% de pureza de Sigma-Aldrich, el cual se hizo pasar a través de una columna (DHR-4) de Scientific Polymer Products Inc., para remover el inhibidor metil ester hidroquinona (MEHQ). El agente tensoactivo fue el Brij 56 (alcohol polietoxilado) grado reactivo, de Fluka Chemical. Como agente hidrófobo (para disminuir la difusión del monómero durante la reacción) se empleó escualano con 98% de pureza, de Alfa Aesar. Como iniciadores se utilizaron el par redox formado por sulfato ferroso y persulfato de potasio (KPS), ambos grado ACS de Fermont. El agua empleada fue bidestilada de Productos Selectropura. Como inhibidor de la reacción se utilizó hidroquinona de Productos Químicos Monterrey. Para mantener una atmósfera inerte durante las reacciones de polimerización se burbujeó nitrógeno gas (Infra Occidente) en forma continua. Para la determinación de peso molecular por cromatografía de permeación en gel (GPC) se utilizó tetrahidrofurano (THF) grado HPLC de Aldrich como fase móvil.

Las reacciones de polimerización se llevaron a cabo en un reactor de vidrio de 250 mL con dos bocas, equipado con un sistema de agitación constituido por: un agitador magnético y una barra magnética cubierta de teflón; un sistema de calentamiento consistente de un controlador de



temperatura Isotemp 200 y un baño de agua; un sistema de refrigeración constituido por una bomba sumergible para recircular el agua que es enfriada por un refrigerador tipo ‘dedo frío’, a través de un refrigerante de vidrio tipo serpiente. El refrigerante fue adaptado junto con el suministro de nitrógeno al reactor por medio de una conexión tipo Y de vidrio.

Para la preparación de las nanoemulsiones el Brij 56 se disuelve en el agua bidestilada, y cuando se obtiene la solución micelar, se adiciona el monómero previamente desinhibido y el escualano. La mezcla se agitó vigorosamente de forma manual y posteriormente se carga al reactor, el cual estaba dispuesto con las condiciones necesarias para iniciar la reacción (temperatura, burbujeo de nitrógeno, etc.). Cuando se alcanza la temperatura del PIT el reactor se pasa del baño de temperatura a un baño de hielo, una vez que la nanoemulsión alcanza la temperatura de 20°C, se vuelve a colocar el reactor en el baño el cual está ahora a 20°C. Inmediatamente se inicia la agitación y se adiciona el iniciador. La reacción se lleva a cabo por 60 minutos. Para estudiar la cinética de la reacción y los tamaños de partícula se tomaron muestras de látex durante los primeros 10 minutos de reacción, a intervalos de 2 min, y posteriormente se tomaron muestras cada 5 min hasta finalizar la reacción (60 minutos). A las muestras tomadas se les añadió una gota (0.02 g) de una solución 0.05 M de hidroquinona para detener la reacción. La cinética de la reacción fue determinada mediante gravimetría.

Los tamaños de partícula y su distribución fueron determinados mediante dispersión cuasi-estática de luz (QLS por sus siglas en inglés, Quasielastic Light Scattering) utilizando un dispersor de luz modelo Zetaziser Nano ZS 90, de Malvern Inc. Todas las mediciones se llevaron a cabo a 25 °C y se repitieron en intervalos de 20 minutos durante 4 horas, para determinar el cambio en el tamaño de partícula con respecto al tiempo, y por lo tanto, la estabilidad de las nanoemulsiones. Los látex obtenidos fueron caracterizados mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) para la determinación de tamaño y forma de las partículas. El equipo utilizado fue un microscopio electrónico de transmisión Jeol, modelo JEM 1010. Para poder tener una mejor imagen de las muestras los látex fueron teñidos agregando dos gotas de una solución al 2% de ácido fosfotúngstico.

La T_g del polímero obtenido se determinó mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC), las muestras fueron analizadas en un calorímetro Q 100 de TA Instruments, en donde se realizaron dos barridos de calentamiento con el método estándar. La T_g fue evaluada del segundo barrido. Las masas molares se determinaron mediante GPC. Para el análisis de las masas molares, se utilizó un cromatografo, Waters HPLC, con un volumen de elución de 9 mL. Las masas molares promedio fueron obtenidos con el programa Breeze 2 HPLC system, con una curva de calibración en el intervalo de $1 \times 10^6 - 2 \times 10^6$.

Resultados y Discusión

La conversión en función del tiempo de reacción se muestra en la Figura 1. Como se puede apreciar la reacción es sumamente rápida, ya que a los cuatro minutos de iniciarse la reacción se alcanza un 97% de conversión para después permanecer prácticamente constante hasta el final de

la reacción. El látex presenta una apariencia translúcida de tonalidad azulada a tiempos cortos de reacción, sin embargo, conforme avanza la reacción se torna lechoso.

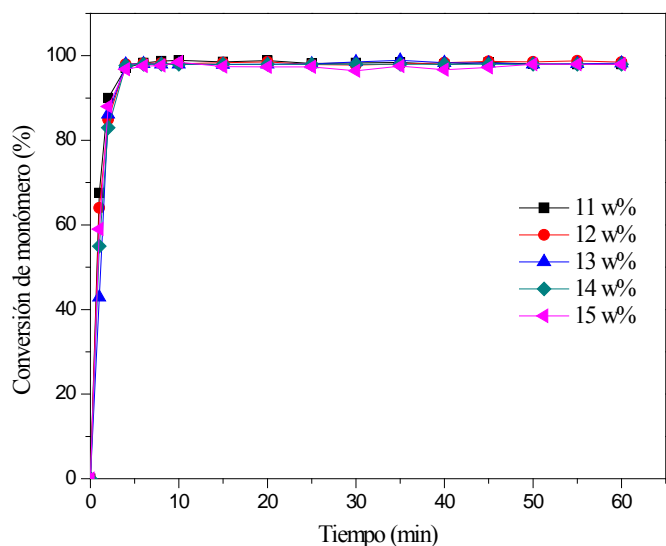


Figura 1. Conversión de monómero como función del tiempo, para el sistema Agua/Brij 56/ Metacrilato de hexilo/escualano (95:5), para las distintas concentraciones de agente tensoactivo.

En la Figura 2 se muestran los tamaños de partícula medidos mediante QLS a lo largo de la reacción, donde se puede observar que el tamaño de partícula se encuentra en el intervalo de 30 a 50 nm, y disminuye conforme aumenta la concentración de tensoactivo en la muestra. Los látex resultantes han permanecido estables, ya que no se han apreciado cambios detectables en las muestras después de seis meses de almacenamiento.

La Figura 3 muestra una micrografía obtenida por TEM del látex preparado con un 13% de agente tensoactivo, en esta micrografía se puede observar la presencia de partículas casi esféricas, aunque se aprecian ciertos niveles de aglomeración debido quizá a la T_g del polímero el cual se deforma al colocarlas en el TEM. La curva de distribución de tamaño de partícula para la micrografía mostrada en las Figura 3, se muestran en la Figura 4. Los diámetros promedio en número (D_{pn}), en peso (D_{pw}) y z (D_{pz}) para los látex conteniendo un 11%, 13% y 15% en peso de agente tensoactivo se reportan en la Tabla 1, así como las polidispersidades en tamaño (D_{pw}/D_{pn}). Los tamaños promedio en z obtenidos mediante TEM son similares a los medidos mediante QLS. Los tamaños de partícula disminuyen conforme se incrementó la concentración de agente tensoactivo, lo cual no es sorprendente ya que al haber mayor concentración es factible estabilizar nanoemulsiones con tamaños de gota más pequeño. Además, las polidispersidades obtenidas ($1.09 < D_{pw}/D_{pn} < 1.14$), indican que las distribuciones son casi monomodales.

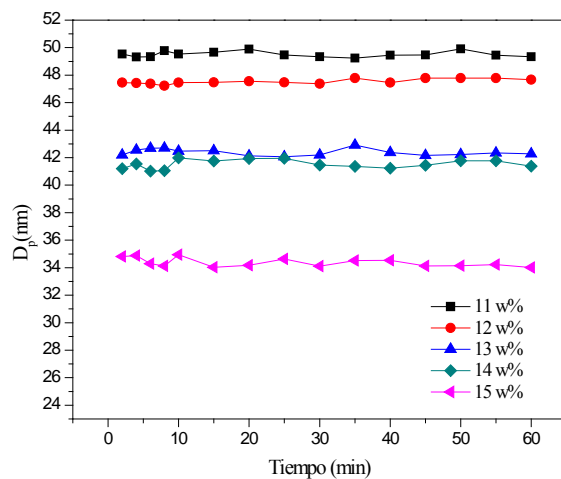


Figura 2. Tamaño de partícula en función del tiempo para las distintas concentraciones de agente tensoactivo.



Figura 3. Micrografía obtenida por TEM del látex obtenido con 13% de tensoactivo.

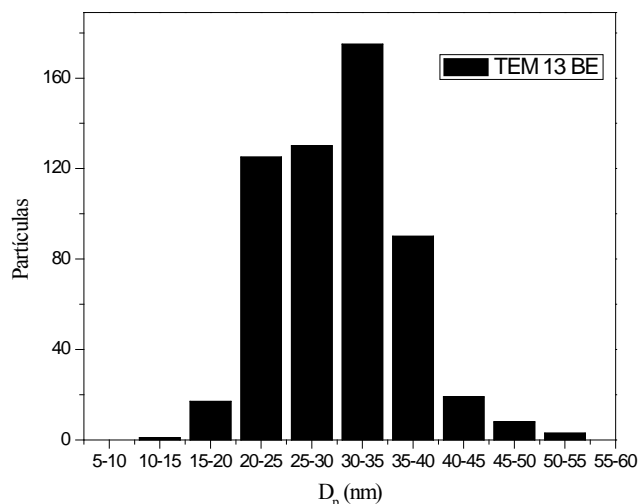


Figura 4. Distribución de tamaño de partícula, diámetros promedio y polidispersidades, para el látex con una concentración de 13% de tensoactivo.

Tabla 1. Diámetros promedio y polidispersidades obtenidas de las nanografías, como función de la concentración del tensoactivo.

Concentración de Brij 56 (w%)	D _{pn} (nm)	D _{pw} (nm)	D _{pz} (nm)	PDI
11	39	44	48	1.14
13	30	33	36	1.09
15	27	29	31	1.08

En la Tabla 2 se presentan los resultados de la temperatura de transición vítrea (T_g), los pesos moleculares promedio en número (M_n) y en peso (M_w) y la polidispersidad (PDI) para los polímeros obtenidos con diferentes concentraciones de tensoactivo. Aquí se puede apreciar que no hay una tendencia definida en el valor de la T_g con la variación de la concentración del agente tensoactivo empleada. Esto es indicio de que muy probablemente las cadenas crecen de forma muy similar. En cuanto a los pesos moleculares, estos también son independientes de la concentración de agente tensoactivo.

Tabla 2 Valores de T_g , pesos moleculares y polidispersidades, obtenidos como función de la concentración del agente tensoactivo.

Concentración de Brij 56 w%	T_g °C	$M_n \times 10^{-6}$ g/mol	$M_w \times 10^{-6}$ g/mol	PDI
11	1.4	1.1	1.7	1.4
12	-1.7	1.0	1.6	1.5
13	-1.0	0.9	1.5	1.6
14	0.5	0.9	1.5	1.6
15	-0.4	1.0	1.6	1.5

Conclusiones

Nanopartículas de poli (metacrilato de hexilo) fueron obtenidas mediante polimerización en nanoemulsiones preparadas por el método de baja energía (método PIT). Los látex obtenidos muestran tamaños de partícula en el intervalo de 30-45 nm con baja polidispersidad. Encontrándose que las partículas de látex tienen forma cuasi-esférica. Los tamaños de las partículas poliméricas de los látex son menores al aumentar la concentración de tensoactivo de las nanoemulsiones. Las nanoemulsiones exhiben buena estabilidad, la cual se incrementa al agregar un coestabilizador o hidrófobo, el escualano, ya que éste ayuda a evitar la coalescencia y sedimentación.

Las polimerizaciones fueron muy rápidas se alcanza el 97 % de conversión en menos de 5 minutos. Los tamaños de partícula antes y después de la polimerización fueron similares lo que indica que las gotas de la nanoemulsión actúan como una plantilla y que la difusión del monómero durante la reacción es despreciable. Las masas molares fueron elevadas y similares a las reportadas en polimerización en microemulsión de este monómero. La temperatura de transición vítrea (T_g) se encuentra en el intervalo de temperatura de -3 °C y 3 °C, y no se observa tendencia alguna con respecto a la cantidad de tensoactivo empleado en el sistema.

Agradecimientos

Se agradece el apoyo financiero dado por CONACYT por medio de la beca otorgada a Abraham Gabriel Alvarado Mendoza para el desarrollo de su tesis doctoral.

Referencias

- [1] Arshady R., In *Microspheres, Microcapsules and Liposomes* Vol. 1. Arshady R. (Ed), Cap 1, (1999).
- [2] Pankhurst Q. A., Connolly J., Jones S. K., Dobson J., *J Phys D: Appl Phys*, 36, 167, (2003).
- [3] Hawker C. J., Wooley K. L. *Science*, 309, 1200-1205, (2005).



Mérida, Yucatán, 7-10 de Noviembre de 2012

- [4] Jang J., Bae J., Ko S., J Polym Sci Part A: Polym Chem, 43, 2258-2265, (2005).
- [5] Carrillo, A., Yanjarappa, M. J., Gujraty, K. V., Kane, R. S. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 44, 928, (2006).
- [6] Bilurbina L., Liesa F., Materiales no metálicos resistentes a la corrosión, Marcombo, pp. 28-30, (1990).
- [7] Chern C.S., Lin C. H., J Appl Polym Sci, 92, 1961–1969, (2004).
- [8] Antonietti M., Landfester K., Prog Polym Sci, 27, 698-757, (2002).
- [9] Solans C., Izquierdo P., Nolla J., Azemar N., Garcia-Celma M.J., Curr Opin Colloid In, 10, 102-110, (2005).
- [10] Fernandez P., André V., Rieger J., Kühnle A., Coll. and Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects, 251, 53-58, (2006).



Sociedad Polimérica de México, A.C.



Centro de Investigación
Científica de Yucatán, A.C.



Mejoramiento de la Morfología del HDPE en Polimerizaciones con Aluminohidruros de Zirconoceno en Fase Homogénea

Ma. Teresa Córdova; Maricela García; Odilia Pérez*

Departamento de Síntesis de Polímeros, Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA), Blvd. Enrique Reyna H. 140, Col. San José de los Cerritos, Saltillo, 25294, Coahuila, México.

lasieteniyas@gmail.com, odilia@ciqa.mx, maricela@ciqa.mx

RESUMEN

En este trabajo se estudió la polimerización de etileno en fase homogénea utilizando el complejo aluminohidruro de zirconoceno con ligantes isopropilo como pre-catalizador. El $iPr-Cp_2ZrH_3AlH_2$ se activó con *tris*-pentafluorofenilboro $[B(C_6F_5)_3]$, formando el complejo catiónico $[iPr-Cp_2ZrH_2AlH_2]^+[HB(C_6F_5)_3]^-$ el cual fue activo en la polimerización de etileno, utilizando triisobutilaluminio (TIBA) como purificador del medio o “scavenger”. Las polimerizaciones se llevaron a cabo en slurry, utilizando tres tipos de disolventes, y sus mezclas (isooctano, hexano y heptano), a temperaturas de 70°C, 50°C y 30°C, con presión de etileno de 42 psi, fijando la concentración de catalizador a 3.5×10^{-6} ó 1.77×10^{-6} mol de Zr, y velocidad de agitación de 500 rpm para todas las polimerizaciones. La relación $B(C_6F_5)_3/Zr$ se probó a 10, 5, y 1 equivalentes, donde la relación $B(C_6F_5)_3/Zr = 5$ mostró la mayor actividad catalítica. Con los resultados obtenidos en éste estudio se concluyó que la temperatura y el tipo de disolvente y concentración de co-catalizador, son los parámetros más importantes en el funcionamiento de éste sistema.

Introducción

Los complejos aluminohidruros de zirconocenos con ligantes *n*-Bu-Cp, Me₅-Cp y SiMe₃-Cp, reportados anteriormente como catalizadores en la polimerización de olefinas, resultaron ser altamente activos en la polimerización de etileno en fase homogénea, o en fase heterogénea soportados en sílica. En general los complejos aluminohidruros de zirconocenos son derivados de metallocenos, los cuales muestran ser térmicamente y cinéticamente más sensibles que sus precursores dicloruros de zirconocenos, sin embargo, presentan mayor actividad catalítica.[1]

Al igual que en la mayoría de los complejos metallocenos utilizados en la síntesis de poliolefinas, la morfología del polímero requiere ser controlada, por lo que generalmente los complejos metallocenos deben ser soportados en sílica esférica.[2] La heterogenización de los complejos en soportes inorgánicos como la sílica, ha sido el método más utilizado para la aplicación de los metallocenos, mejorando la morfología, sin embargo, las polimerizaciones presentan ciertas desventajas, como disminución de la actividad, y la obtención de partículas finas de polímero debido a la desorción del catalizador durante el proceso de polimerización en “slurry”. Por lo anterior, recientemente muchos estudios han sido enfocados en tratar de evitar la desorción o “leaching” de los pre-catalizadores soportados.[3] En el caso de los derivados aluminohidruros de zirconoceno que han sido soportados en sílica se determinó un comportamiento similar a los metallocenos clásicos, donde a pesar del estudio detallado de las condiciones de soporte, y la



reducción de la cantidad de co-catalizador utilizado (MAO), la desorción se ha logrado disminuir hasta en un 70%, sin embargo, los materiales muestran morfología no homogénea, generando “fouling” o ensuciamiento del reactor, y partículas de polímero muy finas.[4]

Este trabajo se enfocó a estudiar el efecto de los principales parámetros de polimerización como son el efecto del disolvente, temperatura, o concentración de co-catalizador, sobre la actividad catalítica, y la morfología del polietileno de alta densidad (HDPE) obtenido con el sistema $[iPr-Cp_2ZrH_2AlH_2]^+[HB(C_6F_5)_3]^-$. Se utilizaron mezclas de hexano/heptano, con la finalidad de reducir la solubilidad del complejo catiónico, simulando la polimerización en fase heterogénea, sin contar con la ayuda de un soporte inorgánico como la sílica. Las polimerizaciones con mezclas hexano:heptano en relación 2:1, mostraron buen control de la morfología, sin disminuir la actividad catalítica en el proceso de polimerización.

Experimental

Síntesis del pre-catalizador $iPrCp_2ZrH_3AlH_2$.

El complejo $iPrCp_2ZrH_3AlH_2$ fue sintetizado a partir del $iPrCp_2ZrCl_2$ (0.26 mmol) y 2.5 equivalentes de $LiAlH_4$ a $0^\circ C$ en Et_2O (20 ml), de acuerdo al método reportado para aluminohidruros de Zr.[5] La formación del complejo aluminohidruro es instantánea con rendimiento cuantitativo en la solución de éter. El subproducto $LiCl$ se separó filtrando la solución bajo atmósfera inerte. El Et_2O se evaporó casi a sequedad a vacío, y se adicionaron 150 ml de tolueno, donde se extrajo el aluminohidruro, y ésta solución se almacenó a $-30^\circ C$ bajo atmósfera inerte en un Schlenk. La solución “stock” del pre-catalizador en tolueno contiene 1.77×10^{-6} mol Zr/ml y esta misma concentración fue utilizada en todas las reacciones de polimerización.

Polimerización de Etileno.

Las polimerizaciones se llevaron a cabo en un reactor Parr de 600mL de vidrio equipado con chaqueta de calentamiento, regulador de presión, flujómetro medidor del consumo de etileno, argón y vacío. El reactor fue previamente “curado” con una solución de trimetilaluminio en tolueno (TMA/tolueno) a $90^\circ C$ por una hora, para eliminar las impurezas prácticas del vidrio. Las polimerizaciones se llevaron a cabo con 150mL de disolvente, o mezcla de disolventes, un flujo de etileno a 42 psi a 500rpm a diferentes temperaturas 70, 50 ó $30^\circ C$, durante una hora de reacción. Las reacciones se desactivaron agregando 20mL de metanol acidificado (al 10% con ácido clorhídrico) y el polietileno se lavó varias veces con más metanol y se secó en estufa de vacío por dos horas a $50^\circ C$. Los polímeros se caracterizaron por GPC, DSC, y SEM.

Resultados y Discusión

En las tabla 1, 2 y 3 se resumen los resultados de las reacciones de polimerización de etileno, llevadas a cabo con el sistema $iPr-Cp_2ZrH_2AlH_2]^+[HB(C_6F_5)_3]^-$ a diferentes condiciones de

polimerización. El estudio del comportamiento de éste sistema catalítico se inició investigando el efecto de la concentración del “scavenger” o “purificador del medio de reacción” utilizando el triisobutil-aluminio (TIBA). Es importante mencionar que en todos los sistemas catalíticos se requiere de la adición de un “scavenger”, el cual elimina las trazas de impurezas en el sistema de reacción, sin interactuar con el sistema catalítico, permitiendo el mejor funcionamiento del mismo en la polimerización. Sin embargo, para cada sistema se requiere establecer una concentración adecuada u óptima, de preferencia, donde el compuesto adicionado como “scavenger” se encuentre a una concentración donde las impurezas sean eliminadas, y no interactúe con el sistema en la polimerización. Generalmente los “scavengers” útiles para éste tipo de sistemas son complejos basados en alquilaluminios, por lo que son muy activos hacia cualquier tipo de impurezas prácticas como las trazas de humedad, pero en exceso pueden interactuar con el centro metálico de Zr, generando reacciones de transferencia de cadena al Al, disminuyendo la actividad del sistema y el peso molecular en el polímero.

En la tabla 1 se muestran los resultados del efecto de la concentración del TIBA en el sistema, donde se puede observar, que a mayores concentraciones, la actividad catalítica disminuye. Bajo las condiciones de polimerización mostradas en la tabla 1, se encontró que a concentraciones de TIBA de 0.003 M (0.5 ml) el sistema mostró alta actividad catalítica. Lo anterior es debido a que a altas concentraciones de TIBA, se pueden favorecer las reacciones de transferencia al Al, donde por el contrario, a concentraciones menores de 0.003 M ó 0.3 ml, las impurezas del medio de reacción pueden desactivar al complejo $[iPr-Cp_2ZrH_2AlH_2]^+[HB(C_6F_5)_3]^-$, inhibiendo por completo la polimerización.

Tabla 1. Resultados de las Reacciones de Polimerización de Etileno con el Sistema $[iPrCp_2ZrH_2AlH_2]^+[HB(C_6F_5)_3]^-$ variando la concentración de “scavenger” (TIBA)

Exp	TIBA	Hex-Hep	PE	A	M_w	M_w/M_n
	(ml)	(ml)	(g)	(KgPE/molZr/h)	(g/mol)	
PE2	5	150-0	2.4	61.2	34,039	2.4
PE3	1	150-0	4.0	102.5	59,520	3.1
PE5	0.5	100-50	4.3	112.4	50,119	2.9
PE6	0.3	100-50	trazas	---	---	---

Cat= 3.54×10^{-6} mol, $B(C_6F_5)_3/Zr = 10$, $P_{C_2} = 42$ Psi, 500 rpm, $T = 50^\circ C$

Los pesos moleculares obtenidos en los experimentos de la tabla 1, corresponden con la actividad mostrada por el sistema catalítico, donde a valores relativamente bajos de actividad, los pesos moleculares esperados pueden ser también bajos. Los valores de polidispersidad son característicos de sistemas basados en metallocenos de estructura no rígida, como es el caso del complejo $iPr-Cp_2ZrH_2AlH_2$.

Una vez determinada la concentración óptima de “scavenger” se determinó el efecto de la temperatura en las polimerizaciones, manteniendo constante la concentración de catalizador, y la relación $B(C_6F_5)_3/Zr = 10$. Las reacciones se llevaron a cabo a tres temperaturas, dentro de intervalos normalmente utilizados para sistemas basados en metallocenos, encontrando que a $30^\circ C$

el sistema catalítico fue más activo. El efecto de la temperatura puede estar relacionado con la estabilidad del sistema catalítico, donde se tenía ya referencia de la mayor estabilidad a bajas temperaturas de polimerización con el aluminohidruro que contiene ligantes trimetilsilicio ($\text{SiMe}_3\text{-Cp}_2\text{ZrH}_2\text{AlH}_2$).

Tabla 2. Efecto de la Temperatura de Polimerización de Etileno sobre la Actividad del Sistema $[\text{iPrCp}_2\text{ZrH}_2\text{AlH}_2]^+[\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$

<i>Exp</i>	<i>T</i>	<i>PE</i>	<i>A</i>	<i>M_w</i>	<i>M_w/M_n</i>
	(°C)	(g)	(KgPE/molZr/h)	(g/mol)	
PE9	70	0.09	2.3	----	----
PE13	50	3.2	82.2	62,253	2.9
PE14	30	4.8	123.9	107,499	4.1

Cat= 1.77×10^{-6} mol, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3/\text{Zr} = 10$, $\text{P}_{\text{C}_2} = 42$ Psi, 500 rpm

Los pesos moleculares y polidispersidades de los polímeros obtenidos en los experimentos mostrados en la tabla 2, coinciden con lo discutido en los resultados de la tabla 1, cuyos valores se incrementan con la actividad catalítica del sistema, sin embargo las polidispersidades son más amplia, debido a que a temperaturas más bajas, puede haber varias especies activas en el sistema.

Tabla 3. Efecto de la Concentración de $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ sobre la Actividad del Pre-catalizador $\text{iPr-Cp}_2\text{ZrH}_3\text{AlH}_2$ en la Polimerización de Etileno

<i>Exp</i>	$\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3/\text{Zr}$	<i>PE</i>	<i>A</i>	<i>M_w</i>	<i>M_w/M_n</i>
		(g)	(KgPE/molZr/hr)	(g/mol)	
PE14	10	4.8	123.9	107,499	4.1
PE16	5	8.3	215.3	134,173	5.2
PE17	1	0.49	12.7	127,155	4.6

Cat= 1.77×10^{-6} mol, 0.5mL TIBA, T= 30°C, Hex/Hep= 100mL-50mL, $\text{P}_{\text{C}_2} = 42$ psi, 500 rpm

Otro parámetro importante de determinar en el estudio de un nuevo sistema catalítico, es la concentración de co-catalizador. En éste caso se varió la relación $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3/\text{Zr}$, manteniendo fijos la temperatura, la concentración de catalizador y la presión de etileno, utilizando la mezcla de disolventes hexano/heptano (100:50), como se describe en la tabla 3, encontrando que a relaciones intermedias de co-catalizador, es decir la relación $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3/\text{Zr} = 5$, el sistema mostró la mayor actividad catalítica. Al igual que en los experimentos anteriores (Tabla 2), el polímero obtenido a mayor actividad, también muestra los pesos moleculares más altos, con polidispersidades mayores.

El comportamiento cinético de las reacciones de polimerización fue determinado midiendo el consumo de etileno con respecto al tiempo para cada reacción. En la figura 1 se comparan los consumos de etileno en las polimerizaciones llevadas a cabo a diferentes temperaturas. Cabe

señalar que la temperatura resultó ser uno de los parámetros más importantes que afectan la estabilidad del sistema, y por consecuencia su actividad catalítica. En la figura 1 se observa que las velocidades de iniciación son altas para el sistema catalítico a diferentes temperaturas, y posteriormente la actividad decae con el tiempo para las reacciones a 50 y 70°C (consumos menores de 50 ml/min), a diferencia de la reacción llevada a cabo a 30°C, donde la curva se mantiene constante en un consumo de 100 ml/min, lo que indica mayor estabilidad del sistema en el medio de polimerización.

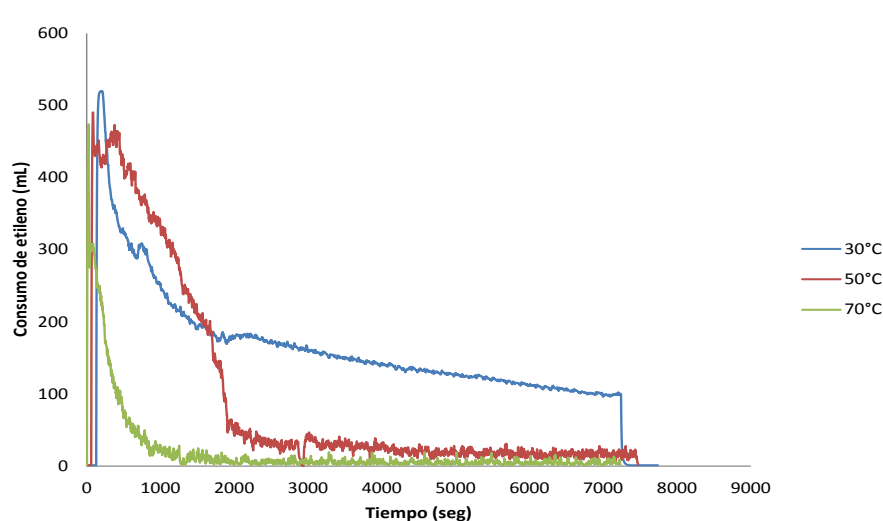


Figura1. Efecto de la temperatura de polimerización en el consumo de etileno del sistema $[iPr-Cp_2ZrH_2AlH_2]^+[HB(C_6F_5)_3]^-$ en mezclas de hexano/heptano.

La reproducibilidad de las reacciones de polimerización pudo ser comprobada, haciendo la comparación de las correspondientes cinéticas de polimerización, traslapando las curvas de consumo de etileno con respecto al tiempo, de experimentos llevados a cabo bajo las mismas condiciones. La figura 2 muestra a manera de ejemplo, la cinética de polimerización correspondiente al Exp PE13 (Tabla 2) llevado a cabo a 50°C.

Este trabajo se enfocó también en el estudio del control de la morfología del polietileno de alta densidad (HDPE) formado con el sistema $[iPr-Cp_2ZrH_2AlH_2]^+[HB(C_6F_5)_3]^-$, utilizando mezclas de disolventes hexano/heptano, con la finalidad de reducir la solubilidad del complejo catiónico, simulando la polimerización en fase heterogénea, sin contar con la ayuda de un soporte inorgánico como la sílica.

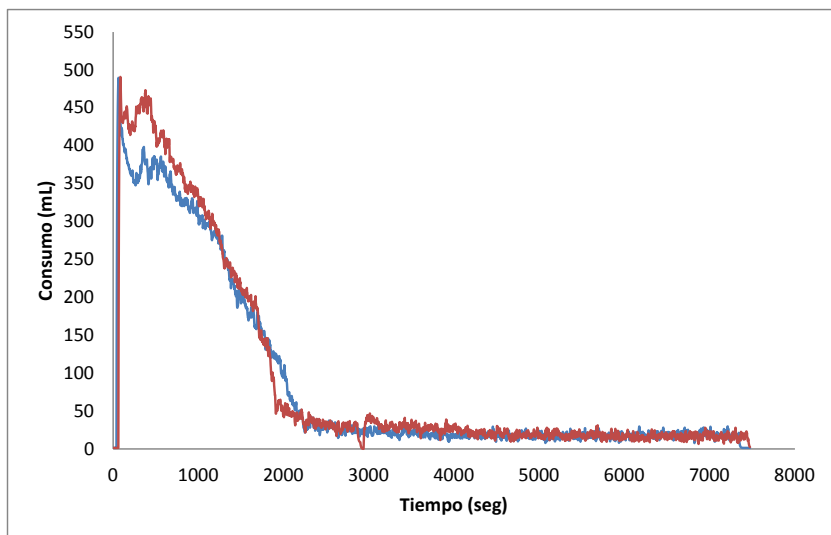


Figura 2. Ejemplo de reproducibilidad del Exp PE13 a 50°C.

Las polimerizaciones con mezclas hexano:heptano en relación 2:1, mostraron buen control de la morfología, sin disminuir la actividad catalítica en el proceso. En la figura 3 se muestra la fotografía del polímero obtenido en el Exp PE14, donde no se observa la formación de partículas emulsificadas (partículas finas) de baja densidad de masa aparente, cuya mejora en la morfología puede atribuirse a la menor solubilidad del par iónico $[iPr-Cp_2ZrH_2AlH_2]^+[HB(C_6F_5)_3]^-$, en la mezcla hexano/heptano (100:50).



Figura 3. HDPE obtenido en la polimerización de etileno a 30°C con el complejo $[iPr-Cp_2ZrH_2AlH_2]^+[HB(C_6F_5)_3]^-$ en hexano/heptano (Exp PE14, Tabla 2)

Todos los polímeros fueron analizados por DSC, mostrando temperaturas de fusión correspondientes a polietilenos de alta densidad (HDPE) $T_m = 130-135^\circ\text{C}$.

La morfología de los polímeros obtenidos en éste estudio fue analizada por microscopía electrónica de barrido (SEM) y comparada con la correspondiente morfología de un polietileno de alta densidad obtenido con un catalizador soportado en sílica, el cual presenta problemas de desorción o “leaching”, generando partículas de baja densidad de masa aparente y soluciones emulsificadas del “slurry” de HDPE (Figura 4).

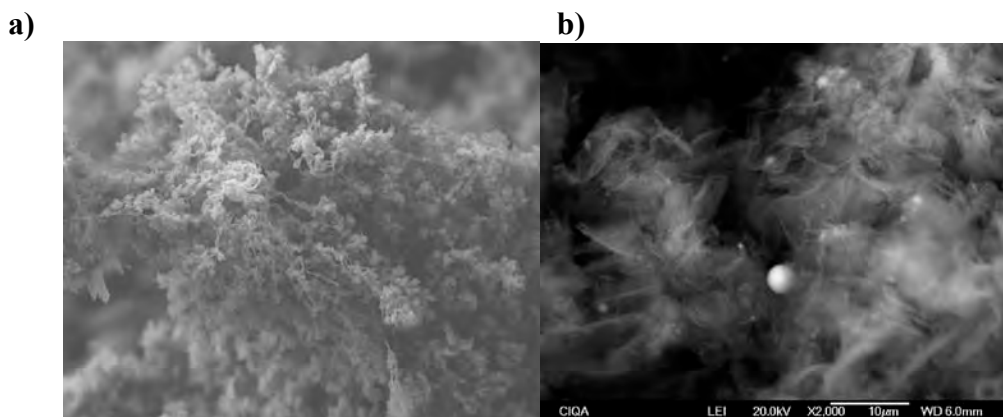


Figura 4. Micrografías de SEM de HDPE a) Obtenido en el Exp PE16 (Tabla 3) a 30°C en fase homogénea b) Obtenido con el sistema $n\text{Bu-Cp}_2\text{H}_2\text{AlH}_2/\text{SiO}_2/\text{MAO}$ a 70°C .

Conclusiones

Con los resultados obtenidos en el estudio de las condiciones de polimerización del sistema $\text{Cp}_2\text{ZrH}_2\text{AlH}_2^+[\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ se puede concluir que la temperatura, el tipo de disolvente y concentración de co-catalizador, son los parámetros más importantes en el funcionamiento de éste sistema, para la polimerización de etileno en fase homogénea.

Se observó un mejoramiento contundente en la morfología del HDPE obtenido en fase homogénea, comparando con la morfología de HDPE obtenido en fase heterogénea, con un sistema de polimerización similar, basado en aluminohidruros de zirconocenos.

Agradecimientos

Se agradece al CONACYT el apoyo del proyecto de Ciencia Básica 164971, al Laboratorio Central del CIQA (Guadalupe Méndez, Míriam Lozano, Jesús A. Cepeda y Teresa Rodríguez) por las determinaciones de SEM, GPC y DSC, a José Angel Sánchez, Alejandro Espinoza, y Javier Cuéllar por los análisis de AA. Al M.C. Víctor Comparán Padilla, por la adaptación del reactor de polimerización.

Referencias

- [1] a) González-Hernández R.; Chai, J.; Charles, R.; Pérez-Camacho, O.; Kniajanski, S.; Collins, S. *Organometallics*, 25(22) 5366-5373 (2006)
- [2] a) Ribeiro M.R., Deffieux A., Portela M.F., *Ind. Eng. Chem. Res.* 36(4), 1224-1237 (1997).
b) Chien J.C., *He D. J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* 29, 1603 (1991)
- [3] a) Kaminsky, W.; Strübel, C, *J. J. Mol. Catal. A*, 191 (1998) b) Jani P. J. Turunen, Tuula T, Pakkanen J. *Appl. Polym. Sci*, 100, 4632 (2006)
- [4] R. Charles, R. González, J. Revilla, G. Cadenas, O. Pérez-Camacho, S. Collins *J. Mol. Cat. A: Chemical*, 307, 98-104 (2009)
- [5] a) Etkin N., Hoskin A.J., Stephan D.W. *J. Am. Chem. Soc.* 119, 11420-11424 (1997) b) Etkin N. y Stephan D.W. *Organometallics*, 17, 763-765 (1998)



XXV
Congreso Nacional
de la Sociedad
Polimérica de México

Mérida, Yucatán, 7-10 de Noviembre de 2012

Soportes Orgánicos Basados en Terpolímeros de Poli(Estireno-DVB-Acido Acrílico) para Metalocenos Aplicados a la Polimerización de Etileno

Clara I. Villasana¹, René D. Peralta¹, Maricela García Zamora² y Odilia Pérez Camacho^{2*}

¹Centro de Investigación en Química Aplicada, Departamento de Procesos de Polimerización

rene@ciga.mx, iq_clara@hotmail.com

²Centro de Investigación en Química Aplicada, Departamento de Síntesis de Polímeros

odilia@ciga.mx, maricela@ciga.mx

RESUMEN

En este trabajo se reporta el uso de nuevos soportes orgánicos, basados en terpolímeros de poli(estireno-divinilbenceno-ácido acrílico) PS-DVB-AA, obtenidos mediante polimerización en miniemulsión, con surfactantes polimerizables, cuyos látices mostraron tamaños de partículas promedio de 210 nm.

Las partículas dializadas y sin dializar fueron probadas como soportes en la heterogenización de complejos aluminohidruros de zirconocenos, derivados de metalocenos, nunca antes probados como catalizadores en soportes orgánicos funcionalizados.

Los sistemas soportados fueron activados con MAO utilizando tolueno e iso octano 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. 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.

Introducción

El control de la morfología de los polímeros obtenidos en “slurry” en procesos de polimerización por coordinación ha sido un tema de amplio estudio, desde hace varias décadas, donde los soportes inorgánicos como la sílica porosa han mostrado ser las mejores opciones para el soporte de catalizadores tipo metalocenos.[1] Los catalizadores metalocenos soportados en sílica producen poliolefinas con buenas propiedades de densidad de masa, evitando la formación de partículas finas que causan el “fouling” o ensuciamiento de los reactores de polimerización, sin embargo, el uso de la sílica porosa para soporte generalmente esta restringido por diversas patentes. [2] Recientemente se ha reportado otro tipo de soportes orgánicos basados en copolímeros entrecruzados, los cuales han mostrado ser una opción viable para el soporte de complejos metalocenos, reduciendo la formación de partículas finas en el proceso, donde el polímero además puede mantener la morfología esférica proporcionada por el soporte. [3] Tal es el caso del trabajo publicado por Kappler y col., donde mediante la copolimerización en miniemulsión, de estireno (St) y divinilbenceno (DVB), en presencia de un surfactante o emulsificador polimerizable (figura 1), generan partículas esféricas poli(estireno-DVB), funcionalizadas con grupos poliéteres, útiles para el soporte de pre-catalizadores basados en metalocenos. [3] En la figura 1 se esquematiza el soporte de un metaloceno clásico, basado en dicloruros de zirconocenos, heterogenizado en las nanopartículas esféricas, previamente modificadas con metilaluminoxano (MAO), de



Sociedad Polimérica de México, A.C.



Centro de Investigación
Científica de Yucatán, A.C.

acuerdo al procedimiento reportado para metallocenos en sílica porosa. Las nanopartículas reportadas

en el trabajo de Kappler et. al. se basaron en la obtención de un copolímero de estireno, donde el emulsificador polimerizable aporta cadenas de poliéter de catorce unidades de óxido de etileno. Las actividades catalíticas en la polimerización de etileno obtenidas con éste sistema fueron de 1200 kgPE/mol Zr hr, lo que se considera alta actividad en la obtención de polietileno de alta densidad (HDPE.)

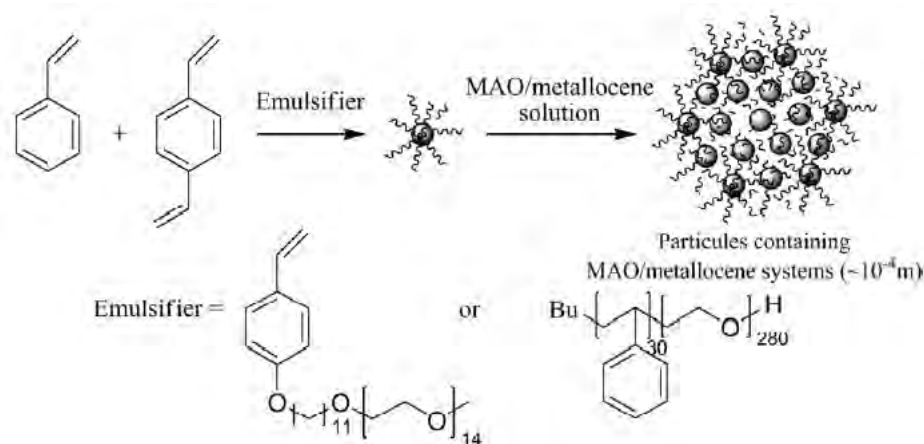


Figura 1. Representación esquemática de la copolimerización de estireno con divinilbenceno en presencia de un surfactante polimerizable y el soporte de un catalizador metalloceno/MAO reportada por Kappler y col.[1].

En éste trabajo se utilizó un terpolímero basado en poli(estireno-divinilbenceno-ácido acrílico), funcionalizado con cadenas de poliéteres de cincuenta unidades de óxido de etileno, obtenido mediante polimerización en miniemulsión, donde se utilizó un surfactante polimerizable comercial (Noigen RN-50), como se representa en la figura 2. La introducción de ácido acrílico a las moléculas del terpolímero entrecruzado con DVB puede favorecer el soporte de sistemas metalloceno/MAO en la superficie de las nanopartículas, así como en las cadenas de polióxido de etileno, como se representa en la figura 2.

El sistema catalítico metalloceno/MAO se basó en complejos aluminohidruros de zirconoceno,[4] los cuales nunca han sido heterogenizados en soportes orgánicos. El complejo $n\text{BuZrH}_3\text{AlH}_2/\text{MAO}$ se soportó en nanopartículas de PS-DVB y PS-DVB-AA de tamaño promedio de 200 nm, obtenidas en miniemulsión, y fueron probadas en la polimerización de etileno en "slurry" obteniendo altas actividades catalíticas, y densidad de masa aparente mejorada en las partículas de HDPE obtenidas.

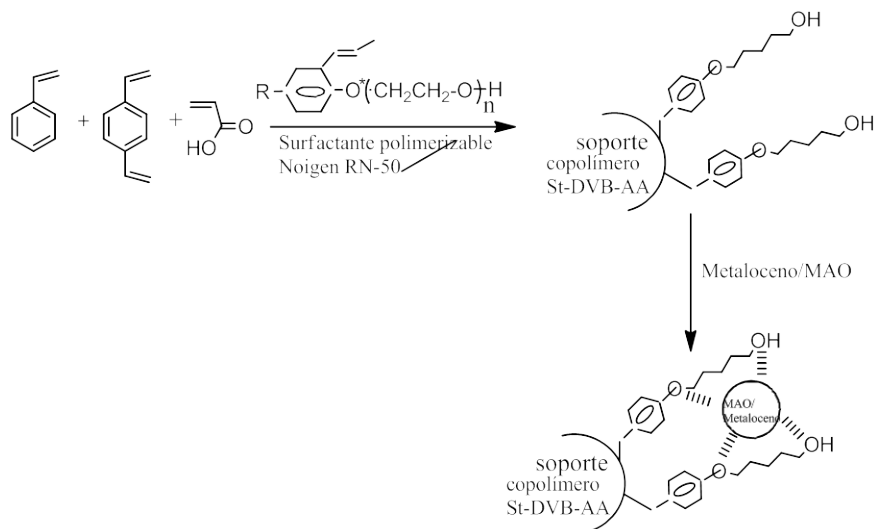


Figura 2. Representación esquemática de la obtención de nanopartículas del terpolímero PS-DVB-AA utilizando el Noigen RN50 para el soporte de sistemas metaloceno/MAO.

Experimental

Soporte del complejo $n\text{BuZrH}_3\text{AlH}_2/\text{MAO}$

Las nanopartículas del terpolímero PS-DVB-AA (1 g) fueron previamente dispersadas en tolueno (20 ml), ultrasonificando la solución por 30 minutos. Posteriormente se adicionó una solución de MAO al 15% en tolueno (30 ml), a 0°C , y la mezcla se dejó reaccionar por 12 h a temperatura ambiente. Después de este tiempo, las partículas se lavaron tres veces con alícuotas de 50 ml de tolueno, y se secaron a vacío. Las partículas funcionalizadas con MAO fueron nuevamente suspendidas en 30 ml de tolueno y ultrasonificadas por 30 minutos, antes de la adición del aluminohidruro de zirconoceno recién preparado en tolueno (50 ml) partiendo del correspondiente dicloruro de zirconoceno (0.1 g). [4] El aluminohidruro de zirconoceno se adicionó a 0°C y posteriormente se puso a temperatura ambiente, y se dejó reaccionar por 12 h. Al finalizar éste tiempo, las partículas se lavaron cuatro veces con alícuotas de 50 ml de tolueno, y se secaron a vacío por 6 horas. El contenido de Al y Zr en las nanopartículas de PS-DVB-AA fue determinado mediante absorción atómica (AA).

Polimerizaciones de Etileno

Las polimerizaciones de etileno en “slurry” fueron llevadas a cabo en dos disolventes, tolueno o isooctano, utilizando un reactor de vidrio, Parr de 600 ml equipado con chaqueta de calentamiento, flujómetro para detectar el consumo de etileno y sistema de Ar-vacío. El catalizador soportado en las nanopartículas de PS-DVB-AA fue previamente ultrasonificado en 3 ml de tolueno antes de activarse con la solución de MAO/tolueno (aprox. 3 ml) e introducirse al reactor mediante una jeringa con lock, donde la reacción se llevó a cabo a una



presión de etileno de 42 psi, a 70°C por un tiempo de 1 h. La mezcla del “slurry” fue desactivada adicionando 20 ml de metanol acidificado al 10% con HCl, y el polímero se lavó varias veces con metanol, y se secó a vacío por 2 h a 50°C. Los polietilenos obtenidos fueron caracterizados por GPC, DSC, TGA, y su morfología fue analizada por SEM.

Resultados y Discusión

La tabla 1 muestra los contenidos de Al y Zr de las partículas de PS-DVB y PS-DVB-AA soportadas con el complejo $n\text{BuZrH}_3\text{AlH}_2/\text{MAO}$. En la segunda columna se especifica la composición de cada copolímero y terpolímero, donde se utilizaron relaciones de 5 y 10% de DVB, y 2% de ácido acrílico. La tabla muestra además los resultados de las reacciones de polimerización llevadas a cabo en tolueno o isooctano, y los datos de pesos moleculares y temperaturas de fusión T_m , de los polietilenos obtenidos.

El contenido de Al y Zr soportado en los polímeros entrecruzados y/o funcionalizados con ácido acrílico, es muy parecido a los porcentajes obtenidos con soportes inorgánicos, como la sílica. Para el caso del soporte de Al a partir de MAO, el tamaño de los agregados moleculares del MAO oligomérico, puede limitar en cierto grado su incorporación en los poros de las partículas y su interacción con los grupos poliéteres, dando como resultado un máximo de 13.3 % de Al.

La concentración de Zr detectada, también es característica para sistemas catalíticos a base de metalocenos, ya que se siguió el método reportado para su heterogenización en sílica porosa, donde las concentraciones máximas de soporte son entre 1 y 2%.

De acuerdo a las actividades catalíticas reportadas en la Tabla 1, el complejo aluminohidruro de zirconoceno, mostró ser estable a los grupos éteres, provenientes del surfactante polimerizable utilizado, ya que en la mayoría de las reacciones se observaron altas actividades catalíticas. Con base al tipo de disolvente, en tolueno los sistemas mostraron un incremento de entre 30-50% en la actividad catalítica, lo cual se atribuye a la mayor polaridad del tolueno, capaz de estabilizar mejor el par iónico catalítico, permitiendo al mismo tiempo la entrada del monómero para su polimerización.

Las nanopartículas obtenidas mediante miniemulsión fueron también probadas en el soporte de éstos sistemas catalíticos, sin previa purificación del surfactante remanente (Exp. 3, 7, y 8) mediante diálisis, donde era de esperarse una disminución de la actividad catalítica, y la polimerización en fase homogénea de los sistemas produciendo partículas muy finas de polietileno.

Para los sistemas probados en la polimerización, donde los soportes fueron previamente dializados, la actividad catalítica es alta (sobre todo en tolueno) y no producen partículas de polietileno “finas”.

Los pesos moleculares de los polímeros obtenidos en éste estudio, son altos (generalmente arriba de 100,000 g/mol), con polidispersidades entre 2.3 y 3.2, valores característicos, reportados para polietilenos obtenidos con metalocenos no puenteados. La temperatura de fusión obtenida para los diferentes polietilenos, comprueba la obtención de HDPE.

Tabla 1. Resultados de las Reacciones de Soporte y Polimerización de Etileno con el complejo $n\text{BuZrH}_3\text{AlH}_2/\text{MAO}$ Heterogenizado en Copolímeros y Terpolímeros de PS entrecruzado con DVB

Exp	Cat	Al %	Zr %	Act	Act	Tm (°C)	M _w g/mol	M _w /M _n
				KgPE/molZr-hr Isooctano	KgPE/molZr-hr Tolueno			
1	PS-DVB (95:5)	12.7	1.4	1,308		135	137,178	2.4
2	PS-DVB (95:5)	12.0	0.8		6,635	135	199,718	3.2
3	PS-DVB* (95:5)	12.0	0.8	1,439		135	107,473	3.1
4	PS-DVB-AA (93:5:2)	11.3	1.2	2056			103.703	2.8
5	PS-DVB-AA (93:5:2)	13.3	0.3	1,163		134	142,888	2.7
6	PS-DVB-AA (88:10:2)	11.3	1.2		3,894	133	87,677	2.3
7	PS-DVB-AA* (88:10:2)	12.7	1.1	1,175		134	133,758	2.5
8	PS-DVB-AA* (88:10:2)	12.7	1.1		3,220	131	185,225	2.9

T = 70°C, Al/Zr = 500, rpm=500, TIBA= 1 mL, P_{C2} = 42 psi, t = 1 hr, *= sin dializar

El análisis por SEM de las partículas de polímero (Fig. 3), demostró que el sistema catalítico, es capaz de reproducir la morfología esférica proveniente de los copolímeros de soporte, generando partículas de HDPE de alta densidad de masa aparente.

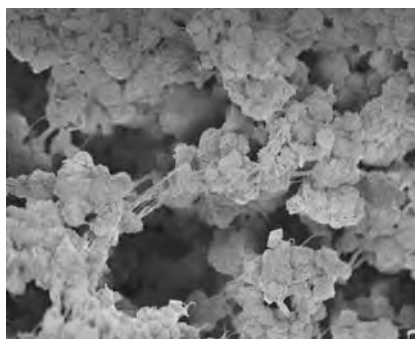


Figura 3. Micrografía de SEM del HDPE obtenido en el Exp , con el soporte de $n\text{BuZrH}_3\text{AlH}_2/\text{MAO}$ en el copolímero PS-DVB (95:5)



XXV
Congreso Nacional
de la Sociedad
Polimérica de México

Mérida, Yucatán, 7-10 de Noviembre de 2012

Conclusiones

El uso de soportes orgánicos basados en copolímeros y terpolímeros de St-DVB y StDVB-AA para la heterogenización de complejos aluminohidruros de zirconocenos, resultó ser un método útil y viable en la obtención de HDPE de morfología esférica de alto peso molecular, reduciendo la obtención de partículas finas “amorfas” en el medio de reacción ó “leaching” de los pre-catalizadores, sin disminuir la actividad catalítica de los sistemas aluminohidruros de zirconoceno.

Agradecimientos

Los autores agradecen al CONACYT por el apoyo de la beca de maestría de Ma. Teresa Córdova Alonso, agradecen también el apoyo de Guadalupe Méndez, Míriam Lozano, Jesús A. Cepeda y Teresa Rodríguez, por los análisis de SEM y DSC y GPC. Se agradece a Sandra Ramos, Angel Sánchez y Alejandro Espinoza por las determinaciones de AA.

A Gladys Cortés y Víctor Comparán por el apoyo en la obtención de las partículas por miniemulsión, y la adaptación de los reactores de polimerización de etileno.

Referencias

- [1] a) Ribeiro M.R., Deffieux A., Portela M.F., *Ind. Eng. Chem. Res.* 36(4) 1224-1237 (1997). b) Chien J.C., He D. *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* 29, 1603 (1991). c) G.G. Hlatky, *Chem. Rev.* 100, 1347 (2000).
- [2] Anthony N. Speca, USPTO 6846770 (2003).
- [3] Kappler M, Jang Y-J, Bieber K, Nemnich T, Nenov N, Mullen K. *Macromol Symp*, 213, 131 (2004).
- [4] R. Charles, R. González, J. Revilla, G. Cadenas, O. Pérez-Camacho, S. Collins J. *Mol. Cat. A: Chemical*, 307, 98-104 (2009).



Sociedad Polimérica de México, A.C.



Centro de Investigación
Científica de Yucatán, A.C.



XXV
Congreso Nacional
de la Sociedad
Polimérica de México

Mérida, Yucatán, 7-10 de Noviembre de 2012

Estudio Cinético por Dilatometría en Reacciones de Polimerización vía Radicales Libres Convencional y Controlada de Monómeros Metacrílicos

Guillermo Soriano*, Judith Percino, Víctor Chapela, Margarita Cerón, Ma. Eugenia Castro

Laboratorio de Polímeros, Instituto de Ciencias, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Edif.103F Av. 18 sur y San Claudio, Ciudad Universitaria, Puebla, México
jesus.soriano@correo.buap.mx

RESUMEN

El uso de la dilatometría es un método para cuantificar el avance de la conversión en reacciones de polimerización. Dicho método, se basa en el cambio de la densidad entre polímero y monómero, expresado como un coeficiente de contracción (k). La principal ventaja que presenta la dilatometría contra otras técnicas tales como la gravimetría, es la posibilidad de evaluar la conversión con mayor precisión a tiempos cortos de reacción, adicionalmente la dilatometría no requiere de insumos costosos. En la presente contribución se exponen los resultados sobre los estudios cinéticos de las reacciones de homopolimerización y copolimerización de monómeros vinílicos con grupos funcionales tanto vía radicales libres convencional como controladas (RAFT y ATRP) a diferentes condiciones de reacción.

Introducción

La polimerización vía radicales libres de monómeros que contienen en su estructura el grupo metacrililo es una estrategia adecuada para la síntesis de homopolímeros y copolímeros funcionalizados que permite que las aplicaciones potenciales de dichos polímeros sea más amplia. Adicionalmente, avances en la síntesis de polímeros han permitido obtener macromoléculas con longitudes de cadena estrechas. Dichos avances se han conseguido mediante la adición de un agente de control, el cual puede ser un radical estable, un complejo metálico o bien un agente de transferencia. De las 3 principales estrategias que se han desarrollado, destacan la polimerización controlada por transferencia de átomo (ATRP) y por reacciones reversibles de adición-fragmentación (RAFT) por su versatilidad en la amplia gama de monómeros y condiciones susceptibles de polimerizar con características vivientes/controladas.

Por otra parte, existen varias metodologías para determinar la cinética de una reacción, de las cuales sobresale la dilatometría como una técnica versátil que puede ser empleada en reacciones de polimerización [2], dicha técnica se basa en el cambio de densidad del medio de reacción (entre polímero y monómero), es así que el avance de la reacción se monitorea por el descenso o contracción de la mezcla de reacción contenida en un capilar. En el presente trabajo se presentan los avances en la polimerización de diversos monómeros metacrílicos vía radicales libres convencional y controlada por ATRP y RAFT (Figura 1).



Sociedad Polimérica de México, A.C.



Centro de Investigación
Científica de Yucatán, A.C.

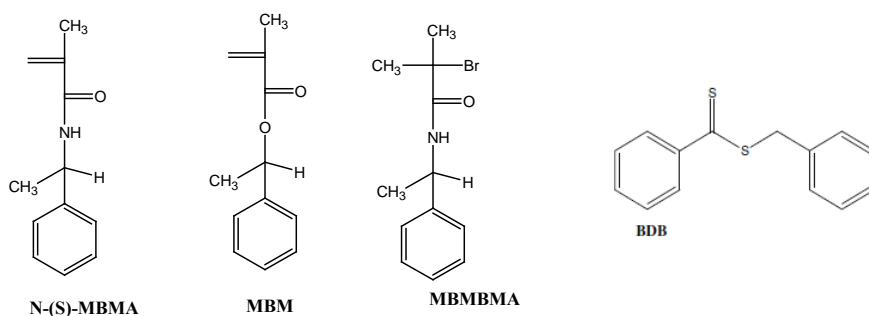


Figura 1. Ejemplos de monómeros funcionales y agentes de control (ATRP y RAFT) empleados en los estudios cinéticos por dilatometría.

Sección Experimental

La síntesis de los monómeros vinílicos, iniciadores ATRP y agentes RAFT han sido reportada previamente en la literatura [3-5]. Para determinar el porcentaje de conversión por el método de dilatometría se requiere conocer la densidad de monómero y polímero. La medición de la densidad se realiza por picnometría empleando un disolvente en el cual sean insolubles. Durante la cinética de polimerización se determina el Δh en función del tiempo, que corresponde a la contracción a través del capilar del dilatómetro, dicho cambio en altura se relaciona con el cambio en el volumen de la solución que contiene el dilatómetro. El porcentaje de la conversión se puede obtener mediante el uso de la siguiente ecuación:

$$\% \text{ conversión} = (\Delta V/Vk) \times 100$$

Donde ΔV es el cambio de volumen, V es el volumen de la disolución de mezcla de reacción y k es el coeficiente de contracción. Para el cálculo de ΔV y k se utilizan las siguientes ecuaciones:

$$\Delta V = \pi r^2 \Delta h$$

Donde Δh es el cambio de la altura de la solución al avanzar la reacción en el capilar del dilatómetro y r es el radio del capilar.

$$k = \frac{\rho_p - \rho_m}{\rho_p}$$

Donde ρ_p es la densidad del polímero y ρ_m es la densidad del monómero

Resultados y Discusión

En la Figura 2 y 3 se muestran ejemplos de la cinética de polimerización monitoreada por dilatometría. En particular, la Figura 1 corresponde a la reacción de polimerización de α -metililbencil metacrililoilamina ((N)-(S)-MBMA) vía radicales libres (\square , \circ y Δ) y RAFT (\blacksquare , \bullet y \blacktriangle) evaluando el efecto de la concentración de iniciador (AIBN) sobre la conversión, la cual disminuye al incrementar la concentración de iniciador y también disminuye al incorporar en la reacción el agente de control RAFT. Por otra parte la Figura 2 corresponde a la cinética de la reacción de polimerización de MBMA vía ATRP, en la cual se evalúa el efecto de la concentración de iniciador sobre la velocidad de polimerización en la reacción. Es claro identificar que a mayor concentración de iniciador existe una mayor conversión, no obstante, a mayor concentración de iniciador ATRP se observa un cambio en la velocidad de consumo, esto es, hasta 5 horas la velocidad es mayor que en el resto de la reacción (5 a 50 h), dicho cambio en pendiente es atribuido a la desactivación del complejo metálico.

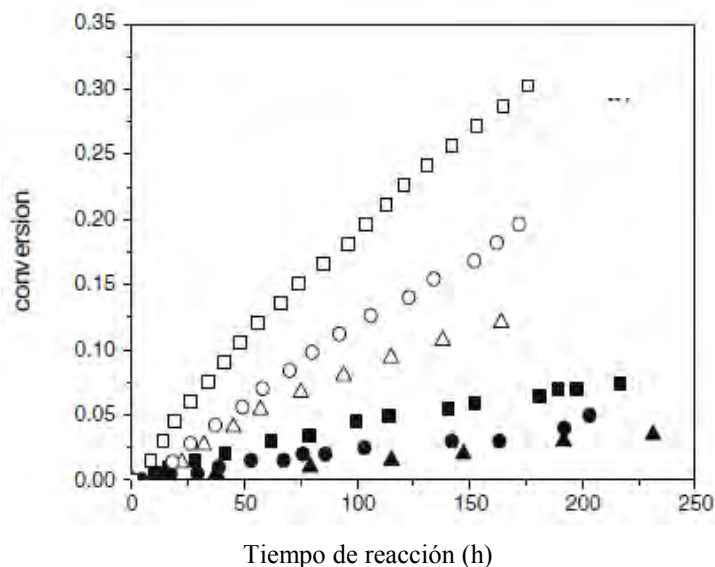


Figura 2. Cinética de la reacción de polimerización en solución de etanol de MBMA vía radicales libres y RAFT llevada a cabo a 70 °C. $[M]_0 = 0.5$ con variación en la concentración de $[I]_0$ 1, 4 y 8×10^{-3} M.

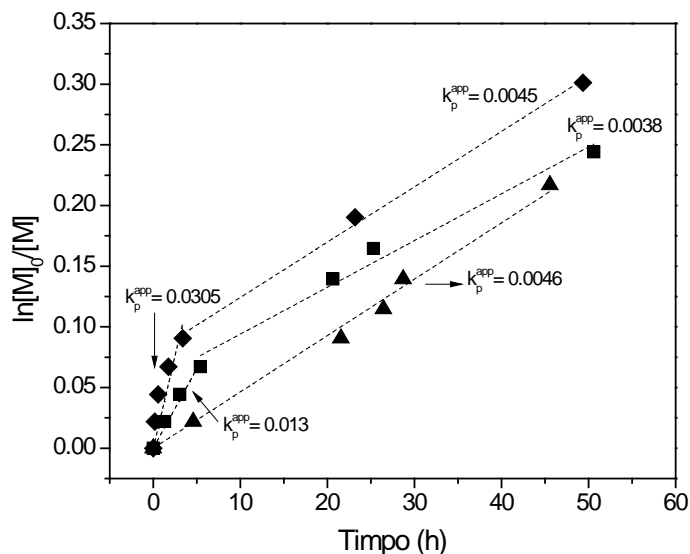


Figura 3. Polimerización ATRP de N-(S)- α -MBMA en etanol /tolueno (60/40) iniciada por MBMBMA a 48 °C $[M]_0/[CuBr]/[Me_6TREN]/[MBMBMA]$ 10015:15:5 \blacktriangle 100:15:15:10 \blacksquare , 100:15:15:20 \blacklozenge

Conclusiones

El uso de la técnica de dilatometría permite evaluar la cinética de reacción de polimerización para determinar la conversión de monómero, la velocidad y el orden de reacción. Particularmente, de monómeros vinílicos con grupos funcionales ester, amida y arsonato [6-9].

Agradecimientos

Los autores agradecen a CONACyT (157552) y VIEP-BUAP (PEZM-NAT11-G) el apoyo otorgado.

Referencias

1. W. A. Braunecker; K. Matyjaszewski *Prog. Polym. Sci.* 2007. 32, 93.
2. M. Chanda (2000) *Advanced Polymer Chemistry. A Problem Solving Guide*, 1st Ed. New York: Marcel Dekker Inc., 447
3. R. Gutiérrez-Pérez; J. Percino; V. Chapela; C. Alvarez *Designed Monomer & Polym* 1999, 2: 103



Mérida, Yucatán, 7-10 de Noviembre de 2012

4. A. Camacho *Tesis de Licenciatura* 2009, BUAP, México
5. J. G. Soriano-Moro; J. Percino; V. Chapela; M. Cerón *Memorias del XXII Congreso de la Sociedad Polimérica de México* 2009, 360.
6. M. J. Percino; V. M. Chapela; A. Camacho; G. Soriano-Moro; M. Cerón *J. Polym. Res.* 2011, 18, 559.
7. J. G. Soriano-Moro; M. J. Percino; Víctor M. Chapela; R. Guerrero-Santos *J. Polym. Res.* 2011, 18, 1821.
8. J. G. Soriano-Moro; J. Percino; V. M. Chapela; M. Cerón; M. E. Castro *J. Materials Sci. Res.* 2012, 1, 96.
9. M. J. Percino; V. M. Chapela; A. Jiménez *J. Appl. Polym. Sci.* 2004, 94, 1662



Determinación de Relaciones de Reactividad de Estireno-Acrilonitrilo por Polimerización Radicálica Convencional y Controlada (TEMPO)

Marisol González-Pluma, Luis Ernesto Elizalde-Herrera, Enrique Saldívar-Guerra.

Centro de Investigación en Química Aplicada, Blvd. Enrique Reyna Hermosillo #140, Saltillo Coahuila 25253 México

RESUMEN

Las reacciones de copolimerización hacen posible el determinar la reactividad que tienen monómeros hacia ciertos radicales y poder predecir la composición del copolímero para cualquier alimentación y comprender los aspectos cinéticos y mecanísticos de copolimerización. En el presente trabajo de investigación se determinan las relaciones de reactividad de estireno y acrilonitrilo (r_1 y r_2) a partir de sistemas de copolimerización por radicales libres y polimerización controlada por nitroxidos (TEMPO). Las reacciones de copolimerización entre el estireno y acrilonitrilo se llevaron a cabo en solución de N-dimetilformamida para los dos sistemas de polimerización. En las copolimerizaciones por radicales libres se empleó el 2% de iniciador (AIBN y BPO) con respecto al monómero a conversiones arriba del 5%, empleando una temperatura para AIBN de 70°C y para BPO de 95°C, en el caso de la polimerización por nitroxidos se empleó una relación de iniciador (BPO) / TEMPO / monómero de 1.0/1.3/300 a 125°C. En ambos métodos de copolimerización no se encontró una gran variación de r_1 y r_2 . Además se llevó a cabo el estudio de la reactividad de dos diferentes Macrómeros (macrómero de 2-(4-vinilfenil) butan-2-ol y un macrómero derivado del isocianato dimetilbencílico de isopropenilo y etoxietanol) con estireno y acrilonitrilo a partir de la polimerización radicálica convencional empleando el sistema AIBN (2%)/70°C.

1. Introducción

Las espumas de poliuretano (PU), han extendido su aplicación en varias áreas de nuestra vida diaria, las encontramos en mobiliario, en la construcción, como aislantes de refrigeradores, empaques y recubrimientos, etc. Esta gran variedad de aplicaciones, puede atribuirse al hecho de que puede obtenerse PU lineal y flexible o como un poliuretano rígido y de alto entrecruzamiento [1]. Sin embargo, uno de los inconvenientes en la fabricación de espumas es que llegan a cambiar de color amarillo a café oscuro cuando son curadas y esto limita su campo de aplicación. En la preparación de espumas de poliuretano, en la industria se emplean polioles de injerto de estireno y acrilonitrilo en conjunto con un isocianato [2,3]. Estos polioles de injerto son dispersiones de copolímeros vinílicos en un polirol portador formado de la polimerización radicálica “*in situ*” de monómeros vinílicos. Acorde al proceso de obtención del polirol de injerto es importante dar un seguimiento en el proceso de polimerización para evitar secuencias de homobloques de acrilonitrilo que originen amarillamiento en la espuma de PU. Por lo que es importante establecer la secuencia de adición de los co-monómeros que integran la mezcla de reacción y establecer la arquitectura molecular del polímero que integra el polirol de injerto, esto puede llegar a establecerse a través de la evaluación de las relaciones de reactividad entre los componentes de la polimerización.

Como se mencionó anteriormente, la síntesis de polioles de injerto se efectúa por una polimerización radicálica convencional, este es el proceso de polimerización más conocido debido a que una gran variedad de monómeros pueden ser polimerizados, además de su simple proceso de reacción. Sin embargo, la desventaja de la polimerización radicálica (RP) es la

presencia de reacciones de terminación y de transferencia que impiden un control preciso del peso molecular y arquitectura. Estas limitaciones fueron resueltas en buena medida con el desarrollo de la polimerización radicalica controlada (CRP) [4-10], la cual ofrece niveles de control de una polimerización aniónica viviente mientras se mantiene la robustez del proceso por radicales libres. El primero y quizá el más fácil de los métodos de CRP es la polimerización mediada por nitróxidos (NMP), que ganó mucha atención desde sus inicios [4,11-14], esto debido a que se obtienen polímeros con un índice de polidispersidad estrecho [4-5] y estructuras bien definidas [15-16] usando condiciones de reacción flexibles.

El objetivo de este trabajo es obtener los valores de relaciones de reactividad (r_1 y r_2) por la copolimerización de estireno (St), acrilonitrilo (ACN) y el macrómero 2-(4-vinilfenil) butan-2-ol empleando la metodología de la polimerización radicalica convencional (RP) y la polimerización mediada por nitróxidos (NMP), esto con el propósito de poder predecir la composición del copolímero y para poder entender aspectos cinéticos y mecánicos de copolimerización

2. Parte Experimental

2.1. Materiales

Estireno (St) (Aldrich 99%) lavado tres veces con una solución de hidróxido de potasio (KOH) al 10% seguido de lavados con agua destilada hasta obtener un pH neutro Posteriormente se adicionó sulfato de magnesio ($MgSO_4$) después de filtrado, se destiló por medio de destilación fraccionada (5mmHg) empleando hidruro de litio aluminio ($LiAlH_4$). Acrilonitrilo (ACN) (Aldrich 99%) purificado por destilación fraccionada a presión reducida (5mmHg) empleando hidruro de calcio CaH_2 . N,N'-Dimetilformamida (DMF) (Aldrich 99.8% anhidro) purificado por destilación a presión reducida empleando $MgSO_4$. 2,2'-Azobisisobutironitrilo, (AIBN) purificado por re-cristalización (tres veces) con metanol. Peróxido de benzoilo (BPO) (Aldrich 99.9%) disuelto en acetona a temperatura ambiente y precipitado al adicionar dos volúmenes de agua destilada. Metanol (J.T. Baker, 99%) destilado a presión atmosférica. Acetona (J.T. Baker, 99%) destilado en atmósfera inerte empleando K_2CO_3 como secante. Isocianato dimetilbencílico de isopropenilo muestra proporcionada por POLIOLES S.A. de C.V., 4-Hidroxy-TEMPO (Aldrich, 97%), Hexano (J.T. Baker, 99%), tetrahidrofurano (THF) (J.T. Baker), Etoxietanol (Aldrich 99%), cloruro de zinc ($ZnCl_2$) (Aldrich 98%) estos reactivos fueron empleados sin previa purificación.

2.2. Síntesis de Monómeros

Macrómero de 2-(4-vinilfenil) butan-2-ol (Macrómero 1). Sintetizado y caracterizado en trabajos anteriores [17].

Macrómero derivado del isocianato dimetilbencílico de isopropenilo y etoxietanol (Macrómero 2). En un matraz de 250 mL de 3 bocas provisto de un agitador magnético, un condensador y un embudo de adición y flameados por la técnica de argón-vacío, se adicionaron 10 gr (111.10 mmol) de etoxietanol y 17 mL de acetona seca seguido de una cantidad catalítica



de cloruro de zinc como catalizador, se agitó durante 15 minutos, posteriormente a la mezcla de reacción se adicionó gota a gota el isocianato dimetil bencílico de isopropenilo diluido en 34 mL de acetona seca. Al finalizar de agregar el isocianato, la reacción se reflujo de 50-60°C durante 24 hr. Al término del tiempo de reacción, la mezcla se vertió en un vaso de precipitados con 50 mL de agua destilada, posteriormente se transfirió a un embudo de separación de 500 mL con 100 mL de éter etílico, se agitó vigorosamente. La fracción orgánica se purificó sobre MgSO₄, se filtró y evaporó, obteniendo un producto blanco con un rendimiento del 98% (29.8914 g). La caracterización por FT-IR (pastilla KBr), se tiene una banda en 3340 cm⁻¹ que corresponde al alargamiento NH del grupo uretano, además del alargamiento C=O en 1709 cm⁻¹ del grupo uretano. Con respecto a la caracterización por ¹H RMN (500 MHz, CDCl₃) δ: 7.20 (m, 4H, CH de aromáticos), 5.28 (d, 1H, CH₂=C, J=11.03 Hz), 5.04 (d, 1H, CH₂ del vinilo, J=12.93Hz), 5.21 (s, 1H, NH), 4.10 (s, 2H, CH₂-O), 3.54 (d, 4H, 2CH₂-O), 2.10 (s, 3H, CH₃), 1.62 (s, 6H, 2CH₃), 1.17 (s, 3H, CH₃-CH₂ del etoxietanol).

2.3. Polimerización

Copolimerización de estireno, acrilonitrilo y otros monómeros por RP.

Una mezcla de 2 mg (2% w/w con respecto al monómero) de iniciador AIBN y diferentes relaciones molares en la alimentación de los co-monómeros en N,N'-dimetilformamida como solvente, fueron puestos en tubos de ignición, los cuales fueron sometidos a un proceso de desgasificación en nitrógeno líquido y vacío. Al término del proceso de desgasificación, los tubos fueron sellados y colocados en un baño de aceite a 70°C +/- 0.5°C a tiempos determinados para obtener conversiones de los monómeros inferiores al 30%. Una vez transcurrido el tiempo de reacción para cada tubo, se retiró del baño de aceite y el contenido fue precipitado en metanol para finalmente ser filtrado y secado a vacío. Se siguió el mismo procedimiento para la polimerización radicalica empleando BPO como iniciador, variando la temperatura de reacción, la cual fue de 95°C. La composición co-monoómeros copolímero fue obtenida a partir de ¹H RMN.

Copolimerización de Estireno-Acrilonitrilo por NMP.

El procedimiento de esta polimerización es similar a la RP, en este caso las relaciones molares de monómero: iniciador (BPO): 4-hidroxi-TEMPO fueron de 300:1.0:1.3 con diferentes relaciones molares en la alimentación de los co-monómeros, igualmente empleando N, N'-dimetilformamida como solvente. La temperatura de reacción para este método de polimerización fue de 125°C. La composición de St y ACN en el copolímero fue obtenida a partir de ¹H RMN.

2.4. Caracterización y Equipo Analítico

La estructura de los copolímeros fue analizada por espectroscopia magnética nuclear de protón, usando un equipo de resonancia magnética nuclear Bruker ADVANCED III de 500 Mhz. Los desplazamientos químicos están expresados en partes por millón. La composición de co-monómeros en el copolímero fueron determinadas comparando las señales de integración de los protones del estireno con los grupos metinos y metilenos de los co-monómeros.

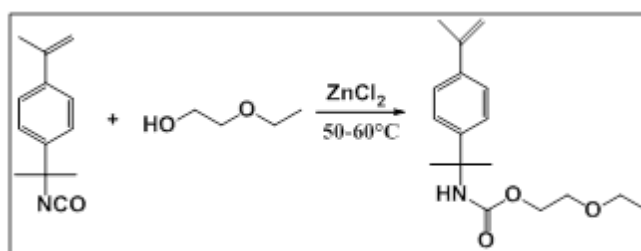


Los espectros de FT-IR fueron tomados con un espectrofotómetro de infrarrojo Nicolet Magna de 500, provisto con un interferómetro de óptica de bromuro de potasio.

3. Resultados y Discusión

Síntesis del Macrómero derivado del isocianato dimetilbencílico de isopropenilo y etoxietanol (Macrómero 2).

La síntesis del Macrómero 2 (*Esquema 1*) se logró haciendo reaccionar isocianato dimetil bencílico de isopropenilo y etoxietanol en solución de tolueno, obteniendo un rendimiento del 98%.



Esquema 1. Síntesis del Macrómero 2 a partir del isocianato dimetil bencílico de isopropenilo y etoxietanol.

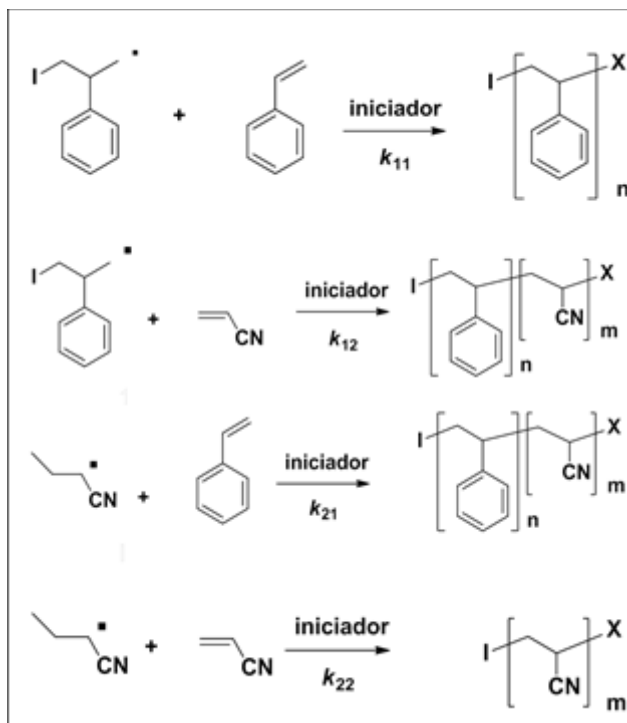
La síntesis se consiguió después de llevar a cabo un estudio empleando otros dos catalizadores diferentes al cloruro de zinc, la trietilamina y el cloruro de estaño, aunque estos catalizadores mostraron tener actividad en la preparación del macrómero, el cloruro de zinc mostro ser más efectivo en la reacción, esto comprobado en la caracterización de FT-IR, el análisis mostró la desaparición de la banda en 2200 cm^{-1} perteneciente al estiramiento del enlace del grupo isocianato y la aparición de la banda en 1709 cm^{-1} que corresponde al alargamiento de la banca C=O del grupo uretano. Este macrómero fue sintetizado, ya que su estructura contiene un compuesto vinílico derivado del estireno necesario para la reacción de copolimerización y el grupo etoxietilo que es afin al solvente (poliol carrier) que se emplea en la reacción de terpolimerización del poliol de injerto. Además, es necesario evaluar su reactividad con los comonómeros involucrados en la reacción de obtención del poliol de injerto para poder predecir su estructura, y minimizar los oligómeros que propician el amarillamiento en las espumas de poliuretano.

Relaciones de Reactividad por Polimerización Radicálica y Polimerización Controlada por Nitróxidos.

Para las reacciones de copolimerización por RP o CRP, se determinaron las relaciones de reactividad de la copolimerización vía radicales libres en solución de N, N'-dimetilformamida a bajas conversiones en la mayoría de los casos.

La reacción de copolimerización entre el ACN y St puede tomar las siguientes probables reacciones, en donde los radicales en crecimiento (ACN o St) pueden preferir la homopolimerización (k_{11} o k_{22}) o la reacción de propagación cruzada (k_{12} o k_{21}), como se muestra

en el Esquema 2. En este mismo esquema se puede establecer que $r_1=k_{11}/k_{12}$ y $r_2=k_{22}/k_{21}$. En donde r_1 y r_2 pueden tener valores mayores o menores a la unidad. Un valor de r_1 menor que la unidad indica que el monómero M_1 tiende a propagarse por medio de una reacción de propagación cruzada y reacciona más rápidamente con el monómero M_2 . Mientras que un valor mayor a la unidad indica una tendencia a la homopolimerización del monómero M_1 , es decir M_1 reacciona preferentemente con M_1 .



Esquema 2. Reacciones de propagación presentes en la copolimerización de St-ACN.

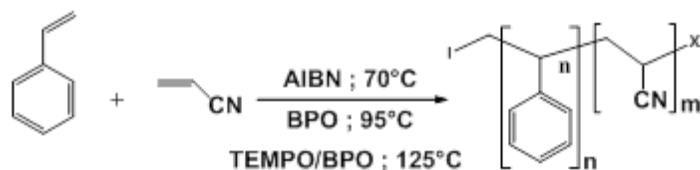
De lo anterior, es importante tener en cuenta que el producto de las dos relaciones de reactividad (r_1r_2), indican qué tipo de copolímero se tiende a formar.

Determinación de relaciones de reactividad de la copolimerización de estireno y acrilonitrilo por RP y NMP.

Se estudió el comportamiento de la reacción de copolimerización estireno-acrilonitrilo (Esquema 3), las reacciones se realizaron variando las composiciones en la alimentación de co-monómeros de 0.9 a 0.1. Los productos de la reacción de copolimerización, fueron purificados por precipitación en metanol, la conversión de los copolímeros fue determinada gravimétricamente y la composición de los copolímeros se determinó por medio de la espectroscopia de resonancia magnética nuclear en base a la alimentación de co-monómeros.



Mérida, Yucatán, 7-10 de Noviembre de 2012



Esquema 3. Reacciones de copolimerización de St-ACN vía polimerización radicalica convencional y controlada (TEMPO)

La composición en el copolímero fue calculada de los datos de integración de RMN, centrando el análisis en los 5 hidrógenos aromáticos que pertenecen al estireno y tienen un desplazamiento químico de 7.0 ppm. Estas señales fueron relacionadas con las señales de los metinos y metilenos que aparecen entre 2.8 y 2.0 ppm que pertenecen al acrilonitrilo y estireno (Figura 1).

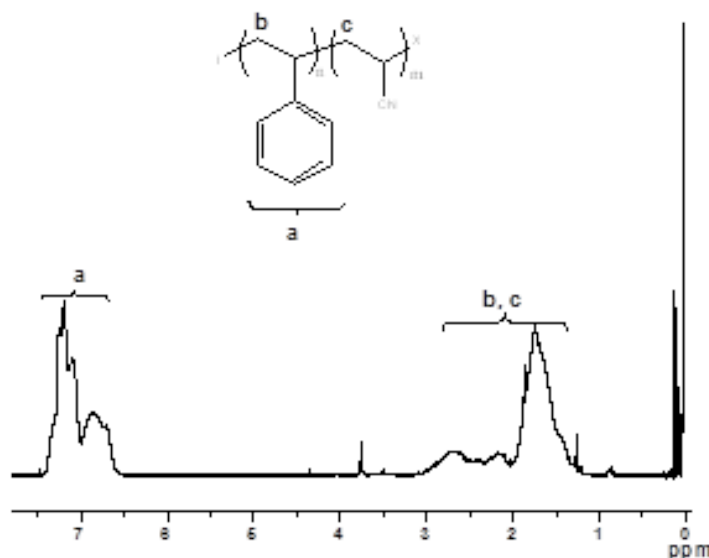


Figura 1. Espectros de RMN ^1H (Advance III de 500 Mhz, CDCl_3) del copolímero St-ACN por RP

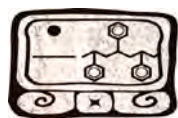
Las determinaciones de las relaciones de reactividad en la reacción de copolimerización, se basaron en los métodos de Finemann-Ross [18] y Kelen-Tüdós [19], y Tidwell & Mortimer [20] ya que son los que han demostrado una buena correlación con los resultados experimentales. Los dos primeros métodos se basan en una linearización de los datos obtenidos de la composición del copolímero. Finemann-Ross determina las relaciones de reactividad (r_1 y r_2) en base a las concentraciones de los co-monómeros en la alimentación y la composición del copolímero y Kelen-Tüdós refina el método de Finemann-Ross al distribuir los datos uniformemente con la intención de dar igual peso a todos los datos. El método de Tidwell & Mortimer (TM) es un método no lineal de mínimos cuadrados, en el que se estiman valores iniciales de r_1 y r_2 , y una serie de cálculos se llevan a cabo, en donde la suma de los cuadrados de las diferencias entre la composición observada y calculada es minimizada por iteraciones obteniendo relaciones de reactividad únicas.

Las fracciones mol de las unidades monoméricas de St y ACN en el copolímero, se calcularon usando la espectroscopia ^1H NMR como se mencionó anteriormente, la asignación correcta de los picos de resonancia permite la determinación del contenido de cada unidad monomérica incorporada a la cadena polimérica. Los datos y resultados obtenidos de composición en el copolímero para la polimerización radicalica convencional (empleado el sistema de iniciación con AIBN o BPO) se reportan en la Tabla 1; así mismo, en la Tabla 2, se reportan los resultados y datos iniciales para la copolimerización controlada empleando el sistema monómero: iniciador: agente de control con una relación de 300:1.0:1.3 respectivamente.

Tabla 1. Composición en alimentación de co-monómeros St-ACN y composición obtenida en copolímeros en AIBN y BPO como iniciador.

COPOLIMERO St-co-ACN	AIBN (2%)			
	X_{ACN}	X_{St}	X_{ACN}^*	X_{St}^*
1	0.8107	0.1893	0.6330	0.3670
2	0.8204	0.1796	0.6350	0.3650
3	0.7369	0.2631	0.5959	0.4041
4	0.7462	0.2538	0.6063	0.3937
5	0.6628	0.3372	0.5709	0.4291
6	0.5685	0.4315	0.5295	0.4705
7	0.4606	0.5394	0.5002	0.4998
8	0.3561	0.6439	0.4557	0.5444
9	0.1832	0.8168	0.3868	0.6132
10	0.1839	0.8161	0.3894	0.6106
11	0.1014	0.8986	0.3363	0.6637
12	0.0952	0.9048	0.3143	0.6857

COPOLIMERO St-co-ACN	BPO (2%)			
	X_{ACN}	X_{St}	X_{ACN}^*	X_{St}^*
1	0.9465	0.0535	0.6742	0.3258
2	0.9419	0.0581	0.6574	0.3426
3	0.9415	0.0585	0.6599	0.3401
4	0.8881	0.1119	0.5726	0.4274
5	0.8820	0.1180	0.5739	0.4261
6	0.8203	0.1797	0.6022	0.3978
7	0.8188	0.1812	0.5996	0.4004



8	0.7441	0.2559	0.6192	0.3808
9	0.7455	0.2545	0.5675	0.4325
10	0.7467	0.2533	0.6213	0.3787
11	0.6732	0.3268	0.5774	0.4226
12	0.6627	0.3373	0.6137	0.3863
13	0.6631	0.3369	0.5930	0.4070
14	0.5692	0.4308	0.5275	0.4725
15	0.5659	0.4341	0.5238	0.4762
16	0.5675	0.4325	0.5333	0.4667
17	0.4611	0.5389	0.4983	0.5017
18	0.4581	0.5419	0.5169	0.4831
19	0.3349	0.6651	0.4109	0.5891
20	0.3305	0.6695	0.4266	0.5734
21	0.1900	0.8100	0.3443	0.6557
22	0.1909	0.8091	0.3607	0.6393

Tabla 2. Composición en alimentación de co-monómeros St-ACN y composición obtenida en copolímeros por NMP

COPOLIMERO St-co-ACN	TEMPO:BPO / 1.3:1.0			
	X _{ACN}	X _{St}	X _{ACN} [*]	X _{St} [*]
1	0.8206	0.1794	0.5851	0.4149
2	0.7559	0.2441	0.5797	0.4203
3	0.6689	0.3311	0.5459	0.4541
4	0.5699	0.4301	0.5085	0.4915
5	0.4551	0.5449	0.4217	0.5783
6	0.3387	0.6613	0.4171	0.5829
7	0.1888	0.8112	0.2830	0.7170

X = Fracción mol de monómero en alimentación.

x* = Fracción mol de monómero en copolímero determinada por NMR en el copolímero sintetizado

De la alimentación de monómeros y la resultante composición del copolímero obtenida por espectroscopia ¹H RMN, se estimaron las relaciones de reactividad entre el St y ACN por los métodos Finemann-Ross, Finemann-Ross Invertido, Kelen-Tüdós y Tidwell Mortimer. Los gráficos obtenidos de la regresión lineal de los métodos lineales se presentan en la **Figura 2, 3 y 4** respectivamente.



Mérida, Yucatán, 7-10 de Noviembre de 2012

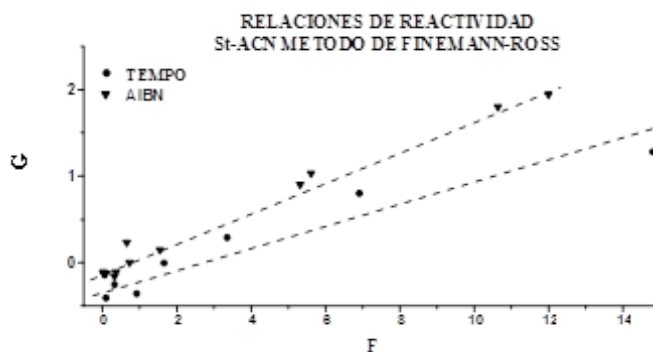


Figura 2. Gráfico obtenido a partir del método de Finemann-Ross para el copolímero St-ACN.

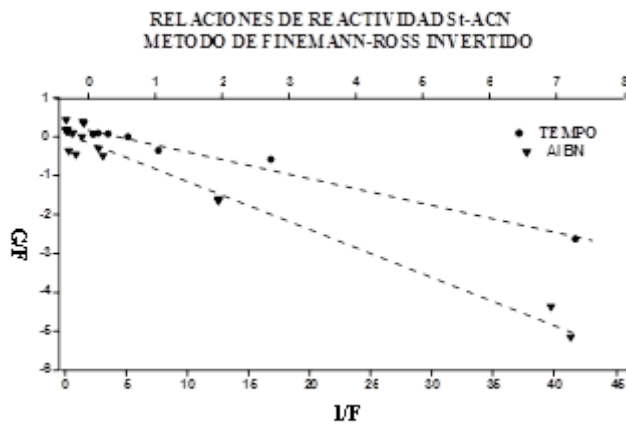


Figura 3. Gráfico obtenido a partir del método Finemann-Ross Invertido para el copolímero St-ACN.

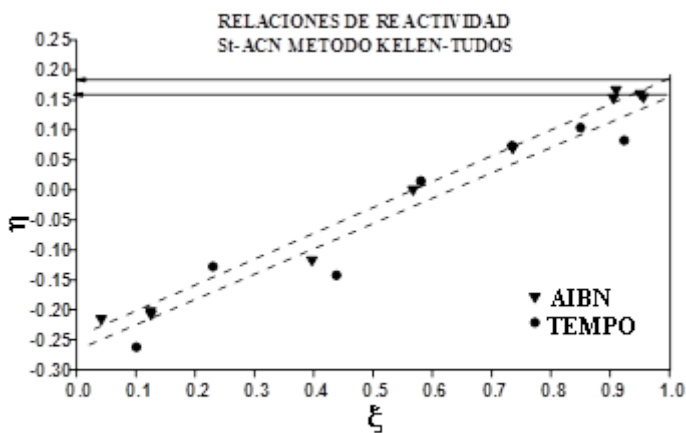
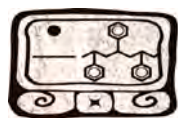


Figura 4. Gráfico obtenido a partir del método Kelen-Tüdós para el copolímero St-ACN.



Para el método TM, las relaciones de reactividad iniciales r_1 y r_2 fueron tomadas de los métodos lineales y después de varias iteraciones, los valores generados se muestran en la **Tabla 3**.

Tabla 3. Resultados obtenidos de las relaciones de reactividad por el método TM.

ITERACIÓN	AIBN		
	r_{St}	r_{ACN}	di^2
0	0.146800	0.100000	
1	0.133146	0.108842	0.082739
2	0.133151	0.108833	0.078301
3	0.133156	0.108824	0.078305
4	0.133163	0.108811	0.078308

	TEMPO		
	r_{St}	r_{ACN}	di^2
0	0.435900	0.135000	
1	0.436026	0.134955	0.035084
2	0.436151	0.134952	0.035083
3	0.436275	0.134967	0.035081
4	0.414494	0.130841	0.035080

Las relaciones de reactividad de los co-monómeros calculados por los métodos mencionados, se presentan en la Tabla 4. Los valores de relaciones de reactividad calculados por polimerización radicalica convencional, son comparables a la literatura [21-22] con respecto a la tendencia de que el acrilonitrilo tiene una reactividad menor que el estireno. Con respecto a los valores obtenidos por NMP, igualmente siguen la misma tendencia. Esto sugiere que la presencia de TEMPO durante la polimerización no tiene influencia sobre la secuencia de adición, esto es análogo a la observación de Fukuda y colaboradores. Ellos observaron la obtención de mismas microestructuras al emplear una polimerización mediada por nitróxidos o una polimerización radicalica convencional de la reacción de copolimerización de St-ACN [23]. Esto sugiere que la propagación en la polimerización radicalica controlada sucede del mismo modo que el mecanismo de la polimerización radicalica convencional.

Tabla 4. Relaciones de reactividad entre St y ACN en la reacción de copolimerización.

Método	AIBN			BPO			TEMPO		
	r_{ACN}	r_{St}	$\frac{r_{ACN}}{r_{St}}$	r_{ACN}	r_{St}	$\frac{r_{ACN}}{r_{St}}$	r_{ACN}	r_{St}	$\frac{r_{ACN}}{r_{St}}$
Finemann-Ross	0.107	0.179	0.019	0.057	0.178	0.010	0.116	0.227	0.026
Finemann-Ross Invertido	0.122	0.125	0.015	0.142	0.226	0.032	0.199	0.373	0.074



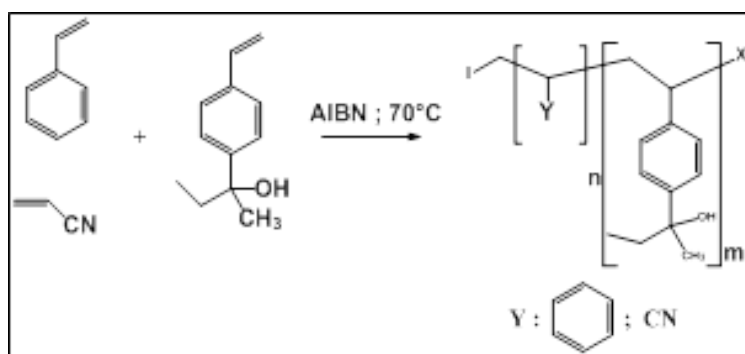
Kelen-Tüdös	0.143	0.184	0.026	0.148	0.207	0.031	0.160	0.392	0.063
Tidwell Mortimer	0.109	0.133	0.014	0.078	0.149	0.012	0.131	0.414	0.054

Los valores para relaciones de reactividad de St y ACN, indican que el St es tan solo un poco más reactivo que el ACN. De este modo, el polímero formado es ligeramente más rico en unidades de St. El producto de estos valores deriva en que el polímero tiende a tener una distribución alternada de unidades monoméricas a lo largo de la cadena de copolímero, esto quiere decir que las especies en propagación prefieren adicionarse al co-monómero, es decir, M_1^* (radical en crecimiento del monómero 1) preferentemente se adicionará a M_2 (monómero 2) y M_2^* preferentemente se adicionará a M_1 .

Determinación de relaciones de reactividad de la copolimerización del Macrómero 1 y los monómeros de estireno y acrilonitrilo por RP.

Los polioles de injerto basan su desempeño en la presencia de un dispersante no acuoso (NAD) en la reacción de terpolimerización que se realiza en una mezcla de solventes derivados del etilenglicol y propilenglicol llamado poliol carrier. Debido a lo anterior, se sintetizaron macrómeros que en su estructura contengan un compuesto vinílico de estireno además de una fracción de la molécula que tiene un heteroátomo similar al solvente que se emplea en la reacción, es decir oxígeno. Esto con el fin de llevar a cabo reacciones de copolimerización entre los macrómeros y los monómeros de estireno y acrilonitrilo para poder obtener datos cinéticos de las reacciones de copolimerización y poder establecer un análisis tanto de los monómeros como de los copolímeros, ya que como se ha mencionado anteriormente la evaluación de las relaciones de reactividad implica un análisis de la composición de la alimentación y de los copolímero obtenidos.

Con base a lo anterior, se realizaron determinaciones para evaluar las relaciones de reactividad del *Macrómero 1* (macrómero de 2-(4-vinilfenil) butan-2-ol) con St y ACN, por medio de la polimerización radicalica convencional empleando AIBN como iniciador a 70°C en solución de N, N'-dimetilformamida. La reacción general de copolimerización se muestra en el Esquema 4.



Esquema 4. Reacciones de copolimerización del macrómero 1 con St y ACN vía polimerización radicalica convencional

Se realizó el mismo procedimiento y cálculos que en la copolimerización St-ACN. Sin embargo, en este caso las diversas muestras de copolímeros fueron purificadas por precipitación en hexano, seguido de la disolución del producto en THF y una posterior re-precipitación en hexano. El polímero obtenido después de la purificación, se analizó por ^1H RMN para calcular composición de los copolímeros y los resultados se trataron por los métodos de Finemann-Ross, Finemann-Ross Invertido, Kelen-Tüdós y TM obteniendo las relaciones de reactividad de los comonómeros los cuales se presentan en la **Tabla 5**.

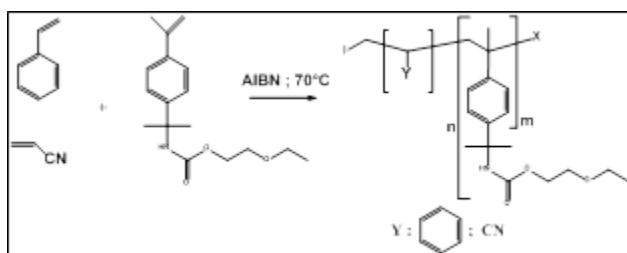
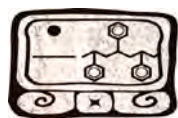
Tabla 5. Relaciones de reactividad entre el Macrómero 1 y los monómeros de estireno y acrilonitrilo por RP.

Método	Copolímero ACN - Macrómero 1			Copolímero St - Macrómero 1		
	r_{ACN}	$r_{\text{Macrómero 1}}$	$r_{\text{ACN}} / r_{\text{Macrómero 1}}$	r_{St}	$r_{\text{Macrómero 1}}$	$r_{\text{St}} / r_{\text{Macrómero 1}}$
Finemann-Ross	0.080	0.187	0.015	0.108	0.247	0.027
Finemann-Ross Invertido	0.098	0.280	0.027	0.014	0.361	0.005
Kelen-Tüdós	0.082	0.216	0.018	0.173	0.275	0.048
Tidwell Mortimer	0.083	0.255	0.021	0.00012	0.215	2.59E-05

De los resultados que se presentan en la Tabla 5, podemos inferir que el *Macrómero 1* presenta una ligera mayor reactividad que los monómeros de acrilonitrilo y estireno. Así, que el copolímero formado es ligeramente más rico en unidades de *Macrómero 1* a lo largo de la cadena. Además, el producto de las relaciones de reactividad en las dos copolimerizaciones, sugiere que el copolímero tiende a formar una distribución alternada de unidades monoméricas a lo largo de la cadena de copolímero, dando como resultado que las especies en propagación prefieran adicionarse al monómero contrario.

Determinación de relaciones de reactividad de la copolimerización del Macrómero 2 y los monómeros de estireno y acrilonitrilo por RP.

Se realizaron reacciones de copolimerización entre el *Macrómero 2* (Macrómero derivado del isocianato dimetilbencílico de isopropenilo y etoxietanol) y los monómeros de estireno y acrilonitrilo, empleando el mismo procedimiento y cálculos que en las reacciones de copolimerización para el *Macrómero 1*. El esquema de reacción se presenta en el Esquema 5.



Esquema 5. Reacciones de copolimerización del macrómero 2 con St y ACN vía polimerización radicalica convencional

Al igual que en las anteriores reacciones de copolimerización, los valores de composición de los copolímeros fueron obtenidos por ^1H RMN para después ser tratados por los métodos de Finemann-Ross, Finemann-Ross Invertido, Kelen-Tüdós y TM obteniendo las relaciones de reactividad de los co-monómeros los cuales se presentan en la **Tabla 6**.

Tabla 6. Relaciones de reactividad entre el Macrómero 2 y estireno por RP.

Método	Copolímero St - Macrómero 2			
	r_{St}	$r_{\text{Macrómero 2}}$	r_{St}	$r_{\text{Macrómero 2}}$
Finemann-Ross	1.788	0.346		0.619
Finemann-Ross Invertido	1.823	0.439		0.799
Kelen-Tüdós	1.780	0.378		0.672
Tidwell Mortimer	1.704	0.256		0.436

Con respecto a los resultados presentados en la Tabla 6, solo se presentan las relaciones de reactividad de la reacción de copolimerización entre el estireno y el *Macrómero 2*. Para la reacción de copolimerización entre el acrilonitrilo y el *Macrómero 2*, no se obtuvo polímero a altas concentraciones de *Macrómero 2*, no siendo así en el caso de las muestras en donde la concentración de acrilonitrilo es mayor, sin embargo, en su caracterización por ^1H RMN, solo se observa la presencia del poli(acrilonitrilo). Concluyendo que el *Macrómero 2* presenta una baja reactividad frente a la homopolimerización como a las reacciones de propagación cruzada.

De los resultados obtenidos en la Tabla 6, y de acuerdo a lo que se encuentra reportado, podemos deducir que cuando uno de los monómeros presenta un valor de reactividad mayor a 1 ($r_1 > 1$ y $r_2 < 1$ ó $r_1 < 1$ y $r_2 > 1$) uno de los monómeros es más reactivo que el otro para ambas especies en propagación [24], en este caso el *Macrómero 2* presenta una menor reactividad al encontrarse en un medio de reacción con el St, y se deduce que el copolímero obtenido, tendrá una mayor cantidad de unidades de estireno distribuidas al azar a lo largo de la cadena.

Conclusiones

Se llevaron a cabo reacciones de copolimerización entre el estireno y acrilonitrilo por medio de la copolimerización radicalica convencional y la polimerización mediada por nitróxidos, en los dos casos la reactividad del acrilonitrilo resultó ser menor, deduciendo que el copolímero es más rico en unidades de estireno, favoreciendo las reacciones de propagación cruzada a las de homopolimerización. Además, el producto de las reactividades sugiere que los copolímeros tienen una distribución cercanamente alternada de unidades monoméricas a lo largo de la cadena. Por otra parte, la incorporación de TEMPO al medio de reacción, no tiene influencia significativa sobre la composición del copolímero.

Con respecto a las reactividades calculadas en la copolimerización entre el *Macrómero 1* (2-(4-vinilfenil) butan-2-ol) y los monómeros de estireno y acrilonitrilo no, en las dos reacciones de copolimerización, el *Macrómero 1* mostro tener una reactividad un poco más alta, además el producto de las reactividades, sugiere la formación de un copolímero con una distribución alternada.

La síntesis del macrómero derivado del isocianato dimetil bencílico de isopropenilo y etoxietanol (*Macrómero 2*) se logro con éxito, empleando cloruro de zinc como catalizador en acetona como disolvente a 40°C con un rendimiento del 98%. En este caso la reactividad del *Macrómero 2* frente al estireno es baja, esto podría ser debido a la presencia de reacciones de transferencia de radical con la cadena que pende del macrómero, esto es la parte del etoxietanol, lo que podría estar inhibiendo la copolimerización. Sin embargo, este resultado es interesante, ya que para la aplicación que se desea, es importante considerar la magnitud de homopolimerización de estireno en la síntesis de un polioli injerto. Finalmente, con respecto a la copolimerización del *Macrómero 2* con acrilonitrilo, no se obtuvieron valores de relaciones de reactividad, sin embargo, bajo condiciones ensayadas en la reacción, el macrómero presenta una baja reactividad tanto a la homopolimerización como a la propagación cruzada.

Agradecimientos

Los autores le dan las gracias al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo brindado a través del programa de posgrado doctoral del Centro de Investigación en Química Aplicada.

Referencias

- [1]. Oertel G., *Polyurethane Handbook*, 2nd Edition, Hanser, (1994).
- [2]. G. G. Ramlow, D.A. Heyman and O.M. Grace, *Journal of Cellular Plastics*, July/August, 19 (4), 237-242 (1983).
- [3]. Keith E.J. Barret, Br. *Polym. J.*, 5, pp. 259-271 (1973).
- [4]. Michael K. Georges, Richard P.N. Veregin, Peter M. Kazmaier and Gordon K. Hamer, *Macromolecules*, 26, 2987-2988(1993).
- [5]. Richard P. N. Veregin, Peter G. Odell, Lora M. Michalak, and Michael K. Georges, *Macromolecules*. 29, 3346-3352 (1996).



- [6]. Didier Benoit, Vladimir Chaplinski, Rebecca Braslau, and Craig J. Hawker, *J. Am. Chem. Soc.*, 121, 3904-3920 (1999).
- [7]. Craig J. Hawker, Anton W. Bosman, and Eva Harth, *Chem. Rev.* 101, 3661-3688 (2001).
- [8]. Susanne Brinkmann-Rengel, Heinz-Friedrich Sutoris, Hors Weib, *Macromol. Symp.* 163, 145-156 (2001).
- [9]. Wade A. Braunecker, Krzysztof Matyjaszewski, *Prog. Polym. Sci.*, 32, 93-146 (2007).
- [10]. Valerie Sciannamea, Robert Jerome, and Christophe Detrembleur, *Chem. Rev.* 108, 1104-1126 (2008).
- [11]. Robert B. Grubbs, *Polymer Reviews*, 51, 104-137 (2011).
- [12]. Craig J. Hawker, *J. Am. Chem. Soc.*, 116, 11185-11186 (1994).
- [13]. Michael K. Georges, Richard P. N. Veregin, Peter M. Kazmaier, Gordon K. Hamer, and Marko Saban, *Macromolecules*, 27, 7228-7229 (1994).
- [14]. David H. Solomon, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 43, 5748-5764 (2005).
- [15]. Takeshi Fukuda, Tomoya Terauchi, Atsushi Goto, Yoshinobu Tsujii, and Takeaki Miyamoto, *Macromolecules*, 29, 3050-3052 (1996).
- [16]. Craig J. Hawker and James L. Hedrick, *Macromolecules*, 28, 2993-2995 (1996).
- [17]. González Pluma Marisol, Elizalde Luis E. Saldivar Guerra Enrique, *Macro. Symp.*, en prensa (2011).
- [18]. Finemann, M. and Ross, S. D., *J. Polym Sci.*, 5, 259 (1950).
- [19]. T. Kelen and F. Tüdós, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, Vol. 1, No. 4, 487-492, (1974).
- [20]. Paul W. Tidwell and George A. Mortimer., *Journal of Polymer Science: Part A*, Vol. 3, 369-387 (1965).
- [21]. David J. T. Hill, James H. O'Donnell, and Paul W. O'Sullivan, *Macromolecules*, 15, 960-966 (1982).
- [22]. Dibyendu S. Bag, Sukumar Maiti, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, Vol. 35, 2049-2056 (1997).
- [23]. Takeshi Fukuda, Tomoya Terauchi, Atsushi Goto, Yoshinobu Tsujii, and Takeaki Miyamoto, *Macromolecules*, 29, 3050-3052, (1996).
- [24]. G. Odian in "*Principles of Polymerization*", Fourth Edition, Wiley-Interscience, 466-475. (2004).

Síntesis de estrellas poliméricas de tres y cuatro brazos de poli-N-vinilcaprolactama utilizando CTA's multifuncionales tipo R y Z.

Norma A. Cortez-Lemus,* Angel Licea-Claverie

Centro de Graduados e Investigación en Química, Instituto Tecnológico de Tijuana. Apdo. Postal 1166.
Tijuana, B. C. 22000, México. E-mail: ncortez@tectijuana.mx

RESUMEN

En este trabajo se describe por primera vez la polimerización controlada de *N*-vinilcaprolactama (NVCL) por el método de polimerización RAFT (Transferencia de Cadena Reversible Adición-Fragmentación) mediante agentes de transferencia de cadena (CTA's) multifuncionales de tres y cuatro brazos para la preparación de polímeros tipo estrella. Los resultados de polimerización de la NVCL obtenidos muestran un buen control de la polidispersidad (1.1-1.35) aun cuando la polimerización no sigue una relación lineal de conversión con respecto al tiempo típica de la polimerización RAFT.

Introducción

Las estrellas poliméricas han resultado muy atractivas debido a sus excepcionales propiedades en razón de la relación entre el número de brazos, peso molecular y viscosidad en solventes [1–2]. Además de que las estrellas poliméricas han tenido un creciente interés debido a que pueden ser utilizadas como vehículos de liberación de fármacos [3] así como contenedores unimoleculares [4-5]. Hay dos métodos principales en la síntesis de estrellas poliméricas: permitiendo el crecimiento lineal de las cadenas poliméricas y luego entrecruzamiento de uno de los extremos de estas cadenas en un núcleo multifuncional (método primero-brazos) [4-5] o sintetizando un núcleo en el cual se predefina el número de brazos y permita el crecimiento por polimerización de los brazos (método primero-núcleo) [2]. Ambos métodos requieren polimerización controlada para obtener productos con características bien definidas.

La polivinilcaprolactama es un polímero conocido por su comportamiento en solución acuosa que combina dos propiedades importantes: biocompatibilidad y fase de transición en la región de temperatura fisiológica (32-38 °C). Esta combinación de propiedades sugiere que la PNVCL podría ser un material potencial para el sistema de liberación de fármacos. Además, de que la LCST puede ser modificada a través de la incorporación de segmentos hidrofóbicos (reducción de la LCST) o segmentos hidrofílicos (aumento de la LCST) en la cadena polimérica. La PNIPAAm es uno de los polímeros termosensibles más estudiados. Sin embargo, la presencia de residuos de monómeros tipo acrilamidas pueden ser responsables de la toxicidad lo cual dificultaría la aprobación para su aplicación *in vivo*. El uso de la PNVCL en lugar de la PNIPAAm es considerado una ventaja tanto por su compatibilidad y su habilidad para formar complejos con diferentes compuestos orgánicos.

Varios grupos han reportado la polimerización RAFT (Transferencia de Cadena Reversible Adición-Fragmentación) de la polivinilcaprolactama en presencia de ditiocarbonatos,



tritiocarbonatos y xantatos [6]. Asimismo, reportan buenas polidispersidades aunque la polimerización viviente no procede de manera ideal, debido a reacciones de acoplamiento [7].

A la fecha, no se ha encontrado reportes de polimerización RAFT de la NVCL en la cual utilicen agentes de transferencia multifuncionales que conduzcan a la preparación de estrellas. En este trabajo, se han sintetizado agentes de transferencia de cadena tipo R y Z para la preparación de polímeros tipo estrella de poli-(*N*-vinilcaprolactama) usando el método “primero el núcleo” en el cual el número de brazos queda predeterminado al preparar un agente RAFT multifuncional (ver Figura 1). Así mismo, se estudia el comportamiento de polimerización de *N*-vinilcaprolactama frente a estos CTA's tipo tritiocarbonatos.

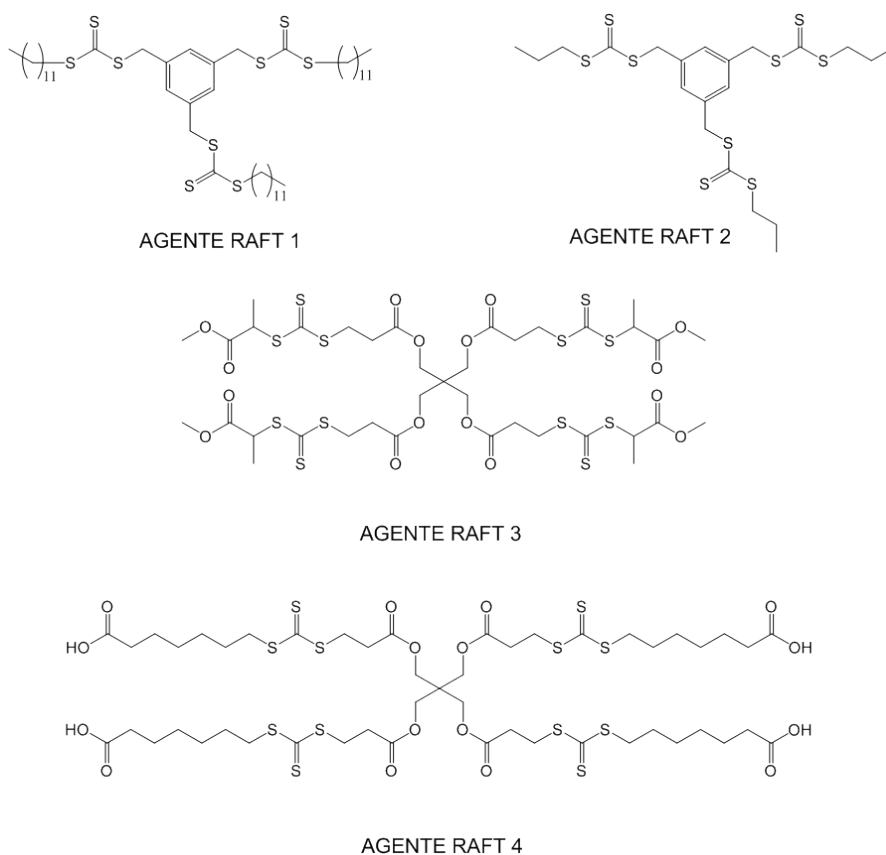


Figura 1. Agentes RAFT multifuncionales de tres y cuatro brazos sintetizados.

Experimental

La *N*-vinilcaprolactama (NVCL) fue purificada mediante recristalización en hexano. Los solventes utilizados tales como tetrahidrofurano (THF grado HPLC), *p*-dioxano fueron adquiridos de sigma-Aldrich. El iniciador térmico ácido 4,4-azobis(4-cianovalérico) (Aldrich) fue recristalizado en metanol.

Síntesis del CTA trifuncional 1.

1-dodecanotiol (0.03 mol, 2.71 g), KOH (1.2 g, 0.03 mol), aliquat 336 (0.1 g) y agua desionizada (30 mL), se combinaron en un matraz bola de 100 mL equipado con una barra magnética. La mezcla se agitó por 30 min antes de agregar gota a gota disulfuro de carbono (0.03 mol, 2.98 g). La mezcla de reacción fue agitada por tres horas a temperatura ambiente. Se disolvió 1,3,5-trisbromometilbenceno (0.01 mol, 3.57 g) por separado en 3 mL de THF y se añadió a la mezcla de reacción. La reacción fue agitada por 16 h a 60 °C.

La mezcla se llevó hasta temperatura ambiente y se agregaron 30 mL de diclorometano. Se llevó a cabo la extracción con diclorometano (2 x 30 mL). Las fases orgánicas fueron combinadas. Luego fueron secadas con Na₂SO₄ anhidro. El solvente fue rotaevaporado y el producto fue purificado usando una columna cromatográfica con éter de petróleo como fase móvil. El producto se obtuvo como un sólido color amarillo con un rendimiento del 70 %. La pureza del agente de transferencia fue estimada por ¹H NMR (CDCl₃) δ [ppm] 0.88 (m, CH₃, 9H), 1.20–1.42 (m, (CH₂)₉-CH₃, 54H), 1.60–1.78 (m, CH₂-(CH₂)₉, 6H), 3.36 (t, S-CH₂-CH₂, 6H, *J* = 7.4 Hz), 4.54 (s, Ph-CH₂-S, 6H), 7.21 (s, Ph, 3H).

¹³C NMR (CDCl₃) δ [ppm] 13.6 (CH₃), 22.5 (CH₂-CH₃), 28.2–29.8 ((CH₂)₈-CH₂), 32.1 (CH₂-(CH₂)₈), 37.4 (S-CH₂-CH₂), 40.9 (Ph-CH₂-S), 129.8 (ar-C-H), 136.6 (ar-C-CH₂), 223.5 (-C]S).

Polimerizaciones de polivinilcaprolactama

Una típica reacción con *N*-vinilcaprolactama usando el agente RAFT **1** es la siguiente: El agente RAFT (21 mg) NVCL (1 g) y 4,4-azobis(ácido 4-cianovalérico) (0.0017 g) fueron disueltos en 4.0 mL de *p*-dioxano y mezclados usando un vial. Luego, la mezcla fue transferida a una ampolleta de 10 mL equipada con una barra magnética. El oxígeno fue removido mediante 3 ciclos de congelamiento y posteriormente la ampolleta fue sellada mediante flama al vacío. La ampolleta fue colocada en un baño de aceite a 70 °C. Luego de un tiempo determinado, la polimerización fue parada mediante enfriamiento. El rendimiento de la polimerización fue obtenido gravimétricamente añadiendo éter etílico. El polímero fue purificado mediante disolución en la mínima cantidad de DCM y añadiendo un exceso de éter etílico y posteriormente decantar. Este procedimiento se repitió por 3 veces. Luego, el producto fue secado en un rotaevaporador. Las muestras fueron luego analizadas por GPC utilizando THF como eluente. Los polímeros tipo estrella fueron obtenidos como un sólido amarillo en un 42 % de rendimiento. La pureza de la poli-vinilcaprolactama fue estimada por ¹H NMR (CDCl₃) δ [ppm] 4.46 ppm (1H, -NCH-), 3.2 ppm (2H, -NCH₂-), 2.44 ppm (2H, -COCH₂-) y 1.65 ppm (6H, -CH₂- del anillo de caprolactama y 2H, -CH₂- de la cadena principal).

Resultados y Discusión

En este trabajo se han sintetizado estrellas poliméricas de polivinilcaprolactama mediante CTA's tipo R (CTA's en los cuales el grupo saliente constituye el núcleo) o Z (CTA's en los cuales el grupo estabilizante constituye el núcleo). Los CTA's sintetizados para este fin son del tipo tritiocarbonatos. La Figura 2 muestra la ruta sintética llevada a cabo para la preparación del agente RAFT 1.

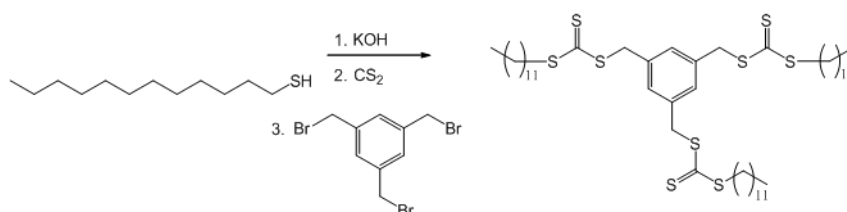


Figura 2. Ruta sintética para la preparación del CTA 1.

En la Tabla 1 se presentan los resultados obtenidos de la polimerización de la polivinilcaprolactama mediante los CTA's multifuncionales. Las polidispersidades obtenidas son óptimas independientemente si es un CTA tipo R o Z. Por ejemplo, las entradas 1 y 2 muestran resultados utilizando CTA tipo R. Asimismo, la entrada 5 muestra resultados utilizando un CTA tipo Z. Con respecto a los pesos moleculares obtenidos, se puede observar que en algunos casos el peso molecular teórico está por debajo del peso molecular calculado por GPC aunque nuevamente, estos resultados son independientes del tipo de CTA. Los rendimientos de manera general se obtuvieron de 35 a 40 %.

Tabla 1. Resultados de polimerización de NVCL con CTA's multifuncionales.*

Entrada	Muestra	CTA	Tiempo (h)	PDI	T (°C)	Mn _{GPC} (g/mol) ^a	CTA/AZO
1	NA10V8	1	24	1.35	70	80000	2.5
2	NA10W1	2	39	1.23	70	60000	2.5
3	NA10W2	2	48	1.17	70	60000	2.5
4	NA30-1	3	24	1.24	70	24610	2.5
5	NA30-5	3	24	1.02	70	68680	2.5
6	NAT-2	4	24	1.02	70	53400	2.5

*La polimerización se llevo a cabo utilizando dioxano como solvente. ^a El peso molecular en número fue determinado por GPC utilizando THF como eluyente y detector IR.

Además, se intentó llevar a cabo cinéticas de polimerización utilizando el agente RAFT-1 observándose que no hay una relación lineal del peso molecular con el tiempo típico de una polimerización RAFT. Este resultado concuerda con lo obtenido por otros grupos de trabajo en la polimerización de la PNVCL [6-7].

Conclusiones

Se llevó a cabo de síntesis de cuatro CTA's tipo R y Z los cuales se utilizaron en la polimerización de la polivinilcaprolactama obteniendo buen control de pesos moleculares y polidispersidades óptimas. Las rutas en las cuales los polímeros tipo estrellas pueden ser preparados implica el crecimiento de los brazos unidos o no al núcleo. Además, se observó una única distribución de pesos moleculares, lo cual descarta la posibilidad de tener polímeros lineales de PNVCL, que pueden ser formados durante la polimerización.

Agradecimientos: Se agradece el apoyo del Dr. Ignacio Rivero E. y del Dr. Adrian Ochoa T. por los espectros de **RMN**.

Referencias

- [1]. T. K. Goh, K. D. Coventry, A. Blencowe and G. G. Qiao, *Polymer*, 49, 5095–5104 (2008).
- [2]. M. Sugimoto, T. Koizumi, T. Taniguchi, K. Koyama, D. Nonokawa and T. J. Morita, *Polym. Sci., Part B: Polym. Phys*, 47, 2226–2237 (2009).
- [3]. A. Heise, J. L. Hedrick, C. W. Frank, and R. D. Miller, *J Am Chem Soc.*, 121, 8647–8648 (1999).
- [4]. V. Bütün, S. P. Armes, and N. C. Billingham, *Macromolecules*, 34, 1148 (2001).
- [5]. M. Vamvakaki, G. F. Unali, V. Bütün, S. Boucher, K. L. Robinson, N. C. Billingham, S.P. and S. P. Armes, *Macromolecules*, 34, 6839 (2001).
- [6]. M.L.D.S. Tebaldi, T.C. Chaparro, A.M. Santosa, *Materials Science Forum Vols. 636-637*, 76-81 (2010).
- [7]. D. Wan, Q. Zhou, H. Pu and G. Yang, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, 46, 3756 (2008).



Mérida, Yucatán, 7-10 de Noviembre de 2012

Determinación de la Conductividad Térmica por medio de un Calorímetro Diferencial de Barrido de Compensación de Potencia.

R. Ochoa-Sosa, N. ArandaCirerol, F. Hernández-Sánchez.

- 1 Centro Mario Molina. Prolongación Paseo de los Laureles 458, Bosques de la Loma, C.P. 05120, México, D.F. México.
- 2 Laboratorio Estatal de Salud Pública y Referencia Epidemiológica. Servicios de Salud de Yucatán. Calle 39-C No. 345-A, Mayapán, C.P. 97159, Mérida, Yucatán, México.
- 3 Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C. Calle 43 No. 130, Chuburná de Hidalgo, C.P. 97200, Mérida. Yucatán, México.

RESUMEN

La determinación de la conductividad térmica (k) por medio de la calorimetría diferencial de barrido (DSC) ha tenido un relativo éxito con el trabajo de Hakvoort y Reijen en 1989 (1). Ellos usan un DSC tipo flujo de calor (un solo horno) colocan dos muestras (para determinar su k) en forma de cilindro sobre un disco de aluminio, en los lugares correspondientes a la muestra y la Referencia del horno del DSC. El cilindro que se encuentra en el sitio para las muestras, se le coloca en la parte superior un disco de indio. Se programan diferentes rampas de calentamiento (de $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ a $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$), de tal forma que al llegar a la temperatura de fusión del indio, la temperatura del cilindro en la parte superior permanece a temperatura constante y en la parte inferior la temperatura aumenta dependiendo de la rampa de calentamiento impuesta. Ellos suponen que hay un perfil de temperatura constante a lo largo y dentro del cilindro, cosa que no es cierta.

En este trabajo se utiliza la configuración propuesta por Hakvoort para la muestra, pero se utiliza un DSC de potencia compensada (dos hornos) y en el horno de la Referencia solo se pone un disco de aluminio. En este caso, se mantiene el sistema a dos grados por debajo de la temperatura de fusión del indio, se aplica una rampa de calentamiento de $450^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta una temperatura de dos grados por arriba de la temperatura de fusión del indio y, se deja isotérmicamente a esa temperatura durante cinco minutos. Como el calentamiento es rápido (en 0.53s hace el cambio de temperatura más cinco segundos para la estabilización del sistema), se observa un pico que corresponde al efecto de la capacidad calorífica (2) y posteriormente se observa en el termograma que el flujo de calor se hace constante durante unos segundos. Esto último corresponde a que la temperatura en el indio (fusión) y la temperatura en la base del cilindro son constantes, o sea que el perfil de temperatura dentro y a lo largo de la muestra cilíndrica es constante.

Introducción.

Si tenemos dos puntos que tienen diferente temperatura y se encuentran separados una distancia h , por ley cero de la termodinámica, sabemos que habrá un intercambio de calor entre los dos puntos, para finalmente llegar a un equilibrio térmico. Este intercambio se lleva a cabo por uno de los tres mecanismos: conducción, convección y/o radiación.

La rapidez con que el calor se traslada de un punto a otro en un material heterogéneo es por el mecanismo de conducción y, depende únicamente del material, o sea que es una propiedad



Mérida, Yucatán, 7-10 de Noviembre de 2012

intrínseca del material. En 1822 el barón Joseph Fourier, emitió una expresión matemática que hoy se conoce como Ley de Fourier para la conducción del calor, dada por :

$$q' = -k_{ij} \nabla T' \quad \text{I}$$

donde q' es el vector columna de la densidad de flujo de calor (o sea es el flujo de calor Q por unidad de área transversal A_i), $\nabla T'$ es el vector columna del gradiente de temperatura y k_{ij} es el tensor de conductividad térmica.

La determinación del tensor de conductividad térmica es complicado. Hasta ahora no existe un equipo científico que pueda medir cada una de los nueve componentes del tensor. Se puede suponer una independencia funcional en cada uno de las componentes de los ejes principales del tensor y, poderlos determinara de forma independiente.

La ecuación I para cada una de las componentes queda:

$$\vec{q}_i = -k_{(i)} \nabla T_i \quad \text{con } i=x, y, z \quad \text{II}$$

donde \vec{q}_i es el vector de densidad de flujo de calor, ∇T_i es el gradiente de temperatura entre los extremos del material sobre la dirección i y, $k_{(i)}$ es la conductividad térmica a lo largo del eje i (siendo un escalar).

Cuando se está en estado estacionario, el gradiente de temperatura es constante y su valor es la diferencia de las temperaturas T_2 menos T_1 dividido entre la distancia h entre los dos extremos del material. Substituyendo la definición de densidad de calor y multiplicando la ecuación por el vector área transversal al flujo de calor, se obtiene:

$$Q_{(i)} = k_{(i)} (\nabla T_i \cdot \vec{A}_i) = k_{(i)} |\nabla T_i| A_i \quad \text{III}$$

donde \vec{Q}_i es la magnitud del flujo de calor en la dirección (i) debido a la diferencia de temperaturas. Despejando $k_{(i)}$ de la ecuación III queda:

$$k_{(i)} = \frac{h_{(i)} \vec{Q}_i}{\Delta T A_i} \quad \text{IV}$$

En la figura 1 se muestra el dispositivo para poder determinar la conductividad térmica en cualquiera de los ejes principales.

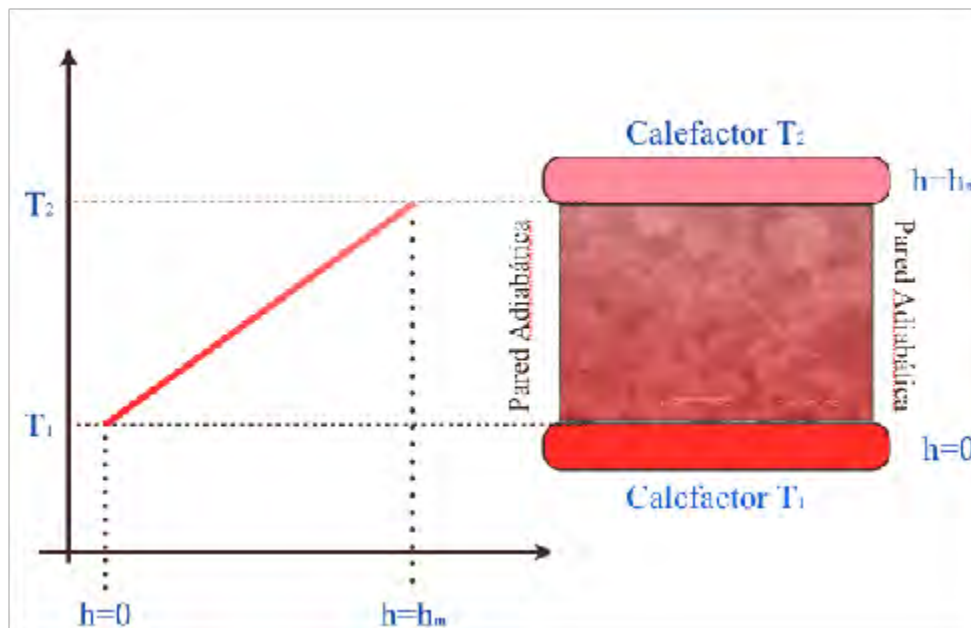


Figura 1

Los diferentes instrumentos de laboratorio que existen para medir conductividad térmica, requieren que la muestra debe tener una alta geometría, ya sea un cilindro o un paralelepípedo regular. Tomemos como ejemplo un cilindro, cada una de las tapaderas del cilindro debe tener un buen contacto superficial con los calefactores y ser paralelas. El área del cuerpo del cilindro, debe estar rodeado de una pared adiabática, para evitar que por esa área haya intercambio de calor. Finalmente se encienden los calefactores y se espera un tiempo suficiente para que el sistema se encuentre en condición estacionaria y el instrumento haga las medidas correspondientes para determinar la conductividad térmica.

En 1985, Hakvoort y Reijen, desarrollaron un método para la determinación de la conductividad térmica de materiales no metálicos utilizando un Calorímetro Diferencial de Barrido del tipo de Flujo de Calor (DSCFC, él utilizó un DSC marca Dupont modelo 910). La dificultad que se tiene para poder hacer este tipo de experimento en un DSC, es mantener constante las temperaturas T_1 y T_2 . Hakvoort se le ocurrió algo muy ingeniosa para mantener constante la temperatura, por lo menos en una de las dos tapas. Puso un disco de indio sobre el cilindro de la muestra y programó varias rampas de calentamiento, de 2 K/min a 10 K/min. Al calentar el horno, cuando el Indio alcanza la temperatura de fusión, la temperatura en la tapa superior del cilindro de la muestra, permanece a temperatura constante (recordemos que durante una transición termodinámica de primer orden, la temperatura permanece constante, como es el caso de la fusión). Hakvoort, supone que durante la fusión del Indio, el gradiente de temperaturas dentro del cilindro de la muestra, es constante, o sea que se tiene un perfil de temperatura lineal. Esto no es tan cierto, ya que la tapadera inferior del cilindro, la que esta en contacto con el horno del DSC, no permanece a temperatura constante. Hakvoort, determina un factor de calibración y de esa forma determina



Mérida, Yucatán, 7-10 de Noviembre de 2012

el flujo de calor que pasa por la muestra y, aplicando la ecuación IV, determina la conductividad térmica.

Experimental

En este trabajo, se utiliza un DSC de compensación de temperatura, marca Perkin-Elmer modelo Diamon. Se utilizaron dos materiales, Karst (suelo de Yucatán) y politetrafluoroetileno (teflón) industrial.

Las muestras se prepararon en forma de cilindros con un diámetro de 6.75×10^{-3} m y altura de 0.0008 m. En la figura 2 se observa la disposición de la muestra dentro del horno.

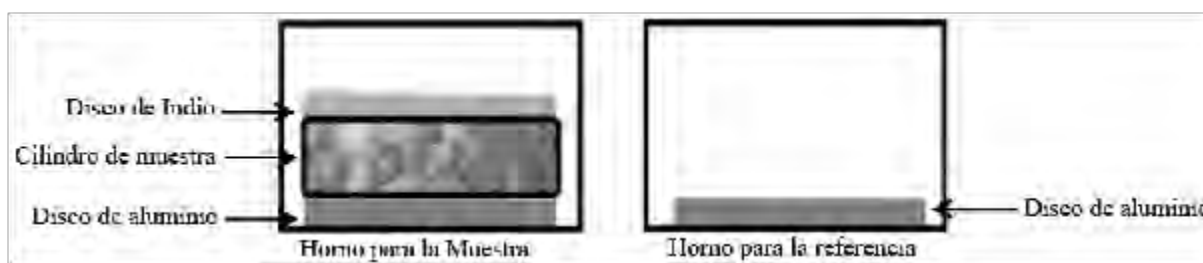


Figura 2

Disposición de la muestra dentro del DSC.

- Un disco de Aluminio (tapadera de las charolas para sólidos del DSC) de diámetro de 6.47×10^{-3} m es puesto en ambos hornos.
- El cilindro del Karst de altura $h=1.6 \times 10^{-3}$ m y diámetro 5.86×10^{-3} m es colocado arriba del disco de Aluminio del horno de muestra.
- El disco de Indio es puesto sobre el cilindro del Karst.

La programación de la estación de datos del PC-DSC fue la siguiente:

- Proceso isotérmico a $T_i=428$ K durante 60 s.
- Calentamiento de los hornos del DSC de T_i a $T_f=432$ K con una rampa de 450 K/min. Esto quiere decir que el tiempo para cambio la temperatura de T_i a T_f es de 0.53 s, pero por la inercia térmica de los hornos y de los discos de Aluminio, los hornos se estabilizan en 32 s, que sigue siendo un tiempo corto.
- El disco de Indio es puesto sobre el cilindro del Karst.
- Finalmente se hace un proceso isotérmico a 432 K.
- Se repite todo el procedimiento desde a) hasta d), pero sin el cilindro de la muestra. Esto es con el fin de restar las dos señales para quitar el efecto de los hornos y los discos de Aluminio.

Con esta disposición de la muestra, se asegura que el principal flujo de calor entre el Indio y el

horno, es en la dirección perpendicular a las tapas del cilindro durante la fusión del Indio. Esto se debe a que el cuerpo del cilindro está rodeado de gas de nitrógeno, cuya conductividad térmica es despreciable en comparación con el Aluminio y el Indio.

Resultados y Discusión

En la figura 3 se muestra el termograma obtenido para el Karst, ya restando el efecto de los hornos y los discos de aluminio. En la figura 3 se observan cuatro zonas bien definidas. La zona A corresponde a la estabilización de todo el sistema a T_i . La zona B corresponde al efecto de inercia térmica (capacidad calorífica) del sistema. La zona C corresponde a la fusión del Indio. La zona D corresponde a la estabilización de todo el sistema a la temperatura T_f .

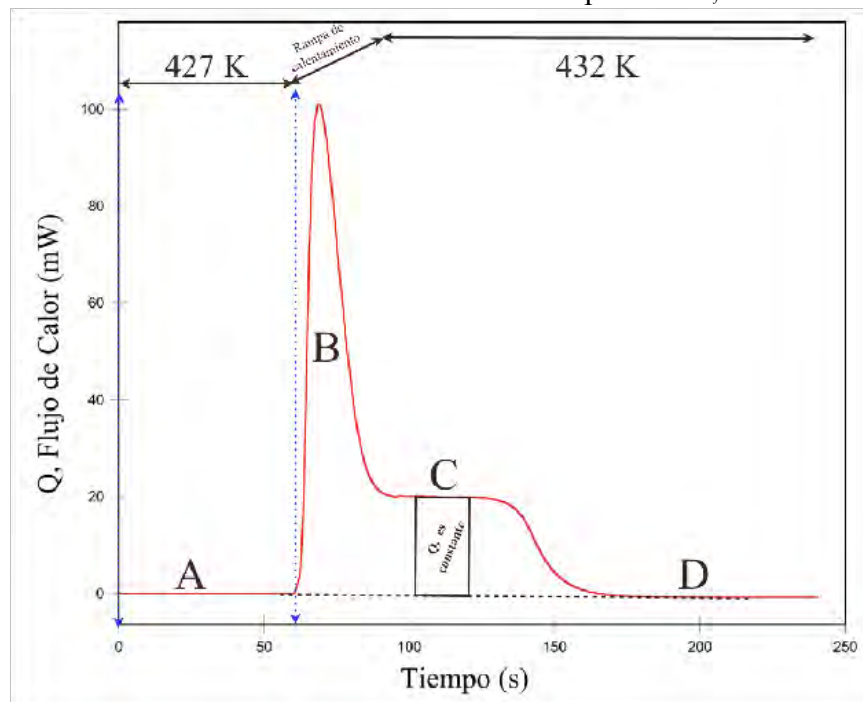


Figura 3

Las zonas A y D corresponden únicamente a la estabilización de todo el sistema a las temperaturas iniciales y finales. La zona B, al programar una rampa de calentamiento tan grande ($450^{\circ}/\text{min}$), el flujo de calor de la base del horno hacia el cilindro de Karst es gobernado por la inercia térmica del Karst y a su vez, el flujo de calor hacia el Indio es únicamente a través del Karst (ya que el flujo de calor a través de N_2 hacia el Indio se supone despreciable). Cuando la tapa superior del cilindro de Karst alcanza la temperatura de fusión del Indio, $T_m=429.78\text{ K}$, esta se mantiene a esa temperatura, ya que durante la fusión (es una transición de fase de primer orden) la temperatura permanece constante. Mientras que la tapa inferior del cilindro del Karst, ha alcanzado la temperatura del horno, que es la final, T_f . En este intervalo de tiempo, las temperaturas en las dos bases del cilindro de Karst permanecen constantes, una a 432 K y la otra a 429.18 K , esto hace que se cumpla la condición de estado estacionario. Por esta razón el flujo



Mérida, Yucatán, 7-10 de Noviembre de 2012

de calor en esta zona C, es constante.

Con este resultado, ya es posible determinar la conductividad térmica del Karst, ya que se conocen todos los elementos que aparecen en el lado derecho de la ecuación IV. La altura h entre las dos temperaturas constantes, A , el área transversal al flujo de calor, la diferencia de temperatura y el flujo de calor a través del cilindro del Karst. Substituyendo los valores se obtiene una conductividad térmica de $k=0.32\text{W}/(\text{K}\cdot\text{m})$. En un trabajo de Popov et al, ellos reportan intervalos de conductividad térmica para diferentes zonas del suelo de Yucatán, que van de $0.65\text{W}/(\text{K}\cdot\text{m})$ a $0.9\text{W}/(\text{K}\cdot\text{m})$.

Por otro lados, se determinó con esta técnica la conductividad térmica para el politetrafluoroetileno (Teflón), encontrando un valor de $k=0.12\text{W}/(\text{K}\cdot\text{m})$, el reportado en la literatura se encuentra alrededor de $0.25\text{W}/(\text{K}\cdot\text{m})$.

Los valores obtenidos tanto para el Karst como el Teflón son menores a los reportados en la literatura. Por lo que se decidió tomar al Teflón como muestra patrón y se determinó el valor k para el Karst, obteniendo un valor de $k=0.67\text{W}/(\text{K}\cdot\text{m})$. Este valor cae dentro del intervalo reportado por Popov.

El posible problema de que no se obtienen los resultados directamente del termograma, podría deberse a que no se tiene una altura del cilindro de la muestra adecuado y el contacto interfacial entre la muestra y el disco de aluminio. Experimentalmente se debe trabajar en ese sentido.

Referencias

- [1] Hakvoort, G. & Reijen, L.L., 1985. Measurement of the thermal conductivity of solid substances by DSC. 93, pp.317–320.
- [2] Hernández-Sánchez, F., 2007. Heat capacity measurement in polymers using a differential scanning calorimeter: Area measurement method. *Journal of Applied Polymer Science*, 105(6), pp.3562–3567.
- [5] Vosteen, H., 2003. Influence of temperature on thermal conductivity, thermal capacity and thermal diffusivity for different types of rock. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, 28(9-11), pp.499–509.
- [3] Duncan M. Price, 2001, Thermal conductivity of PTFE and PTFE composites Mark Jarratt *Thermochemica Acta* 392–393 (2002) 231–236
- [4] J. Brandrup and E.H. Immergut Editors *Polymer Handbook* 2d Edition, John & Wiley 1975
- [5] Popov, Y. *et al.*, 2004. Physical properties of rocks from the upper part of the Yaxcopoil- 1 drill hole, Chicxulub crater. *Meteoritics & Planetary Science*, 39(6), pp.799–812.
- [6] Popov, Y. *et al.*, 2012. New Methods and Instruments for Determination of Reservoir Thermal Properties. Proceedings, Thirty-Seventh Workshop on Geothermal Reservoir Engineering Stanford University, Stanford, California, January 30 - February 1, 2012 SGP-TR-194.



Contracción 3D en Muestras de Polipropileno con Fibras Naturales Analizada Mediante el Método Taguchi

Jaime Navarrete-Damián¹, R. Zitzumbo*², Francisco J. Ornelas-Rodríguez³ y S. Alonso²

¹Instituto Tecnológico de Celaya, Av. Tecnológico S/N, Celaya, Guanajuato, México 38010

²CIATEC, A.C., Omega 201, Fracc. Ind. Delta, León, Guanajuato, México 37545. rzitzumb@ciatec.mx

³CICATA-IPN, Cerro Blanco 141, Col. Colinas del Cimatarío, Santiago de Querétaro, Qro., México 76090

RESUMEN

La contracción de muestras de polipropileno con fibra de cebada fue estudiada mediante el método de diseño de experimentos (DOE) Taguchi. La contracción de las muestras fue medida con un nuevo método propuesto, utilizando un escáner laser 3D. La técnica de análisis de imágenes fue utilizada para determinar la contracción volumétrica de las muestras estudiadas. Los factores de control estudiados son: Presión Remanente, Tiempo de Remanencia, Velocidad de Inyección y Temperatura de Plastificación. Además fueron considerados 2 factores de ruido: Contenido de Fibras y Temperatura Ambiente. El objetivo del DOE fue minimizar la respuesta Contracción de las muestras en tres dimensiones (3D). Se encontró que al utilizar el método de medición propuesto se puede obtener precisión aceptable para estudiar la contracción en piezas con geometría compleja. Las condiciones óptimas para minimizar la contracción y las condiciones óptimas para robustecer el proceso al ruido fueron determinadas mediante la técnica de Taguchi y un análisis de varianza (ANOVA). Se encontró que los factores de proceso que son más significativos en la contracción de las muestras son Tiempo de Remanencia y Presión Remanente.

Introducción

En los procesos de manufactura de plástico, la calidad del producto terminado es determinada por una secuencia de eventos. En el procesamiento de plástico no sólo se le da forma al material, sino que las propiedades que definen el desempeño de uso final del producto son establecidas y quedan fijas. El moldeo por inyección es el más importante proceso usado en el procesamiento de plástico [1]. En las industrias donde se trabaja el moldeo por inyección de plásticos es frecuente hacer pruebas con la intención de resolver problemas de calidad que se presentan en los productos. Estas pruebas generalmente se realizan con base en el ensayo y error, dependiendo de la experiencia e intuición, en lugar de seguir un plan experimental adecuado que garantice una buena respuesta al problema [2]. El diseño estadístico de experimentos es la forma más eficaz de realizar esas pruebas, y consiste en determinar cuáles pruebas se deben realizar y de qué manera para obtener datos que, al ser analizados estadísticamente, proporcionen evidencias objetivas que permitan responder a las interrogantes planteadas [3].

En el moldeo por inyección hay muchos parámetros que están relacionados con la calidad del producto moldeado. Si los parámetros de procesamiento no son apropiadamente ajustados, se presentarán problemas como contracción y combado en el producto moldeado por inyección [3].



Mérida, Yucatán, 7-10 de Noviembre de 2012

Un problema común en el proceso de moldeo por inyección de plásticos es la contracción dimensional que sufre la pieza una vez desmoldada, conforme disminuye su temperatura hasta alcanzar la temperatura ambiental. Esta característica de calidad es de especial cuidado cuando se producen piezas que serán componentes para ensamblarse con otras partes, o bien cuando el producto requiere de la fabricación de piezas con alta precisión dimensional.

El método Taguchi simplifica el DOE tradicional y se utiliza para estudiar la influencia que tienen múltiples factores (tanto controlables como de ruido) en la respuesta promedio y en su variación. El método Taguchi es eficiente y rápido para obtener resultados mediante unos pocos experimentos en comparación con las pruebas que se realizan en la industria de prueba y error. Diversos estudios han aplicado la técnica de Taguchi exitosamente en optimización de procesos de manufactura de plásticos [4-8].

El método DOE de Taguchi utiliza Arreglos Ortogonales (OA) para el diseño del experimento y la razón Señal/Ruido (S/N) para el análisis de los datos obtenidos. Taguchi define tres diferentes formas de desviación de las medias cuadráticas (MSD) con el estadístico razón S/N, dependiendo del objetivo: Valor-nominal-es-mejor, Mientras-más-grande-mejor y Mientras-más-pequeña-mejor. El estadístico razón S/N es una característica de desempeño de cada corrida experimental para el objetivo deseado. En este estudio se utilizó el método de Taguchi con la ecuación del tipo Mientras-más-pequeña-mejor para evaluar el objetivo contracción de las muestras. A continuación se presenta la ecuación para el estadístico Razón S/N.

$$S/N = - 10 \log \left[\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i^2 \right] \quad (1)$$

Donde y_i es el valor de respuesta de un tratamiento específico i , n es el número de réplicas, \bar{y} es el promedio de todas las y_i , y S es la desviación estándar de todas las y_i .

En su estudio, Altan [9] determinó las condiciones óptimas de moldeo por inyección para la mínima contracción dimensional mediante los métodos de diseño experimental de Taguchi y el análisis de varianza ANOVA. Posteriormente aplicó la técnica de Redes Neuronales para predicción. Utilizó como materiales polipropileno y poliestireno inyectado en especímenes con figura rectangular. No utilizó factores de ruido, solamente 4 factores de control: Temperatura de Fusión (A), Presión de Inyección (B), Presión Remanente (C), y Tiempo de Remanencia (D). Realizó las mediciones en la longitud de la pieza inyectada, marcando 6 puntos en la pieza y midiendo su diferencia mediante calipers digitales con una precisión de 0.001 mm. Aplicó un arreglo ortogonal L27 con 3 niveles para cada factor. Como resultado obtuvo la combinación de parámetros de proceso óptimos. Encontraron como el factor más significativo a la Presión de Remanencia.

En la revisión de literatura realizada se reportan diversos métodos para medir la contracción en piezas de plástico inyectadas, desde evaluaciones cualitativas mediante inspección visual [10], utilización de calipers [9] y mediciones con máquinas de coordenadas [5]. Algunos estudios aplican mediciones a piezas simplificadas como Speranza y su grupo [11], quienes midieron la contracción en piezas rectangulares. Una característica general es que en las

investigaciones se realizan mediciones en unidades dimensionales lineales, a pesar de que la contracción es un fenómeno volumétrico, en tres dimensiones.

Es posible estudiar la contracción con materiales poliméricos compuestos. Mamat y su grupo [12] realizaron una investigación en la que midieron la contracción en piezas de plástico en la que usaron composites de polipropileno/carbonato de calcio, encontrando que el CaCO_3 reduce la contracción anisotrópica y que la presión remanente y el tiempo de remanencia fueron los factores más significativos en su estudio.

Experimental.

En el presente estudio se aplicó un diseño de Taguchi para conocer el efecto que tienen diversos factores, tanto de control como de ruido, en la variable de respuesta contracción de la pieza denominada Y1; el objetivo de calidad fue minimizar la contracción. En total seis parámetros del proceso fueron estudiados. Se definieron cuatro factores de control que se identificarán como X1, X2, X3, X4 y dos factores de ruido que serán R1 y R2. Cada uno de los factores se estudió en 2 niveles. El nivel real de los factores se reserva por razones de confidencialidad. Los pasos del método seguido para realizar los experimentos se enlista en la tabla 1, a continuación:

Secuencia	Descripción
1	Pesar y mezclar físicamente polímero, fibras y agente de acoplamiento
2	Extrudir la mezcla
3	Moler y cribar el composite
4	Diseño de Experimento Taguchi
5	Inyección de muestras
6	Medición de contracción en muestras
7	Análisis del Experimento

Tabla 1 Método seguido en la experimentación

El inicio de la etapa experimental consistió en el desarrollo del composite. Primero se procedió a moler las fibras. Posteriormente se realizó la mezcla física de los componentes para el composite, integrada con polipropileno, fibras naturales y agente de acoplamiento. La mezcla se procesó en un extrusor. El material extruido se molió en un molino industrial.

Se eligió un diseño de arreglos ortogonales cruzados Taguchi con ocho corridas para los factores de control y otro arreglo con cuatro corridas para los factores de ruido, totalizando 32 corridas. Fue procesado el material en una máquina industrial de moldeo por inyección. Para los estudios se utilizó una probeta para ensayos de tracción. La geometría de la pieza estudiada es una barra circular con sección de mayor diámetro en los extremos. El diseño se muestra en la ilustración 1.



Ilustración 1 Geometría de las piezas inyectadas.

En la etapa de medición se aplicó un método de óptica consistente en la utilización de un escáner láser 3D, producto del escaneo se generó un archivo de imagen que fue procesado mediante la técnica de análisis de imágenes para obtener el volumen de las muestras, con lo que se obtuvieron datos de la contracción de las partes analizadas. El análisis de Taguchi fue desarrollado con apoyo de software.

Resultados y discusión.

Producto del desarrollo del plan experimental, fueron obtenidos como resultados un modelo matemático, un análisis ANOVA y los niveles óptimos de proceso tanto para la respuesta promedio como para la razón señal/ruido y que se muestra a continuación:

$$Y1 = 3.41101 + 0.67745X1 + 0.74762X2 + 0.04537X3 + 0.00831X4 \quad (2)$$

En cuanto al análisis ANOVA para analizar la significancia, de los cuatro factores de control estudiados sólo dos resultaron con significancia estadística: X1 y X2, los dos restantes no presentan influencia significativa en la respuesta estudiada. El análisis ANOVA arrojó una R-cuadrada de 93.3% y una R-cuadrada ajustada de 84.4%, niveles que se consideran aceptables.

En relación a la optimización realizada para la contracción promedio de las piezas se obtuvieron los valores que minimizan la respuesta y se muestran en la tabla 2.

Factor	Nivel óptimo
X1	Alto
X2	Alto
X3	Alto
X4	Alto

Tabla 2 Valores óptimos para Y1 promedio



La técnica Taguchi utiliza como característica de desempeño para robustecer el proceso a la razón señal/ruido. Los valores óptimos correspondientes a la razón señal/ruido para robustecer la contracción a los efectos del ruido se muestran en la tabla 3.

Factor	Nivel óptimo
X1	Alto
X2	Alto
X3	Alto
X4	Bajo

Tabla 3 Valores óptimos para razón señal/ruido

Conclusiones.

El proceso de optimización mediante el método de Taguchi fue aplicado al estudio de la contracción volumétrica de piezas inyectadas. Los resultados obtenidos permiten concluir que en el procesamiento industrial de piezas inyectadas, la contracción puede reducirse si se incrementa la Presión Remanente y se alarga el Tiempo de Remanencia. Esta conclusión es útil y permite que los ingenieros de proceso conozcan las condiciones que les permitan alcanzar las métricas de calidad relacionadas con tolerancias dimensionales.

Al utilizar el método de medición propuesto se puede estudiar la contracción en piezas con geometría compleja con precisión aceptable; se afirma lo anterior con base en el ajuste de modelo obtenido mediante el análisis ANOVA. Este trabajo ayudó a generar un nuevo método propuesto para medir la contracción en piezas inyectadas de plástico.

Las propiedades dimensionales de las piezas de plástico son críticas en la calidad de las partes, en especial cuando serán utilizadas para ensamblajes posteriores con otras piezas. La herramienta estadística de diseño de experimentos Taguchi, permite seleccionar de los niveles de los factores estudiados, aquellos cuya combinación permite alcanzar los objetivos de calidad buscada de manera eficiente en comparación con las prácticas de prueba y error que implican muchas corridas.

Referencias.

- [1]. Osswald, Tim A. y Hernández-Ortiz, Juan P. Polymer Processing, modeling and simulation. s.l. : Hanser, 2006.
- [2]. Gutiérrez Pulido, Humberto y De la Vara Salazar, Román. Análisis y Diseño de Experimentos. 2a. Edición. México : Mc Graw Hill, 2008. 970-10-6526-3.



XXV
Congreso Nacional
de la Sociedad
Polimérica de México

Mérida, Yucatán, 7-10 de Noviembre de 2012

- [3]. Construction and Analysis in Combining the Taguchi Method and the Back Propagation Neural Network in the PEEK Injection Molding Process. Chung-Feng, y otros, y otros. 2007, Polymer-Plastics Technology and Engineering, Vol. 46, págs. 841–848.
- [4]. Shrinkage Behavior and Optimization of Injection Molded Parts Studied by the Taguchi Method. Chang, Tao C. y Faison III, Ernest. MAY de 2001, Polymer Engineering and Science, págs. 703-710.
- [5]. Taguchi Analysis of shrinkage and warpage of injection-moulded polypropylene/multiwall carbon nanotubes nanocomposites. Prashanta, K., y otros, y otros. 10, s.l. : Express Polymer Letters, 2009, Vol. 3, págs. 630-638.
- [6]. Investigation of the effect of molding variables on sink marks of plastic injection molded parts using Taguchi DOE technique. Shen, Changyu, y otros, y otros. 46, Zhengzhou, Henan, China : s.n., 2007, Polymer-Plastics Technology and Engineering, págs. 201-225.
- [7]. Optimal Process Conditions of Shrinkage and Warpage of Thin-Wall Parts. Liao, S. J., y otros, y otros. 5, s.l. : Polymer Engineering and Science, 2004, Vol. 44, págs. 917-928.
- [8]. Effects of Process Parameters and Two-Way Interactions on Sink Mark Depth of Injection Molded Parts by Using the Design of Experiment Method. Wang, Lixia, y otros, y otros. s.l. : Polymer-Plastics Technology and Engineering, 2008, Vol. 47, págs. 30-35.
- [9]. Reducing Shrinkage in injection moldings via de Taguchi, ANOVA and neural network methods. Altan, Mirigul. 31, Istambul, Turkey : Elsevier, 2009, Materials and Design, págs. 599-604.
- [10]. Inspection Model and Correlation Functions to Assist in the Correction of Qualitative Defects of Injected Parts. Chavez, Miriam L., y otros, y otros. s.l. : Polymer Engineering and Science, 2010, Vol. 50, págs. 1268–1279.
- [11]. Anisotropic Shrinkage of Injection Molded Poly Vinylidene Fluoride Samples. Speranza, V., y otros, y otros. 2007, Polymer Engineering and Science, págs. 1788-1795.
- [12]. Analysis of Shrinkage by Dual Kriging for Filled and Unfilled Polypropylene Molded Parts. Mamat, A., Trochu, F. y Sanschagrín, B. 1995, Polymer Engineering and Science, págs. 1511-1520.

Síntesis por plasma y caracterización de polifurano para su aplicación en membranas de separación de gases.

Diana Rodríguez, Juan Morales-Corona* Roberto Olayo.

Departamento de Física, Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa, Av. Michoacán y Purísima, Col. Vicentina-Iztapalapa, D.F., CP 09340, México D. F. jmor@xanum.uam.mx

RESUMEN

En los últimos años los polímeros semiconductores como la polianilina, polipirrol, y polifurano (PFu) han sido aplicados a membranas de separación de gases, dispositivos electroluminiscentes y baterías recargables. Se les ha sintetizado a través de métodos químicos, electroquímicos y por polimerización por plasma. En este trabajo se presenta la síntesis por plasma de película delgada y polvo de polifurano, PPFu. El polifurano se sintetizó a potencias de 10, 20, 30, 50 y 100W en un reactor tubular de vidrio con un mecanismo de acoplamiento resistivo. El tiempo de síntesis fue de 60 minutos para todas las potencias y se usó una presión de 8×10^{-2} Torr. Las películas se caracterizaron por medio de FTIR-ATR, ángulo de contacto, microscopía SEM, fluorescencia y espectroscopia Raman.

Introducción

En la literatura se encuentran reportes que muestran que las películas delgadas orgánicas sintetizadas por plasma como el polipirrol, polianilina, politiofeno y polifurano, tienen un gran potencial para aplicaciones en optoelectrónica y membranas de separación de gases. El Furano (C_4H_4O) es un compuesto orgánico heterocíclico aromático de cinco miembros con un átomo de oxígeno. Es un líquido claro, incoloro, altamente inflamable y muy volátil, con un punto de ebullición cercano a la temperatura ambiente [1]. El furano tiene una energía de resonancia de 62,3 a 96,2 kJ/mol. Esta energía es inferior a la del benceno, del tiofeno y del pirrol. Por lo que el furano es menos aromático que estos.

La polimerización por plasma sirve para la preparación de películas delgadas de polímeros semiconductores son polímeros de alta densidad que se adhieren a todo sustrato 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 caracterizan las propiedades fisico-químicas del polifurano 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

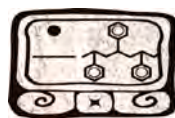
En la Fig. 1 se muestra una fotografía del reactor de plasma usado para polimerizar películas delgadas de polifurano. El monómero de furano y los solventes usados fueron Aldrich. El reactor de polimerización consiste de un tubo de vidrio de 10cm de diámetro externo y 25cm de longitud, tiene un volumen 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 polifurano fueron: potencias: 10W, 20W, 30, y 50W, todas a una presión de 5×10^{-2} Torr y tiempo total de síntesis de 60 minutos. Para la espectroscopía de FT-IR-ATR se utilizó un aditamento de DURA-SAMPLE con punta de diamante.



Fig. 1 Reactor de polimerización del Furano.

Resultados y Discusión

En la Fig. 2 se puede observar los espectros de FTIR-ATR del polifurano sintetizado a 10W(a), 20W (b), 30W (c) y 50W (d). Las bandas de absorción de los espectros que se muestran son amplias y complejas típicas de los materiales sintetizados por plasma. En 2929cm^{-1} se encuentra la vibración de los enlaces alifáticos CH_3 y CH_2 . En 1375cm^{-1} se aprecia la vibración en el plano del enlace $\text{C}=\text{C}$. En 774cm^{-1} se encuentra en enlace $\text{C}-\text{H}$ y también se puede atribuir a la vibración del anillo de furano. El pico en 1689cm^{-1} representa la vibración de los anillos de



furano. Estas vibraciones están representadas en los demás IR-ATR pero a potencias mayores se pierde la estructura del furano como se aprecia en la Fig. 2(d).

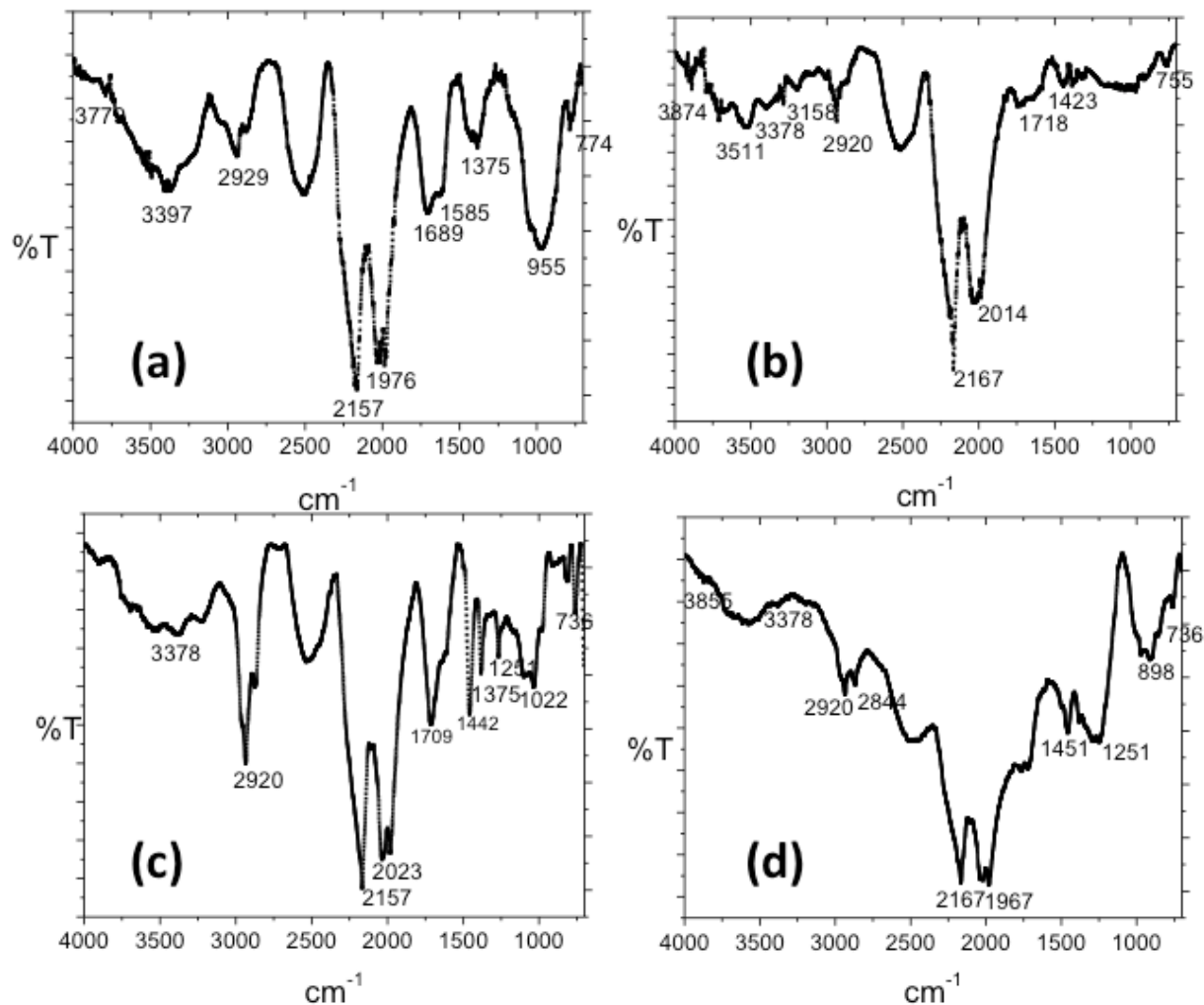


Fig. 2 Espectros de FTIR-ATR de PPFu sintetizados a potencias de 10W (a), 20W (b), 30W (c) y 50W (d).

Angulo de Contacto.

En la Fig. 3 se muestra el ángulo de contacto para las películas de PPFu sintetizadas por plasma. A menor potencia el ángulo es de 53.3° y aumenta conforme aumenta la potencia, a 50W el ángulo de contacto es de 107.4° . Conforme aumenta la potencia el PPFu se vuelve más hidrofóbico. Como muestra el ATR, a mayor potencia hay un mayor rompimiento de anillos aromáticos lo que indica que en la superficie del material puede haber una mayor cantidad de grupo OH que permiten un mayor ángulo de contacto. En las Figuras de la derecha se aprecia la gota de agua puesta sobre la superficie de PPFu.

Microscopia SEM.

En la Fig. 4 se muestran imágenes de SEM para el PPFu sintetizado a 30W. En la Fig. 3(a) se aprecian cúmulos de partículas que están diseminadas de manera uniforme sobre toda la superficie. Una ampliificación de zona central se puede apreciar en 3(b). Se aprecian aglomerados de partículas de diferentes tamaños, al hacer una mayor ampliificación, 4(c) se aprecia que los aglomerado están formados de partículas esféricas más pequeñas del orden de 200nm.

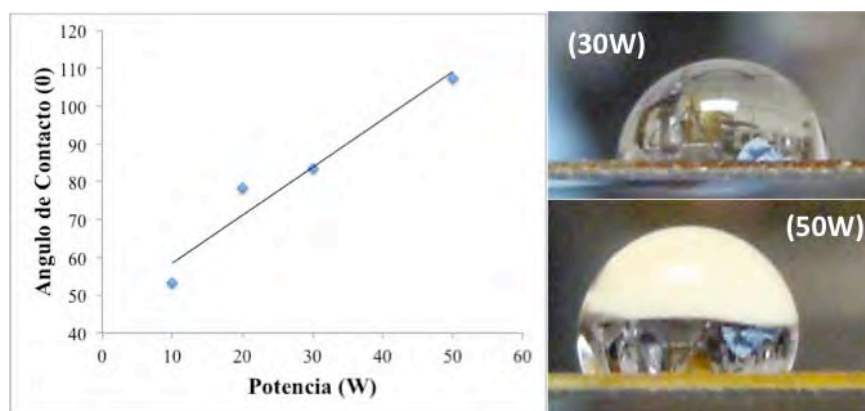


Fig. 3 Ángulo de contacto en función de la potencia.

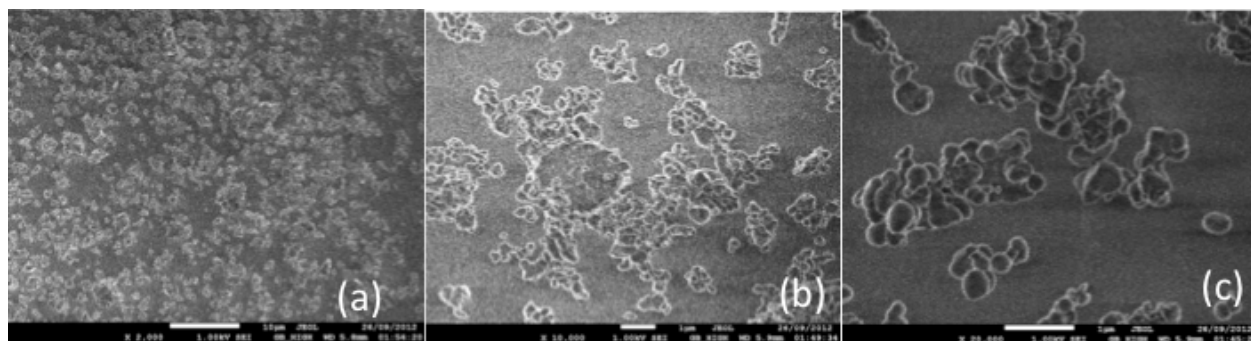


Fig. 4 Microscopía SEM del PPFu sintetizado a 30W, la barra blanca equivale en (a)10 μ m, en (b)1 μ m y en (c)1 μ m.

Conclusiones

Se realizó la síntesis de PPFu a diferentes potencias de polimerización. Conforme aumenta la potencia de polimerización el material se vuelve más hidrofóbico debido al entrecruzamiento del material. SEM muestra que es posible sintetizar nanopartículas de PPFu de un tamaño mayor de 200nm.

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. 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



XXV
Congreso Nacional
de la Sociedad
Polimérica de México

Mérida, Yucatán, 7-10 de Noviembre de 2012

Monitoreo de la Reacción de Polimerización de Acrilamida mediante Espectroscopía Raman

Benjamín Aguilar González, Francisco López-Serrano*

Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Química, UNAM, Ciudad Universitaria, D. F., CP 04510, México.
lopezserrano@unam.mx

RESUMEN

En el presente trabajo se presenta el monitoreo, mediante espectroscopía Raman, de la conversión de la reacción de polimerización de la acrilamida en solución acuosa vía radicales libres, tanto en condiciones isotérmicas como cuasi-adiabáticas. La evolución de la reacción se realiza siguiendo el decremento de la intensidad del pico en 1287 cm^{-1} , perteneciente a la deformación en el plano del enlace vinílico C-H de la molécula de acrilamida [1,2]. En sistemas isotérmicos, en un rango de $50\text{-}65^\circ\text{C}$, se obtuvo la constante cinética global, incluyendo el prefactor de Arrhenius y la energía de activación. Los valores se comparan con los reportados en la literatura. En condiciones cuasi-adiabáticas, se midió el coeficiente de transferencia de calor y únicamente se ajustó la energía de activación dado que en este caso la iniciación fue redox con esto se estimó la curva del incremento de temperatura durante la reacción. La predicción se compara con datos experimentales.

1. Introducción

Las espectroscopias Raman e Infrarrojo (IR) proveen de información cualitativa y cuantitativa de los detalles estructurales de diversos materiales poliméricos. Debido a la sensibilidad de la espectroscopia Raman e IR a cambios de las vibraciones moleculares en la polarizabilidad y momento dipolar, respectivamente. La espectroscopia Raman es especialmente valiosa para la caracterización de polímeros homonucleares mientras que, la espectroscopia de infrarrojo proporciona mejor información para identificar grupos polares. Algunas vibraciones que son activas en Raman pueden ser inactivas en el Infrarrojo, y viceversa. La naturaleza complementaria del análisis con Raman e Infrarrojo es de particular importancia para la caracterización de estructuras macromoleculares [3]. la espectroscopia Raman tiene ventajas notables sobre IR para el estudio de los polímeros [3,4], estas son: (i) se pueden examinar muestras de cualquier forma y tamaño, (ii) no se requiere una extensa preparación de muestras, (iii) las soluciones acuosas pueden ser analizadas, debido a que el agua tiene una dispersión Raman débil, y (iv) puede utilizarse fibra óptica para el muestreo remoto.

Aunque la técnica de la espectroscopia Raman fue descubierta muchas décadas atrás, la espectroscopia Raman comenzó a usarse con mayor frecuencia a finales de los años 80 y en la década de los 90. Esto, en parte, fue debido a la introducción del dispositivo de carga acoplada (CCD), el diseño de filtros eficientes para suprimir la luz Rayleigh dispersada, la disponibilidad



de láseres compactos, el avance del muestreo óptico, el desarrollo de dispositivos tales como sondas que usan la fibra óptica y desde luego la disponibilidad de procesadores más potentes[5]. En el campo de la ingeniería de reacciones de polimerización, el interés en la espectroscopía Raman está creciendo a causa de su naturaleza no invasiva y no destructiva, así como por su capacidad para detectar medios acuosos en tiempo real [4,5,6]. Una de las reacciones más sencillas a monitorear con esta técnica es la desaparición del doble enlace (C=C), el cual da picos muy claros y fuertes para muchos monómeros comunes (ej. acrilatos, acetato de vinilo y estireno). Ha habido un importante número de publicaciones sobre solución, emulsión y otras reacciones de polimerización monitoreadas por espectroscopía Raman. Fonseca *et al.* [5] muestran una lista cronológica de sistemas poliméricos que han sido estudiados con esta técnica.

En este trabajo se estudió la cinética de polimerización de la acrilamida, bajo condiciones isotérmicas y cuasi-adiabáticas, con el uso de la espectroscopía Raman, para monitorear el avance de reacción. Se siguió el decremento en la intensidad del pico en 1287 cm^{-1} , debido a la deformación en el plano del enlace vinílico C-H. También se utilizó el pico en 1671 cm^{-1} , debido a la tensión C-O (amida I), como estándar interno para compensar las fluctuaciones del láser [1,2].

2. Experimental

2.1 Materiales. Acrilamida (grado electroforésis), persulfato de amonio (grado analítico, 99.99%, Sigma Aldrich) y metabisulfito de sodio (grado reactivo 97%, Sigma Aldrich) se usaron sin purificación posterior. Se utilizó además agua desionizada.

2.2 Polimerización. La polimerización se realizó en condiciones isotérmicas y cuasi-adiabáticas. Los experimentos en condiciones isotérmicas fueron realizados en celdas cuvette de vidrio de 3.5 ml con tapas de teflón. Cada celda se colocó dentro de una cuba de temperatura constante. La solución de acrilamida 1.2 M (8.3%) se burbujeó con nitrógeno durante 10 min. Se agregaron 3 ml de la solución de acrilamida en cada celda cuvette y después de que la solución alcanzara la temperatura requerida se agregó el iniciador (persulfato de amonio). La celda fue agitada con un agitador magnético. Para los experimentos a condiciones cuasi-adiabáticas se prepararon 250 ml de una solución al 20% en peso de acrilamida en agua, se burbujeó nitrógeno durante 10 min y se depositó la solución de acrilamida en un vaso de poliestireno expandido de 1 L, en cuya parte lateral inferior se colocó una ventana de vidrio para poder monitorear la reacción a través de ella.

La conversión con Raman fue calculada con la siguiente ecuación:

$$X_{Raman} = \left[\frac{\bar{R}_{t_0} - R_t}{\bar{R}_{t_0} - \bar{R}_{t_f}} \right] \times X_f \quad (1)$$

donde X_{Raman} es la conversión al tiempo t determinada con Raman; R_t es el cociente de los picos 1287/1671 al tiempo t , \bar{R}_{tf} es el promedio del cociente de los picos final cuando la polimerización ha terminado, \bar{R}_{t0} es al promedio del cociente de los picos inicial antes de agregar el iniciador y X_f es la conversión final determinada por gravimetría.

Para la obtención de la conversión final mediante gravimetría, la solución contenida en las celdas cuvette se vertió en 9 mL de metanol frío mezclando inmediatamente. La mezcla metanol/agua/polímero fue filtrada y secada en un horno por al menos 12 horas a 60 °C. El polímero seco fue pesado y la conversión fue obtenida.

2.3 Espectroscopia Raman de Transformada de Fourier. El monitoreo de las reacciones de polimerización de acrilamida fue mediante un espectrómetro Raman System Dimension-P2 (785 SR) de Lambda Solutions, Inc., con fuente de excitación de 785.17 nm, resolución de 3 cm^{-1} y con rango del espectro de 132 a 2965 cm^{-1} . En las polimerizaciones a condiciones isotérmicas se tomó un espectro cada minuto, el tiempo de convolución fue de 4 s y la potencia del laser se fijó a 210 mW. Para la reacción cuasi-adiabática se tomó un espectro cada 15 s, el tiempo de convolución fue de 15 s y la potencia del laser se fijó a 100 mW

3. Ecuaciones de Cambio

A continuación se describen las ecuaciones de balances de especies y de cantidad de calor para realizar los cálculos correspondientes

3.1 Caso Isotérmico. Las reacciones de polimerización por radicales libres están gobernadas por la ecuación [7]:

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p \left[\frac{R_i}{k_t} \right]^{1/2} [M] \quad ; \quad M(0) = M_0 \quad (2)$$

Donde k_p y k_t son la constante de propagación y terminación del monómero, respectivamente, $[M]$ es la concentración del monómero y R_i la rapidez de producción de radicales primarios mediante homólisis y está dada por la ecuación:

$$R_i = 2fk_d[I] \quad (3)$$

donde k_d es la constante de descomposición del iniciador, $[I]$ la concentración del iniciador y f es la eficiencia del iniciador. Por otro lado, si una polimerización se inicia con un par redox, R_i tiene la forma:

$$R_i = k_d[\text{oxidante}][\text{reductor}] \quad (4)$$

3.1 Caso Cuasi-adiabático. Bajo las suposiciones comunes (reactor perfectamente mezclado, propiedades no dependientes de la temperatura, aditividad de los volúmenes, parámetros agrupados en densidad y capacidad calorífica, etc.) se realiza un balance de energía térmica para obtener una ecuación simplificada para describir la evolución de la temperatura en una reacción cuasi-adiabática, esta expresión es:

$$(V \rho c) dT = (-\Delta H) \left(-\frac{d[M]}{dt} \right) V - h(T - T_a); \quad T(0) = T_0 \quad (5)$$

donde $-\Delta H$ (kJ mol^{-1}) la entalpía de reacción, $[M]$ (mol L^{-1}) la concentración de acrilamida, ρ (kg L^{-1}) la densidad de la solución de acrilamida, c ($\text{kJ K}^{-1} \text{kg}^{-1}$) es la capacidad calorífica específica de la solución de acrilamida y $T(\text{K})$ la temperatura de la polimerización, h ($\text{J K}^{-1} \text{s}^{-1}$) es el coeficiente de transferencia global de calor T_a (K) es la temperatura ambiente.

Las pérdidas de calor del sistema se pueden estimar cuando la reacción ha terminado y están descritas por:

$$-(V \rho c) \frac{dT}{dt} = h(T_a - T); \quad T(0) = T_D \quad (6)$$

aquí, T_D es la temperatura cuando inicia el descenso de ésta una vez que la reacción de polimerización ha finalizado.

4. Resultados y Discusión

En la Figura 1 se muestra el espectro de acrilamida en solución y los picos de interés.

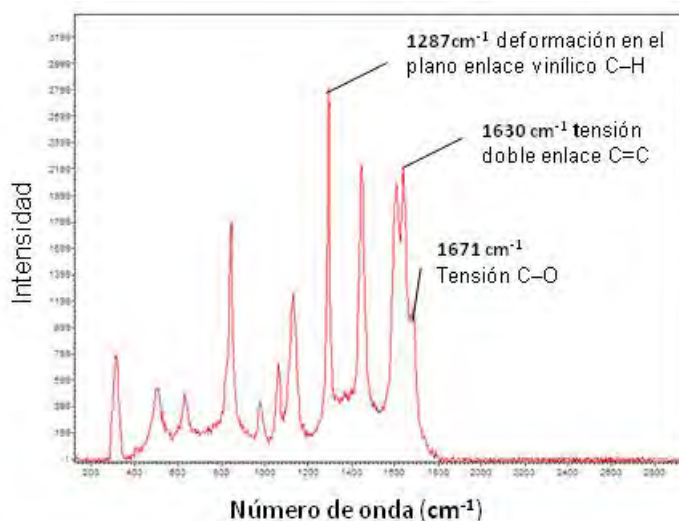


Figura 1. Espectro de acrilamida en solución 1.2 M.



La polimerización fue monitoreada con espectroscopia Raman siguiendo el decremento en la intensidad del pico en 1287 cm^{-1} debida a la deformación en el plano del enlace vinílico C-H, también se utilizó el pico en 1671 cm^{-1} debido a la tensión C-O como estándar interno para compensar las fluctuaciones del láser.

La Figura 2 presenta el monitoreo con Raman (símbolos) del caso isotérmico y el ajuste (línea continua) de las curvas de conversión de la acrilamida a diferentes temperaturas de reacción en el rango de $50\text{--}65\text{ °C}$. La concentración del monómero fue de 1.2 mol/L y la del iniciador de 1.5 mmol L^{-1} . Se puede apreciar en esta figura que, el monitoreo de la conversión mediante espectroscopia Raman presenta ser una técnica adecuada para el seguimiento de la polimerización en solución de la acrilamida. Cabe señalar que conforme avanza la reacción, la dispersión de los datos se incrementa, esto se debe a que la señal de la doble ligadura es más débil causando una incertidumbre mayor. Sin embargo, a pesar de la dispersión de datos es posible ajustar adecuadamente el sencillo modelo utilizado en este caso.

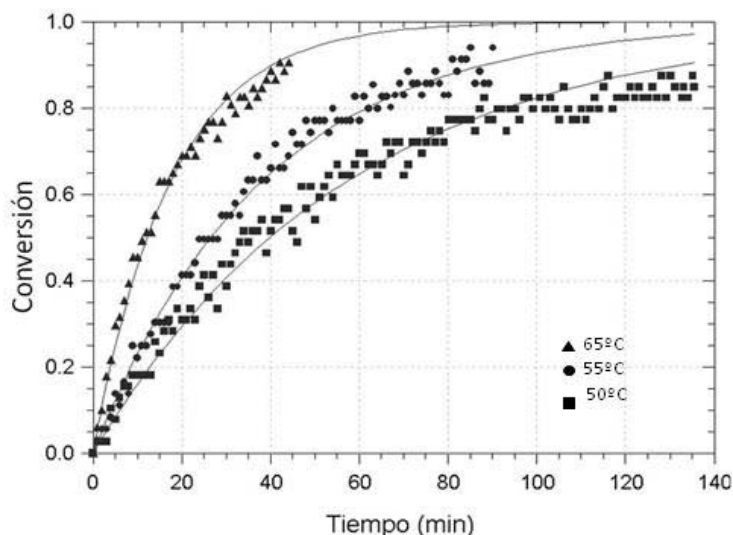


Figura 2. Curvas de conversión contra tiempo para distintas temperaturas de reacción a concentración de acrilamida 1.2 M y la de iniciador 1.5 mmol/L .

La energía de activación fue calculada usando las conversiones debajo del 80% de conversión. El valor obtenido de la energía de activación de la polimerización global de acrilamida en solución, en presencia de persulfato de amonio, fue de 72.02 kJ mol^{-1} , cuyo valor compara favorablemente con los reportados de 76.3 kJ mol^{-1} [8] y 72.0 kJ mol^{-1} [9]. El valor del prefactor de Arrhenius obtenido fue de $2.27 \times 10^{11}\text{ L mol}^{-1}\text{ s}^{-1}$.

Para el caso cuasi adiabático, el monitoreo de la conversión de la polimerización, la concentración de acrilamida fue de 20% en peso. En este caso se usó un par redox y la concentración del iniciador (persulfato de amonio) y del reductor (metabisulfito de sodio), fue $[I]=2.9\text{ mmol/L}$ y una mínima cantidad de sulfato ferroso. La conversión de la polimerización también fue monitoreada por calorimetría. El coeficiente de transferencia de calor se calculó

mediante el método integral, en la zona de disminución de temperatura (es decir cuando la reacción ya había terminado), obteniendo un valor de $h = 7.7 \times 10^{-4} \text{ kJ K}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

La Figura 3 compara la temperatura experimental con la temperatura calculada con los datos de conversión obtenidos con espectroscopía Raman. Para ajustar los datos de esta figura, se ajustó únicamente la energía de activación, obteniendo un valor de $52.152 \text{ kJ mol}^{-1}$, mismo que es consistente ya que se espera que con el uso de un sistema de iniciación redox se reduzca la energía de activación.

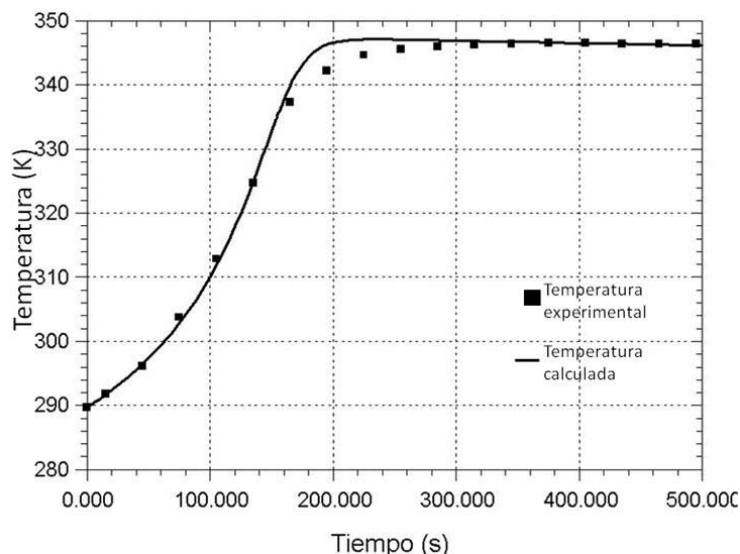


Figura 3. Comparación de la temperatura experimental con la temperatura calculada con los datos de conversión monitoreada con espectroscopía Raman.

5. Conclusiones

El uso de la espectroscopía Raman para el monitoreo en tiempo real de las polimerizaciones a condiciones isotérmicas y cuasi-adiabáticas de acrilamida en solución mostró ser una técnica precisa. En adición, esta técnica es no invasiva y no se requirió de preparación de muestras.

Se obtuvo un valor de la energía de activación de $72.02 \text{ kJ mol}^{-1}$ en condiciones isotérmicas, a condiciones cuasi-adiabáticas hubo un abatimiento en la energía de activación debido a la adición del catalizador sulfato ferroso, el valor obtenido fue $52.152 \text{ kJ mol}^{-1}$. El valor del pre-factor de Arrhenius obtenido fue de $2.27 \times 10^{11} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Agradecimientos

Este trabajo fue patrocinado por el proyecto PAPIIT IN114212 (UNAM). BAG agradece la beca recibida durante la realización del mismo.

Referencias

- [1] R. Jallapuram, I. Naydenova, H. J. Byrne, S. Martin, R. Howard, V. Toal, *Applied Optics*, 47, 206 (2008).
- [2] S. C. Goheen, R. M. Saunders, S. D. Harvey and P. C. Olsen, *Journal of Raman Spectroscopy*, 37, 1248 (2006).
- [3] G. Xue, *Progress in Polymeric Science*, 22, 313(1997).
- [4] J. L Koenig, *Spectroscopy of Polymers*, 2nd Ed., Elsevier, New York (1999).
- [5] G. E. Fonseca, M., A. Dubé, A. Penlidis, *Macromolecular Reaction Engineering*, 3, 327 (2009).
- [6] W. D. Hergeth, *Chemical Engineering & Technology*, 21, 647 (1998.)
- [7] G. Odian, *Principles of Polymerization*, 4th Ed., Wiley Interscience, New York (2004).
- [8] R. A. M. Thomson, *Journal of Chemical Education*, 63, 362 (1986).
- [9] I. Capek, L. Fialová, D. Berek, *Designed Monomers and Polymers*, 11, 123 (2008).

XXV Congreso Nacional de la Sociedad Polimérica de México

AÑO DE LA CULTURA MAYA

Del 7 al 10 de Noviembre de 2012

Mérida, Yucatán, México

PÓSTERS



[IR A CONTENIDO](#)



Viscosity analysis and influences of the reaction time and catalyst of quasi-pre-polymers (PEG 1500 and 4,4'-MDI)

B. S. Gregori-Valdés¹⁻², J. Moura-Bordado¹, N.-A. Rangel-Vázquez³⁻⁴, A. Bello⁵, M. Fernandez⁶, S. Fernandes¹

1. Institute for Biotechnology and Bioengineering, Centre for Biological and Chemical Engineering, Instituto Superior Técnico, Av. Rovisco Pais 1, 1049-001 Lisboa, Portugal.
2. Polymer Department, Cuban Institute for the Research of Sugar Cane by-Products. 1100 Havana Cuba
3. Departamento de Metalmecánica del Instituto Tecnológico de Querétaro, Ave Tecnológico Esq. Mariano Escobedo S/N, Col. Centro CP 76000, Querétaro. Querétaro, Mexico
4. División de Estudios de Posgrado e Investigación del Instituto Tecnológico de Aguascalientes, Ave. López Mateos #1801 Ote. Fracc. Bona Gens CP 20256, Aguascalientes, México
5. Chemical Pharmaceutical Department, Institute of Pharmacy and Foods Havana, Cuba.
6. Pharmaceutical Technology Department, Institute of Pharmacy and Foods. Havana, Cuba

ABSTRACT

The isocyanate quasi-prepolymers were synthesized by using the pre-polymerization method with polyethylene glycol (PEG) 1500 and polymeric 4,4'-diphenylmethano diisocyanate (pMDI) in different molar ratios. The monomers and pre-polymers were characterized by means of FTIR. It was possible to demonstrate that by decreasing the $n(\text{NCO})/n(\text{OH})$ ratio, the average molecular weight of the pre-polymers increased. It was also possible to show that by decreasing the pre-polymer NCO content, the viscosity of the pre-polymers increased. These properties have to be considered when a formulation of final polyurethane employing the isocyanate pre-polymers and other diols is made.

Introduction

The microstructure and mechanical behaviour of polyurethane elastomers (PUs) are strongly dependent on the synthesis method employed [1-2]. The PUs obtained via the pre-polymer method are statistically more regular in the chain sequence of the polyester-diisocyanate-glycol-diisocyanate-polyester, whereas PUs obtained by using the one-step method, (assuming the polyester and the glycol are of equal activity), have a more random sequence. In the first step of the reaction a pre-polymer is produced through the reaction of a soft segment oligomer with an excess diisocyanate, followed by chain extension with a short diol(urethane or ester) or a diamine (urea, urethaneurea, amide, or ester-amide) [3-4]. Advantages associated with the use of such controlled structure isocyanate pre-polymers include an ability to formulate adhesives that show improved green strength compared to those formulated using conventionally prepared isocyanate terminated pre-polymers, an ability to formulate adhesives showing improved ambient, or room, temperature development of strength the ability to tailor oligomer content and monomer content for controlling properties like viscosity, processability, and the health and safety benefits associated with lower levels of volatile diisocyanate monomer content an ability to formulate

laminating adhesives showing longer pot lives while maintaining faster development of adhesive strength [5].

Methods

Synthesis of the quasi-pre-polymers

The synthesis of isocyanate quasi-pre-polymers was carried out using the pre-polymerization method. The quasi-pre-polymers were prepared by reacting the pMDI (Desmodur® 44V20L from Bayer) and PEG 1500 (purchased from Aldrich, Portugal) in a 50% w/v solution with dimethylsulfoxide (purchased from Lab – Scan, Portugal and dried over molecular sieves 4 Å) in a three-necked 500mL glass flask, dry nitrogen atmosphere was used to avoid the ingress of moisture and the consequent formation of urea linkages during synthesis. The reaction was development with mechanical stirring (400 rpm), at 40 °C and with drop-by-drop addition of polyol for 8h. The synthesis of isocyanate pre-polymers was done in triplicate. Further syntheses were carried out under identical conditions as described above with the presence of 0.5 mL of the catalyst trietanolamina (Merck, Germany), which was added to each olyol solution that later reacted with the isocyanate [6-7]. The NCO content in the isocyanate pre-polymer was determined by back titration of excess N,N-dibutylamine with standard HCl as described in the European Standard en 1242:1998 [8].

Polymer Characterization

The FTIR spectra were obtained with a Nexus Thermo Nicolet spectrometer equipped with attenuated total reflectance (ATR) device. 128 scans with a spectral resolution of 4 cm⁻¹ were averaged to give the specimen spectrum from 4000 cm⁻¹ to 600 cm⁻¹.

Statistical Analysis

The viscosity content and viscosity are expressed as mean ± standard deviation. The confidence interval of NCO content in the study of the influence of the reaction time was obtained by the Statgraphics Puls© (for Windows 5.1, Statistical Graphics. Microsoft Corporation, EUA). The data were compared using the Student's *t*-test.

Results and discussions

Influence of viscosity

Table 1 shows that the viscosity of the studied pre-polymers decreased as the NCO content increased. These results are in good agreement with the results of other authors. Evan and Litt [9] demonstrated that decreasing the NCO/OH molar ratio produced an increase in the average molecular weight of the pre-polymers and viscosity. In NCO-range (15% to 16%), a good compromise between viscosity of the material and the reactivity of the system is obtained.

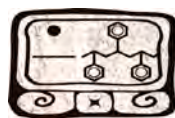


Table 1 Formulation, isocyanate content and viscosity of the quasi-pre-polymers SD: standard deviation.

Pre-polymer	m(MDI) (g)	m(PEG) (g)	n(NCO) (mol)	n(OH) (mol)	Molar relationship	%NCO free average \pm SD	Viscosity average (Pa.s) \pm SD
PRE – 6	100	92	0.7380	0.1230	1.1	9.00 \pm 0.03	24.0 \pm 0.01
PRE – 8	100	69	0.7380	0.0922	1.4	10.0 \pm 0.28	10.7 \pm 0.01
PRE – 10	100	55	0.7380	0.0738	1.8	13.0 \pm 0.55	9.60 \pm 0.01
PRE – 12	100	46	0.7380	0.0615	2.2	14.0 \pm 0.14	8.30 \pm 0.02
PRE – 14	100	39	0.7380	0.0527	2.6	15.0 \pm 0.40	5.0 \pm 0.01

Influence of the reaction time

All quasi-pre-polymers syntheses were carried out for range of 15 to and 480 min, respectively. The NCO content of each quasi-pre-polymer was analyzed for the pre-polymer 14. On other hand the statistical analysis (Statgraphics Plus©) done over the NCO content, for quasi-pre-polymer 14, between 15 and 480 min gave rise to a confidence interval of 15.03 ± 0.37 and 14.86 ± 1.00 respectively. The resultant p value of 0.5406 with Student's *t* value of 0.6681 is higher than 0.05 then the null hypothesis is true for the studied group with 95% of confidence level. This result revealed that the NCO content is similar when one considered either 60 or 480 min of reaction time. Figures 1 and 2 show the same behavior, where it can be observed that not considerable difference existed in the NCO content determined at 60 or 480 min for all quasi-pre-polymers (8, 10, 12 and 14). For this reason, an hour was selected as the reaction time of syntheses.

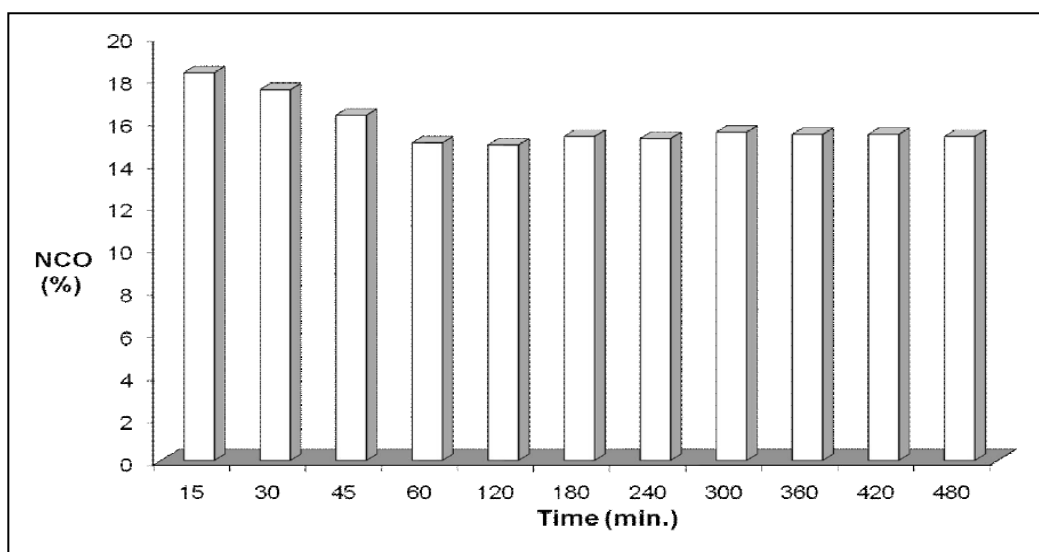


Figure 1 Variation of NCO content with reaction time of the isocyanate quasi-pre-polymer 14

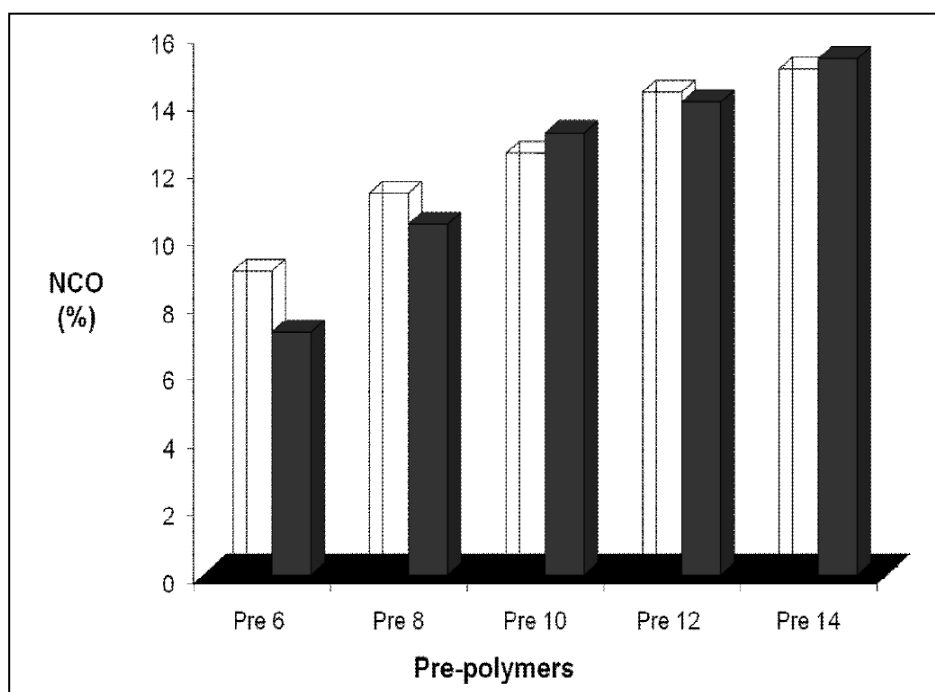
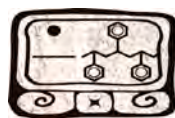


Figure 2 Influence of the reaction time on the NCO content. (□ 60 min and ■ 480 min)

FTIR analysis

All quasi-pre-polymers show a similar FTIR spectrum, for example, Fig. 3 confirms the spectrum of quasi-pre-polymer 14. The presence of a weak band to 3326 cm^{-1} corresponding to the stretching vibrations of NH groups is observed. The strong band to $2265\text{--}2260\text{ cm}^{-1}$ confirmed the existence of free NCO groups in the quasi-pre-polymer [10]. The band from $1716\text{ to }1712\text{ cm}^{-1}$ was attributed to the stretching vibration of C=O bond [7, 10] characteristic of urethane group, due to the deformation of the NH bond and C–N stretching vibration. The peak about 1600 cm^{-1} corresponds to C=C stretching in the aromatic ring [8-9]. Two peaks at $1012\text{ and }1510\text{ cm}^{-1}$ arise from symmetric and asymmetric stretching vibrations of N–C–N, respectively, corresponding to the reactions of the NCO groups with the NH groups [9]. This behavior has been reported previously for PUs [11].

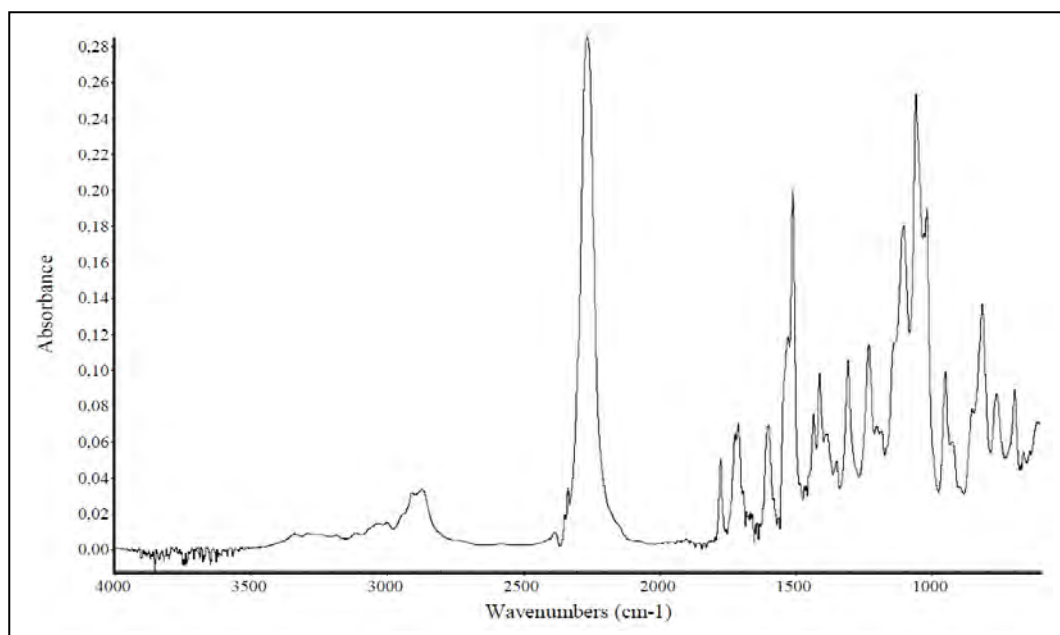


Figure 3 FTIR in ATR mode spectra of the quasi-prepolymer 14

Conclusions

The results are preliminary as to establish a model; it is advisable for future researches. It was possible to prepare quasi-prepolymers based in PEG 1500 and MDI, varying the NCO content (4 ratios). The NCO/viscosity ratio was inversely proportional. Using FTIR it was possible to detect the characteristic bands of the quasi-pre-polymers formation.

References

- [1] Markusch, P., Schmeizer, G., Synthesis of Polyurethane Elastomers, Ed. Pennsylvania: Bayer Corporation, (1997).
- [2] V. Sharma, P. P. Kundu, Prog Polym Sci., 33, 1199–1215, (2008)
- [3] C. Prisacariu, E. Scortanu, B. Agapie, New Insights Into Polyurethane Elastomers Obtained by Changing the Polyaddition Procedures, Proceedings of the World Congress on Engineering 2011 Vol III WCE 2011, July 6 - 8, 2011, U.K (2011)
- [4] P. Krol, Prog. Mat. Sci., 52, 915, (2007)
- [5] P. Ferreira, J. F. Coelho, R. Pereira, A. M. Silva, M. H. Gil, J. Appl. Polym. Sci., 105, 593–601, (2007)
- [6] P. Zetterlund, S. Hirose, T. Hatakeyama, Polym. Inter., 42(1), 1-8, (1997)
- [7] H. Shan-Hui, K. Yu-Chih, L. Zu-Chang, Macromol Biosci., 4, 464-470, (2004)
- [8] EN 1242:1998. Adhesives, Determination of isocyanate content (1998)



Mérida, Yucatán, 7-10 de Noviembre de 2012

- [9] R. M. Evans, M. H. Litt, The effect of NCO:OH ratio and diol:triol ratio of urethane prepolymers on free monomer and molecular weight of the final product, 104, (1988)
- [10] N. Colthup, H. Lawrence, Introduction to infrared and Raman spectroscopy, England, (1975)
- [11] Z. Yang, D. A. Wicks, C. E. Hoyle, H. Pu, J. Yuan, D. Wan, Y. Liu, Polymer., 50, 1717–1722, (2009).

Obtención y Caracterización de Soportes (Andamios) a Base de Quitosano y Poli (ácido láctico) Utilizando Electrospinning para su Posible Uso en la Regeneración de Nervios Periféricos

Fabiola Zizumbo Chávez¹, L. Rodríguez-Lorenzo², J.V. Cauich-Rodríguez¹, J. San Román², J.M. Cervantes-Uc^{*1}.

¹Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C. Calle.43, No. 130. Chuburná de Hidalgo, 97200, Mérida, Yucatán, México. *Correo-electrónico: manceruc@cicy.mx

² Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros (ICTP) del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC). Juan de la Cierva No. 3, C.P. 28006, Madrid, España.

RESUMEN

Los injertos artificiales para la regeneración de nervios periféricos, algunas veces también llamados conductos guía, han sido considerados como una alternativa prometedora para el restablecimiento de las funciones de este tipo de tejido; de hecho, hay varios sistemas disponibles comercialmente que han sido aprobados por la FDA, aunque el dispositivo ideal para este tipo de aplicaciones está todavía muy lejos de haber sido alcanzado. Es por esto que, en este trabajo se obtuvieron andamios, a base de quitosano y poli (ácido láctico), mediante electrospinning. La caracterización de las materias primas se llevó a cabo mediante FTIR, ¹HRMN, DSC, DRX y GPC. La obtención de fibras por electrospinning fue realizada utilizando diferentes sistemas de disolventes y 4 distintas concentraciones; ambos parámetros estuvieron en función del sistema utilizado (PLA o quitosano). Se emplearon flujos de alimentación en el intervalo de 0.1 a 0.03 ml/min para las soluciones de PLA y de 0.05 a 0.01 ml/min para el quitosano; el voltaje aplicado varió desde 15 hasta 45 Kv. Las condiciones óptimas para el procesamiento del quitosano fueron una mezcla de ácido trifluoroacético y diclorometano (en proporción 70/30) y 6% de este polímero. Para el caso del PLA, los parámetros fueron los siguientes: una mezcla de diclorometano y dimetilformamida 70/30 al 6% en peso del polímero. La optimización del proceso electrospinning nos permitió la fabricación de conductos tubulares fibrosos, en capas coaxiales, con una estructura de poros interconectados y con diámetros de fibra que van desde 240 a 830nm para el PLA y de 387nm a 1.44 micras para el quitosano.

Introducción

La regeneración del sistema nervioso es extremadamente limitada; traumas, resección de tumores, malformaciones congénitas y otros factores que causan daño a los nervios pueden conducir a una incapacidad crónica o permanente [1]. Se considera que los traumas en el sistema nervioso periférico tienen una incidencia de 1 en 1000 de la población en general [2].

Para el tratamiento de estas lesiones nerviosas periféricas, una amplia gama de técnicas quirúrgicas se han puesto en uso [3]. Hoy en día, son dos los métodos clínicos usados en el tratamiento de estas lesiones, en primera instancia, la sutura directa de los extremos cortados del nervio, la cual se realiza en situaciones donde no hay pérdida de tejido nervioso o donde la separación de los dos extremos del nervio, ocasionada por el accidente o lesión, es pequeña. Por otra parte, el injerto de nervio autólogo (injerto de un nervio de la misma persona, tomado de otro



lugar de su anatomía); este procedimiento es utilizado cuando la distancia entre los extremos del nervio dañado es grande [4] y es el método preferido en la actualidad, aunque esté lejos de ser un tratamiento óptimo debido a que presenta varias desventajas inherentes a él, tales como: la disponibilidad limitada de los homoinjertos, la necesidad de una segunda cirugía para su obtención, la morbilidad del sitio donante, las deformaciones secundarias, así como la falta de coincidencia entre el nervio lesionado y el nervio donante [2,4].

Con la finalidad de encontrar una mejor alternativa para tratar este tipo de padecimientos se han realizado numerosas investigaciones. Entre las más recientes se ha encontrado que tanto las lesiones del sistema nervioso central como las del sistema nervioso periférico pueden beneficiarse del uso de estrategias de ingeniería de tejidos neuronales que utilizan andamios para facilitar la regeneración de los nervios [5]. El electrospinning es un método muy popular en la manufactura de andamios, ya que a partir de éste se pueden producir de forma rápida y eficiente esta clase de materiales. Además, el diámetro de las fibras generadas, la porosidad y el tamaño de poro de los andamios pueden ser modificados atendiendo diferentes variables de proceso, tales como: concentración de la solución, diámetro de la aguja, viscosidad de la solución, fuerza del campo eléctrico aplicado y, la distancia entre el sustrato y el colector, entre otros. Los andamios hechos por electrospinning tienen poros interconectados, poseen una alta porosidad y una gran área superficial que puede mejorar el contacto entre las células y el andamio, así como el intercambio de nutrientes [1].

En este trabajo se utilizaron quitosano y poli (ácido láctico) para la manufactura de andamios mediante la técnica de electrospinning. El quitosano es un polisacárido que ha sido ampliamente estudiado ya que tiene muchas propiedades útiles tales como: la no toxicidad, una excelente biocompatibilidad y biodegradabilidad; además de que muestra actividad hemostática y propiedades antibacterianas. Estas características hacen al quitosano beneficioso para su uso en apósitos para heridas, sistemas de suministro de fármacos y diversas aplicaciones de ingeniería de tejidos [6-8]. Este polisacárido ha sido aplicado con éxito en la regeneración de nervios y se tienen reportes del uso de fibras de quitosano como apoyo para la adhesión, la migración y proliferación de las células de Schwann, así como de la afinidad de películas de quitosano hacia las células nerviosas [8]. Sin embargo el quitosano por si solo no es adecuado para aplicaciones clínicas, debido a su rápida de degradación y su baja resistencia mecánica en condiciones fisiológicas [9,10]. La reparación de defectos del sistema nervioso periférico es un proceso lento que generalmente dura varios meses, por lo tanto se requieren conductos biodegradables que mantengan sus características durante un largo tiempo antes de comenzar su biodegradación [8]; debido a lo anterior, en este trabajo se pretende combinar las virtudes del quitosano con las de un polímero sintético biodegradable como lo es el poli (ácido láctico) debido a que este ofrece una mayor resistencia mecánica, además de que es biocompatible, biodegradable y está aprobado por la Administración de Drogas y Alimentos (Food and Drug Administration, FDA) de los Estados Unidos de América; incluso este material es utilizado para aplicaciones como: suturas, clavos, tornillos y sistemas de administración de fármacos [11-14]. Durante el proceso de obtención de los andamios se probarán diferentes disolventes y se estudiará el efecto de diferentes parámetros del proceso de electrospinning.

Experimental

1.- Caracterización de las materias primas

Para conocer a plenitud, el Quitosano 448869 (Sigma Aldrich) y el Poliacido láctico (PLA) (Ingeo 2002D-A) que se empleará para la elaboración de los soportes (andamios) con posible uso en la regeneración de nervios periféricos mediante técnica de electrospinning, se llevó a cabo la caracterización de las materias primas mediante pruebas de solubilidad, FTIR, ¹HRMN, DSC, DRX, TGA y GPC.

Pruebas de solubilidad

Las pruebas de solubilidad del quitosano se realizaron al 5, 6 y 7% en masa, en una mezcla de ácido trifluoroacético (TFA) y diclorometano (DCM) en una proporción 70/30. Para el PLA las pruebas de solubilidad se llevaron a cabo utilizando como disolventes N,N-dimetil formamida (DMF), tetrahidrofurano (THF) y diclorometano (DCM). 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) (70:30) y en diclorometano (DCM)/tetrahidrofurano (THF) (70:30). La prueba se llevó a cabo a temperatura ambiente y sin agitación.

Resonancia Magnética Nuclear (¹HRMN)

Se disolvieron 12 mg de quitosano (Sigma Aldrich 448869) en agua deuterada y se agregó una gota de ácido clorhídrico deuterado para lograr la disolución. La muestra se analizó en un equipo de Resonancia Magnética Nuclear (RMN VARIAN INOVA-400) a una temperatura de 80°C. Para el análisis del PLA mediante Resonancia Magnética Nuclear se disolvieron 6.5 mg de PLA en cloroformo deuterado. La muestra se analizó en un equipo de Resonancia Magnética Nuclear (RMN BRUKER AM-300).

Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

La caracterización de los polímeros por espectroscopia infrarroja (FTIR) se realizó en un equipo marca Nicolet modelo Protégé 460, en modo de absorbancia en un intervalo de número de onda comprendido entre 4000 y 400cm⁻¹ a través de la elaboración de películas delgadas y transparentes de PLA, las cuales se colocaron en el porta muestras del equipo y se procedió a la obtención del espectro.

Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Para conocer la temperatura de transición vítrea (T_g), temperatura de fusión (T_m) y porcentaje de cristalinidad del PLA utilizado, se llevó a cabo el análisis por Calorimetría Diferencial de Barrido, para lo cual se utilizó un DSC-7 de la Perkin Elmer. La muestra fue colocada en una



charola de aluminio para su análisis, se calentó de 20 ° C a 180 ° con una rampa de calentamiento de 1°C/min en atmósfera de nitrógeno.

Análisis Termogravimétrico (TGA)

El análisis para determinar la temperatura de degradación térmica del quitosano y del PLA se llevó a cabo en un TGA-7 de la Perkin Elmer, en un intervalo de temperatura de 50 a 600°C, a una rapidez de calentamiento de 10°C/min, en atmósfera de nitrógeno. Para el caso del Políácido láctico un sistema Perkin Elmer TG/FTIR que consiste en un TGA Pyris 1 acoplado a un FTIR 1600, proporcionó la información sobre los gases emitidos por el polímero degradado.

Cromatografía de Permeación de Gel (GPC)

Mediante cromatografía de exclusión por tamaños (SEC) se determinaron los pesos moleculares promedio en número (Mn), en peso (Mw) y el índice de polidispersidad (Mw/Mn) del PLA utilizando un cromatógrafo Perkin-Elmer equipado con una bomba isocrática Serie 250 y un detector de índice de refracción Serie 200. Las muestra se eluyó a través de tres columnas conectadas en serie de poliestireno-divinilbenceno PL-gel de 500, 104 y 105 nm de tamaño de poro (Polymer Laboratories) a 70°C. Como fase móvil se utilizó N,N-dimetilformamida (DMF) con 0.1% de LiBr a flujo de 0.3 ml/min. Para el calibrado se utilizaron patrones de polimetacrilato de metilo de peso molecular entre 10,300 y 480,000 Da.

Difracción de Rayos X (DRX)

El análisis de difracción de rayos X se llevó a cabo en un equipo de Difracción de Rayos X (DRX BRUKER D8 Advance) en un intervalo de ángulos de (θ) de 1 -40 y una rapidez de 0.2-0.5 segundos. El análisis se realizó del quitosano en polvo. Para el caso del PLA las muestras analizadas fueron una película hecha por disolución del PLA en cloroformo y otra obtenida por prensado a 90°C en una prensa Collin P200P.

2.-Preparación de andamios mediante la técnica de electrospinning, utilizando quitosano y poli (ácido láctico) con diferentes disolventes.

Con la finalidad de obtener las condiciones bajo las cuales se podría llegar a obtener fibras tanto de las soluciones de PLA como de la de quitosano, se llevaron a cabo varios ensayos para los cuales se prepararon diferentes soluciones de PLA y de quitosano. Las soluciones de PLA se obtuvieron disolviendo éste en una mezcla de diclorometano (DCM) / N, N-dimetil formamida (DMF) (70/30) a concentraciones de 4, 5, 6 y 7% p/p y de diclorometano (DCM)/ Tetrahidrofurano (THF) (70/30) a concentraciones de 5, 6 y 6.5% p/p. En contraste, las soluciones de quitosano fueron preparadas a una concentración de 5, 6 y 7% en ácido trifluoroacético (TFA)/ diclorometano (DCM) (70/30). Se utilizó una jeringa de plástico (BD, Discardit II), controlada por una bomba de jeringa (HARVARD APPARATUS Holliston, MA. 01746 II Plus) con un flujo de alimentación de entre 0.100 y 0.030ml/min para las soluciones de PLA y de 0.050ml/min y para las soluciones de quitosano. Se utilizó una aguja de 0.60mm de diámetro interior. La alta tensión aplicada varió dependiendo de la solución con que se trabajo,

utilizándose para esto una fuente de alta tensión (PS/EL50P008-22 de Glassman). Para las soluciones de PLA en diclorometano (DCM) / N, N-dimetil formamida (DMF) (70/30) se aplicaron cargas de 25, 20 y 15 Kv, al igual que para las soluciones de quitosano, mientras que para las soluciones de PLA en diclorometano (DCM)/ Tetrahidrofurano (THF) (70/30) fue necesario aplicar altas tensiones de 45, 40 y 35 Kv. La distancia entre la punta de la aguja de la jeringa y el colector se ajustó entre 10 y 15cm y, las fibras fueron recogidas en papel aluminio. La figura 1(a) muestra una fotografía del sistema de electrospinning utilizado en este trabajo.

Las condiciones que presentaron mejores resultados se reprodujeron para observar su capacidad de mantener su estabilidad durante periodos de tiempo más largos, para con esto poder valorar el posible uso de estas soluciones y condiciones en la obtención de andamios, en este caso se probaron durante periodos de una hora. Se utilizó un mandril rotatorio (100 rpm) de 10mm de diámetro para obtener conductos tubulares en capas de quitosano y PLA (Figura 1(b)).

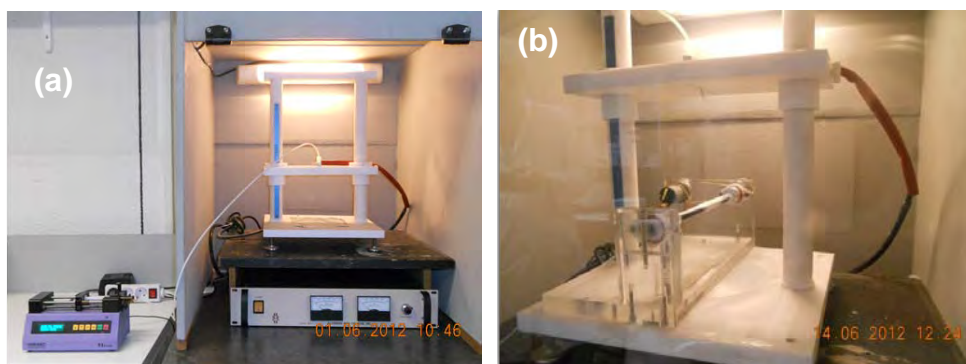


Figura 1. Sistema utilizado. Equipo de Electrospinning (a); mandril rotatorio (b).

Resultados y Discusión

1.- Caracterización de la materia prima

La caracterización por FTIR del PLA y del quitosano permitió obtener las bandas características para este polímero. Asimismo se determinó que el quitosano que se utilizó en este trabajo cumple con las especificaciones del fabricante, con un grado de desacetilación del 78% (determinado por resonancia magnética nuclear de protón). También se estableció que las soluciones de quitosano en ácido trifluoroacético (TFA)/Diclorometano (DCM) (70/30) deben prepararse con 48 horas de anticipación para lograr la buena disolución del quitosano antes de someterse a electrospinning. Por otro lado, se estableció mediante DRX que el Poli (ácido láctico) (PLA) es semicristalino y los datos de DSC muestran que tiene una temperatura de transición vítrea (T_g) de 50°C , una temperatura de fusión (T_m) de 159°C , y una temperatura de cristalización (T_c) de aproximadamente 113°C . El peso molecular promedio en número (M_n) y en peso (M_w) de este polímero fue de 170,007 y de 245,260 g/mol, respectivamente, con un índice de polidispersidad M_w/M_n de 1.4426; además se observó que tuvo una temperatura de degradación de 396°C ; así mismo se observó que el mejor disolvente para realizar las pruebas en el electrospinning fue el diclorometano, o bien mezclas de éste disolvente.

2.- Obtención de fibras mediante la técnica de electrospinning.

Los ensayos de las soluciones de PLA al 6% w/w en DCM/DMF (70/30) con un flujo de 0.050 ml/min y con potenciales eléctricos de 25 Kv, mostraron los mejores resultados obtenidos, con fibras libres de perlas y gotas. Para las soluciones de PLA en DCM/THF (70:30), se pudo observar que sólo el ensayo de las soluciones de PLA al 6% (w/w), con un potencial eléctrico de 35 Kv ponía de manifiesto una tendencia a la formación de fibras.

Se realizaron más ensayos para esta solución al 6% (w/w), y se lograron obtener fibras con un flujo 0.030ml/min y un potencial eléctrico de 45Kv, sin embargo se tuvo poca estabilidad en el chorro.

Para el caso de las soluciones de quitosano, se lograron obtener las fibras con mejores características con las soluciones al 6% w/w de quitosano y con potenciales de 20 Kv.

Con base a estos resultados se probó la estabilidad durante una hora, a fin de corroborar su viabilidad para su uso en la elaboración de andamios. Sólo las soluciones de PLA en DCM/DMF (70/30) y la de quitosano en TFA/DCM (70/30) lo lograron, por lo que las soluciones de DCM/THF (70/30) se descartaron para las pruebas siguientes.

Es evidente la influencia que el Tetrahidrofurano (THF) ejerció en los resultados obtenidos en los ensayos realizados con las soluciones del PLA, siendo tal vez, el más importante, la necesidad de aplicar un potencial eléctrico mucho más alto (35-45Kv), que el requerido para la obtención de fibras con las soluciones en las que se utilizó N,N, Dimetilformamida (DMF) (15-25Kv), lo que podría ser atribuido a las diferentes constantes dieléctricas que estos disolventes presentan, 7.5 y 38.3 para el THF y la DMF, respectivamente. La facilidad o dificultad con que se obtuvieron fibras continuas y libres de perlas puede atribuirse a la rapidez con que cada uno de estos disolventes se evaporó [15].

A continuación se muestran las micrografías de SEM obtenidas de las soluciones de PLA (Figura 2) y Quitosano (Figura 3) que presentaron mejor formación de fibras y que se utilizaron posteriormente para la obtención de andamios en forma de conductos tubulares.

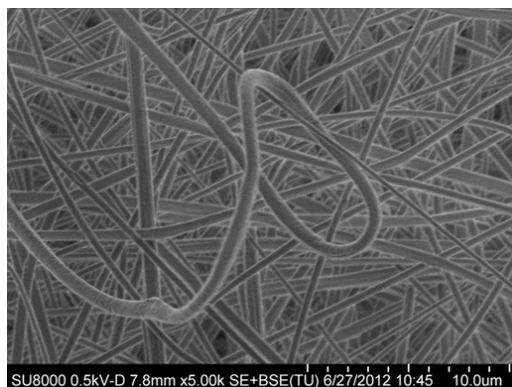


Figura 2. Micrografía de SEM a 5000X del PLA al 6% en DCM/DMF (70/30); Flujo de 0.050ml/min, 10cm de distancia; potencial de 25Kv y tiempo 1 hora.

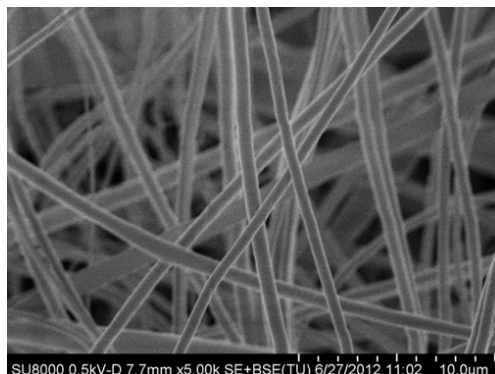


Figura 3. Micrografía de SEM a 5000X del quitosano al 6% en TFA/DCM (70/30); Flujo de 0.010ml/min, 10cm de distancia, potencial de 20Kv y tiempo de 1 hora.

Muchos estudios se han enfocado al diámetro y orientación de la fibra, ya que pueden influir en la migración, orientación y proliferación celular independiente del tamaño de poro [16]. En su publicación Haoqing Cao [17], muestra un resumen de estudios de diferentes andamios electrohilados (obtenidos por electrospinning) utilizados en regeneración nerviosa, entre los cuales se encuentran varios estudios en los que se han utilizado fibras con diámetros similares a los obtenidos en este estudio.

Las condiciones anteriores permitieron la obtención de conductos tubulares coaxiales con una capa interna de quitosano y una externa de PLA, con dimensiones de 7cm de largo y un diámetro de 10mm (ver figura 4).

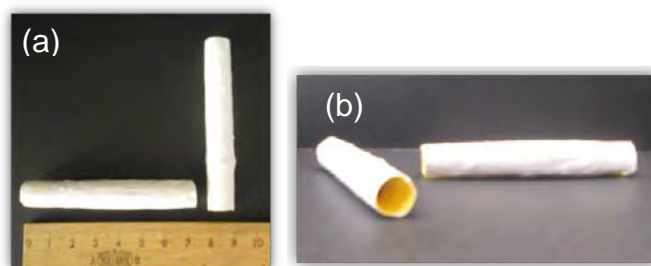


Figura 4. Conductos tubulares de 7cm de largo y 10mm de diámetro. Conviene señalar que se agregó fluoresceína a la solución de quitosano para distinguirla del PLA.

La figura 5 muestra la imagen de SEM de un corte transversal del conducto, donde se pueden apreciar ambas capas de polímero. Se lograron obtener espesores de aproximadamente 187 μ m para la capa de PLA y de 205 μ m para la del quitosano, con tiempos de electrospinning de una hora para cada material, aunque estos parámetros pueden ser trabajados para lograr dimensiones con medidas establecidas.

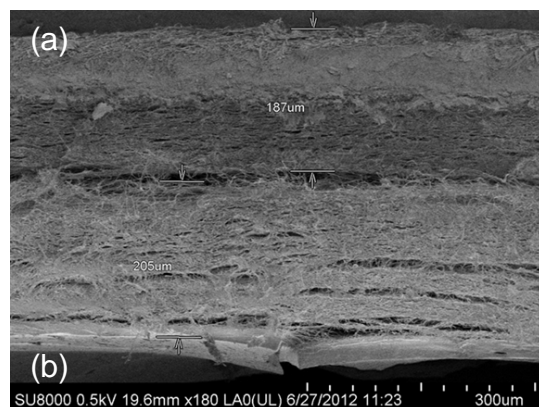


Figura 5. Corte transversal de un conducto tubular. (a) Capa de PLA, (b) Capa de quitosano.

Se espera que estos conductos tubulares fibrosos puedan actuar como canales guía del nervio. Para conocer más sobre los alcances que estos conductos podrían tener en la regeneración de nervios periféricos se estudiarán sus propiedades mecánicas y sus características porosas próximamente.

Conclusiones

Se encontraron las condiciones óptimas para la obtención de andamios, por medio de electrospinning, manufacturados con quitosano y poli (ácido láctico). Para el primero, las condiciones adecuadas fueron una mezcla de ácido trifluoroacético y diclorometano (en proporción 70/30) y 6% de este polímero. Para el caso del PLA, los parámetros fueron los siguientes: una mezcla de diclorometano y dimetilformamida 70/30 al 6% en peso del polímero. La optimización del proceso electrospinning permitió la fabricación de conductos tubulares fibrosos, en capas coaxiales, con una estructura de poros interconectados y con diámetros de fibra que van desde 240 a 830nm para el PLA y de 387nm a 1.44 micras para el quitosano.

Agradecimientos

F. Zizumbo agradece al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca Núm. de CVU 370957, para cubrir gastos de manutención y por la beca Mixta de movilidad al extranjero otorgada para el período 2 de abril al 29 de junio 2012.

Referencias

- [1] Guanglin Wang; Xudong Hu; Wei Lin; Changchao Dong; Hui Wu. Electrospun PLGA-silk fibroin-collagen nanofibrous scaffolds for nerve tissue engineering. *In Vitro Cellular & Developmental Biology-Animal* 47 (2011) 234-240.
- [2] Mingzhu Sun.; Sandra Downes. Physicochemical characterization of novel ultra-thin biodegradable scaffolds for peripheral nerve repair. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*. 5(2009) 1181-92.

- [3] Xiaosong Gu.; Fei Ding.; Yumin Yang.; Jie Liv. Construction of tissue engineered nerve grafts and their application in peripheral nerve regeneration. *Progress in Neurobiology* 93(2011) 204-230.
- [4] Mei Zhang; Ioannis V. Yannas. Peripheral Nerve Regeneration. *Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology* 94(2005) 67-89.
- [5] Yee-Shuan Lee; Trenea Livingston Arinze. Electrospun Nanofibrous Materials for Neural Tissue Engineering. *Polymers* 3(2011) 413-426.
- [1] Guanglin Wang; Xudong Hu; Wei Lin; Changchao Dong; Hui Wu. Electrospun PLGA-silk fibroin-collagen nanofibrous scaffolds for nerve tissue engineering. *In Vitro Cellular & Developmental Biology-Animal* 47 (2011) 234-240.
- [6] C.K.S. Pialli and C.P. Sharma. Electrospinning of chitin and Chitosan Nanofibres. *Trends in Biomaterials & Artificial Organs*. Vol 22(3)(2009) 179-201.
- [7] H.T. Au; L.N. Pham; T.H.T. Vu; J.S. Park. Fabrication of An Antibacterial Non-Woven Mat of a Poly(lactic acid)/Chitosan Blend by Electrospinning. *Macromolecular Research*, 20(1) (2012) 51-58.
- [8] V. Chiono; G. Vozzi; M.D' Acunto; S. Brinzi; C. Domenici; F. Vozzi; A. Ahluwalia; N. Barbani; P. Giusti, G. Ciardelli. Characterisation of blends between poly(ϵ -caprolactone) and polysaccharides for tissue engineering applications. *Material Science and Engineering C* 29(2009) 2174-2187.
- [9] N. Bhattarai; D. Edmondson; O. Veiseh; F.A. Matsen; M. Zhang. Electrospun Chitosan-based nanofibers and their cellular compatibility. *Biomaterials* 26(2005) 6167-6184.
- [10] T. Freire; R. Montenegro; H. Shan Kon; M.S. Shoichet. Chitin-based tubes for tissue engineering in the nervous system. *Biomaterials* 26(2005) 4624-4632.
- [11] E. Lavik; Y.D. Teng; E. Snyder; R. Langer. Seeding Neural Stem Cells on Scaffolds of PGA, PLA and their Copolymers. *Methods in Molecular Biology*. Vol. 198: Neural Stem Cells: Methods and Protocols.
- [12] G.R.D. Evans; K. Brandt; M.S. Widmer; L. Lu; R.K. Meszlenyi; P.K. Gupta; A.G. Mikos; J. Hodges; J. Williams; A. Gurlek; A. Nabawi; R. Lohman; C.W. Patrick Jr. In vivo evaluation of poly(L-lactic acid) porous conduits for peripheral nerve regeneration. *Biomaterials* 20(1999) 1109-1115.
- [13] Y. Cheng; S. Deng; P. Chen; R. Ruan Poly(lactic acid (PLA) Synthesis and modifications: a review. *Front. Chem. China* 4(3)(2009) 259-264.
- [14] H. Zhou; A.H. Touny; S.B. Bhaduri. Fabrication of novel PLA/CDHA bionanocomposite fibers for tissue engineering applications via electrospinning. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*. (2011) 4295.
- [15] N. Bhardwaj; S.C. Kundu. Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique. *Biotechnology Advances* 28(2010) 325-347.
- [16] A. Szentivanyi; T. Chakradeo; H. Zernetsch; B. Glasmacher. Electrospun cellular microenvironments: Understanding controlled release and scaffold structure. *Adv. Drug Deliv. Rev.* (2010). Doi:10.1016/j.addr.2010.12.002. (Article in press).
- [17] H. Cao; T. Liu; S. Yian Chew The application of nanofibrous scaffolds in neural tissue engineering. *Advanced Drug Delivery Reviews* 61(2009) 1055-1064.



Efecto de la funcionalización de partículas de sulfato de bario con plasma de O₂ y un silano sobre las propiedades mecánicas de cementos óseos

Ena D. Bolaina Lorenzo¹, W.A. Herrera-Kao¹, A. Ávila Ortega², J.V. Cauich-Rodríguez¹, J. M. Cervantes Uc^{*1}

¹Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C. Calle 43 No. 130, Chuburná de Hidalgo, 97200, Mérida, Yucatán, México. *Correo-electrónico: manceruc@cicy.mx

²Universidad Autónoma de Yucatán, Facultad de Ingeniería Química. Periférico Norte Kilómetro 33.5, Tablaje Catastral 13615, Col. Chuburná de Hidalgo Inn, C.P. 97203. Mérida, Yucatán, México.

RESUMEN

Para conferir radiopacidad a los cementos óseos, a base de poli(metacrilato de metilo), generalmente se requiere la adición de partículas inorgánicas como el sulfato de bario (BaSO₄). Sin embargo, la incompatibilidad y la mala dispersión de estas partículas en la matriz, produce una disminución en las propiedades mecánicas del cemento [1].

Para promover una mejor compatibilidad y un mejor estado de dispersión de las partículas inorgánicas en la matriz, en este trabajo se funcionalizó la superficie del sulfato de bario mediante un tratamiento con plasma de oxígeno (15 W y 70 W), seguido de un tratamiento de silanización con metoxisililpropilmetacrilato (2 % y 5 % m/m con respecto al sustrato), e incorporarlos finalmente en las formulaciones de cementos óseos.

La caracterización por FTIR-DRIFT del BaSO₄ modificado mostró la aparición de la banda de carbonilo en 1722 cm⁻¹ [2]; asociada a la estructura del silano. Asimismo, se observó un aumento en el carácter hidrófobo de las partículas inorgánicas modificadas (hidrófilas por naturaleza) en la medición del ángulo de contacto, lo cual sugiere que la modificación superficial se ha llevado a cabo. Por otro lado, los parámetros de curado de los cementos óseos, no fueron influenciados por el tratamiento superficial. En la caracterización mecánica a compresión se observó un incremento en la resistencia de los cementos óseos preparados con las partículas modificadas, en comparación con aquellos formulados con partículas sin tratamiento. La resistencia mecánica a flexión permaneció invariable, mientras que el módulo a flexión aumentó en algunas de las formulaciones. La resistencia a tensión aumentó en los cementos que contenían partículas tratadas únicamente con plasma de oxígeno.

Introducción

Los cementos óseos acrílicos son materiales usados para la fijación de implantes ortopédicos. Estos materiales sirven como una interfase entre el hueso y el implante, pero también transfieren y distribuyen cargas entre ellos [3, 4]. Ya que el cemento óseo no es radiopaco, es necesario agregar un agente de contraste, como el sulfato de bario (BaSO₄), para poder monitorear su desempeño *in vivo* por medio de rayos X. Sin embargo, la incompatibilidad entre el agente de contraste, que es inorgánico, y la matriz polimérica de naturaleza orgánica [1], genera un problema interfacial que induce concentración de esfuerzos en la matriz, lo que a su vez provoca una disminución en las propiedades mecánicas del cemento.

Dada esta problemática, se han propuesto métodos con el fin de mejorar las propiedades mecánicas de los cementos óseos. Una estrategia es el remplazo del agente de contraste por monómeros metacrílicos con características radiopacas y evitar así el sistema de dos fases [1, 5-



10]. Otras investigaciones se enfocan a evaluar la viabilidad del uso de nuevos agentes de contraste [11-13]. Sin embargo ninguna de estas aproximaciones han sido probadas clínicamente, ya que por su naturaleza misma no han sido aprobadas por los organismos que regulan el uso y aplicación biomateriales, como la FDA (Food and Drug Administration) de los Estados Unidos de América.

El empleo de agentes de acoplamiento como los silanos, es una opción para solucionar el problema de la interacción interfacial entre el relleno y la matriz. Otra alternativa es el tratamiento superficial con plasma, el cual promueve la creación de grupos funcionales en la superficie de las partículas y las hace susceptibles a tratamientos posteriores [14, 15]. Esta idea es prometedora, ya que se ha reportado que la reactividad del sulfato de bario es baja con agentes de acoplamiento tipo silano [16].

El objetivo de este trabajo es desarrollar nuevas formulaciones de cementos óseos mediante la incorporación de BaSO₄ funcionalizado (con tratamiento de plasma de oxígeno y silano), con la finalidad de mejorar la interacción interfacial con la matriz de PMMA y con ello incrementar sus propiedades físicas y mecánicas.

Experimental

El sulfato de bario (99% de pureza) y el silano 3-(trimetoxisilil) propil metacrilato (MPS) (98% de pureza) se adquirieron de Sigma Aldrich México; el gas oxígeno se adquirió de Infra México. La modificación superficial se llevó a cabo en dos etapas: 1) las partículas se sometieron a un tratamiento superficial con plasma de O₂ por 2 horas y una presión de 2.5×10^{-1} Torr, con dos niveles de potencia, 15 y 70 W; 2) para el proceso de silanización, se preparó una solución metanol/agua (90/10 m/m) con pH de 3.5, a la que se agregó el MPS en 2 % y 5 % con respecto al sustrato, y se agito durante 10 min. Después se agregaron las partículas inorgánicas manteniendo una agitación vigorosa por una hora, el polvo obtenido se secó a vacío a 60 °C durante 24 horas.

Espectroscopía de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR)

El análisis por FTIR de las partículas funcionalizadas se realizó con la técnica de reflectancia difusa (DRIFT, por sus siglas en inglés) en un FTIR Nicolet Protege 460, con una resolución de 4 cm⁻¹ y 100 barridos, en un intervalo de número de onda de 4000 a 400 cm⁻¹.

Ángulo de contacto

Se formaron pastillas de BaSO₄ utilizando 250 mg del polvo. Posteriormente se depositó una gota de agua destilada sobre la superficie, y el ángulo formado se midió con un analizador Tanteo modelo CAM-PLUS-MICRO X6.

Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico se realizó en un analizador termogravimétrico TGA-7 marca Perkin Elmer en un intervalo de temperaturas de 50 a 600 °C, con una rapidez de 10 °C/min.



Preparación de los cementos óseos

Las formulaciones de cementos óseos se prepararon mezclando manualmente la parte sólida con la parte líquida, en una proporción 2:1. La fase sólida estuvo conformado por perlas de Nictone (PMMA), 1 % m/m de peróxido de benzoilo (PBO) y 10 % m/m de sulfato de bario. El componente líquido estuvo constituido por MMA como monómero base y dimetil p-toluidina (DMPT) al 2.5 % m/m.

Caracterización de los cementos óseos

Los parámetros de curado (temperatura máxima y tiempo de curado) se midieron de acuerdo a la norma ISO 5833 para cementos óseos. Se prepararon especímenes para ensayos mecánicos a compresión y flexión de acuerdo a la norma ISO 5833, con una rapidez de cabezal de 20 mm/min y 5 mm/min, respectivamente. Además, se realizaron ensayos a tensión con probetas tipo IV con base en la norma ASTM D638. Finalmente se analizó la superficie de fractura de las probetas de tensión por microscopía electrónica de barrido. Los ensayos mecánicos se hicieron en una máquina de pruebas universales Shimadzu AG-1.

Resultados y Discusión

La figura 1 muestra los espectros de FTIR-DRIFT de las partículas de sulfato de bario. El espectro de las partículas sin modificación muestran bandas de absorción en 1191 cm^{-1} , 1120 cm^{-1} y 1074 cm^{-1} , además de una pequeña en 983 cm^{-1} que corresponden a las vibraciones simétricas del grupo SO_4^{2-} de compuestos inorgánicos [16, 17]. Los picos en 609 cm^{-1} y 640 cm^{-1} corresponden a la flexión fuera del plano de SO_4^{2-} [18]. Los espectros obtenidos de las partículas modificadas presentaron una banda alrededor de 1722 cm^{-1} correspondiente al grupo C=O, la cual está relacionada con la modificación superficial de las partículas ya que este enlace se encuentra presente en la estructura del silano.

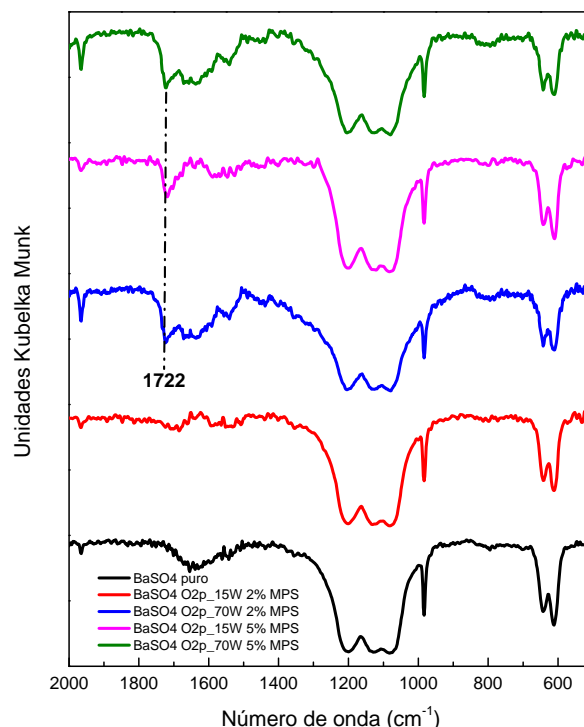


Figura 1 Espectros de FTIR-DRIFT del BaSO₄ sin y con tratamiento

La tabla 1 muestra los ángulos de contacto de las partículas de BaSO₄. Se observa que las partículas con tratamiento presentaron mayor ángulo de contacto que las partículas sin tratamiento, esto demuestra que la modificación superficial se está llevando a cabo, ya que las características superficiales de la barita cambiaron después del tratamiento, de hidrofílica a parcialmente hidrofóbica.

Tabla 1 Ángulos de contacto en agua de las partículas de BaSO₄

Tratamiento	Ángulo de contacto (θ)
Sin tratamiento	0
O2p_15W	19±1
O2p_15W 2% MPS	49±1
O2p_15W 5% MPS	51±2
O2p_70W	31±1
O2p_70W 2% MPS	44±3
O2p_70W 5% MPS	57±4

La tabla 2 muestra los resultados del análisis termogravimétrico, en la cual se observa un mayor porcentaje de pérdida de masa de las partículas con tratamiento, con respecto a las que no lo

tienen. A pesar de lo anterior, los valores obtenidos en los análisis son muy pequeños, y deben ser tomados con precaución ya que las diferencias caen en el intervalo de la sensibilidad del equipo.

Tabla 2 Pérdida de Masa de las partículas de BaSO₄

Tratamiento	Pérdida de masa (%)
Sin tratamiento	0.60 ± 0.03
O ₂ p_15W 2%MPS	0.87 ± 0.05
O ₂ p_15W 5%MPS	0.82 ± 0.07
O ₂ p_70W 2%MPS	0.87 ± 0.03
O ₂ p_70W 5%MPS	0.65 ± 0.08

La tabla 3 presenta los parámetros de curado de los cementos óseos. No se aprecian cambios significativos de las distintas formulaciones con respecto al control. La temperatura máxima alcanzada ronda los 90 °C, el cual es el valor máximo permitido por el estándar ISO 5833, y el tiempo de curado es similar a lo reportado en la literatura [20].

Tabla 3 Parámetros de curado de los cementos preparados con BaSO₄

Tratamiento	T _{máx} /(°C)	t _c /(min)
Sin tratamiento	92 ± 1	2.6 ± 0.1
O ₂ p_15W	87 ± 2	2.7 ± 0.1
O ₂ p_15W 2%MPS	91 ± 4	2.7 ± 0.1
O ₂ p_15W 5%MPS	93 ± 1	2.7 ± 0.2
O ₂ p_70W	90 ± 3	2.7 ± 0.1
O ₂ p_70W 2%MPS	92 ± 2	2.7 ± 0.1
O ₂ p_70W 5%MPS	90 ± 1	2.8 ± 0.1

Los resultados de las pruebas mecánicas de los cementos preparados con partículas sin modificar y modificadas se presentan en la tabla 4. Como se observa, los cementos preparados con partículas funcionalizadas presentaron mayor resistencia y módulo que los cementos con partículas sin modificación. Este fenómeno es más notable en las propiedades a compresión. Esto indica que los tratamientos superficiales sobre las partículas de sulfato de bario están promoviendo una mejor compatibilidad con la matriz de PMMA.

Tabla 4. Propiedades mecánicas de los cementos óseos

Muestra	Compresión		Flexión		Tensión	
	Resistencia (MPa)	Módulo (GPa)	Resistencia (MPa)	Módulo (GPa)	Resistencia (MPa)	Módulo (GPa)
Sin tratamiento	97.75 ± 1.78	1.71 ± 0.06	63.54 ± 2.31	2.82 ± 0.19	41.33 ± 1.40	2.67 ± 0.02
O ₂ p_15W	96.55 ± 1.20	1.89 ± 0.04*	69.00 ± 6.22	3.73 ± 0.22*	45.75 ± 1.39*	2.75 ± 0.16
O ₂ p_15W 2%MPS	112.86 ± 1.91*	2.17 ± 0.12*	59.42 ± 5.39	2.64 ± 0.25	44.55 ± 3.18	2.65 ± 0.08
O ₂ p_15W 5%MPS	112.77 ± 2.64*	2.05 ± 0.09*	52.79 ± 7.24*	3.09 ± 0.62	40.10 ± 3.22	2.69 ± 0.08
O ₂ p_70W	101.86 ± 1.10	1.86 ± 0.02*	52.12 ± 3.76	3.09 ± 0.07	45.71 ± 1.04*	2.67 ± 0.07
O ₂ p_70W 2%MPS	115.07 ± 2.35*	2.00 ± 0.09*	61.39 ± 6.74	3.64 ± 0.25*	40.05 ± 3.07	2.61 ± 0.12
O ₂ p_70W 5%MPS	109.68 ± 1.88*	1.94 ± 0.01*	56.48 ± 4.49 *	3.72 ± 0.20*	40.72 ± 1.73	2.61 ± 0.07

*Diferencia significativa con respecto al control de acuerdo al ANOVA ($p < 0.05$)

La figura 2 muestra las superficies de fractura de las probetas ensayadas a tensión de algunas de las formulaciones. Se puede observar que la muestra que contiene barita sin tratamiento (inciso a) presenta aglomeraciones del agente de contraste, mientras que aquellas que provienen de muestras que fueron tratadas superficialmente (incisos b y c), este fenómeno tiende a desaparecer. Lo anterior hace que la resistencia a tensión de los cementos se incremente, por lo que se puede decir que el incremento en las propiedades a tensión en esta clase de materiales está más relacionado con un mejor dispersión de las partículas que con una mejora en la interfase. También se puede observar que los cementos que contienen partículas tratadas con plasma de oxígeno a 15 W y MPS al 5 % (inciso d), aunque parecen tener un mejor grado de dispersión que las partículas no tratadas, exhiben un mayor grado de aglomeramiento que las tratadas únicamente con plasma de oxígeno (incisos b y c), esto repercute de manera considerable en su desempeño mecánico ya que estas muestras no exhibieron mejora en este tipo de propiedades a tensión.

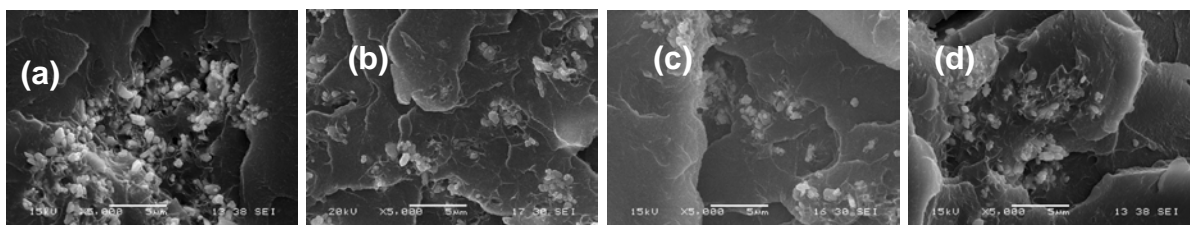


Figura 2 Imágenes de SEM de las superficies de fractura de probetas de tensión para muestras preparadas con BaSO₄ (a) sin tratamiento, (b) tratado con plasma de O₂_15W (c) tratado con plasma de O₂_70W y (d) tratado con plasma de O₂_15W y 5%MPS

Conclusiones

La modificación del sulfato de bario con plasma de oxígeno y silano produjo cambios en la superficie de estas partículas, lo cual fue verificado por FTIR, ángulo de contacto y TGA. Esta modificación contribuyó a mejorar la dispersión de las partículas de barita en la matriz, y a su vez se produjo un aumento en las propiedades mecánicas de los cementos óseos.

Referencias

- [1] A. Artola, M. Gurruchaga, B. Vazquez, J. San Roman, I. Goñi, *Biomaterials*, 24, 4071 (2003).
- [2] M. Abboud, M. Turner, E. Duguet, M. Fontanille, *J. Mater. Chem.*, 7, 1527 (1997)
- [3] S. Ramakrishna, en *An introduction to Biocomposites*, Eds. S. Ramakrishna, Z. M. Huang, G. V. Kumar, A. W. Batchelor, J. Mayer, p. 557, Imperial College Press, Singapur, (2004).
- [4] K. B. Chandra, K. J. L. Burg, S. W. Shalaby, en *Biomaterials Principles and applications*, Eds. J. B. Park, J. D. Bronzino, p.173, CRC Press, Florida, EUA (2003).
- [5] M. P. Ginebra, C. Aparicio, L. Albuixech, E. Fernández-Barragán, J. A. Planell, L. Morejón, B. Vázquez, J. San Román, *J Mater Sci Mater Med*, 10, 733 (1999).
- [6] C. S. van Hooy-Corstjens, L. E. Govaert, A. B. Spoelstra, S. K. Bulstra, G. M. Wetzels, L. H. Koole, *Biomaterials*, 25, 2657 (2004).
- [7] M. P. Ginebra, L. Albuixech, E. Fernández-Barragán, C. Aparicio, F. J. Gil, J. San Román, B. Vazquez, J. A. Planell, *Biomaterials*, 23, 1873 (2002).
- [8] B. Vázquez, M. P. Ginebra, F. J. Gil, J. A. Planell, A. López Bravo, J. San Román, *Biomaterials*, 20, 2047 (1999).
- [9] M.C. Rusu, M. Rusu, M. Popa, C. Delaite, G. Riess, *Polymer Bulletin*, 59, 25 (2007).
- [10] A. Artola, I. Goñi, F. J. Gil, M. P. Ginebra, J. M. Manero, M. Gurruchaga, *J Biomed Mater Res Part B: Appl Biomater*, 64B, 44 (2003).
- [11] S. Deb, S. Abdulghani, J. C. Behiri, *Biomaterials*, 23, 3387 (2002).
- [12] L. Hernández, M. Fernández, F. Collía, M. Gurruchaga, I. Goñi, *Biomaterials*, 27, 100 (2006).
- [13] R. G. Carrodegua, B. Vázquez, J. San Román, *J Biomed Mater Res Part B: Appl Biomater*, 68B, 94 (2004).
- [14] F. J. Gordillo, *Investigación y ciencia*, 381, 70 (2008)
- [15] D. Dorranean, Z. Abedini, A. Hojabri, M. Ghoranneviss, *Iranian Physical Journal*, 2, 17 (2008).
- [16] H. Mack, in *Organosilicon Chemistry V*, Ed. N. Auner y J. Weis, Wiley-VCH Verlag GmbH, Berlín, Alemania (2008).
- [17] L. Li, J. Hang, L. Shi, *Journal of Shanghai University (English edition)*, 13, 296 (2009).
- [18] J. Manam, S. Das, *Indian Journal of Pure and Applied Physics*, 47, 435 (2009).
- [19] Y. Shen, C. Li, X. Zhu, A. Xie, L. Qiu, J. Zhu, *J. Chem. Sci.*, 119, 319 (2007).
- [20] J. M. Cervantes-Uc, H. Vázquez-Torres, J. V. Cauich-Rodríguez, B. Vázquez-Lasa, J. San Román, *Biomaterials*, 26, 4063 (2005).

Obtención y Caracterización de Compósitos Quitosano-Akermanita: Pruebas de Bioactividad.

L. A Bretado-Aragón¹; D. A Cortés-Hernández², J. J Sánchez-Cuevas¹; C. García-Angiano¹; C. García-Angiano¹; M. A Aguilar-Santamaría³; H. Ávalos-Flores¹; J. J. Ramos-Cárdenas¹.

¹ Universidad de La Ciénega del Estado de Michoacán de Ocampo, Av. Universidad 3000, Col. Lomas de la Universidad, CP 59000, Sahuayo, Michoacán, México.

² Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN- Unidad Saltillo, Carretera Saltillo-Monterrey Km 13.5, CP 29500, Ramos Arizpe, Coahuila.

³ Universidad Autónoma Metropolitana- Unidad Iztapalapa. Departamento de Ciencias de la Salud, Av. San Rafael Atlixco 186, Vicentina, CP 09340, Iztapalapa, Distrito Federal, México.

RESUMEN

La osteomielitis es considerada un problema de salud en México. La enfermedad es tratada con múltiples antibióticos, sin embargo debido a la pobre irrigación sanguínea que existe en el tejido óseo, se dificulta la administración de dosis adecuadas, ocasionando resistencia del agente causal o daño a órganos importantes del cuerpo. Una alternativa de tratamiento, a una variedad de enfermedades, es el uso de sistemas liberadores de fármacos, los cuales permiten una buena dosificación por mayor tiempo. Un polímero natural de gran interés por sus propiedades antibacteriales, biocompatibilidad, osteoconducción es el quitosano. Es un derivado de la quitina, que puede ser modificado químicamente para diversas aplicaciones en el área médica (andamios, liberación de fármacos, entre otras). Por otra parte, algunos silicatos de calcio han sido aprovechados en la eliminación de algunas enfermedades óseas por sus características de bioactividad y regeneración ósea. En el presente trabajo se reporta la obtención y caracterización de un compósito a base de quitosano y akermanita (silicato de calcio y magnesio) mediante la síntesis de gelación iónica. Los resultados indicaron la obtención de un compósito bioactivo que puede utilizarse como vector en la liberación de fármacos y en tratamientos de enfermedades óseas.

Introducción

La osteomielitis es una infección ósea causada principalmente por el *Staphylococcus aureus*. Esta infección puede ser de tipo hematogena (principalmente en niños no vacunados), no hematogena (inoculación directa) por ejemplo en fracturas expuestas [1]. El tratamiento más común es la administración de antibióticos por vía intramuscular, los cuales pasan al torrente sanguíneo, sin embargo debido al poco flujo de sangre en el hueso, la baja concentración de fármaco que llega a la zona afectada en ocasiones origina una resistencia del microorganismo, además de que, por el contrario, concentraciones elevadas pueden ocasionar daños al paciente [2]. Los sistemas liberadores de fármacos han sido muy estudiados en últimas décadas ya que permiten la dosificación adecuada en el lugar en que se requiere. Estos sistemas liberadores se han empleado para combatir infecciones, cáncer, entre otras, ya que se puede adicionar cualquier tipo de agente activo (antibióticos, factores de crecimiento, hormonas, proteínas, enzimas, entre otros). Los sistemas liberadores se pueden clasificar en: 1) poliméricos para cuya obtención se emplean polímeros degradables como el ácido poliláctico, el ácido cítrico, el quitosano, o no degradables



como el polimetilmetacrilato principalmente [3] y 2) no convencionales como injertos, cerámicos (como los fosfatos de calcio usados principalmente como cementos óseos), entre otros [4].

El quitosano es un derivado obtenido de la desacetilación de la quitina, la cual es obtenida de los caparazones de diferentes crustáceos, insectos y algunos hongos. Algunas de las características que han dado la posibilidad de usar este polímero en el área médica son sus propiedades antibacteriales, posee un comportamiento biodegradable, es osteoconductor, posee una estructura similar a la heparina que es un polisacárido importante en los mamíferos además, los productos de su degradación no son tóxicos para el organismo. Sin embargo, es un material insoluble en agua, limitando su aplicación médica. Su estructura puede ser modificada químicamente para obtener diferentes propiedades y ampliar sus usos [5].

Los silicatos de calcio son materiales bioactivos que presentan la capacidad de formar una capa de apatita en su superficie al estar en contacto con fluidos fisiológicos simulados (FFS) o reales. Esta capa de apatita es la responsable de la unión química entre el material y el hueso [6]. La wollastonita y el dióxido de silicio son silicatos más utilizados en la reparación de defectos óseos [7]. Sin embargo existen otros como la akermanita que debido a su contenido de silicio, calcio y magnesio (elemento importante en la regeneración ósea) lo colocan como un material promisorio para estas aplicaciones [8].

Por otra parte, algunos métodos como la gelación iónica o la coacervación son utilizados en diferentes industrias para la encapsulación, por ejemplo en la industria de los alimentos y en la industria farmacéutica. Son métodos relativamente sencillos y económicos que permiten el uso de diferentes polímeros que pueden ser combinados con otros materiales para obtener diferentes sistemas liberadores. Mediante estos procesos es posible obtener partículas de tamaños nanométricos al variar las condiciones de procesamiento [9].

En el presente trabajo se reporta la obtención de un compuesto de quitosano y akermanita obtenido por gelación iónica con potencial aplicación como sistema liberador para diversas enfermedades de difícil tratamiento como la osteomielitis.

Experimental

Para la obtención del compuesto de quitosano y akermanita se empleó la técnica de gelación iónica. En este caso se emplearon los siguientes reactivos: quitosano (Aldrich) de medio peso molecular y un 85% de desacetilación, tripolifosfato de sodio ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$) (Sigma-Aldrich, pureza 85%), ácido acético glacial 0.5M (Fermont), además de un silicato de calcio y magnesio (akermanita) el cual fue obtenido previamente por el método de sol gel.

Se preparó una suspensión de quitosano (2% p/v) en ácido acético glacial 0.5M, después de 15min de agitación magnética vigorosa, se agregó el material cerámico (1% p/v) a la suspensión, posteriormente la mezcla se homogenizó por 2h mediante agitación magnética a 2000rpm. Posteriormente, la suspensión obtenida fue adicionada gota a gota a una solución de tripolifosfato de sodio (5% p/V), los materiales obtenidos se dejaron en esta solución por 15min para favorecer la interacción iónica entre compuesto polímero-cerámico y el tripolifosfato (agente entrecruzante), después se les dio un secado a 60°C por 24h y se almacenaron en un desecador hasta su uso. Las esferas obtenidas fueron caracterizadas mediante difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB), espectroscopia por dispersión de energía (EDS) antes y después de los estudios de bioactividad *in vitro*.

Evaluación de la bioactividad *in vitro*

Para la evaluación de la bioactividad se utilizó un fluido fisiológico simulado (FFS) con una concentración similar a la del plasma sanguíneo [10].

Todos los materiales de laboratorio empleados fueron lavados y dejados durante 24h en ácido clorhídrico 1N y antes de utilizarse se enjuagaron con agua desionizada. En la Tabla 1 se muestra la concentración iónica del plasma sanguíneo y del FFS. La evaluación de la bioactividad se realizó a temperatura y pH fisiológicos por diferentes periodos de inmersión.

Tabla 1. Concentración iónica del fluido fisiológico y el plasma sanguíneo [10].

Concentración (mM/dm ³)	Na ⁺	K ⁺	Mg ⁺	Ca ⁺²	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	HPO ₄ ⁻²	SO ₄ ⁻²
FFS	142	5.0	1.5	2.5	4.20	4.20	1.0	0.5
Plasma Sanguíneo	142	25.0	1.5	2.5	103.0	27.0	1.0	0.5

Resultados y Discusión

La Figura 1 presenta las micrografías obtenidas de la superficie del compuesto quitosano-akermanita empleando el método de gelación iónica. En la Figura 1a se puede apreciar que la morfología de los materiales fue esférica, en las imágenes a mayor magnificación Figura 1b, 1c y 1d se pueden identificar dos zonas, una correspondiente al polímero y otra que corresponde a la fase cerámica, en los espectros de EDS se aprecian los picos correspondientes al fósforo (P) y sodio (Na) que puede deberse al agente entrecruzante, además de los picos de calcio (Ca), magnesio (Mg) y silicio (Si) que sugieren la presencia de los elementos contenidos en el cerámico.

Con respecto al método de síntesis de gelación iónica es una técnica sencilla que consiste fundamentalmente en poner en contacto materiales de cargas eléctricas opuestas, lo que origina el endurecimiento de la superficie del material en el cual se va a encapsular. El endurecimiento se puede controlar mediante el tiempo de contacto, la concentración de los iones y el pH, entre otros [9, 11].

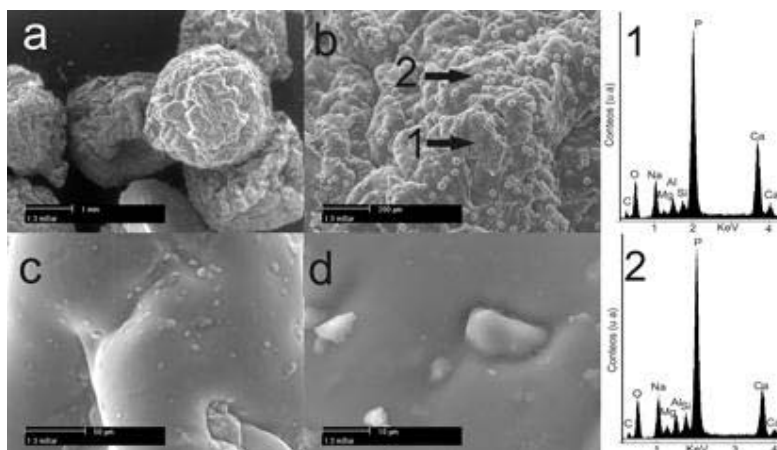


Figura 1. Micrografías tomadas de la superficie de los compósitos obtenidos, así como su espectro EDS. a) 100 aumentos, b) 500 aumentos, c) 1000 aumentos, d) 2000 aumentos.

En la Figura 2 se presentan las micrografías tomadas de la superficie de los compósitos después de diferentes tiempos de inmersión en el fluido fisiológico simulado (FFS). En la Figura 2 se observan tres micrografías para cada periodo de inmersión, las imágenes fueron tomadas a 100, 500 y 2000 aumentos respectivamente. Se observó que a mayor tiempo de inmersión en el FFS, la superficie de los compósitos presentaba la formación de un recubrimiento. El cual consistía de aglomerados de partículas con morfologías esféricas. Los espectros de EDS presentados en la imagen corresponden a los análisis realizados en las muestras a 2000 aumentos, se aprecian dos zonas marcadas con los números 3 y 4, en las cuales se observa como las zonas son ricas en Ca y P, lo cual puede sugerir la formación de una nueva fase, que se formó después de la inmersión en el FFS. Esto es más fácil de apreciar si se compara la Figura 1 con alguna de las imágenes de la Figura 2, ya que la morfología observada en la superficie presenta un cambio notorio. Otro elemento detectado en los espectros de EDS es el cloro (Cl), el cual puede deberse al uso del FFS.

Comparando las imágenes de las Figuras 2a2 (7 días de inmersión), 2b2 (14 días de inmersión), 2c2 (21 días de inmersión) y 2d2 (28 días de inmersión), se observa que en el material con 14 días de inmersión, el recubrimiento formado presentaba claramente la formación de aglomerados de partículas con morfologías esféricas, mientras que en los otros tiempos de inmersión se observan los aglomerados de partículas esféricas pero de menor tamaño, esto puede deberse a la presencia de magnesio, ya que se ha reportado que en materiales que contienen este elemento se promueve la formación de un recubrimiento de partículas de menor tamaño e incluso si el contenido de magnesio es elevado, puede inhibir la formación de la capa formada en materiales con comportamiento bioactivo [12].

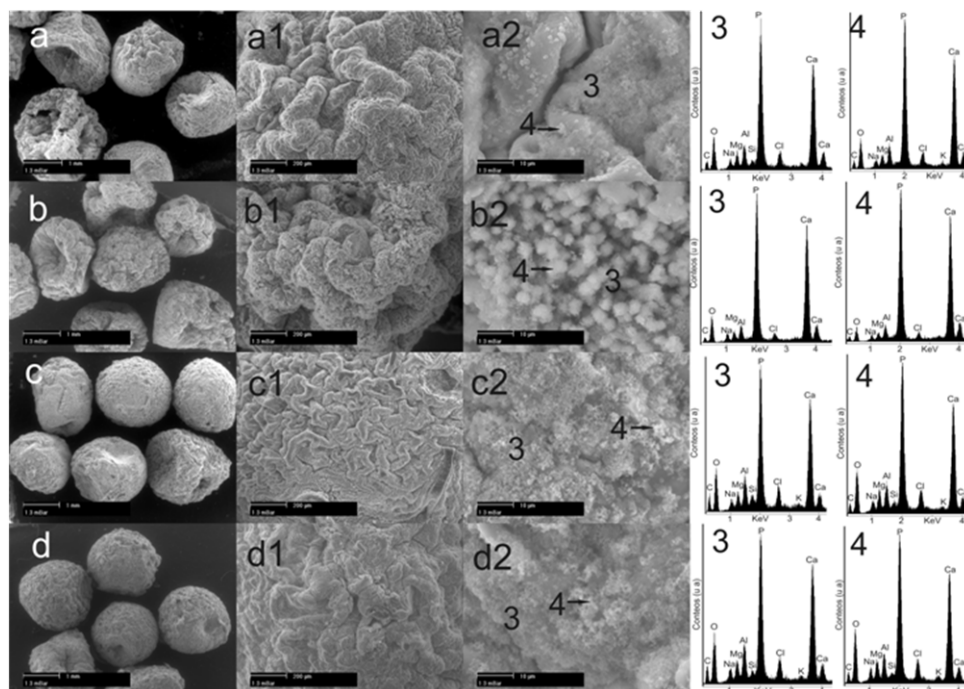


Figura 2. Micrografías tomadas de la superficie de los compósitos después de diferentes tiempos de inmersión en el fluido fisiológico simulado (FFS), así como sus espectros EDS. a) 7 días de inmersión, b) 14 días de inmersión, c) 21 días de inmersión y d) 28 días de inmersión. Obtenidas a 100, 500 y 2000 aumentos.

En la Figura 3 se presentan los patrones de difracción de rayos X obtenidos de la superficie de los compósitos antes y después de la inmersión en el fluido fisiológico simulado (FFS). La Figura 3a corresponde al compósito antes de la inmersión, en la cual se identificó principalmente la fase akermanita (JCPDS 01-077-1149), mientras que las figuras 3b y 3c corresponden a las muestras después de 14 y 28 días de inmersión en el FFS respectivamente, en ambos casos la principal fase detectada fue la apatita (JCPDS 01-0821429), en los tres patrones de difracción se observó un halo amorfo, el cual puede corresponder a la fase orgánica, sin embargo, en el material con mayor tiempo de inmersión se observó una mayor cristalinidad de la nueva fase formada.

Los resultados de difracción de rayos X corroboran la formación de un recubrimiento observado en la superficie de los materiales sumergidos a diferentes periodos de inmersión mediante las imágenes del MEB. Cabe mencionar que la formación de la capa de apatita es característica de los materiales que presentan un comportamiento bioactivo y se forma gracias a la interacción del fluido fisiológico o real con el cerámico (silicato de calcio y magnesio) [6]. La importancia de esta fase apatita en materiales que se emplearán para tratar alguna afección en hueso es que promueve una unión química con el mismo, lo que da lugar a una mayor recuperación de la zona afectada.

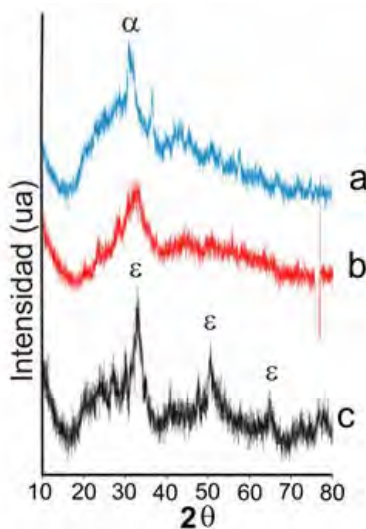


Figura 3. Patrones de difracción de rayos X. a) compuesto antes de la inmersión en el FFS, b) después de 14 días de inmersión en el FFS y c) después de 28 días de inmersión en el FFS.

Cabe destacar que en la literatura se encontraron varios artículos que reportan el uso del quitosano combinándolo con otros polímeros tanto degradables como no degradables para un sinnúmero de aplicaciones, pero son pocos en los que se han obtenido materiales híbridos orgánico-inorgánicos, en algunos trabajos han combinado el quitosano con apatita para utilizarlo como recubrimientos en aleaciones de Ti6Al4V [13], mientras que en otros se ha empleado el quitosano con fosfatos de calcio para su empleo como andamios para ingeniería tisular [14].

Conclusiones

Con el uso de esta técnica ha sido posible obtener un compuesto a base de quitosano y akermanita (silicato de calcio y magnesio), el cual presentaba morfologías esféricas. Los materiales presentaron la formación de un recubrimiento sobre su superficie desde los 7 días de inmersión en el fluido fisiológico simulado (FFS). El recubrimiento fue identificado por difracción de rayos X como una apatita. Los compósitos obtenidos son materiales promisorios para emplearse como andamios para ingeniería tisular y como acarreadores de medicamentos para el tratamiento de enfermedades de difícil tratamiento como la osteomielitis.

Agradecimientos

El grupo de trabajo agradece a la Universidad de La Ciénega del Estado de Michoacán de Ocampo por el financiamiento para este proyecto, a CINVESTAV-Unidad Saltillo por su apoyo en la elaboración de la investigación, así como al Ing. Francisco Javier Reynoso Marín por su colaboración en la caracterización de los materiales.

Referencias

- [1] A. Megías Montijano, M. L. Navarro, T. Hernández-Sampelayo, *Infectología*, 169-175, 2000.
- [2] M. Gomis, J. Barberán, B. Sánchez, F. Ledesma, F. López, *Revista Española de Quimioterapia*, 8 (2), 161-166, 1995.
- [3] K. Alekha, C. Dash, C. Greggery, Cudworth II, *Journal of Pharmacological and Toxicological Methods*, 40 (1), 1-12, 1998.
- [4] H. Gautier, G. Daculsi., C. Merle, *Biomaterials*, 22, 2481-2487, 2001.
- [5] H. Sashiwa, S. Aiba, *Progress in Polymer Science*, 29, 887-908, 2004.
- [6] T. Kokubo, M. Shigematsu, Y. Nagashima, Y. Tashiro, M. Nakamura, T. Yamamuro, T. Hagasho, *Bull Institute Chemistry*, 60, 3-4, 1982.
- [7] J. Almanza, J. Escobedo, J. Ortiz, D. Cortés, *Journal of Biomedical Materials Research*, 78A (1), 34-41, 2006.
- [8] C. Wu, J. Chang, *Materials Letters*, 58, 2415-2417, 2004.
- [9] R. Pedroza-Islas, L. E. Cruz-Suárez, D. Ricque-Marie, M. Tapia-Salazar, M. G. Gaxiola-Cortés, N. Simoes, *Memorias del VI Simposium Internacional de Nutrición Acuícola*. 2002.
- [10] T. Kokubo, *Journal Non-Cryst. Solids*, 120, 138-157, 1990.
- [11] E. Khor, *Chitin and Chitosan*, 1-8, 2001.
- [12] E. Jallot, *Applied Surface Science*, 211, 89-95, (2003).
- [13] J. Peña, I. Izquierdo- Barba, M. A. García, M. Vallet-Regí, *Journal of the European Ceramic Society*, 26, 3631-3638, 2006.
- [14] L. Kong, Y. Gao, G. Lu, Y. Gong, N. Zhao, X. Zhang, *European Polymer Journal*, 42, 3171-3179, 2006.



Estructura y Conductividad Eléctrica de Nanopartículas de Polipirrol por Plasma

L.M. Gómez^{1,2}, M.G. Olayo¹, G.J. Cruz¹, M. González-Torres^{1,2}, O.G. López-Gracia^{1,3}

¹Departamento de Física, Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Carretera México-Toluca, Km. 36.5. Ocoyoacac, Estado de México, CP 52750, México. guadalupe.olayo@inin.gob.mx

²Programa de Maestría en Ciencia de Materiales, ³Programa de Maestría en Ciencias Químicas, Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México, Paseo Tollocan esq. Paseo Colón, Toluca, Estado de México. CP 52000, México.

RESUMEN

En este trabajo se presenta un estudio de la estructura y conductividad eléctrica de nanopartículas derivadas de pirrol sintetizadas por plasma a diferentes potencias con la finalidad de estudiar el efecto que les produce la energía de síntesis. Las partículas se sintetizaron por plasma con descargas resistivas de resplandor a 13.56 MHz, 10^{-1} mbar y 40, 80 y 120 W. Un alto grado de entrecruzamiento del polímero puede generar partículas esféricas, las cuales dependiendo de su estructura y propiedades eléctricas puede interaccionar con muchos tipos de células. La estructura se estudió por espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) y la conductividad eléctrica volumétrica en un dispositivo de pacas paralelas. Los principales estados químicos de C, N y O en la superficie de las partículas son: C=CH-N, C=CC-C, C=CC-N, C=CN-O, C-NH-C y C-O-C. La conductividad eléctrica de las partículas se evaluó en función de la temperatura para ciclos de calentamiento-enfriamiento de 20-100°C. La conductividad eléctrica se calculó en el intervalo de 10^{-5} - 10^{-10} S/m con energía de activación de 1.96 a 2.34 eV, calculada en un esquema de Arrhenius.

Introducción

El polipirrol (PPy) presenta gran estabilidad química, no es tóxico y puede ser sintetizado por métodos químicos, electroquímicos y por plasma, entre otros. Entre las aplicaciones del polipirrol se encuentran en dispositivos electrónicos, crecimiento celular, membranas purificadoras y como sensor [1-5]. En forma de nanopartículas ha sido sintetizado por varias técnicas como: plasma, electropolimerización, polimerización química, sol-gel y emulsión. La síntesis de partículas por plasma es una técnica que puede ser usada para obtener superficies biocompatibles. La biocompatibilidad no es afectada por impurezas, ya que durante la polimerización del material sólo participa el pirrol.

Los polipirroles sintetizados por plasma puede llegar a ser estructuras altamente entrecruzadas compuestas de aminas aromáticas y alifáticas. Las cadenas alifáticas se forman por el rompimiento de los anillos de pirrol durante las colisiones de las moléculas pirrolicas con partículas de alta energía en el plasma. El alto entrecruzamiento es causado por deshidrogenación de las moléculas participantes en el plasma, debido a que los radicales formados durante la deshidrogenación pueden formar enlaces múltiples o incrementar el entrecruzamiento.

El transporte de cargas eléctricas en partículas de polipirrol es debido a la estructura electrónica conjugada de anillos de pirrol que aunque no disponen de unidades consecutivas de segmentos conjugados en una sola dirección tienen más alternativas en la red para la transferencia de cargas. La conductividad eléctrica de polipirrol ha sido estudiada en partículas sintetizadas químicamente usando como oxidante cloruro férrico anhidro y como solvente agua llegando a valores de 1.25 S/cm, obtenida a 22 °C usando el método de cuatro puntas [6]. En otro estudio, la conductividad

eléctrica de polipirrol y peroxidisulfato de amonio sintetizado por microemulsión fue de 61.9 S/cm [7].

En este trabajo se presenta un estudio de la estructura y conductividad eléctrica de nanopartículas derivadas de pirrol sintetizadas por plasma a diferentes potencias con la finalidad de estudiar el efecto que les produce la energía de síntesis.

Experimental

Las partículas de polipirrol se sintetizaron por plasma a 13.56 MHz, 10^{-1} mbar, 40-120 W durante 180 min [8]. El análisis de la estructura de las partículas se realizó con un espectroscopio XPS Thermo K-Alpha con una fuente monocromada de rayos X de Al (1486.6 eV). La distribución energética de los orbitales fue ajustada usando curvas Gaussianas. La conductividad eléctrica de las partículas fue calculada obteniendo la Resistencia del material medido entre dos placas paralelas de Cu usando un medidor de alta resistencia OTTO MX-620 a intervalos de temperatura de 20-100°C. La temperatura se midió con un multímetro digital Mastech Mas-345.

Resultados y Discusión

Estructura

Estados energéticos atómicos superficiales

La superficie es importante para cualquier tipo de aplicación, ya que es la que estará en contacto directo con cualquier medio, en biomateriales es especialmente importante puesto que es la cara expuesta a las células. Los principales estados energéticos atómicos superficiales se estudiaron a través de los orbitales C1s, N1s y O1s, ver Figura 1. El C y N son átomos que constituyen la estructura del pirrol. El O y Si detectados se atribuyen a la oxidación del material con el oxígeno atmosférico y a la contaminación por polvo y vidrio durante la síntesis, respectivamente.

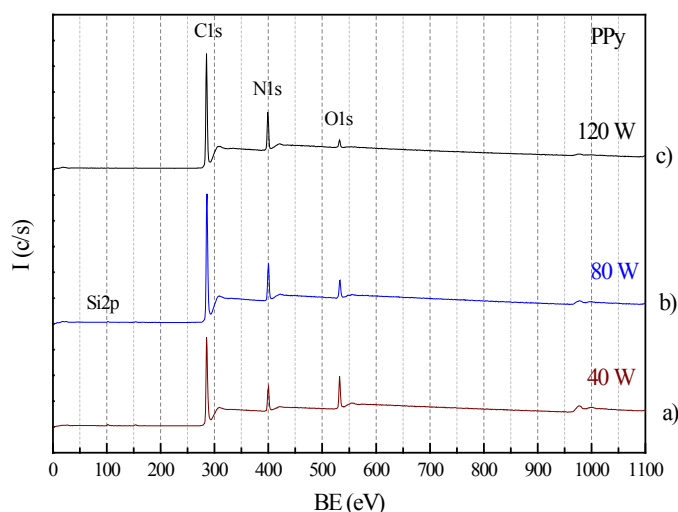


Figura 1. Espectro amplio de XPS de las partículas de polipirrol sintetizado por plasma a a) 40 W, b) 80 W y c) 120 W.



En la Tabla 1 se muestra el porcentaje atómico correspondiente a los elementos que constituyen las partículas y la relación C/N y C/O. La relación estequiométrica C/N es 4, es decir cuatro átomos de carbono por cada átomo de nitrógeno. Las partículas sintetizadas a 40, 80 y 120 W tienen una relación atómica de 6.9, 16.9 y 13.2, respectivamente. La variación de esta relación en las partículas se puede deber a la fragmentación de los anillos de pirrol y al entrecruzamiento del material que da origen a la formación de las partículas. La disminución de la relación C/O conforme incrementa la potencia de síntesis indica que el material presenta una menor oxidación conforme se aplica energía [9].

Tabla 1. Composición en % y relación atómica de partículas derivadas de pirrol.

	40 W	80 W	120 W
C1s	77.2	82.2	79.2
O1s	10.5	12.4	14.8
N1s	11.2	4.9	6.0
Si2p	1.1	0.5	--
C/N	6.9	16.9	13.2
C/O	7.4	6.6	5.3

Los espectros detallados que se presentan en la Figura 2 a), b) y c) corresponden a los orbitales C1s, N1s y O1s de las partículas sintetizadas a 40 W, respectivamente. Las curvas se deconvolucionaron usando el método Gaussiano. El ancho de pico a la altura media (FWHM) propuesto para cada curva se basó en la energía propuesta en el trabajo de Crist [10].

El equilibrio energético de los átomos está estrechamente influenciado por las modificaciones en sus orbitales debido a su entorno químico. Los estados químicos de los átomos se asignaron tomando en cuenta todos los orbitales de enlace que posee cada átomo, para el C1s, N1s y O1s se tomaron 4, 3 y 2 enlaces, respectivamente.

Las deconvoluciones para C1s se realizaron con un total de 7 curvas Gaussianas, ver Figura 2a). Cada curva tiene un máximo con energía que en general tiene una variación de ± 0.1 eV entre cada potencia de síntesis. A cada curva se le asoció un % de área que corresponde al porcentaje de un estado o combinación de estados químicos cuyas energías son muy cercanas.

La curva con máximo en 283.6 ± 0.2 se asignó a C-CH₂-C y C-CH₂-O que corresponde a fragmentos del anillo pirrolico y fragmentos oxidados. Los estados C=CH-C y O=CH-C corresponden a la composición estructural del pirrol y se asignó a una energía de 284.4 ± 1 eV. El máximo de toda la distribución de los orbitales C1s se encuentra en 285.1 eV y se asignó a los estados C=CH-N, C=CC-C y C=CH-O. El primer estado corresponde a la estructura del anillo de pirrol, el segundo es el estado químico formado por la unión de dos anillos de pirrol a través de dos átomos de C y el tercer estado se asignó a la estructura del anillo de pirrol oxidado. La curva con máximo en 285.9 ± 0.1 eV se asignó a C=CC-N y C=CN-O. Estos estados corresponden a la oxidación de las partículas. Los estados de dobles enlaces consecutivos C=C=N y C=C=C se asignaron a la curva centrada en 286.8 ± 0.1 eV, este estado es otro indicio de la oxidación del

material. El máximo en 287.6 ± 0.2 eV se asignó a la distribución energética del estado C=CN-N, este estado químico es un indicio del entrecruzamiento del material formado por la unión de dos anillos de pirrol a través de C y N. Los estados C-C \equiv C y O-C \equiv C se asignaron a la energía correspondiente a 288.6 ± 0.2 eV y es una expresión de la máxima oxidación en las partículas. Las curvas del orbital N1s, ver Figura 2b), se deconvolucionaron con un total de 4 curvas Gaussianas. Al igual que para C1s, a cada curva se le asignó un estado o combinación de estados químicos y su correspondiente % área. El máximo de la primera curva se encuentra en 398.4 ± 0.1 eV y se asignó a C=N-H. El estado principal corresponde a C-NH-C, se encuentra con BE máxima de 399.5 ± 0.1 eV y corresponde a la estructura del anillo de pirrol. La curva centrada en 400.4 ± 0.1 eV se asignó a C-NC-C, este estado químico corresponde al entrecruzamiento de los anillos de pirrol. El O-N=C se asignó al máximo localizado en 401.3 ± 0.1 eV. Este estado químico indica una gran oxidación en el material, ya que como se mencionó anteriormente el O no pertenece a la estructura del monómero de partida. Los estados químicos de la superficie de las partículas corresponden a la interacción entre anillos de pirrol, fragmentos de originados durante las síntesis y a la interacción de los anteriores con oxígeno. Se puede observar que a valores mayores de BE los estados químicos son aquellos que se encuentran más oxidados.

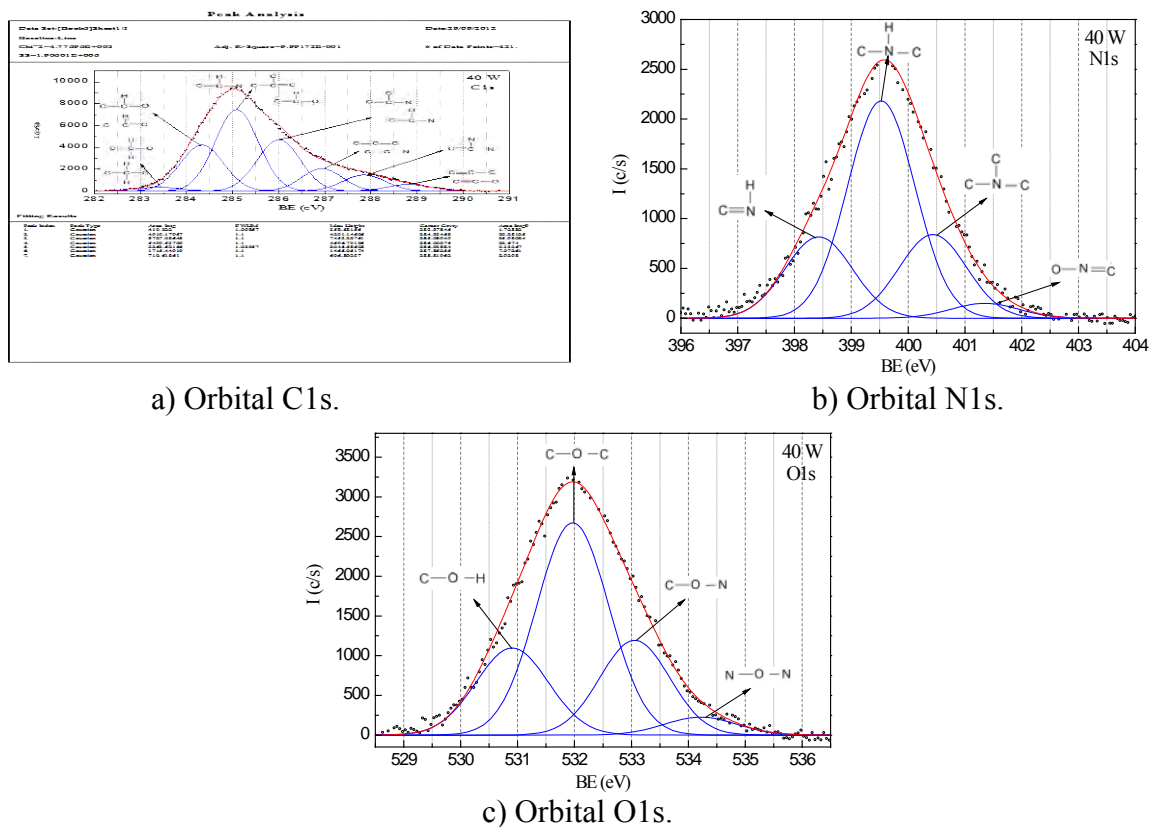


Figura 2. Distribución de energía de los orbitales: a) C1s, b) N1s y c) O1s de las partículas derivadas de pirrol a 40 W.

El Oxígeno no es un átomo de composición en la estructura del pirrol. Sin embargo debido a su interacción con el material participa con diferentes estados químicos. La distribución energética del orbital O1s se deconvolucionó con un total de 4 curvas Gaussianas, ver Figura 2c). La variación entre la energía enlazante para cada pico a las diferentes potencias de síntesis es de ± 0.1 eV. La curva con máximo en 530.9 eV se asignó a C-O-H. El estado C-O-C se asignó a 531.9 ± 0.1 eV y corresponde a la distribución energética principal. La curva centrada en 533 eV se asignó a C-O-N. El estado N-O-N corresponde a una energía de 534.2 ± 0.1 eV.

Conductividad eléctrica

La Figura 3a) presenta la conductividad eléctrica de las partículas derivadas de pirrol sintetizadas por plasma a 40, 80 y 100 W como función de la temperatura, de 20° a 100°C en ciclo de calentamiento-enfriamiento. La conductividad de las partículas incrementa al aumentar la temperatura comportándose como un semiconductor orgánico. La conductividad eléctrica para las partículas durante el ciclo de calentamiento-enfriamiento se encuentra entre 10^{-10} y 10^{-5} S/m. Durante el calentamiento, la conductividad de las partículas se ve influida por la humedad. Sin embargo después de que las partículas han liberado la mayor parte de la humedad su conductividad eléctrica es lineal en función de la temperatura aumentando conforme se incrementa la potencia de síntesis. La energía de activación, calculada en un esquema de Arrhenius (Figura 3b)), varía de 1.96 a 2.34 eV. La energía de activación es característica de semiconductores orgánicos.

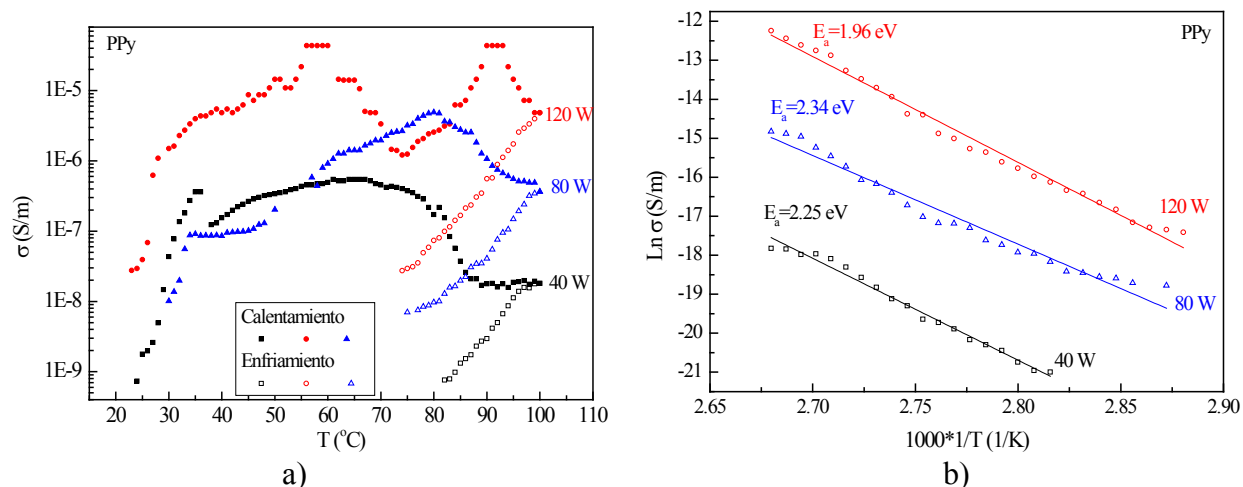


Figura 3. a) Conductividad eléctrica y b) Conductividad tipo Arrhenius de partículas derivadas de pirrol.

Conclusiones

Los principales estados químicos de C, N y O en la superficie de las partículas son: C=CH-N, C=CH-O, C=CC-C, C=CC-N, C=CN-O, C-NH-C y C-O-C. Los primeros estados de cada elemento corresponden a la estructura del anillo de pirrol, pero los otros estados de mayor energía representan estados químicos formados por la unión de anillos de pirrol dando origen a estructuras poliméricas. Los estados químicos de oxígeno surgen debido a la interacción entre



pirrol y oxígeno. La disminución de la relación C/O conforme incrementa la potencia de síntesis indica que el material presenta una menor oxidación conforme se aplica energía.

La conductividad eléctrica de las partículas derivadas de pirrol sintetizadas por plasma como función de la temperatura incrementa al aumentar la temperatura comportándose como un semiconductor orgánico. Los valores de conductividad eléctrica se encuentran entre 10^{-10} y 10^{-5} S/m. La conductividad eléctrica de las partículas durante el enfriamiento incrementa conforme aumenta la potencia de síntesis. La energía de activación varía de 1.96 a 2.34 eV y es característica de semiconductores orgánicos.

Referencias

- [1] M. Hosokawa, K. Nogi, M. Naito, T. Yokoyama, Nanoparticle Technology Handbook. Elsevier, Holanda, 5-6,10-12, 287, (2007).
- [2] C. Weidlich, K-M. Mangold, K. Jüttner, Conducting polymers as ion-exchangers for water purification, *Electrochimica Acta*, 47, 741–745, (2001).
- [3] N.K. Guimarda, N. Gomez, C.E. Schmidt, Conducting polymers in biomedical engineering. *Progress in Polymer Science*, 32, 876–921, (2007).
- [4] U. Lange, N.V. Roznyatovskaya, V.M. Mirsky, Conducting polymers in chemical sensors and ar-rays. *Analytica Chimica Acta*, 614, 1–26, (2008).
- [5] K. Hosono, I. Matsubara, N. Murayama, W. Shin, N. Izu, Effects of discharge power on the structure and electrical properties of plasma polymerized polypyrrole films. *Materials Letters*, 58, 1371–1374, (2004).
- [6] U-R.A. Reung, A. Prom-Jun, W. Prissanaroon-Ouajai, S. Ouajai, Synthesis of Highly Conductive Polypyrrole Nanoparticles via Microemulsion Polymerization. *Journal of Metals, Materials and Minerals*. 18(2), 27-31, (2008).
- [7] K.A. Noh, D-W. Kim, C-S. Jin, Shin K-H., Kim J. H., Ko J.M., Synthesis and pseudo-capacitance of chemically-prepared polypyrrole powder. *Journal Power Sources*, 124, 593-595, (2003).
- [8] L.M. Gómez, M.G. Olayo, G.J. Cruz, O.G. Lopez-Gracia, M. González-Torres, C. de Jesus, F. González Salgado, Effect of energy in the size of pyrrole-derived particles synthesized by plasma. *Superficies y Vacío*, 25(2), 88-91, (2012).
- [9] R. Olayo, C. Ríos, H. Salgado-Ceballos, G.J. Cruz, J. Morales, M.G. Olayo, M. Alcaraz-Zubeldia, A.L. Álvarez, R. Mondragón, A. Morales, A. Díaz-Ruíz, Tissue spinal cord response in rats after implants of polypyrrole and polyethylene glycol obtained by plasma. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 19(2), 817-826, (2008).
- [10] B.V. Crist, Advanced Peak-Fitting of Monochromatic XPS Spectra. *Journal of Surface Analysis*, 4, 428-434, (1998).

Síntesis de furanelos por plasma

R. Zúñiga^{1,2}, M.G. Olayo^{*1}, G.J. Cruz¹, L.M. Gómez^{1,2}, M. González-Torres^{1,2}, O.G. López-Gracia^{1,3}

¹Departamento de Física, Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Carretera México-Toluca, Km. 36.5. Ocoyoacac, Edo. Mex., CP.52750, México. *guadalupe.olayo@inin.gob.mx

²Posgrado en Ciencia de Materiales, ³Posgrado en Ciencias Químicas, Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México, Paseo Tollocan y Paseo Colón, Toluca, Edo. Mex. C.P. 52000, México.

RESUMEN

La molécula de furano es un anillo heterocíclico de 5 miembros basada en carbono y oxígeno (-CH=CH-CH=CH-O-) que se puede polimerizar substituyendo los H por otro anillo en cada una de sus posiciones. Los polifuranos serían entonces polímeros heterocíclicos oxigenados, lineales si solo se substituyen 2 H, y entrecruzados si hay más de 2 substituciones por anillo. El entrecruzamiento máximo sería con 4 substituciones por anillo. La deshidrogenación sucesiva se puede llevar a cabo por colisiones de las moléculas de furano con partículas aceleradas en campos eléctricos, que pueden ser las mismas moléculas de furano ionizadas, con electrones o con otro tipo de iones. Conforme se incrementa la deshidrogenación y el entrecruzamiento se pueden llegar a obtener furanelos, que son partículas esféricas de dimensión nano basadas en polifuranos altamente entrecruzados.

Con la intención de formar este tipo de partículas, en este trabajo se estudian condiciones de síntesis y estructura de furanelos por plasma. Las síntesis se llevaron a cabo a baja presión, con descargas eléctricas en modo resistivo. Los furanelos de este trabajo tienen estructura derivada de furano con grupos funcionales adicionales C=O y O-H producto de fragmentación parcial, combinación de radicales y deshidrogenación durante el proceso simultáneo polimerización-entrecruzamiento. Las síntesis permiten obtener partículas esféricas con diámetro medio entre 80 y 220 nm en función a la energía aplicada.

Introducción

Furano (C₄H₄O), pirrol (C₄H₄NH) y tiofeno (C₄H₄S) son los heterociclos más comunes de cinco miembros basados en 4 átomos de carbono con un quinto elemento que es oxígeno, nitrógeno y azufre, respectivamente. Polímeros de los últimos dos compuestos se han utilizado como biomateriales y en aplicaciones fotoactivas, sin embargo los furanelos han sido poco estudiados, aunque tienen potencial similar de aplicaciones que los otros compuestos heterocíclicos. El polipirrol (PPy) puede ser biocompatible debido a que el cuerpo humano utiliza grupos amina para llevar a cabo sus funciones y el politiofeno (PTh) tiene propiedades electrocromáticas. Por su parte, el polifurano (PFu) posee grupos oxigenados que también se encuentran en el sistema humano.

La presencia superficial de estos grupos influye positivamente en la hidrofiliidad del material y eso es un factor importante en su biocompatibilidad. Sin embargo, el PFu aun no tiene aplicaciones biomédicas conocidas, sino que sus aplicaciones han sido orientadas hasta ahora por sus propiedades electrocromáticas y capacidad de óxido-reducción a fotoelectrónica en transistores, diodos emisores de luz y sensores [1-3].

En lo que respecta a su obtención, el PFu ha mostrado dificultad en la síntesis de homopolímeros [4-6], sin embargo se han obtenido copolímeros basados en combinaciones furano/pirrol [7], furano/2-metilfurano [8] y PFu/PTh en película [9]. Al igual que con las síntesis químicas, las



síntesis por plasma de polifurano han sido también poco estudiadas [10-13]. Con la finalidad de obtener polímeros heterocíclicos oxigenados potencialmente biocompatibles, en este trabajo se estudia la síntesis por plasma de furanelos.

Síntesis de los materiales

Las síntesis se realizaron con descargas de resplandor a 13.56 MHz y 10^{-1} mbar en un reactor tubular de vidrio de 1500 cm³ con electrodos de 6.5 cm de diámetro y bridas de acero inoxidable. Un electrodo fue conectado a tierra y el otro a la salida RF de un generador de potencia (Dresler, Cesar) que esta combinado con una resistencia de acoplamiento. Se usó furano (Aldrich, >99%) en un recipiente a 10°C, con el propósito de evitar la evaporación rápida del furano (T_{eb}=32°C) hacia el reactor con las variaciones de la temperatura ambiente. El tiempo de síntesis fue de 180 min a 20 W de potencia.

Se obtuvieron polímeros en forma de película y polvo formado por furanelos adheridos a las paredes del reactor. El polvo fue colectado separadamente de las películas, las que se lavaron e hincharon con agua destilada y después se desprendieron de las paredes y colectaron con una espátula. La estructura y morfología de los materiales se estudiaron mediante espectroscopia infrarroja (IR) y microscopía electrónica de barrido.

Resultados y discusión

Estructura de los polímeros

La Figura 1 presenta una comparación de espectros IR entre el furano y el polifurano por plasma (PPFu) entre 40 y 120 W de potencia. En furano, la absorción dominante se localiza en 744 cm⁻¹ que corresponde a los CH de la estructura heteroaromática del anillo. No hay absorción tan intensa en PPFu en esa posición porque en los polímeros muchos H son substituidos por otros anillos de furano para formar cadenas o redes entrecruzadas. La absorción centrada en 3439 cm⁻¹ corresponde a la interacción O-H en algunos segmentos de PPFu. Esta señal es poco intensa en el monómero, pero es la dominante en el polímero y es una indicación de oxidación parcial.

En 997 cm⁻¹ se encuentra una absorción relacionada con la anterior, ya que corresponde a la estructura =C-C= del furano. Esta señal si aparece en PPFu, aunque un poco desplazada, ya que se trata de una absorción ligada a los C y estos no pueden ser substituidos como los H. Otra absorción relacionada a grupos con dobles enlaces es la señal en 1449 cm⁻¹ asociada a grupos C=C-H encontrados en alquenos. Esta señal se encuentra en todos los derivados de furano de este trabajo. En 1632 cm⁻¹ se presentan enlaces dobles C=C independientes, no cíclicos. No aparece en el furano, ya que no son parte de su estructura. Los dobles enlaces que aparecen en el polímero y no en el monómero se promueven por deshidrogenación de los compuestos intermedios durante la polimerización.

En 1710 cm⁻¹ se encuentran la absorción del doble enlace C=O, con poca presencia en el monómero e intensa en PPFu. Ya que el grupo C=O no participa en el monómero, puede ser que el PPFu se forme con fragmentos oxidados del anillo de furano.

La absorción en 2915 cm⁻¹ corresponde a C-H alifáticos y apenas es visible en el monómero, lo que sugiere que el polímero está formado con algunos segmentos alifáticos, muy posiblemente a consecuencia del rompimiento de algunos anillos de furano por la alta energía de las partículas en

el plasma. Este tipo de rompimientos de anillos heterocíclicos se ha reportado en la síntesis de polipirroles y politiofenos por plasma, aún con descargas a baja potencia [14-15].

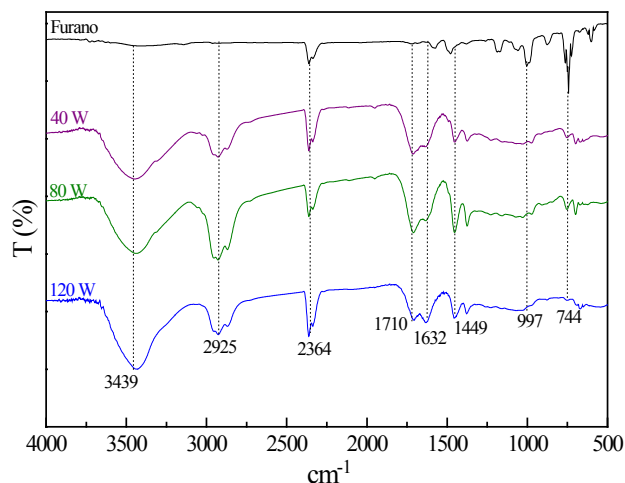


Figura 1. Espectros IR de polímeros derivados de furano a diferentes potencias.

Morfología

La morfología de los furanelos se estudio en un microscopio electrónico de barrido Jeol JSM5900LV. Sus formas van de redondas a ovaladas y esta morfología se mantiene independiente de la potencia a la que se sintetizen. La Figura 2 muestra 3 micrografías de furanelos en aglomerados. Usualmente las partículas se agrupan en aglomerados de diferentes tamaños por atracción electrostática. La micrografía de la Figura 2(a) contiene partículas aglomeradas sintetizadas a 40 W de tamaño entre 60 y 400 nm, aproximadamente. Las Figuras 2(b) y 2(c) muestran las partículas sintetizadas a 80 y 120 W, respectivamente, cuyo tamaño varía entre 10 y 200 nm.

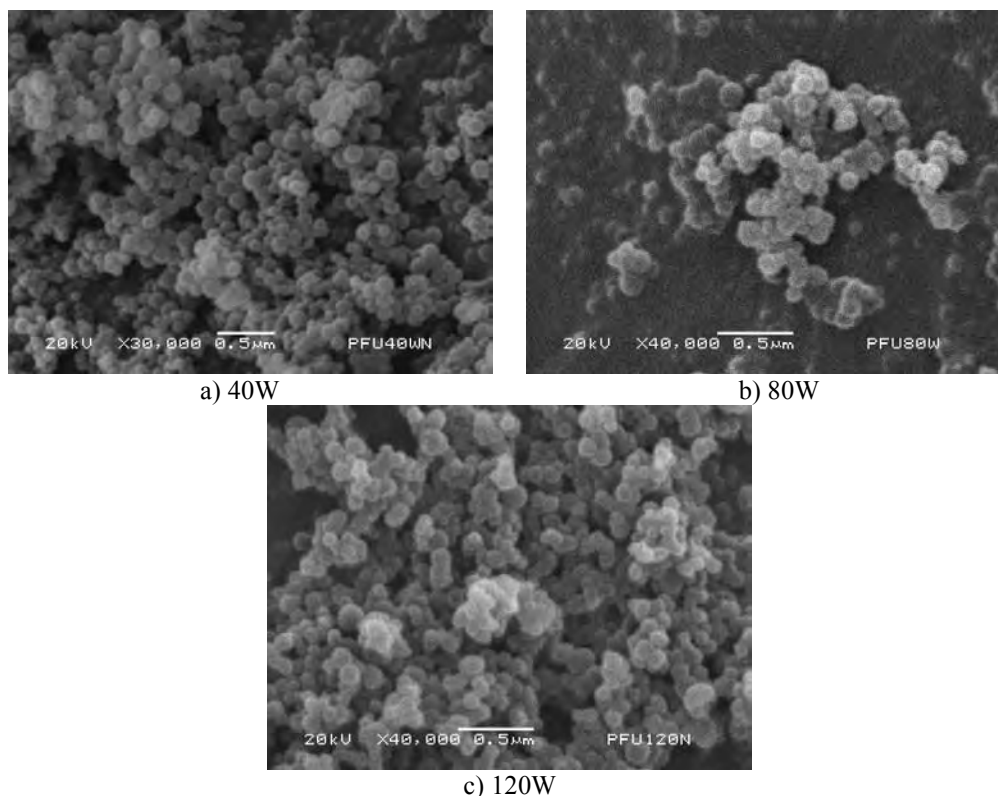


Figura 2- Aglomerados de partículas a diferentes potencias de síntesis.

La distribución de tamaño de partícula se muestra en la Figura 3. En general el tamaño varía de 10 a 400 nm. En las partículas a 40 W, la distribución de tamaño es mas dispersa y varía entre 60 y 400 nm con media en aproximadamente 204 nm. En las partículas de 80 W, el tamaño de partícula es de 10 a 170 nm con media en aproximadamente 80 nm. En la distribución de 120 W, el diámetro va de 10 a 160 nm con media en 69 nm aproximadamente.

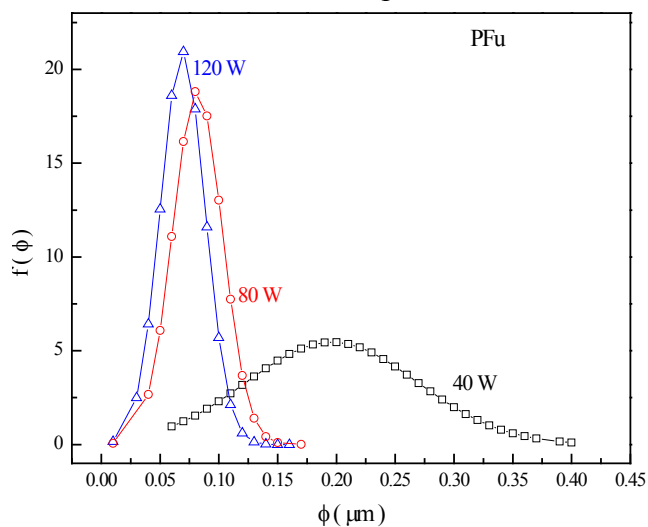


Figura 3. Distribución de tamaño de partícula en furanelos a 40, 80 y 120 W de potencia de síntesis.



Conclusiones

Se sintetizaron por plasma partículas de furanelos con tamaño entre 10 y 400 nm. Los polímeros tienen estructura combinada de los heterociclos oxigenados del monómero y segmentos alifáticos con grupos funcionales como C=C, C-O-C y C-H. La aplicación de la energía en la síntesis influye en el diámetro y dispersión de los furanelos disminuyendo con la potencia.

Agradecimientos

Los autores agradecen al C. Jorge Pérez por el apoyo en los análisis de microscopía electrónica de barrido y a CONACyT por el apoyo financiero a este trabajo con los proyectos 130190 y 154757.

Referencias

- [1] D.F. Acebedo, M.C. Miras, C.A. Barbero, *J. Comb. Chem.*, 7, 513 (2005).
- [2] G.M. Abou-Elenien, A.A. El-Maghraby, G.M. El-Abdallah, *Synth. Met.*, 109, 146 (2004).
- [3] S. Hotta, *Handbook of organic conductive molecules and polymers 2, Conductive Polymers: Synthesis and Electrical Properties*, John Wiley & Sons LTD. (1997).
- [4] A. Balbas, M.J. Gonzalez-Tejera, J. Tortajada, *J. Mol. Struct.*, 141, 572 (2001).
- [5] A.G. Shilabin, A.A. Entezami, *Eur. Polym. J.*, 2005. 36 (2000).
- [6] U. Salzner, J.B. Lagowski, P.G. Pickup, R.A. Poirier, *Synth. Met.*, 96, 177 (1998).
- [7] X.B. Wan, W. Zhang, S. Jin, G. Xue, Q.D. You, B. Che, *J. Electroanal. Chem.*, 23, 470 (1999).
- [8] B. Demirboga, A.M. Onal, *Synth. Met.*, 99, 237 (1999).
- [9] M. Talu, M. Kabasakaloglu, F. Yildirim, B. Sarı, *Apply. Surf. Sci.*, 51, 181 (2001).
- [10] M.C. Jobanputra, M.F. Durstock, S.J. Clarson, *J. Appl. Polym. Sci.*, 87. 523 (2003).
- [11] D.S. Kumar, *Journal of Materials Science* 35, 4427 (2000).
- [12] A. Gok, L. Oksuz. *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry.*, 44, 1095 (2007).
- [13] F. Benvenuti, A.M.R. Galletti, C. Carlini, G. Sbrana, A. Nannini, P. Bruschi, *Polymer*, 38, 4973 (1997).
- [14] P. Morales, L.M. Gómez, M.G. Olayo, G.J. Cruz, C. Palacios, J. Morales, E. Ordoñez, *Macromol. Symp.*, 283–284, 13 (2009).
- [15] G.J. Cruz, J. Morales, R. Olayo, *Thin Solid Films*, 342, 119 (1999).

Liofilización de Copolímeros Porosos de Pirrol y Etilenglicol

M. González-Torres², G.J. Cruz Cruz^{*1}, M.G. Olayo González¹, V. Sánchez Mendieta², L.M. Gómez Jiménez², O.G. López Gracia³

¹Departamento de Física, Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Carretera México- Toluca, km 36.5, Ocoyoacac, Edo. Mex., CP 52750, México. guillermo.cruz@inin.gob

²Posgrado en Ciencia de Materiales, Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México, Paseo Tollocan esq. Paseo Colón, Toluca, Edo. Mex., CP 52000, México.

³Posgrado en Ciencias Químicas, Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México, Paseo Tollocan esq. Paseo Colón, Toluca, Edo. Mex., CP 52000, México.

RESUMEN

Los biopolímeros porosos son utilizados principalmente en aplicaciones farmacéuticas para la dosificación de medicamentos y en implantes para el crecimiento de células. En estas funciones la estructura química del polímero no deberá exhibir toxicidad y el tipo de poros deberá ser compatible con la liberación de medicamentos o con el tamaño de las células en crecimiento. Se puede inducir porosidad por muchos métodos, entre ellos por liofilización que se estudia en este trabajo y que se basa en la absorción de una fase líquida en un material sólido, congelamiento súbito del líquido atrapado y evaporación final de la fase líquida. Los poros se forman por el cambio de volumen durante los cambios de fase del líquido en el material.

En este trabajo se presenta un estudio sobre liofilización de copolímeros aleatorios por plasma de pirrol y etilenglicol para la obtención de estructuras con poros interconectados en el copolímero. Se utilizaron tres diferentes líquidos; agua, etanol y acetona. Con este procedimiento se crearon poros interconectados de forma irregular distribuidos aleatoriamente en el copolímero con diámetro promedio entre 0.13 μm y 15 μm . El tamaño de los poros es función del tipo de líquido empleado. Al liofilizar los copolímeros con etanol y acetona se solubiliza parte del material, lo que crea huecos mayores.

Introducción

Los materiales porosos son aquellos que tienen huecos de diferentes formas y distribución en su interior. Un campo importante en la aplicación de materiales porosos se encuentra en medicina. Una posible solución para diferentes enfermedades y males relacionados con las fallas de los órganos es hacer crecer tejidos y órganos en un ambiente controlado para reemplazar parcial o totalmente los órganos afectados [1]. Por ello es de suma importancia diseñar biopolímeros porosos que pueden proveer factores de crecimiento de las células del órgano al cual van a servir. [2-3].

En este sentido se pueden usar polimerizaciones por plasma para inducir poros en el material durante la síntesis. Otra manera de inducir o incrementar poros en los polímeros es liofilizando el material por medio de absorción de una fase líquida en una fase sólida, congelamiento súbito del líquido atrapado y evaporación final de la fase líquida. Los poros en el material se forman por el cambio de volumen durante los cambios de fase. El proceso se estudia en este trabajo para copolímeros por plasma aleatorios de pirrol y etilenglicol



Experimental

Copolímeros aleatorios formados con pirrol y etilenglicol (PPy-PEG) fueron sintetizados por plasmas de resplandor durante 180 min a 10^{-1} mbar, 13.5 MHz y 100 W en forma de película delgada. Para promover porosidad adicional, las películas fueron sumergidas en agua destilada por 3 min, posteriormente en Nitrógeno líquido durante aproximadamente 15 min y dejadas al ambiente para su secado. Este proceso fue repetido usando agua, etanol y acetona en muestras diferentes. La morfología se estudió por medio de un microscopio electrónico de barrido Jeol JSM-5900LV y las micrografías fueron procesadas con el programa Olympus Measure IT para obtener los diámetros y la distribución de tamaño.

Resultados y Discusión

Morfología

La figura 1(a) muestra la morfología de PPy-PEG con poros obtenidos a partir de la síntesis a 100 W, se observan poros de forma irregular, distribuidos aleatoriamente con diferentes tamaños interconectándose a través del copolímero. La figura 1(b) muestra al copolímero liofilizado con agua donde se observa que los poros están en todo el material, interconectados y formando cavidades distribuidas de manera aleatoria. La superficie tiene porosidad diferente del interior. En el caso de liofilización con etanol, Figura 1(c), los poros forman redes en el interior del material con diferentes formas y están distribuidos aleatoriamente. Al igual que en el caso anterior, la porosidad es diferente en la superficie. La característica que se obtiene al utilizar etanol es que estos poros reorganizan la morfología del copolímero. La figura 1(d) presenta los poros formados al utilizar acetona, se puede observar que estos poros atraviesan completamente el material, tienen forma irregular y son de diferentes tamaños. El copolímero se observa parcialmente solubilizado en algunas zonas.

La figura 2 muestra la comparación de tamaños entre el copolímero antes de ser liofilizado y los tres solventes utilizados. El tamaño de poro previo a la liofilización se encuentra entre 0.05 y 0.41 μm , con media armónica en 0.13 μm . Los poros obtenidos por medio de liofilización con agua oscilan en el intervalo 0.15-7.86 μm , con media armónica de 0.93 μm . En el caso de etanol, los diámetros se encuentran entre 0.51 y 8.4 μm , con media armónica de 2.5 μm . Para liofilización con acetona, el tamaño de los poros fue de 0.29 a 17.72 μm con media armónica de 1.25 μm .

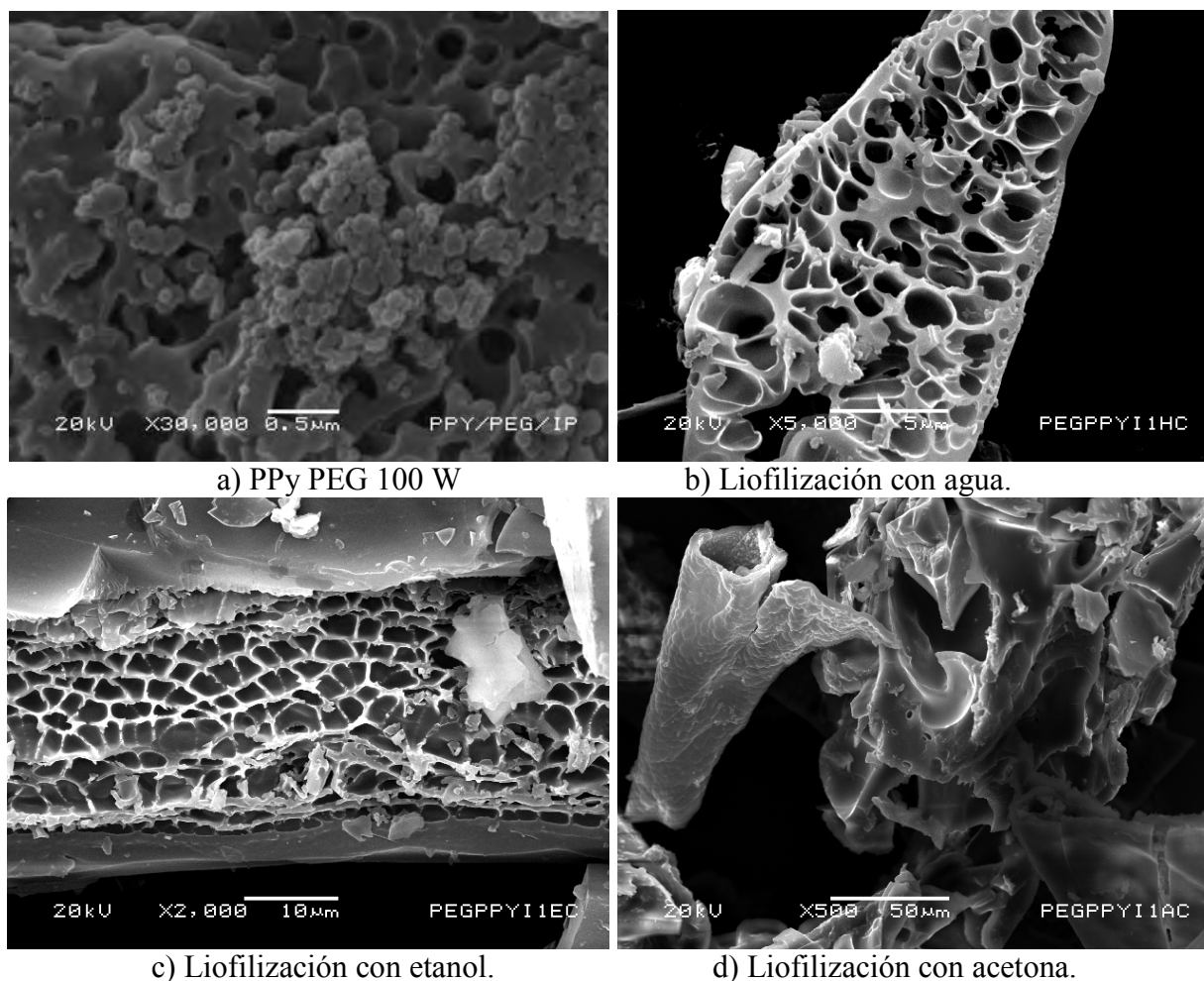
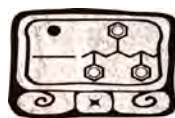


Figura 1. Morfología de superficie PEG/PPy/I 100 W. a) Agua, b) Etanol, c) Acetona.

Los poros adicionales obtenidos por liofilización tuvieron mayor diámetro que los poros formados durante la síntesis, y de los poros liofilizados, los obtenidos usando agua como solvente fueron los de diámetro menor para PPy-PEG. La acetona disolvió parcialmente al copolímero formando segmentos con espacios vacíos diferentes de las estructuras porosas formadas con agua y etanol.

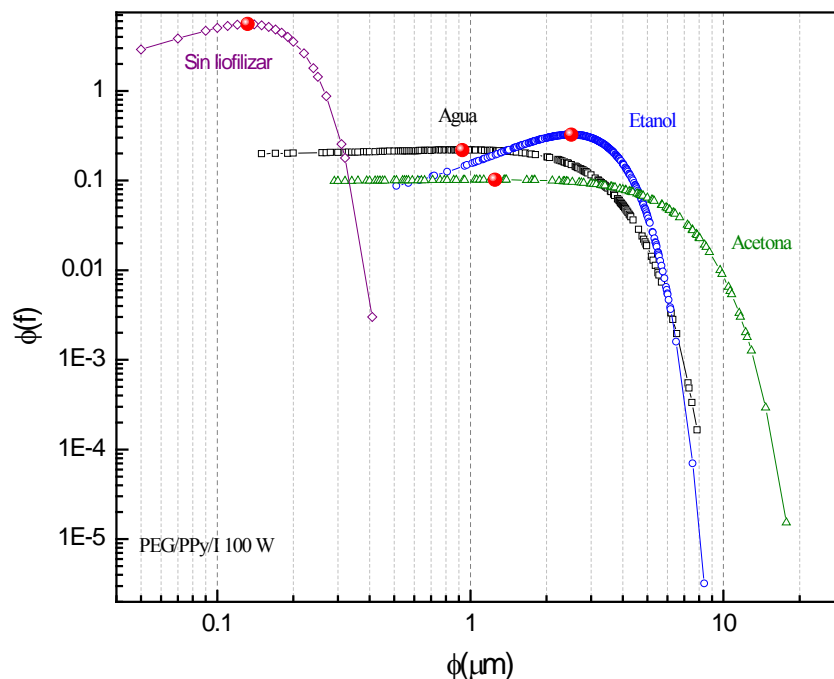
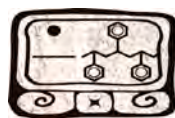


Figura 2. Comparación de tamaño de poros a 100 W antes y después de liofilización con agua, etanol y acetona.

Conclusiones

Con el fin de incrementar la porosidad en copolímeros por plasma aleatorios de PPy-PEG, estos fueron sometidos a liofilización utilizando agua, etanol y acetona como solventes. Los poros obtenidos durante la síntesis son de forma irregular, interconectados entre sí y distribuidos aleatoriamente. Los poros obtenidos al liofilizar el copolímero con agua fueron los de menor tamaño, al utilizar etanol y acetona como solvente el copolímero se solubiliza parcialmente. La acetona disolvió segmentos grandes del copolímero formando espacios vacíos diferentes de las estructuras porosas formadas con agua y etanol.

Agradecimientos

Los autores agradecen al C. Jorge Pérez por el apoyo en los análisis de microscopía electrónica de barrido y a CONACyT por el apoyo financiero a este trabajo con el proyecto 130190.

Referencias

- [1] L. Y. L. Calvin, Y. W. Tong, Polymer Scaffold Structure for Tissue Engineering, Material Science. Methods 1-5, 2003.
- [2] L. Bárdos, H. Baránková. Cold atmospheric plasma: Sources, processes, and applications, Thin Solid Films, 518, 6705–6713, 2010.
- [3] F. Poncin-Epaillard, G. Legeay. Surface engineering of biomaterials with plasma techniques. Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition., Vol. 14, 1005-1028, 2003.



Mérida, Yucatán, 7-10 de Noviembre de 2012

- [4] R. M. Silverstein, F. X. Webster, D. J. Kiemle, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 7th ed. John Wiley & Sons, USA, 101, 119-126, 2005.
- [5] Pavia D. L., Lampman G. M., Kriz G. S. *"Introduction to Spectroscopy"*, 3rd ed., Brooks/Cole Thomson Learning, USA, p 25, 42-55, 2001.
- [6] G. J. Cruz, M. G. Olayo, O. G. Lopez, L. M. Gomez, J. Morales, R. Olayo, Nanospherical particles of polypyrrole synthesized and doped by plasma. *Polymer*, 51, 4314, 2010.
- [7] J. Morales, M. G. Olayo, G. J. Cruz, R. Olayo, Synthesis by plasma and characterization of bilayer aniline-pyrrole thin films doped with iodine. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer physics*, 40, 1850, 2002.



Sociedad Polimérica de México, A.C.



Centro de Investigación
Científica de Yucatán, A.C.

Efecto conjunto del colesterol, triglicéridos y glucosa en el comportamiento reológico de la sangre humana

L. Moreno M.¹; F. Calderas G.¹; L. Medina T.²; G. Sanchez-Olivares³, A. Sanchez S.¹; O. Manero B.¹.

¹Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM, Ciudad Universitaria, D. F., 04510, Apdo. Postal 70-360, México

²Facultad de Química, UNAM, Ciudad Universitaria, D. F., 04510, Apdo. Postal 70-360, México

³CIATEC, A.C. OMEGA 201 - FRACC. INDUSTRIAL DELTA37545 LEON, GTO. MEXICO

RESUMEN

La sangre tiene como papel principal el transporte de nutrientes, metabolitos, oxígeno, dióxido de carbono y demás sustancias a través de todo el cuerpo humano; para realizar esta tarea, la sangre recorre una intrincada red, con diámetros que van de los 3 cm hasta los 5 μm . El flujo de la sangre a través de esta red depende de la composición de la misma. En un humano adulto, la sangre está compuesta por dos elementos principales, los elementos celulares (eritrocitos, leucocitos y plaquetas) y elementos localizados en el plasma (mezcla de metabolitos, proteínas y lipoproteínas en una solución de sales) [1].

El colesterol, triglicéridos y la glucosa son metabolitos que la sangre transporta, cuando existe una descompensación metabólica, la concentración de estos metabolitos cambia, modificando el comportamiento reológico de la sangre; en trabajos previos se ha encontrado mediante técnicas reométricas que la agregación celular “rouleaux” es evidente e importante cuando la rapidez de deformación es 1 s^{-1} en flujo cortante simple en estado estacionario [2]. En consecuencia la elevada concentración de triglicéridos en sangre, desencadena una hiperagregación de los eritrocitos y una disminución en el flujo de la sangre. Por otro lado se ha encontrado en pruebas oscilatorias de baja amplitud de deformación que el colesterol cuando sobrepasa una concentración de 260 mg/dL, le provee características elásticas al fluido, volviéndolo más complejo y difícil de desagregar bajo un régimen de flujo [3]. Finalmente la elevada concentración de glucosa no presentó una modificación importante del comportamiento reológico de la sangre.

Las implicaciones reológicas de una muestra de sangre con niveles anormales de colesterol y triglicéridos es muy importante, la sangre tiene un importante aumento de viscosidad, se vuelve un fluido con más pseudoplásticas y adquiere más elasticidad, todo esto es debido al aumento en la agregabilidad celular y por ende formación de estructuras más complejas.

Introducción

La sangre tiene como papel principal el transporte de nutrientes, metabolitos, oxígeno, dióxido de carbono y demás sustancias a través de todo el cuerpo humano; para realizar esta tarea, la sangre recorre una intrincada red, con diámetros que van de los 3 cm hasta los 5 μm . El flujo de la sangre a través de esta red depende de la composición de la misma. En un humano adulto, la sangre está compuesta por dos elementos principales, los elementos celulares (eritrocitos, leucocitos y plaquetas) y elementos localizados en el plasma (mezcla de metabolitos, proteínas y



lipoproteínas en una solución de sales) [2].

Se ha encontrado en trabajos previos [4], que variables tales como concentración de elementos formes (hematocrito), características composicionales (concentración de colesterol plasmático) y la morfología confieren grandes diferencias en el comportamiento reológico de la sangre.

Se pensaba que la sangre se comportaba como un fluido newtoniano por, la sangre tiene un comportamiento diametralmente diferente, es un fluido cuya viscosidad cortante depende de la rapidez de deformación, es decir se comporta como un fluido no newtoniano [5]. Prueba de dicho comportamiento se ve reflejada en una curva viscosidad vs. rapidez de corte, en donde el perfil reológico de la sangre corresponde a la de un fluido adelgazante; esto se debe a que las interacciones químicas y físicas entre una célula y otra, estas se debilitan paulatinamente por acción del flujo, por lo tanto los eritrocitos se orientan en dirección en la cual están siendo obligados a fluir, esto se refleja en la disminución de la viscosidad conforme la rapidez de deformación aumenta.

Con respecto al modelado del comportamiento reológico de las muestras de sangre, se decidió emplear la ecuación constitutiva BMP (Bautista-Manero-Puig), Bautista *et al.* (1999) propusieron un modelo fenomenológico que describe el estado reológico de un fluido con estructura transitoria (es importante recordar, que por estructura transitoria se entiende que la viscosidad del fluido es proporcional al número de puntos o entrecruzamientos físicos al tiempo t) el cual, resulta de acoplar la ecuación convectiva superior de Maxwell con una ecuación de evolución de la viscosidad propuesta por Fredrickson (1970). Está ecuación en la literatura es conocida como de tipo cinético en analogía con cinética química (en este caso no se estudia la evolución de la concentración con el tiempo sino el cambio de estructura debido al flujo).

$$\eta(\dot{\gamma}) = \sum_{i=1}^n \eta_i \beta_i \dot{\gamma}^2 - 1 + \frac{\sqrt{\beta_i \eta_{0i} \dot{\gamma}^2 - 1} + 4 \beta_i \eta_i \left(\frac{\eta_i}{\eta_\infty}\right) (\dot{\gamma})^2}{4 \beta_i \eta_i \left(\frac{\eta_i}{\eta_\infty}\right) \dot{\gamma}^2} \quad (1)$$

donde β es el parámetro cinético obtenido de $(k\lambda)$ el cual relaciona en paso de una estructura a una S_1 a una estructura S_2 , $S_1 \xrightarrow{k} S_2$, η_0 representa la viscosidad inicial, η_∞ viscosidad a altas rapidezces de deformación y viscosidad a una rapidez de deformación η_i y $\dot{\gamma}$ es la rapidez cortante.

Finalmente para el modelado de las pruebas oscilatorias de baja amplitud, se emplea la ecuación multimodal de Maxwell y utilizando el principio de superposición de Boltzmann, en el intervalo de pequeñas deformaciones los módulos $G''(\omega)$ $G'(\omega)$ toman la formula general:



$$G' = \sum_{i=1}^n (G_{0i}) \frac{(\omega^2 \lambda^2)}{(1 + \omega^2 \lambda^2)} \quad (2)$$

$$G'' = \sum_{i=1}^n (G_{0i}) \frac{(\omega \lambda)}{(1 + \omega^2 \lambda^2)} \quad (3)$$

Donde, tenemos que:

G = Módulo de rigidez, G' = Módulo de almacenamiento, G'' = Módulo de pérdida, λ = tiempo de relajación de esfuerzos y ω = Frecuencia de oscilación.

Experimental

Material

Para el estudio reométrico de las muestras de sangre con altos diferentes niveles de colesterol, triglicéridos y glucosa se empleó el siguiente material:

- Reómetro de esfuerzos controlados ARG2 (TA Instruments®) con una geometría de platos paralelos de 429 mm de diámetro externo y de 400 mm de diámetro interno.
- Sangre humana con anticoagulante (EDTA-Heparina) extraída por punción venosa a pacientes del área de urgencias con diferentes niveles de colesterol y triglicéridos.
- Software de análisis de datos “Data Analysis” incluido con el reómetro.

Métodos

La sangre se obtiene por punción venosa, la toma de muestra se realizó en el área de urgencias Instituto Nacional de Cardiología “Ignacio Chávez”, posteriormente la sangre extraída es colocada en tubos de ensaye con EDTA-Heparina, uno de ellos usado para la caracterización reológica y otro para las determinaciones bioquímicas pertinentes.

El estudio reológico que se lleva a cabo es el siguiente: pruebas de corte simple en estado estacionario en una ventana de observación de 1 a 300 1/s y pruebas oscilatorias de baja amplitud en una ventana de observación de 1 a 300 rad/s. Posteriormente se procede al modelado de los datos con mediante la ecuación constitutiva BMP para las pruebas de corte simple en estado estacionario y la ecuación multimodal de Maxwell para las pruebas oscilatorias de baja amplitud.

Resultados y Discusión

En la siguiente figura (1) se muestra la relación de la viscosidad a la rapidez de corte mas baja que se logra (aproximadamente 1.2 1/s) conseguir con respecto al contenido de colesterol total en cada una de las muestras de sangre. Mediante técnicas reométricas se identificó que la agregación celular “rouleaux” se vuelve importante cuando la rapidez de deformación es aproximadamente 1 s^{-1} en flujo cortante simple en estado estacionario [3].



Mérida, Yucatán, 7-10 de Noviembre de 2012

Es importante resaltar que se forman tres grupos, el primero consta de una sola muestra con una concentración de colesterol de 68 mg/dL, el cual presenta la viscosidad inicial más baja de todas las muestras analizadas, el segundo grupo está compuesto por 47 muestras, este grupo la viscosidad inicial oscila entre $2e-3$ y $3e-2$ Pa s. Finalmente el último grupo formado por dos únicas muestras cuya viscosidad resulta tener los valores más elevados de toda la población.

En la siguiente figura (2), se logra observar la relación entre las viscosidad inicial y la concentración de triglicéridos, en esta gráfica no se observa relación alguna entre estos dos parámetros. De lo anterior se puede concluir que el colesterol es el metabolito que más afecta la viscosidad de la sangre.

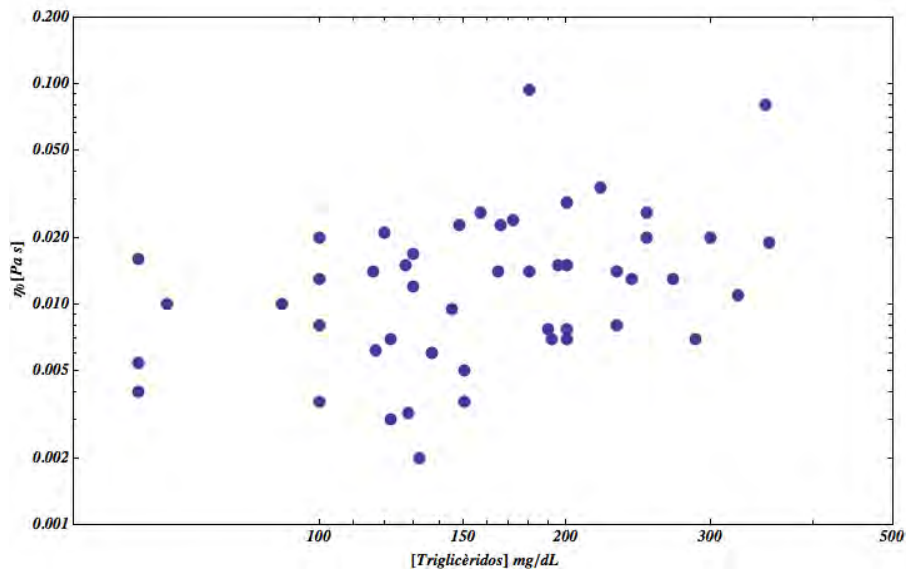


Figura 2- Viscosidad inicial contra la concentración de trigliséridos

Con respecto al modelado de las pruebas de corte simple en estado estacionario con la ecuación constitutiva BMP, se ha encontrado que la concentración de colesterol repercute directamente en la cantidad de módulos y la magnitud de los mismos. En la siguiente figura (3) se muestran 7 muestras de sangre con diferentes concentraciones de colesterol y triglicéridos. En dicha figura se observan tres grupos importantes, el primero por una muestra de sangre con niveles de colesterol y triglicéridos bajos (98, 102 mg/dL por debajo de lo considerado por lo normal y triglicéridos 35, 160 mg/dL por debajo de lo considerado como normal) tiene un perfil adelgazante al corte y se presentan tres zonas importantes, la primera se localiza a bajas rapidezces de deformación (alrededor de 1 a 3 1/s) donde la viscosidad no cambia (plato newtoniano) y así como también una zona a rapidezces de deformación altas donde se presenta una segunda zona de las mismas características (100 a 300 1/s) y finalmente una tercera zona, en la cual el cambio de viscosidad es evidente conforme la rapidez de deformación aumenta. Un segundo grupo conformado por 5 muestras las cuales entre si tienes un promedio en sus concentraciones de colesterol del 184 mg/dL con una diferencia no mayor entre ellas del 14%. El ultimo grupo esta conformado por una única muestra, esta no presenta las zonas de viscosidad

constante a bajas y altas rapidezces de deformación, presenta únicamente una zona adelgazante en toda la ventana de observación, el contenido de colesterol y triglicéridos es bastante elevado, para ambos metabolitos esta 150 mg/dL unidades por encima de lo considerado como normal.

Pruebas oscilatorias de baja amplitud

De estas 11 muestras, 4 de ellas se agrupan en la parte superior de la gráfica, 2 mas en la parte central y finalmente 6 están agrupadas en la parte inferior; en la siguiente tabla (tabla 1) se resumen la concentración de metabolitos presentes en cada muestra

Tabla 1- Tabla resumen de los parámetros bioquímicos que componen los tres grupos para las gráficas tipo Cole-Cole.

Paciente	Edad	Talla	Peso	IMC	Glucosa	Colesterol total (mg/dL)	Triglicéridos (mg/dL)
					Valores de referencia		
					60-110	145-200	40-195
Grupo 1							
M	58	1,67	95	34,06	123	187	250
M	30	1,51	65	28,51	89	164	157
H	73	1,6	70	27,34	93	109	117
M	28	1,61	66	25,46		180	60
Grupo 2							
M	47	1,58	70	28,04	100	110	130
M	64	1,6	70	27,34		180	166
Grupo 3							
M	60	1,5	56	24,89	-	400	180
M	30	1,45	51	24,26	89	168	122
H						200	130
M	77	1,5	72	32,00	90	206	145

Con respecto a los datos encontrados, las muestras de cada grupo tiene similitudes bioquímicas entre si, la relación que se considera es la concentración de colesterol. Se puede observar que el nivel de interacción entre las células sanguíneas, proteínas y demás metabolitos tienden a formar cúmulos, tanto el tamaño de estos como su interacción depende directamente de la concentración de colesterol; esto se ve reflejado en la agrupación que tienen. El grupo que se encuentra en la parte superior (1) tiene una concentración intermedia, el grupo central (2) una concentración baja y el grupo inferior (3) tiene una concentración alta. Tanto en el grupo 1 como el 2, la interacción entre los componentes de la sangre aumenta conforme la cantidad de colesterol aumenta, pero se presenta un punto crítico en el cual la interacción predominante ya no es entre cúmulos pequeños, ahora la interacción que pondera es entre cúmulos más grandes, agrupando dichas muestras por debajo de las de colesterol más bajo.

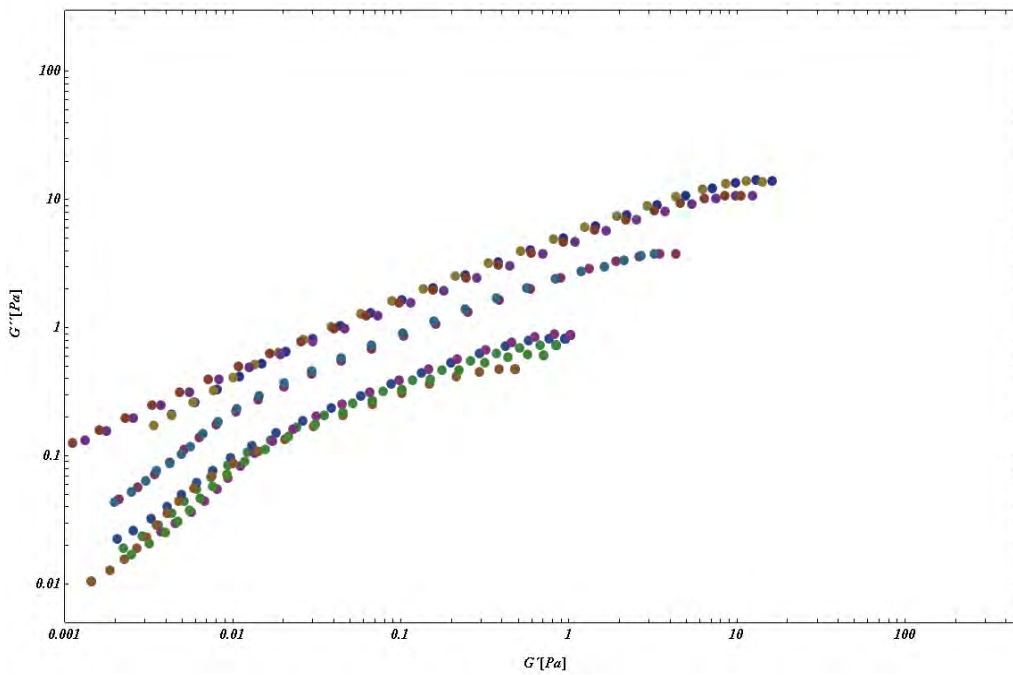


Figura 4- Gráfica Cole-Cole para muestras de sangre con diferentes concentraciones de colesterol y triglicéridos.

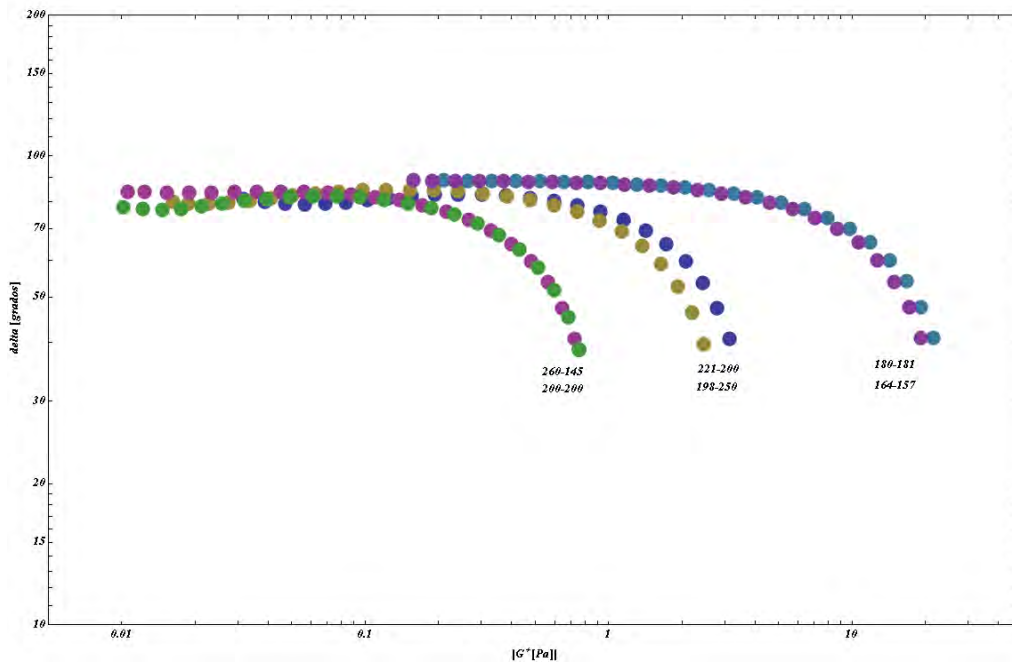


Figura 5- Diagrama de Black para muestras de sangre con diferentes concentraciones de colesterol y triglicéridos.

El diagrama de Black relaciona el ángulo de desfase y el módulo complejo de un material; como se puede observar en la anterior figura, las 6 muestras están en tres grupos. El valor numérico al que tienden todas las muestras cuando G^* es bajo, es de un ángulo de desfase de $\frac{\pi}{2}$ (90°), significa que en esta zona, el comportamiento del material en cuestión es de un sólido elástico, conforme la magnitud del módulo complejo aumenta (G^*), el ángulo de desfase decrece, lo que significa que el material comienza a adquirir propiedades de un fluido; con respecto a las muestras analizadas, sangre que contenga concentraciones bajas de colesterol y triglicéridos, predomina un comportamiento elástico, a medida que la concentración de esos dos metabolitos va en aumento, la elasticidad del fluido sanguíneo disminuye, esto tiene una relación directa con la modificación de las interacciones entre los cúmulos de eritrocitos, cuando la concentración de colesterol y triglicéridos es baja la interacción entre los cúmulos es pequeña, en cambio al aumentar la concentración de estos metabolitos la interacción será ahora entre cúmulos más grandes, por ende dichos cúmulos más grandes no tendrán interacciones tan fuertes como cúmulos de menor tamaño.

Referencias

1. Chang Dae Han, Jinhwan Kim, and Jin Kon Kim ,Determination of the Order-Disorder Transition Temperature of Block Copolymers, *Macromolecules* 1989,22, 383-394, November 9,1987.
2. Cuéllar Ambrosi *et al*, *Hematología Fundamentos de Medicina*]
3. J.H. Bae, M. Schwemmer, I.K. Lee, H.J. Lee, K.R. Park, K.Y. Kim and E. Bassenge, Postprandial hypertriglyceridemia induced endothelial dysfunction in healthy subjects is independent of lipidoxidation, *Int. J. Cardiol.* **87** (2003), 259–267].
4. Moreno, Leonardo, Experimentos reológicos y modelado estructural de un fluido biológico, sangre humana.2011, Tesis de licenciatura.
5. Thurston, G. B., *Biophys. J.* 12, 1205 (1975)].

Estudio de la influencia del ultrasonido en el comportamiento reológico de la sangre

B. Sánchez V.², F. Calderas G.¹, L. Moreno M.¹; A. Sanchez-Solís¹; O. Manero B¹.

¹Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM, Ciudad Universitaria, D. F., 04510, Apdo. Postal 70-360, México

²Facultad de Química, UNAM, Ciudad Universitaria, D. F., 04510, Apdo. Postal 70-360, México

RESUMEN

Mediante ensayos oscilatorios de baja amplitud y corte simple en estado estacionario se estudió el efecto del ultrasonido en la sangre humana. Se experimentó con sangre completa (células+plasma), con eritrocitos suspendidos en una solución isotónica, y finalmente con el plasma. Las muestras de sangre fueron de voluntarios que poseían niveles relativamente altos de colesterol sin llegar a ser patológicos.

Al realizarse ensayos de tipo oscilatorio y probándose diferentes frecuencias de ultrasonido se observó incrementos en los módulos elástico y viscoso (G' y G'' respectivamente). Con respecto al ensayo de corte simple en estado estacionario, se observaron pequeñas perturbaciones en la viscosidad de la sangre que no son atribuibles al efecto del ultrasonido. Además, se experimentó con eritrocitos suspendidos en solución isotónica en donde los módulos elástico y viscoso no se pudieron volver a estabilizar después de cierta frecuencia de ultrasonido.

Por último, se experimentó únicamente con el plasma, efectuando un ensayo oscilatorio de baja amplitud, en éste se detectaron cambios considerables en los módulos elástico y viscoso.

Al final, se lograron observar cambios en los módulos tanto elástico como viscoso en los 3 experimentos realizados.

Introducción.

La sangre es un fluido que tiene muchas funciones en el cuerpo humano, entre ellas el transporte de oxígeno, metabolitos y nutrientes. Está constituida principalmente por dos componentes: plasma y células, éstas últimas conocidas comúnmente como elementos figurados. Presenta gran cantidad de eritrocitos y metabolitos, además de proteínas que están disueltas en el plasma sanguíneo. La presencia de todas estas partículas, influyen directamente en su viscosidad. Existen diversas enfermedades relacionadas a los niveles altos de colesterol, entre ellas está la arterioesclerosis, los accidentes cerebro-vasculares y aunado a esto se incrementa el riesgo de tener enfermedades cardíacas.[1].

La agregación de las células sanguíneas es un proceso que está inducido por factores biológicos, tales como las interacciones de moléculas de alto peso absorbidas en la superficie de las células sanguíneas, como el colesterol. De esta razón se desprende que la hemoreología puede relacionar las propiedades mecánicas con las bioquímicas, ya que es conocido que cuando hay colesterol presente en la sangre esta se vuelve más viscosa y disminuye su comportamiento newtoniano. [2]

Por otro lado, en la actualidad el ultrasonido tiene diversas aplicaciones clínicas y terapéuticas como es el seguimiento de un embarazo, realizar ecografías, evaluar la circulación de la sangre a través de los vasos sanguíneos, incluyendo arterias y venas más importantes del organismo que se encuentran en el abdomen, brazos, piernas y cuello. Asimismo, se usa para fines estéticos, ya que se cree eliminan afecciones como lapaniculopatía edemato-fibro-esclerótica o varices.

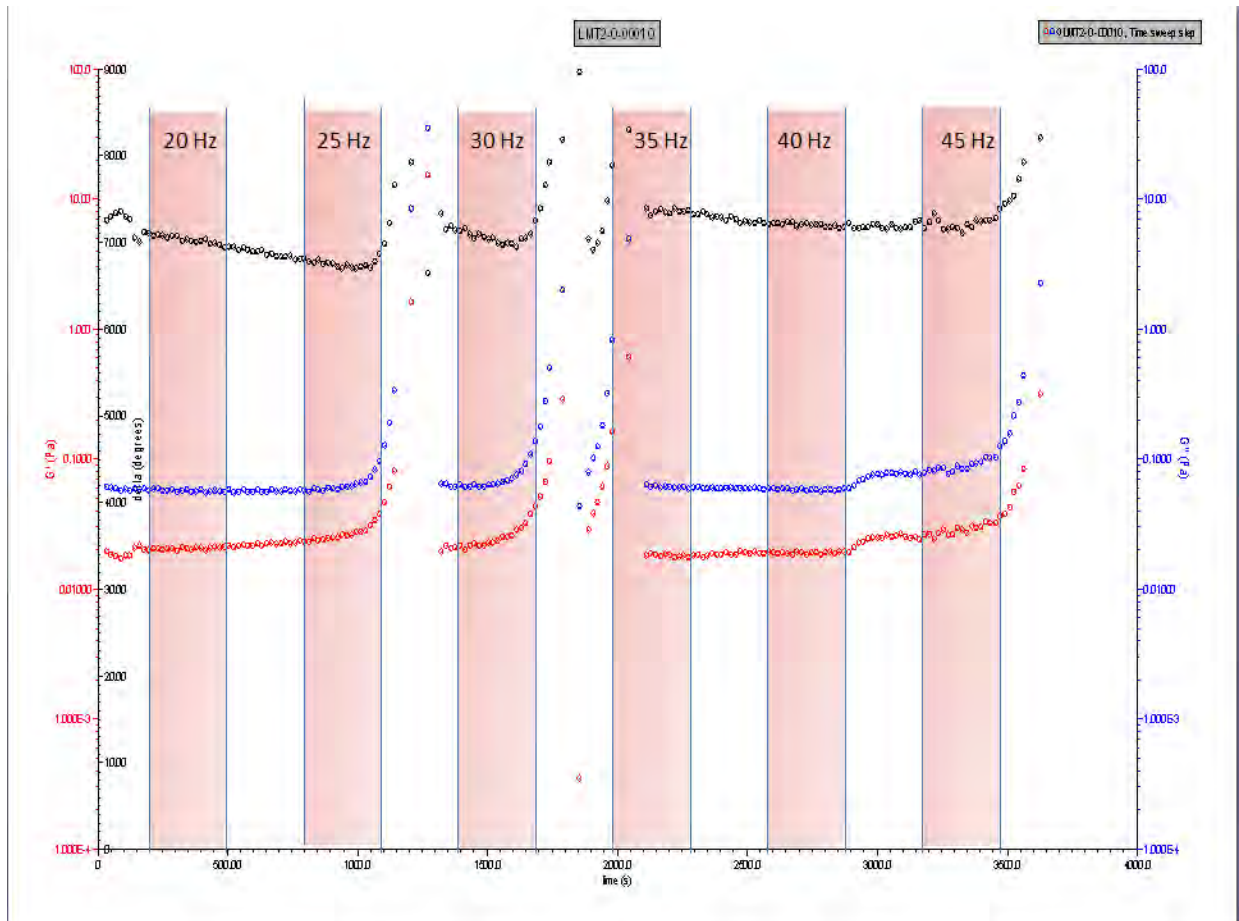
Experimental.

La toma de muestras de sangre fue realizada mediante el sistema vacutainer empleando tubos con EDTA con capacidad de 4 mL. Las pruebas realizadas fueron de tipo oscilatorio de baja amplitud y de corte simple en estado estacionario en un reómetro de esfuerzos controlados AR1000. Se uso una geometría de cilindros concéntricos de 41 mm de diámetro.

Se ensayaron diferentes frecuencias de ultrasonido aplicándolo por periodos de 5 minutos y cambiando cada vez la frecuencia en 5 kHz, por ejemplo, se aplica una frecuencia de 20 kHz por 5 minutos y se deja de aplicar la frecuencia, se ajusta a 25 kHz y se aplica nuevamente por 5 minutos.

Resultados y Discusión.

En la Gráfica 1, se muestran los resultados de la muestra de sangre completa. Hay que hacer notar que el módulo viscoso (G'') está por encima del módulo elástico (G'), lo que indica que la componente viscosa de la sangre predomina. Se observa que los cambios más significativos se dan en el lapso donde se deja de aplicar ultrasonido, lo que señala que la energía almacenada se disipa rápidamente y las estructuras afectadas se relajan volviendo el módulo a su magnitud inicial. La perturbación por ultrasonido no degrada las estructuras presentes en la sangre ya que los módulos logran estabilizar nuevamente.

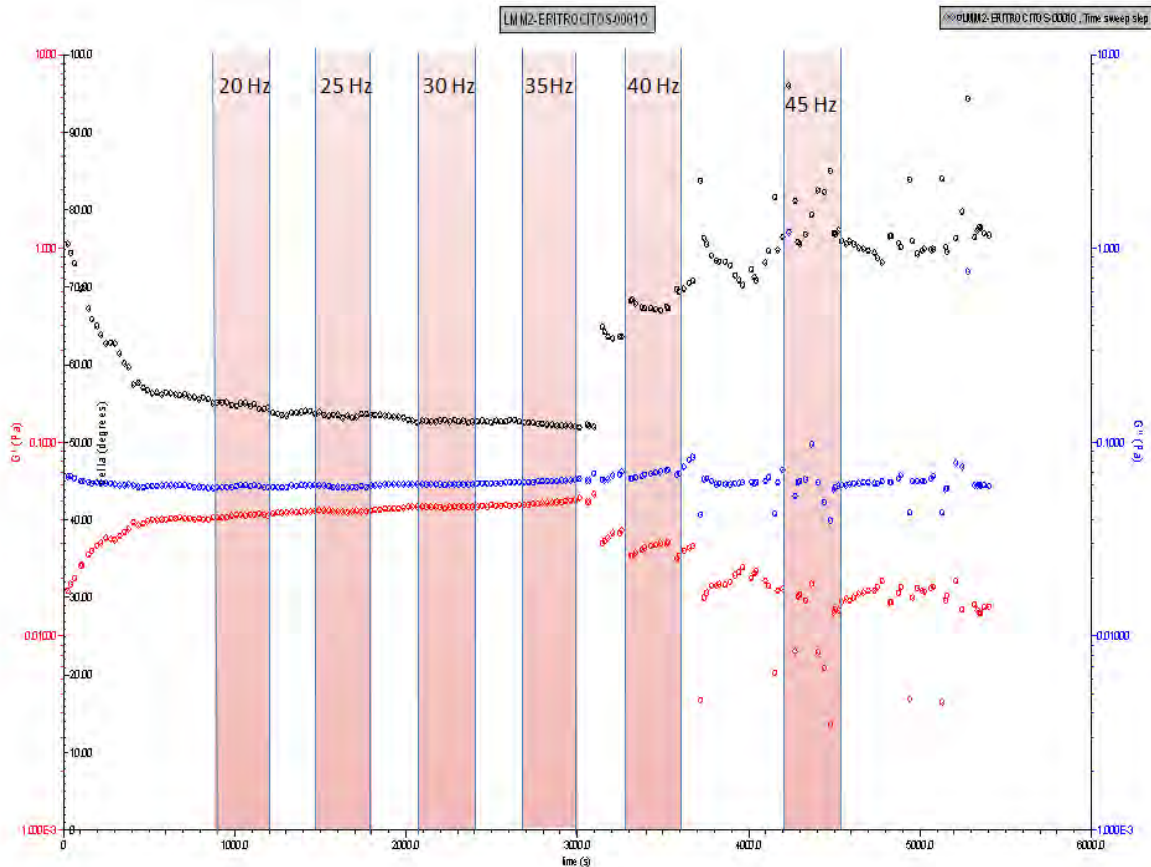


Gráfica 1. Sangre completa

En la Gráfica 2, los resultados muestran que los eritrocitos presentan un cambio en ambos módulos, siendo éste más significativo en el módulo elástico, ya que no se estabilizó. Algunas de las estructuras contenidas en la sangre sufrieron un deterioro o se destruyeron por completo. Se necesita más investigación en este punto y se realizará microscopía óptica y electrónica para determinar las posibles causas de este comportamiento.

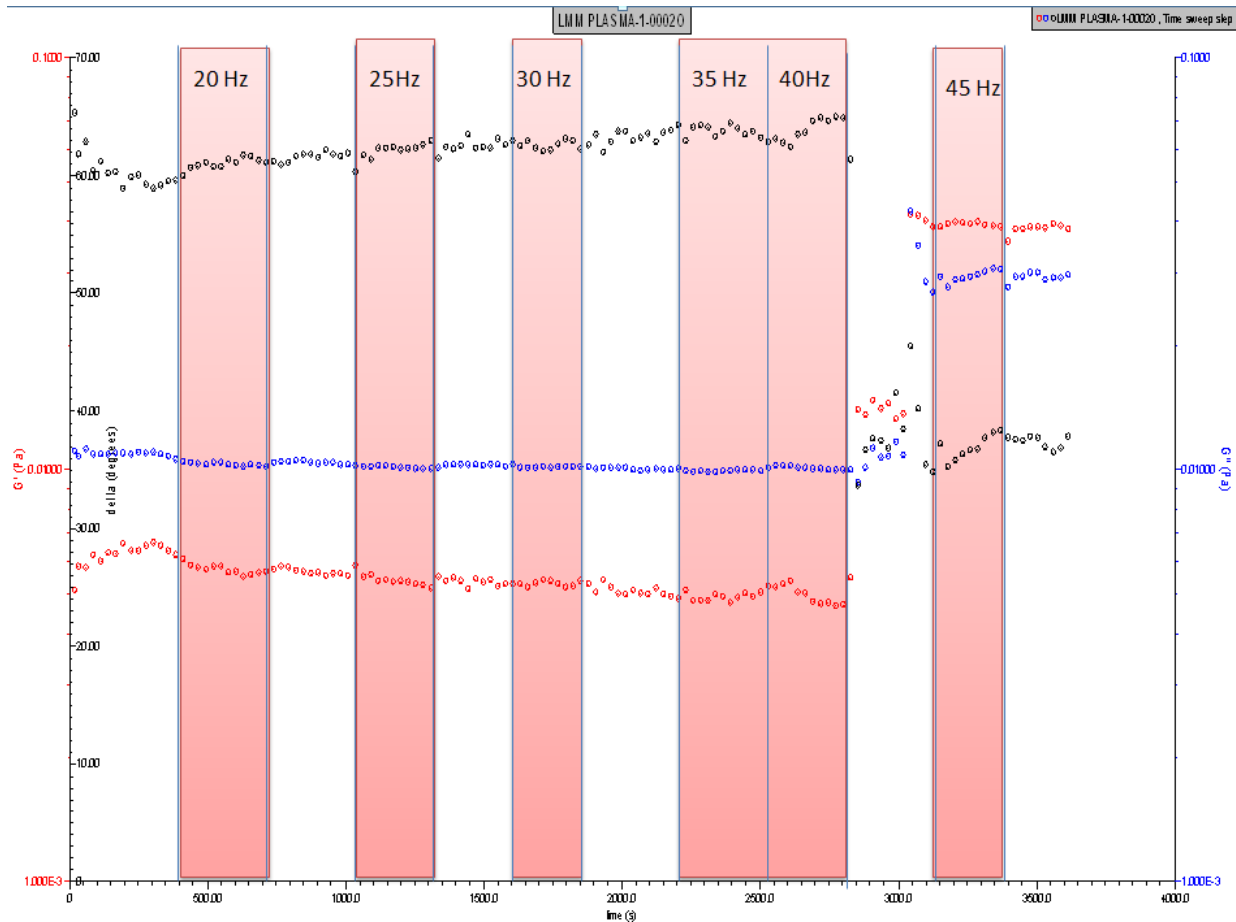


Mérida, Yucatán. 7-10 de Noviembre de 2012



Gráfica 2. Eritrocitos

Por último, en la Gráfica 3 donde se muestran los resultados con plasma, lo que implica estar trabajando con soluciones que contienen sales, proteínas y agua, difícilmente se les puede atribuir a las sales y al agua los cambios observados en la gráfica. Los cambios ocasionados en los módulos elástico y viscoso son considerables ya que, al contrario de los experimentos anteriores, los módulos si se estabilizaron, pero no en los valores iniciales. Es interesante resaltar que el módulo elástico ahora es superior al viscoso. Se cree que lo anterior es por la desnaturalización de las proteínas, que al cambiar de conformación y plegamiento en el plasma éste llega a ser más elástico, pudiendo este efecto ser generado por la fricción producida por el tipo de ensayo que se utilizó, ya que un mínimo cambio de temperatura puede desnaturalizar la proteína. Un punto importante es saber si esta desnaturalización es irreversible o reversible mediante un ensayo más prolongado y dejando la sangre sin el efecto del ultrasonido.



Gráfica 3. Plasma.

Conclusiones.

Cuando la sangre completa, eritrocitos y plasma es sometida a un campo de ultrasonido a diferentes frecuencias y amplitud constante, en un experimento de reometría “in situ”, el comportamiento reológico presenta cambios importantes en los módulos elástico y viscoso.

Referencias

[1].Escuela Superior de Salud y Ambiente. Sangre: Funciones, características y componentes. hematopoyesis. Coagulación sanguínea. Grupos y tipos sanguíneos. Consultado el miércoles 8 de agosto del 2012 de



XXV
Congreso Nacional
de la Sociedad
Polimérica de México

Mérida, Yucatán, 7-10 de Noviembre de 2012

http://faciasweb.uncoma.edu.ar/academica/materias/morfo/ARCHIVOPDF2/UNIDAD6/4-Unidad6Sangre_Coagulacion.pdf

[2].-Moreno Leonardo, Tesis de licenciatura- Experimentos reológicos y modelado estructural de un fluido biológico (sangre humana) 2010.

[3]. Pineda, C., Bernal, A., Espinosa, R., & , (2009). Principios físicos básicos del ultrasonido. Rev. Chil. Reumatol., 25(2), 60-66.



Sociedad Polimérica de México, A.C.



Centro de Investigación
Científica de Yucatán, A.C.

Optimización del Proceso de Silanización de la Hidroxiapatita y su Efecto Sobre las Propiedades Mecánicas de Cementos Óseos Acrílicos

O.G. Cisneros Pineda¹, W.A. Herrera-Kao¹, Y. Veranes-Pantoja², J.V. Cauich Rodríguez¹, J. M. Cervantes Uc^{*1}

¹Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C. Calle 43, No. 130, Chuburná de Hidalgo, 97200, Mérida, Yucatán, México. Correo-electrónico: *manceruc@cicy.mx

²Centro de Biomateriales. Universidad de La Habana, Ave. Universidad s/n, e/ G y Ronda, A.P. 6130, C.P. 10600 La Habana, Cuba.

RESUMEN

La hidroxiapatita (HA) se ha adicionado a las formulaciones de cementos óseos con el fin de mejorar la biocompatibilidad entre dicho material y el hueso; sin embargo, la interfase formada entre la matriz polimérica y la HA no es buena debido a que la naturaleza de ambas es diferente, lo que conduce a una disminución en las propiedades mecánicas. Con el fin de mejorar la interfase formada entre la HA y la matriz polimérica, se han utilizado diferentes agentes de acoplamiento de tipo silano, diferentes concentraciones de éstos, así como una variedad de técnicas de funcionalización (silanización). En este trabajo se pretende optimizar el proceso de funcionalización de la HA para mejorar la interfase formada en estos materiales, y así, obtener cementos óseos con mejores propiedades fisicoquímicas y mecánicas. La HA fue silanizada con 1, 2 y 3% de MPS como agente de acoplamiento y dos sistemas de funcionalización diferentes. Las partículas de HA fueron caracterizadas por EDX y FTIR-DRIFT confirmando la presencia del silano. Además, se realizaron pruebas mecánicas a compresión, flexión y tensión de los cementos óseos con partículas silanizadas y sin funcionalizar, observándose mejores propiedades en aquellos cementos formulados con la HA funcionalizada.

Introducción

El principal inconveniente que presentan las formulaciones de cementos óseos acrílicos utilizados en la actualidad es su pobre o nula biocompatibilidad; es decir, existe una muy pobre adhesión en la interfase formada entre el hueso y el cemento [1]. Con el fin de superar este problema, se han adicionado a las formulaciones de cemento diversas partículas inorgánicas entre la que destaca la hidroxiapatita (HA) [2]. A pesar de lo anterior, el hecho de incorporar la HA a las formulaciones de cemento, aunque mejora la biocompatibilidad, conduce simultáneamente a una disminución de las propiedades mecánicas debido a que la naturaleza del agregado es diferente al de la matriz y, por lo tanto, no se presenta interacción entre el compuesto inorgánico (la HA) y el orgánico (el polímero). Una manera de aumentar la unión estos dos materiales es a través de la funcionalización de la hidroxiapatita mediante el uso de agentes de acoplamiento [3].

En la literatura existe una cantidad considerable de trabajos que tienen como objetivo mejorar la adherencia entre las partículas de la HA y la matriz de poli(metacrilato de metilo); para lo anterior, se han utilizado diferentes agentes de acoplamiento de tipo silano, como por ejemplo: 3-aminopropil trimetoxisilano, N-[3-(trimeoxisilil)propil]-etilendiamina, 2-(2'-piridil)-etiltrimetoxisilano, Glicidoxipropil trimetoxisilano [3-5] y 3-trimetoxisililpropil metacrilato



(MPS), siendo este último el más utilizado [6-10]. Otro factor que es variable en los trabajos antes mencionados es la concentración del agente de acoplamiento, pues se han utilizado desde 1% hasta 12.5% en peso de dicho agente [11]. La literatura también reporta una cantidad considerable de técnicas de silanización y de disolventes utilizados para estos procesos [5,8,11]. Por último, también debe ser mencionado que existen discrepancias sobre el efecto de la funcionalización de las partículas de hidroxiapatita sobre las propiedades de los cementos óseos, ya que en unos casos los reportes señalan una mejora en las propiedades de dichos materiales y, en otras, decremento de las mismas [11-12].

Debido a lo anterior, el objetivo de este trabajo fue optimizar el proceso de funcionalización de la HA, utilizando el agente de acoplamiento tipo silano denominado 3-(Trimetoxisilil) propil metacrilato (MPS), ya que es el que presenta una mayor afinidad con la matriz polimérica (polimetacrilato de metilo); en el proceso se estudiaron dos procesos de silanización para saber qué sistema de disolventes es el adecuado para obtener una buena interfase, así como la concentración óptima de silano. Las partículas funcionalizadas fueron incorporadas a un cemento óseo y se determinaron sus propiedades tanto mecánicas como fisicoquímicas.

Experimental

Los materiales utilizados para la funcionalización fueron: Hidroxiapatita (HA) proporcionada por el Centro de Biomateriales de la Universidad de la Habana, Cuba; acetona y metanol, grado reactivo, marca Baker®ACS; ácido acético grado reactivo, marca Fisher Scientific y, el silano 3-(Trimetoxisilil) propil metacrilato (MPS), con 98% de pureza, marca Aldrich.

Los materiales utilizados para la preparación de los cementos óseos fueron los siguientes: Para la parte sólida se utilizó perlas de poli(metacrilato de metilo) (PMMA), Nictone crosslinked (transparente rápido) de la empresa Manufacturera Dental Continental; peróxido de benzoilo (PBO) con 97 % de pureza marca Aldrich como iniciador y las partículas de HA funcionalizada y sin funcionalizar (referencia). Para la parte líquida se utilizó Metacrilato de metilo (MMA) como monómero, y N, N-Dimetil p-toluidina como activador, ambos con 99 % de pureza y de la marca Aldrich.

Funcionalización de las partículas de hidroxiapatita

Sistema acetona:agua

Se preparó 100 ml de una solución de acetona:agua (70:30 %v/v) en 3 vasos de precipitado; a cada solución (que se encontraba en agitación constante) se agregó 15 g de HA, se ajustó el pH a 3.5 con ácido acético y por último se adicionó el agente de acoplamiento MPS en 1, 2 y 3 % en peso con respecto a la hidroxiapatita a cada vaso, respectivamente. Posteriormente se dejaron en agitación una hora para que se lleve a cabo la reacción. Después, las placas de agitación se colocaron a 100°C para la evaporación de la solución y, finalmente los vasos se



colocaron en una estufa a 70°C durante 24 horas y en condiciones de vacío, con el fin de eliminar cualquier traza de humedad que haya quedado en las partículas de HA [8].

Sistema metanol:Agua

Se preparó 100 ml de una solución metanol:agua (95:5 %v/v) en 3 vasos de precipitado y a dichas soluciones se le agregaron 15 g de HA, se ajustó el pH a 3.5 con ácido acético y, por último, se adicionaron 1, 2 y 3% en peso del MPS con respecto a la HA. Se dejó en agitación durante 1 hora, y después de esto, los vasos se dejaron sin agitación para que la HA precipitara; posteriormente las soluciones fueron decantadas. Finalmente, los vasos se colocaron en una estufa a 70°C durante 24 horas en condiciones de vacío con la finalidad de eliminar cualquier traza de humedad que haya quedado en las partículas de HA [10].

La caracterización de las partículas de hidroxiapatita silanizada y no silanizada se llevó a cabo mediante las siguientes técnicas:

Espectroscopia de Rayos X por Dispersión de Energía (EDX). Las partículas de HA sin funcionalizar y funcionalizadas fueron observadas en un Microscopio Electrónico de Barrido Marca JEOL JSM 6360LV y que posee un accesorio para determinar la composición elemental (EDX); el voltaje empleado fue de 20 KeV.

Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR y FTIR-DRIFT). Se utilizó un equipo FTIR marca NICOLET Protege 460; se usó el método tradicional de la pastilla de KBr y el método de reflectancia difusa o drift, en este último se usó 5 mg de muestra (HA pura y HA silanizada) y 428 mg de KBr, con ambos métodos el intervalo de número de onda fue de 4000 a 400 cm^{-1} , 100 barridos y una resolución de 4 cm^{-1} .

Preparación de los cementos óseos

Los componentes sólido y líquido del cemento óseo fueron mezclados manualmente, sin embargo, al realizar la mezcla se obtuvieron numerosos grumos, para solucionar este problema se utilizó un baño de ultrasonido en el que se colocaron el componente líquido y las partículas de HA durante 10 ó 20 minutos (según la formulación) con el fin de obtener una mezcla homogénea, posteriormente se adicionó el resto de la parte sólida del cemento, es decir, el PMMA y el PBO y se mezcló manualmente. La concentración de partículas de hidroxiapatita adicionada fue 0, 10 y 20% en peso. Cabe mencionar que tanto en los cementos preparados sin utilizar el baño de ultrasonido y en los que si se utilizó, se prepararon en una proporción 2:1.

Las pruebas mecánicas a compresión y flexión se realizaron siguiendo las especificaciones de la Norma ISO 5833 [13] de cementos óseos y la prueba mecánica a tensión se realizó siguiendo los lineamientos de la Norma ASTM D-638 [14]. Con el fin de verificar el efecto de la funcionalización de las partículas de HA sobre las propiedades mecánicas de los cementos preparados con éstas, se realizó un análisis de varianza (ANOVA) de una vía, con una comparación de medias por la prueba Tukey; se consideró una $p < 0.05$ como significativa y se utilizaron 6 muestras ($n=6$) como mínimo.



Resultados y Discusión

Mediante el análisis por EDX se pudo observar que en ambos sistemas de funcionalización, se obtiene un mayor contenido de silicio en las partículas conforme se incrementa el porcentaje de MPS; por lo tanto, se puede decir que las partículas de hidroxiapatita fueron funcionalizadas en ambos sistemas. También se observó que se obtuvo un mayor porcentaje de silicio en el sistema acetona:agua en comparación con el sistema metanol:agua. En la tabla 1 se muestra la composición elemental (% p/p) de la HA sin silanizar y silanizada con los dos sistemas utilizados.

Tabla 1. Composición elemental de HA sin silanizar y silanizada con ambos sistemas.

Elemento	Peso (%)						
	HA	Acetona:Agua			Metanol:Agua		
		HA-1MPS	HA-2MPS	HA-3MPS	HA-1MPS	HA-2MPS	HA-3MPS
C	8.62	9.18 ± 3.87	8.69 ± 3.41	7.96 ± 2.77	7.34 ± 3.57	6.77±2.49	5.70±1.93
O	32.94	45.91 ± 2.81	48.36 ± 3.89	47.19 ± 4.28	48.36 ± 3.03	49.78±4.96	43.22±3.98
Si	--	0.08 ± 0.03	0.19 ± 0.06	0.27 ± 0.07	0.08 ± 0.04	0.10±0.04	0.15±0.03
P	16.55	14.58 ± 1.26	13.88 ± 1.32	14.89 ± 1.42	14.97 ± 1.49	13.67±3.49	16.30±1.43
Ca	41.88	29.54 ± 2.76	28.74 ± 5.36	29.69 ± 4.22	29.25 ± 3.33	31.41±4.67	35.53±3.48

El análisis por FTIR mediante la técnica tradicional de la pastilla de KBr no aportó evidencia contundente que pudiera indicar la presencia del agente de acoplamiento en las partículas tratadas y sólo se pudo observar de manera indirecta a través de la disminución de la banda a 3435 cm^{-1} relacionada con las vibraciones de estiramiento del enlace O-H de la HA. Debido a lo anterior, se utilizó la técnica de reflectancia difusa (FTIR-DRIFT) para analizar las partículas funcionalizadas. Con este método, además de la disminución de la banda mencionada, se pudieron observar bandas relacionadas con el agente de acoplamiento a 1717 y 1636 cm^{-1} , las cuales pertenecen al enlace C=O y C=C, respectivamente, pertenecientes a la estructura del MPS; en 1450 cm^{-1} se observó una banda relacionada con la flexión del enlace C-H del grupo CH_2 presente en el silano y, por último, en 1297 cm^{-1} se obtuvo una banda atribuible al estiramiento del enlace C-O [5,6,8]. Con lo ya descrito, se puede inferir que las partículas de HA fueron funcionalizadas con el agente de acoplamiento MPS y se pudo ver que utilizar DRIFT es el mejor método para determinar que el proceso de funcionalización se llevó a cabo. La figura 1 muestra los espectros obtenidos en los análisis de FTIR con pastilla de KBr y FTIR-DRIFT.

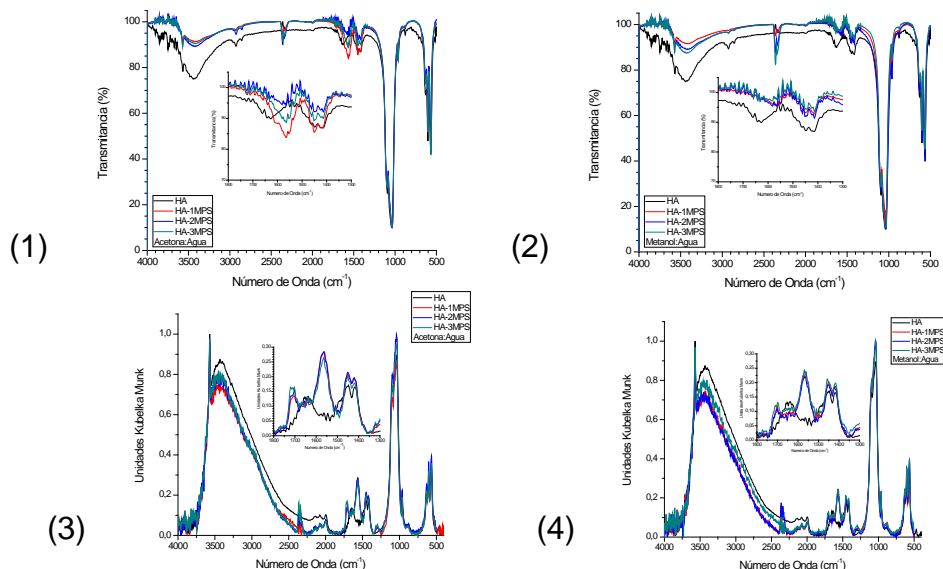
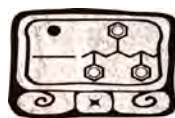


Figura 1. Espectros de FTIR de las partículas de HA funcionalizadas con MPS mediante dos sistemas: 1) pastilla de KBr (acetona:agua), 2) pastilla de KBr (metanol:agua), 3) DRIFT (acetona:agua) y 4) DRIFT(metanol:agua).

Los resultados obtenidos de la caracterización mecánica a compresión de los cementos óseos mostró que se obtuvieron propiedades iguales o mayores a las reportadas en la literatura para esta clase de materiales, así como superiores a las exigidas por la norma ISO 5833 70 MPa) [8,12,13,15]. También se pudo observar que las propiedades fueron ligeramente mayores en los cementos en donde se utilizó un baño de ultrasonido durante la preparación del cemento, en comparación a aquellos en donde no se empleó esta técnica; en estos últimos se obtuvieron numerosas aglomeraciones de HA. Los resultados también mostraron que se obtuvieron mejores propiedades con el sistema metanol:agua en comparación con el sistema acetona:agua; de hecho, la mayor resistencia a compresión se obtuvo con 2% de MPS en el primer sistema. Este resultado parece ir en oposición a los resultados obtenidos durante la caracterización de las partículas funcionalizadas, ya que fue, precisamente, el sistema acetona:agua el que mostró mayor evidencia de agente de acoplamiento sobre la superficie de la HA. Lo anterior puede ser explicado si se considera el hecho de que es posible que en el sistema acetona:agua, el agente de acoplamiento no haya reaccionado completamente con la HA y en su lugar estuvieran formando polisiloxanos sobre la superficie de la HA.

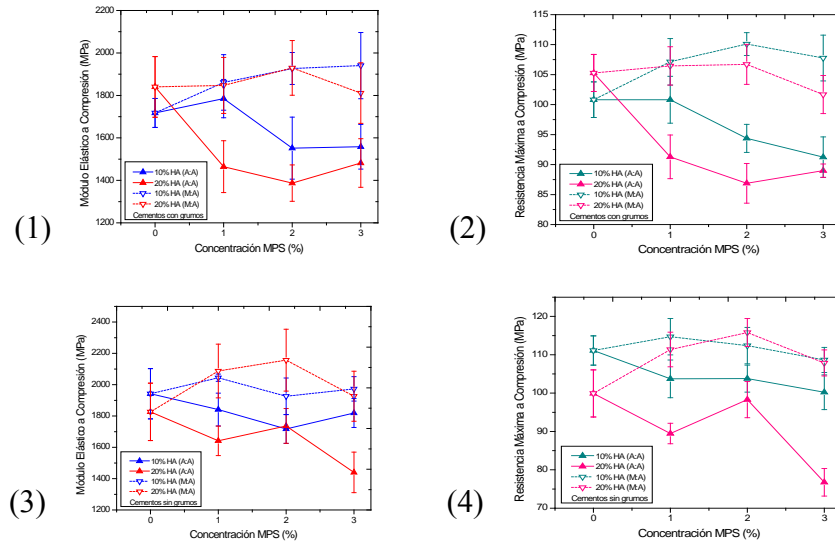


Figura 2. Pruebas mecánicas a compresión de cementos óseos: con aglomerados 1) módulo elástico y 2) resistencia máxima; y con baño de ultrasonido 3) módulo elástico y 4) resistencia máxima.

En los ensayos de flexión se obtuvieron módulos superiores a los exigidos por la norma ISO 5833 (≥ 1800 MPa) y resistencias ligeramente mayores con el sistema metanol:agua (≥ 50 MPa). Tanto en las pruebas mecánicas a flexión (figura 3) como en las de tensión (figura 4) no se obtuvieron cambios significativos, es decir, no se observaron mejoras significativas en el material con los sistemas de silanización y las concentraciones utilizadas del agente de acoplamiento, sin embargo, en ambas pruebas se obtuvieron propiedades ligeramente mayores o semejantes a las reportadas en la literatura [11,16].

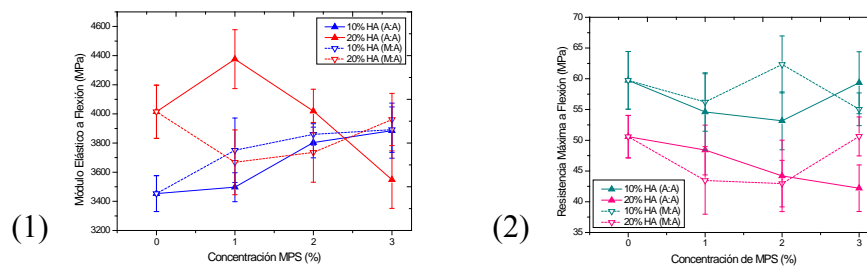


Figura 3. Pruebas mecánicas a flexión: 1) módulo elástico y 2) resistencia máxima.

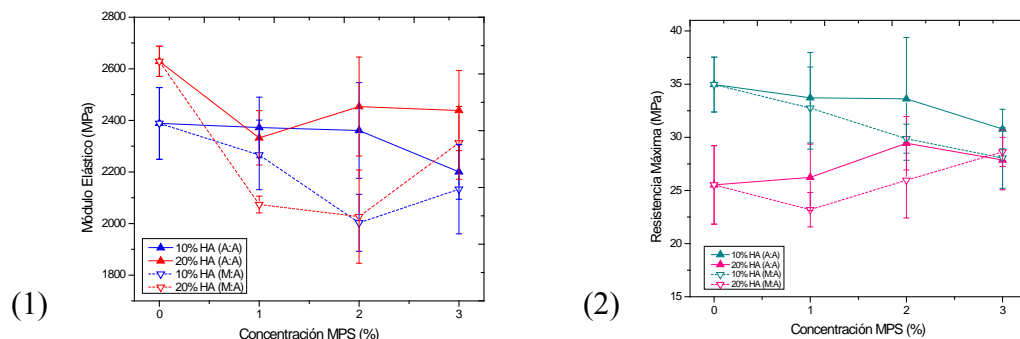
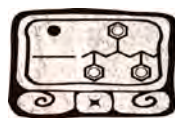


Figura 4. Pruebas mecánicas a tensión: 1) módulo elástico y 2) resistencia máxima.

Conclusiones

La funcionalización de la HA fue comprobada mediante EDX y FTIR-DRIFT; se observó que al aumentar la concentración del agente de acoplamiento, aumentó el porcentaje de silano depositado sobre la superficie de la HA.

La HA funcionalizada con el sistema metanol:agua permitió obtener mejores propiedades mecánicas en los cementos preparados con ella, que en aquellos preparados con HA silanizada con el sistema acetona:agua. La concentración de silano que mejores propiedades le impartió al cemento fue la del 2%. Los cementos presentaron propiedades mayores a la exigida por la norma ISO 5833 y propiedades semejantes o mayores a las reportadas a la literatura.

Agradecimientos

Este trabajo fue financiado por el CONACYT (México) a través del proyecto de Ciencia Básica 49680, denominado Preparación y caracterización de cementos óseos con propiedades mejoradas para VPP. Olga Cisneros también agradece la beca doctoral proporcionada por el CONACYT con número 172919.

Referencias

- [1] Park J.B.; Lakes, R.S. Biomaterials. An Introduction. EUA, *Plenum Press* (1992) 154-156, 346-347.
- [2] Serbetci K, Korkusuz F., Hasirci N. Thermal and mechanical properties of hydroxyapatite impregnated acrylic bone cements. *Polymer Testing*, 23, 145-155, 2004.
- [3] Vasiliev, A.N.; Zlotnikov, E.; Khinast, J.G. Riman, R.E. Chemisorption of silane compounds on hydroxyapatites of various morphologies. *Script Mater* 58 (2008) 1039-1042.
- [4] Da Silva, O.G.; da Fonseca, M.G.; Arakaki, L.N.H. Silylated calcium phosphates and their new behavior for Cooper retention from aqueous solution. *Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng Aspects* 301 (2007) 376-391.
- [5] Toworfe, G.K.; Composto, R.J.; Shapiro, I.M.; Ducheyne, P. Nucleation and growth of calcium phosphate on amine- carboxyl- and hydroxyl-silane self assembled monolayers. *Biomaterials* 27 (2006) 631-642.
- [6] Davidenko N., García C.R., Sastre R. Composites dentales: efecto de la interfase y de otros factores sobre su durabilidad. *Revista de Plásticos Modernos* 81(2001) 54-63.

- [7] Wang, M.; Bonfield W., Chemically coupled hydroxyapatite-polyethylene composites: structure and properties. *Biomaterials* 22 (2001) 1311-1320.
- [8] Deb S., Aiyathurai L., Roether J.A., Luklinska Z.B. Development of high-viscosity, two paste bioactive bone cements. *Biomaterials* 26 (2005) 3713-3718.
- [9] Ho, E.; Marcolongo, M. Effect of coupling agents on the local mechanical properties of bioactive dental composites by the nano-indentation technique. *Dental materials* 21 (2005) 656-664.
- [10] Domingo, C.; Loste, E.; Fraile, J. Grafting of trialkoxysilane on the surface of nanoparticles by conventional wet alcoholic and supercritical carbon dioxide deposition methods. *Journal of Supercritical Fluids* 37 (2006) 72-86.
- [11] Roether J.A., Deb S. The effect of surface treatment of hydroxyapatite on the properties of a bioactive bone cement. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 15(2004) 413-418.
- [12] Mori A., Ohtsuki C., Miyazaki T., Sugino A., Tanihara M., Kuramoto K., Osaka A. Synthesis of bioactive PMMA bone cement via modification with methacryloxypropyltrimethoxysilane and calcium acetate. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 16 (2005)713–718.
- [13] International Standard ISO 5833, Implant for surgery-acrylic resin cements, Switzerland, 1992.
- [14] International Standard ASTM D-638, Standard test method for tensile properties of plastics.
- [15] Canul C.A., Vargas C.R., Cauich R.J.V., Martínez R.A., Fernández, E.; Nazhat S.N. Comparative study of bone cements prepared with either HA or α -TCP and functionalized methacrylates. *J Biomed Mater Res Part B Appl Biomater* 64 B (2003) 27-37.
- [16] Tham W.L., Chow W.S., Mohd Z.A. The Effect of 3-(Trimethoxysilyl) Propyl Methacrylate on the Mechanical, Thermal, and Morphological Properties of Poly(methyl methacrylate)/Hydroxyapatite Composites. *Journal of Applied Polymer Science* 118 (2010) 218-228.

Celda de electrocultivo celular

Raúl Montiel¹, Olayo Roberto¹, Juan Morales¹, Heber A. González¹, Rafael Godínez¹.

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 los resultados obtenidos de un pozo de electro-cultivo celular, diseñado y fabricado en la UAM-Iz. El dispositivo hecho de material acrílico básicamente es un pequeño depósito cilíndrico que contiene dos discos del mismo material. El primero soporta un vidrio cubre objetos el cual fue recubierto por Plasma, de un polímero conductor (polipirrol) el cual contiene el cultivo celular que se va a analizar. El segundo disco contiene un par de electrodos de platino rodeados por cellos delgados de teflón, y un soporte con un resorte de acero inoxidable, para dar presión a los sellos evitando que el líquido fisiológico y los nutrientes toquen los electrodos. Se presenta la calibración y los resultados preliminares de cultivos celulares en los cuales se varía el espesor de la película de polipirrol, el voltaje CC aplicado, y los pulsos CA. Para la obtención de los resultados, se midió la asignación del campo eléctrico, se cumplieron con las normas de protocolo se con el fin de asegurar la viabilidad de células sanas, evitando la contaminación del sistema para lograr un óptimo crecimiento celular. Al constatar el funcionamiento de esta celda de electrocultivo, se procederá a la construcción de otras 4 para tener más condiciones de células y condiciones de electrocultivo.

Introducción

Para obtener información a cerca de la condición fisiológica de las células, de los posibles efectos de los campos eléctricos aplicados a ellas, y por lo tanto a los tejidos de los organismos de donde proceden, se diseñó y construyó una unidad de celda de electro-cultivo, como parte de un conjunto mayor de cinco unidades **Figura 1**. Con este dispositivo, se podrá estudiar la adhesión celular, difusión y la motilidad de las células. El experimento original y algunos estudios previos, procede de Galvani [1]. En otras investigaciones, se ha encontrado que la aplicación de una estimulación por campo eléctrico de estimulación “Electric Field Stimulation (EFs) promueve ciertas reacciones electroquímicas que contribuyen a la regeneración de los tejidos vivos [2]. Para estudiar dicha información y con el diseño y construcción de una Celda de Electro-Cultivo Celular, en este trabajo se discute el mapeo de las conductividades que se presentan en una pequeña área de un polímero conductor (polipirrol), localizada entre dos electrodos de oro, a través de los cuales se aplica un gradiente de Voltaje Directo (“DC”). La sección del polímero conductor en contacto con cada uno de los electrodos de oro; no se mojan con el líquido fisiológico y nutrientes, que contienen el cultivo celular y que se encuentra entre dichos electrodos **Figura 2**. Se espera que con dicho mapeo se pueda aplicar un voltaje directo o pulsado, dentro de los tejidos (campos eléctricos endógenos), para estudiar cómo responden las células a estos gradientes y su papel en el desarrollo de la reparación de los tejidos.

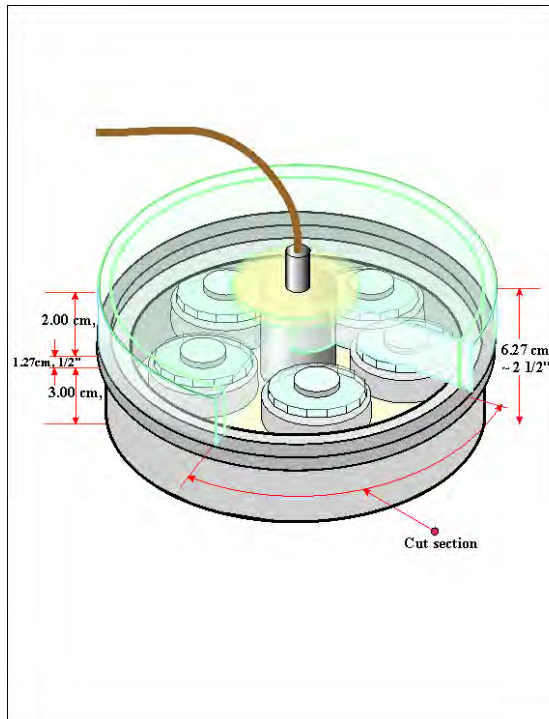


Figura 1

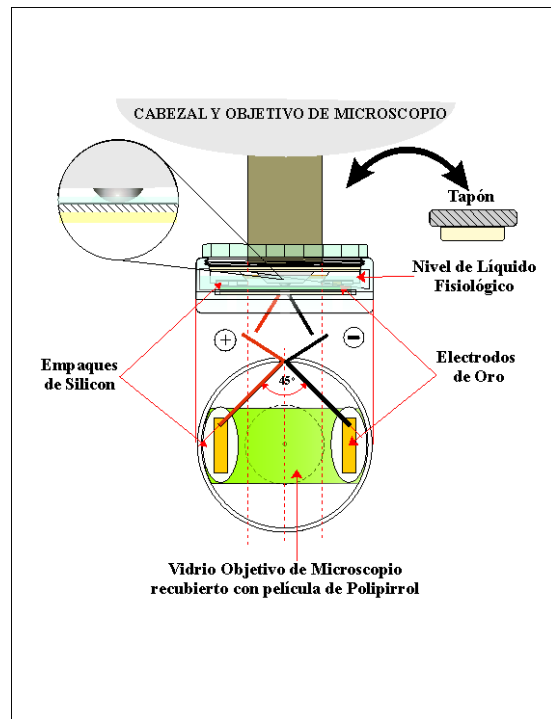


Figura 2

Discusión Teórica

La conductividad eléctrica de una solución es la expresión numérica de su capacidad para transportar una corriente eléctrica. Esta capacidad depende de la presencia de iones en la solución, de su concentración total, de su movilidad, de su carga o valencia y de las concentraciones relativas, así como de la temperatura a la cual se realiza la medición. De los muchos factores que afectan el comportamiento de los iones en solución, las atracciones y repulsiones eléctricas entre los iones y la agitación térmica, son quizá los más importantes. Estos efectos se expresan a través de un parámetro conocido como “fuerza de la solución”, μ

$$\mu = \frac{1}{2 \sum (C_i \cdot Z_i^2)}$$
 ; en donde C_i y Z_i representan la concentración y la carga iónica del

componente i . La mayoría de los ácidos, bases y sales inorgánicas son relativamente “buenos conductores” de la corriente eléctrica. Inversamente, las soluciones acuosas de solutos orgánicos, que no se disocian o se disocian muy poco en el agua, poseen conductividades eléctricas muy bajas o similares a las del agua pura. Los conductímetros miden la resistencia de una solución (sistema acuoso) al paso de una corriente eléctrica y convierte estos valores en unidades inversas de “conductividad eléctrica”. Estas corrientes eléctricas son referenciadas al contenido de sólidos y una temperatura dada con respecto a la del NaCl. Como la resistencia de un cuerpo es inversamente proporcional a su sección transversal y directamente proporcional a su longitud, se

considera como estándar de comparación la resistencia de un cubo de 1 cm de lado del material que se examina, el recíproco de esta medida es la **Conductancia Específica**.

Resistencia, Conductancia y Conductividad

Para un cierto volumen de una solución, su resistencia, R , viene dada por:

$$R = \rho \left(\frac{l}{A} \right)$$

Donde ρ es la resistividad de la solución (en ohm.cm), A es el área a través de la cual se produce el flujo eléctrico (en cm²) y l es la distancia entre las dos planos considerados (en cm). La resistividad, que normalmente es una función de la temperatura, es una característica del material en el cilindro y es independiente de la forma geométrica del material mientras que R depende de cuan largo y grueso es el cilindro. Tomando el recíproco de la relación anterior se obtiene.

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{\rho} \left(\frac{A}{l} \right)$$

Cilindro de sección transversal A y longitud l . El cilindro puede ser un metal o una solución acuosa de un electrolito. Se define la conductancia electrolítica (L) como la magnitud inversa de la resistencia ($L=1/R$) cuya unidad son Siemens (S o Ω^{-1}). Definimos la inversa de la resistividad como la conductividad. Re-escribimos la relación anterior como

$$L = \kappa \left(\frac{A}{l} \right)$$

Esta expresión es la **Conductividad Específica**. Las unidades de κ son entonces, $S \text{ cm}^{-1}$. De acuerdo con la ecuación la expresión de κ ($\kappa = 1/\rho$) la conductividad de una disolución es la conductancia de la misma encerrada en un cubo de 1 cm^3 ($= 1 \text{ cm}$, $A = 1 \text{ cm}^2$). La razón (l/A) se define como la **Constante de la Celda** de conductividad, K . La relación última relación, ahora se puede escribir:

$$K = \frac{l}{A}$$

$$\kappa = K * L$$

El valor de κ no es una cantidad muy útil para comparar la conductividad de diferentes solutos en soluciones de diferente concentración, esto es debido a que si una solución de un electrolito tiene mayor concentración que otra, la más concentrada tendrá mayor conductividad por tener más iones. El estándar de calibración que normalmente se usa es el **KCl**. La Constante de una celda en particular se calcula por medio de la siguiente expresión:

$$C, \text{ cm}^{-1} = 0.001412 R_{KCl} [1 + 0.019(T-25)] ; \text{ en donde:}$$



R_{KCl} = resistencia medida en ohms, y T = temperatura en °C. La equivalencia de unidades en esta expresión es como sigue:

$S/m = (\text{ohms}\cdot\text{m})^{-1}$; $\text{mho}/\text{cm} = (\text{ohms}\cdot\text{cm})^{-1}$; $\mu\text{S}/\text{cm} = \mu\text{mho}/\text{cm}$; **S – siemens**

DMEM growth medium buffer (**conductivity**, 14,507 μS).

Existen métodos y programas de computación donde se puede simular la distribución de las líneas de flujo de un campo eléctrico **Figura 3**, sin embargo, en el diseño de nuestro dispositivo, los electrodos no hacen contacto directo con el medio de cultivo, que es una solución electrolítica con nutrientes, (D-MEM con 0.37% NaHCO_3 , Suero Fetal Bovino al 10% y suplementado con Antibiótico-Antimicótico), y una conductividad de **14,507 μS**). La conducción se establece a través de la película de **Polipirrol** la cual tiene un espesor del orden de **$d \sim 100 \mu\text{m}$** , en este sentido, podemos suponer que nuestro sistema se puede procesar en dos dimensiones sin cometer mucho error.

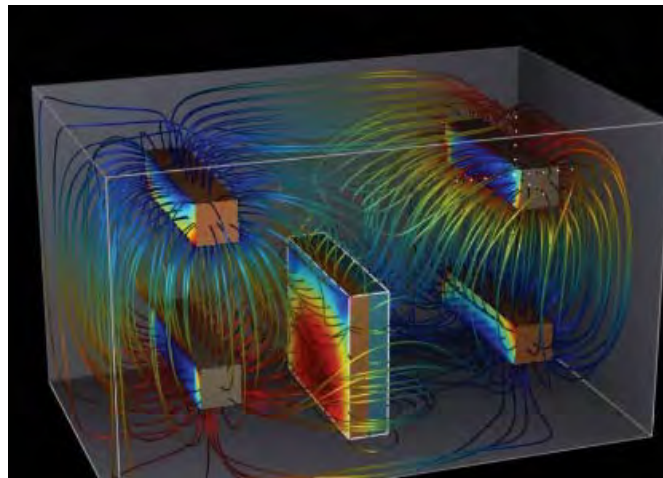


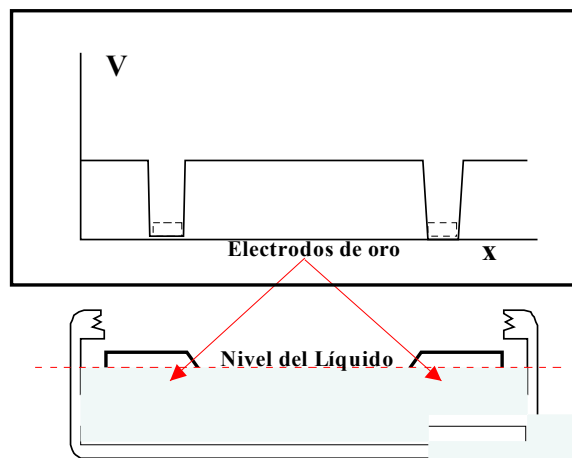
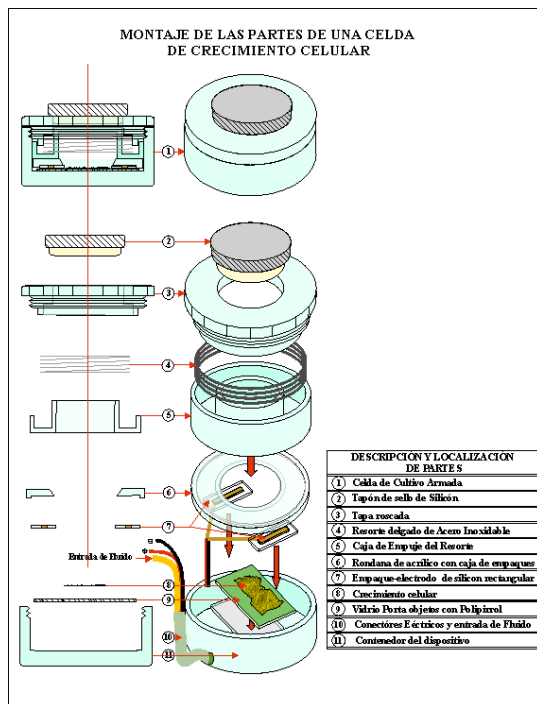
Figura 3

En un tejido lesionado, se entiende al potencial de lesión como la diferencia de potencial entre tejidos heridos y el potencial de las zonas no heridas. Un potencial de lesión es un gradiente de voltaje con corriente constante de larga duración (Corriente Directa, DC) inducido dentro de los espacios intracelulares y extracelulares por corrientes que fluyen dentro y alrededor de una célula lesionada. Se sabe que la estimulación por campo eléctrico endógena, (EFs) está presente muchas horas o días en heridas y en las áreas de migración durante el desarrollo y crecimiento de una célula activa por lo tanto se considera que hay fuerte evidencia de que este tipo de estimulaciones son esenciales para regular apropiadamente, el comportamiento de una célula durante la morfogénesis y regeneración del tejido [5].

Para estudiar el efecto de la corriente eléctrica en los tejidos, se diseñó una celda de electrocultivo con un sistema especial de electrodos que consisten en, placas delgadas de oro (**4 x 20 x 0.3 mm**) las cuales fueron colocadas dentro de empaques de Silicón ajustados para que los electrodos tengan contacto eléctrico solo con la película de polipirrol. Lo anterior, nos sirve para



aplicar en una forma uniforme la estimulación de campo eléctrico (EFs), en una zona con límites bien definidos, por ejemplo en la regeneración de un tejido por medio de una estructura de soporte o andamio, resulta ventajoso utilizar como materiales de andamios un conductor orgánico biodegradable. Anteriormente se ha reportado la obtención de películas de polipirrol por polimerización con plasma que presentan una superficie conductora que puede ser usada como andamio, el cual puede ser conectado a un circuito eléctrico como un simple conductor en el que sólo las células o en el andamio se ven afectadas por la estimulación eléctrica [3].



Conclusiones

Por claridad y falta de espacio, los resultados del efecto de la estimulación del crecimiento celular por Campo eléctrico, se presentan en el cartel con amplificación suficiente para observar dicho efecto.

Referencias

- [1]. Guixin Shi, Mahmoud Rouabhia, Shiyun Meng, Ze Zhang., *Journal of Biomedical Materials Research*. Part A, 1026-1037 (2007).
- [2]. Trojanowicz M, Matuszewski W, Podsiadła M., *Biosens Bioelectron*. 5, 149-156 (1990)
- [3]. Lassalle N, Vieil E, Correia JP, Abrantes LM., *Biosens Bioelectron*. 16: 295-303, (2001).



Mérida, Yucatán, 7-10 de Noviembre de 2012

- [4]. Geddes LA and Hoff HE. The discovery of bioelectricity and current electricity. The Galvani-Volta controversy. IEEE Spectrum 8: 38–46, 1971.”
- [5]. McCaig, Colin D., Ann M. Rajnicek, Bing Song, and Min Zhao. Controlling Cell Behavior Electrically: Current Views and Future Potential. Physiol Rev 85: 943-978, 2005; Physiol Rev • VOL 85 • JULY 2005
- [6]. G.J. Cruz, J. Morales, R. Olayo. Films obtained by plasma polymerization of pyrrole Thin Solid Films, 342, 119-126, 1999



Diseño y construcción de un colector para producción de andamios cilíndricos para la regeneración de arterias y venas

Raúl Montiel¹, Lizeth Avila², Ricardo Vera-Graziano², Alfredo Maciel².

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.

²Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM, Ciudad Universitaria, D. F., 04510, Apdo. Postal 70-360, México

RESUMEN

En este trabajo se presenta el diseño y construcción de un colector de nano-fibras para producir andamios que sirvan como estructuras de soporte para la regeneración del tejido celular venoso. Dicho colector tiene las características para producir andamios tubulares de diversos diámetros interiores, y un movimiento oscilatorio para homogenizar el diámetro externo del andamio tubular. Este colector proporciona un tramado entrecruzado para que la regeneración vascular soporte la Presión Arterial que se ejerce contra la pared de las arterias y venas. En este sentido, se sabe ampliamente que la presión arterial Diastólica: corresponde al valor mínimo de la tensión arterial cuando el corazón está en diástole o entre latidos cardíacos, la cual depende fundamentalmente de la resistencia vascular periférica, esto es, la distensibilidad de la pared de las arterias, es decir el efecto de la presión que ejerce la sangre sobre la pared del vaso. Ante esto se debe reconocer que cualquier intento de regeneración de arterias o venas debe considerar tanto el material como la morfología y estructura del andamio, para garantizar la resistencia mecánica del elemento regenerado. En general se usa Dacron, Teflón o Poliuretanos, para usarse como injertos o andamios para la regeneración celular de Arterias y Venas y capilares venosos.

Introducción

La pérdida o el deterioro de tejidos y órganos se trata normalmente con trasplantes halogénicos, el propio tejido del paciente y dispositivos médicos o farmacéuticos. Todos estos tratamientos tienen limitaciones inherentes y sustituyen imperfectamente el órgano o tejido. El número de trasplantes comparado con la demanda es muy pequeño y estos requieren un tratamiento que perjudica al sistema inmunológico. Con el avance del concepto medicina regenerativa, y en particular en el campo de la ingeniería de tejidos, se puede concebir un nuevo enfoque de tratamiento médico. La ingeniería de tejido tiene como objetivo regenerar los tejidos deteriorados (y los órganos en el futuro) in vitro, o a partir de una combinación de procesos in vivo e in vitro, para finalmente implantar el producto en la zona perjudicada y para obtener su máxima funcionalidad. Se esperan mejores procesos de recuperación así como mejorar la calidad de vida.

El diseño y la construcción de un dispositivo que actúa como colector en el proceso de Electro-hilado permitirá producir micro y nano-fibras que sirven como estructuras de soportes o andamios. Dichas nano-fibras se forman a partir de la combinación de distintos polímeros como el poli-ácido-glicólico (PGA), el poli-ácido-láctico (PLA), la polycaprolactona (PCL), el policarbonato-uretano (PCU) y la fibronectina, entre otros copolímeros como Poliglicerol-sebacato (PGS) y la ϵ -caprolactone (PCL). Estos polímeros han sido aceptados como materiales de uso biomédico, presentar distintas propiedades

mecánicas y físicas que van en función del peso molecular y las características químicas de los polímeros, las cuales se pueden manipular para que sean lo más favorables para el proceso de Electrohilado.

En este trabajo se presenta el diseño y la construcción de un colector para conformar andamios en 3D, por Electro-hilado que presenten características de adhesividad y bioactividad, que permita la conformación de tejido vascular con el objeto de remplazar neo-tejido de arterias, venas y capilares para las diferentes cardiopatías congénitas vasculares.

Descripción del Aparato

El aparato es un sistema que consta de un Motor Ligero pero muy potente (12 V, DC), el cual proporciona un movimiento de rotación a una varilla metálica que actúa como el colector enrollando, la nano-fibra a medida que sale del Electro-hilado. Este dispositivo, se desliza horizontalmente sobre dos barras de acero inoxidable pulidas, dicha oscilación es suave y tersa, ya que el motor oscilante está montado sobre dos baleros cilíndricos de precisión las cuales corren sobre las dos barras de acero. La velocidad de rotación puede variarse cambiando el voltaje de alimentación del Motor DC. Así mismo, la amplitud y velocidad de la oscilación puede variarse, por medio de un Servomotor que transmite la oscilación a una leva y esta a su vez al Motor DC. En la **Figura 1**, se muestra el aparato completo mostrando el Mandril o el cual es una especie de Porta Brocas (“Shuck) que puede sujetar varillas de diferentes diámetros, ($1/64$, $1/32$, $1/16$, y $1/8$ de pulgada). En la misma figura se muestra el soporte que detiene sin fricción el otro extremo de la varilla metálica. El mecanismo del dispositivo se encuentra dentro una caja de acrílico para protegerlo de la contaminación y para evitar posibles puntas de voltajes que desvíen las nano-fibras.

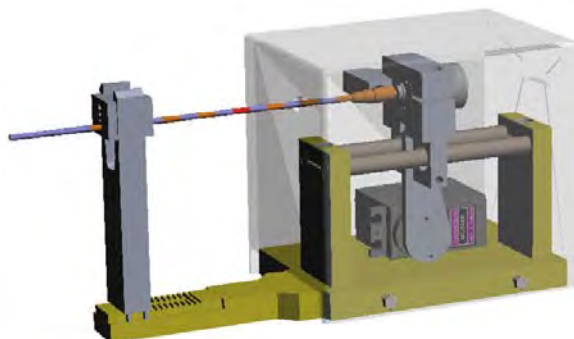


Figura 1. Colector completo

En la **Figura 2**, se muestra con mayor detalle, el dispositivo de aterrizaje de la varilla colectora del colector. **La Figura 3**, algunos andamios tubulares que se han obtenido con este colector.

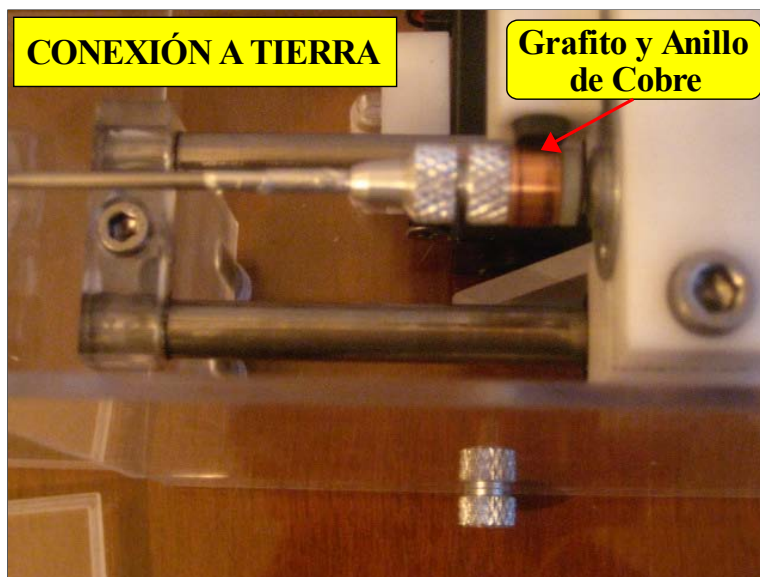


Figura 2. Aterrizaje del rotor

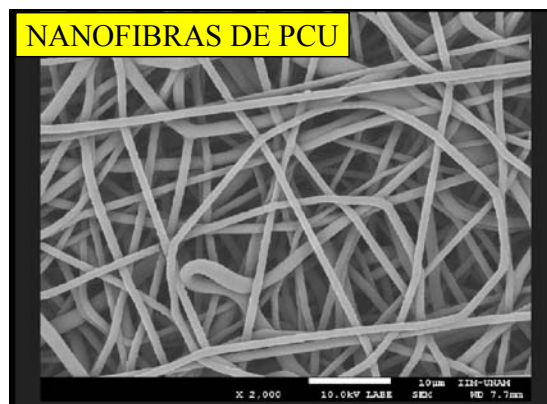


Figura 3 Sección del andamio y Microscopía electrónica del mismo

Conclusiones

Se considera que el desempeño del colector presentado, cumple con las características para fabricar andamios de nano-fibras de varios diámetros y de diferentes polímeros y copolímeros, satisfaciendo la homogeneidad y regularidad de distribución de las nano-fibras correspondientes. En el cartel se expone los avances del cultivo in vitro logrado con estos andamios.



XXV
Congreso Nacional
de la Sociedad
Polimérica de México

Mérida, Yucatán, 7-10 de Noviembre de 2012

Referencias

- [1]. Yakai Feng, Fanru Meng, Ruofag Xiao, Haiyang Zhao, Jintang Guo *Electrospinning of polycarbonate urethane biomaterials*, Front Chem Sci Eng, 5(1): 11-18 .
- [2]. C.V.C Bouten, P.Y.W. Dankers, A. Driessen-Mol, *Substrates for cardiovascular tissue engineering*, Advance drug Reviews 63 (2011) 221-241.
- [3]. Yuji Naito, Toshiharu Shinoka, Daniel Duncan, Narutoshi Hibino, Daniel Solomon, *Vascular tissue engineering: Towards the next generation vascular grafts*, Advance drug Reviews 63 (2011) 312-323.
- [4]. Bryan W. Tillman, Saami K. Yazdani, Sang Jin Lee, Randolph L. Geary , Anthony Atala *The in vivo stability of electrospun polycaprolactone-collagen scaffolds in vascular reconstruction*, Biomaterials 30 (2009) 583-588.



Sociedad Polimérica de México, A.C.



Centro de Investigación
Científica de Yucatán, A.C.

Aparato de coextrusión-electrospinning de doble husillo

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 desarrollaron el diseño y la fabricación de un dispositivo para el desarrollo de nuevos procesos en la producción de andamios de mayor viabilidad para su empleo en ingeniería de ejidos en la regeneración tanto de hueso como tejidos blandos. Este aparato tiene la versatilidad de extrusión en doble husillo (embobinado en espiral,) electrohilado (electrospinning), y co-electrohilado (co- electrospinning). Se puede producir andamios con porosidad interconectada a partir de poli-caprolactona, incorporándole diferentes concentraciones y distribución de tamaños de partículas de hidroxiapatita y β -fosfato tricálcico para aumentar la conductividad; con la posibilidad de adición de agentes bioactivos para la proliferación celular, y de diferenciación. El presente diseño, tendrá la posibilidad de graduar el tamaño y la distribución de la porosidad en los andamios, variando en continuo el agregado de los agentes bioactivos y demás componentes, además de controlar las propiedades mecánicas en las dos direcciones: radial y axial, lo cual potencialmente permitiría la mejor imitación de la complejidad natural de tejidos nativos, incluso podrían ser adecuados para la reparación de defectos óseos de tamaño crítico y artrodesis para aplicaciones de fusión espinal. El aparato está en la etapa de calibración y prueba.

Introducción

La reparación de grandes segmentos de defectos óseos, es decir de tamaño crítico, debido a diversas causas tales como, traumatismo, cirugías de resección del tumor, degeneración patológica y deformidades congénitas; representan un verdadero reto para cirugía ortopédica [1-4].

Actualmente, entre el 5 y 10% de dichas reparaciones resultan con tiempos muy largos de unión, o definitivamente en una falta de unión [1 - 2]. El autoinjerto (entiéndase del mismo individuo), sigue siendo la forma más idónea de los procedimientos de reparaciones óseas en clínicas [3,5-7]. Sin embargo, un porcentaje considerable de estos, resultan con complicaciones asociadas del sitio donante, porciones pequeñas del tejido, no homogeneidad del mismo, y una larga estancia de rehabilitación en el hospital [6-8]. El aloinjerto, tiene la desventaja de ser una fuente limitada de suministro, con riesgos de contaminación, incompatibilidad inmunogénica y en algunas ocasiones, incapacidad para la incorporación al hueso de huésped [3,7,8].

El diseño de injertos óseos sintéticos representa una alternativa en el tratamiento de defectos de mayor extensión [1-8]. Se ha demostrado la posibilidad de utilizar sustitutos de injerto de

huesos a partir de varios materiales tales como: metálicos, cerámicos y poliméricos [5,9-14]. Los cuales deben ser biocompatibles y biorreabsorbibles para evitar la necesidad de una segunda cirugía para retirar el injerto, derivada de las siguientes posibilidades:

i). Después de recuperación completa **ii).** Debido a la tardía respuesta inmunológica, **iii).** A un desgaste o desprendimiento del mismo.

Estos injertos sintéticos, debe tener propiedades mecánicas adecuadas y estables, para que se forme un tejido óseo funcional en la zona afectada, además dichos materiales deben tener una conductividad celular (Osteoconductor) y también un factor de inducción celular (Osteoinductor) [1,6-8,12]. En este sentido, la Ingeniería de tejido óseo estudia el uso de andamios poliméricos porosos en los que se siembran células precursoras del propio paciente, en estas investigaciones se han obtenido estructuras de tejido que se forman sobre los andamios a medida que aumenta la proliferación y diferenciación de las células cultivadas en un bioreactor las cuales potencialmente pueden ser posteriormente implantadas al sitio del defecto. Los materiales poliméricos más comunes para estos andamios de ingeniería de tejidos son ácido poliglicólico, polylactide, policaprolactona (PCL) y sus copolímeros o sus biocomponentes con partículas como hidroxapatita y tricálcico de fosfato, así como otros bioagentes como factores de crecimiento y algunas proteínas [6,7,9-14].

El diseño y la fabricación de injerto poliméricos, de hueso (biorreabsorbibles) y de andamios porosos, resulta complicado debido a la compleja estructura y composición del tejido humano en general [15,16]. Un ejemplo de esta complejidad, se manifiesta por ejemplo en la reparación de huesos largos como el fémur y la tibia, ya que sería deseable que los sustitutos de injerto de hueso pudieran adaptarse al módulo y a la porosidad variable, a lo largo de la dirección axial y transversal de este tipo de huesos [17,18].

Por lo tanto, para tratar de imitar las complejas variaciones encontradas en los tejidos óseos, se necesita un injerto de hueso sustituto y andamios con diversas distribuciones tridimensionales en composición, estructura. Los esfuerzos anteriores para generar tales injertos sustitutos fueron limitados por las metodologías convencionales existentes para la producción de andamios. Entre los métodos convencionales para la generación andamios calificados para este tipo de injertos, se encuentran, la fundición capa por capa, liofilización, la separación de fase y técnicas de protoimpreso rápido, incluyendo el modelado de deposición fundida, impresión 3D, sinterización láser selectiva y estereolitografía [15,16]. Sin embargo, ninguna de estas metodologías es suficientemente flexible para permitir la clasificación escalable industrialmente y reproducible de sustitutos de injerto de hueso y andamios para una amplia gama de composiciones, porosidades y con propiedades de mecánicas específicas.

A partir de polímeros biorreabsorbibles, osteoconductivos y aditivos, la tecnología de extrusión de doble tornillo puede aplicarse a la fabricación, injertos y andamios destinados a la regeneración y reparación del tejido óseo. En esta tecnología se incluyen extrusión de tornillo doble (TSE) con electrohilado y coextrusión. Normalmente para la fabricación de estructuras graduadas, se emplea PCL y biocompuestos de PCL con alta disponibilidad y partículas de fosfato tricalcico, (TCP) y PCL incorporaron con insulina y β -glycerophosphate [19-24]. La coextrusión para la fabricación de andamios graduados para injertos sustitutos de hueso consiste la obtención de una capa externa dura de PCL incorporado con partículas de Hidroxiapatita y de partículas de fosfato tricalcico HA/TCP y un núcleo con capa suave de PCL. La capa externa presenta menor porosidad y tamaños de poros más pequeños, y la suave capa de núcleo presenta mayor porosidad y mayor tamaño de poro (que recuerda al hueso cortical/esponjoso). La naturaleza interconectada de la porosidad de las capas internas y externas debe permitir la migración celular y el intercambio de nutrientes y metabólicos desechos en dirección radial, durante la regeneración ósea [25]. Además, los sustitutos de injerto de hueso biorreabsorbibles se pueden graduar también en la dirección axial. Esto se puede lograr cambiando la concentración de HA/TCP en la fabricación de la capa externa, en función de la distancia axial para dar lugar a un sustituto de injerto de hueso relativamente largo el cual requiere ser progresivamente más rígido en la dirección axial.

En método de extrusión de doble tornillo, la composición y la porosidad del extruidos, pueden modificarse como una función del tiempo al colectarlo en un cilindro que simultáneamente gira y se traslada para generar un andamio axial y radialmente graduado. Figura 1 [21,22]. La figura 1 muestra también el doble proceso de extrusión de tornillo aplicado concomitantemente con electrohilado para generar mallas de nanofibras que pueden ser graduadas en su porosidad, tamaño del poro y distribuciones de concentración de componentes bioactivos tales como β -gloycerofosfatico e insulina [19,20,23].

En este trabajo, se diseño y construyó un aparato, en donde se puede aplicar los nuevos procesos para la fabricación de andamios más realistas para el uso en la producción de injertos de hueso en la Ingeniería de tejidos. Este aparato es un extrusor de tornillo doble, que permite la coextrusión de varios componentes, y el electrohilado posterior de dichos componentes.

Descripción del aparato

El Co-extrusor básicamente consiste en un bloque de duraluminio el cual contiene en su interior, dos Tornillos de arrastre o Husillos, los cuales giran en sentido inverso uno respecto al otro, para arrastrar y comprimir un fundido de polímero forzándolo a salir por una boquilla o dado de

extrusión. Esta boquilla es intercambiable por una bobina de carga para adicionar otro polímero (o plastificantes), o por una boquilla capilar para hacer electro-hilado. El extrusor cuenta con casquillos de resistencias de calentamiento o en paquetes de estas, para calentamiento controlado del polímero el cual se carga por una pequeña tolva situada en el extremo contrario al de la boquilla. El sistema se controla por medio de engranes acoplados y un servomotor, cuyo control de velocidad se encuentra montado en una pequeña consola junto con los otros sistemas de registro y control de temperatura, **Figura 1,2,3.**

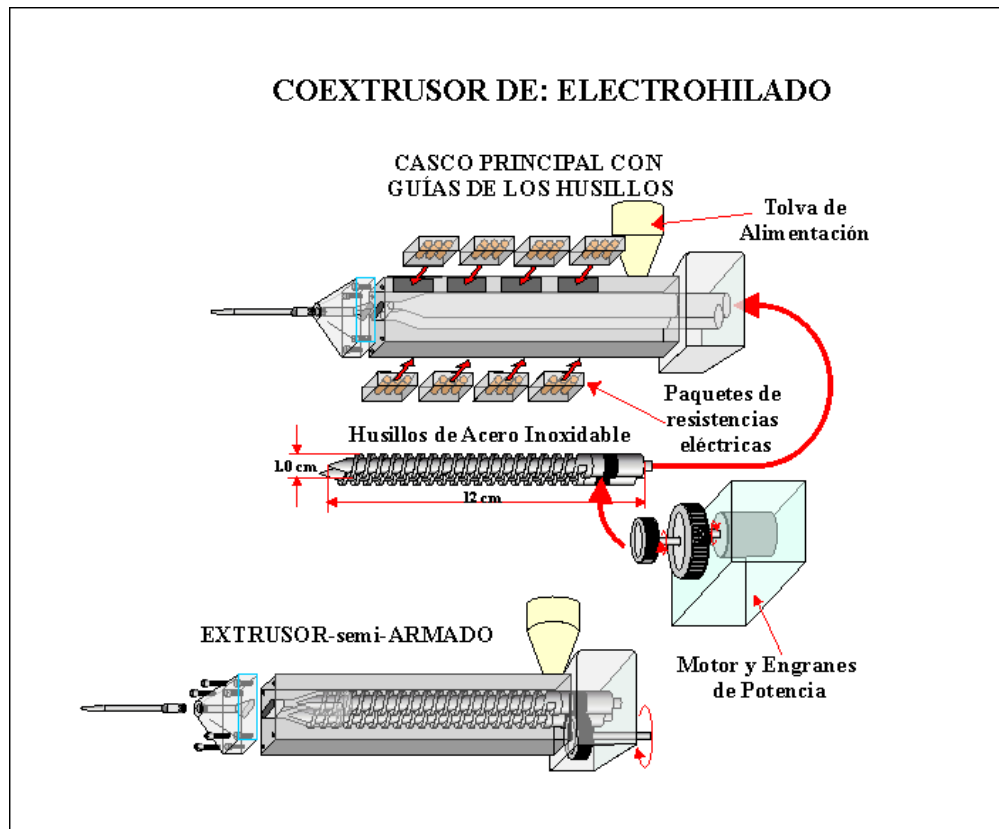


Figura 1



Figura 2



Figura 3

Discusión de los Resultados

El extrusor se encuentra en la etapa de ajuste y calibración de la velocidad de los husillos en la cámara de calentamiento **Figura 4-A**, La velocidad de giro debe ser ajustada a la masa de polímero en la tolva de carga **Figura 4-B**, Se calcular la velocidad de calentamiento en función de la velocidad de rotación y de transporte de la masa de polímero fundido, los cálculos corresponden a los datos teóricos de las Ecuaciones del caudal y la velocidad []

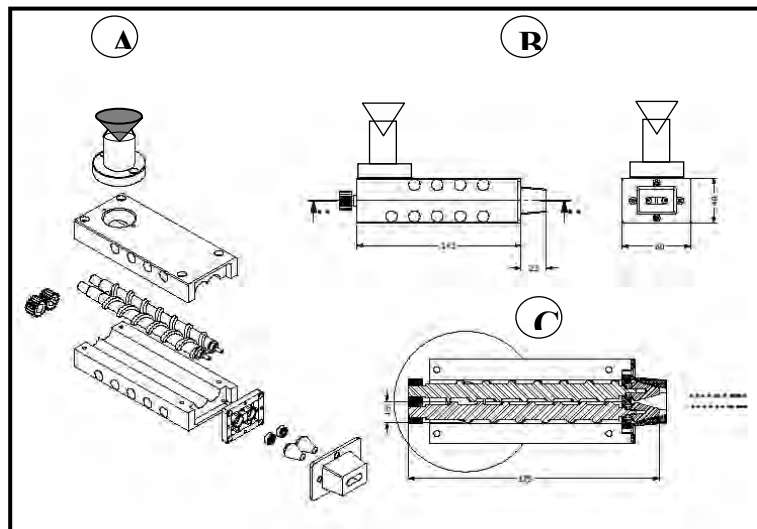
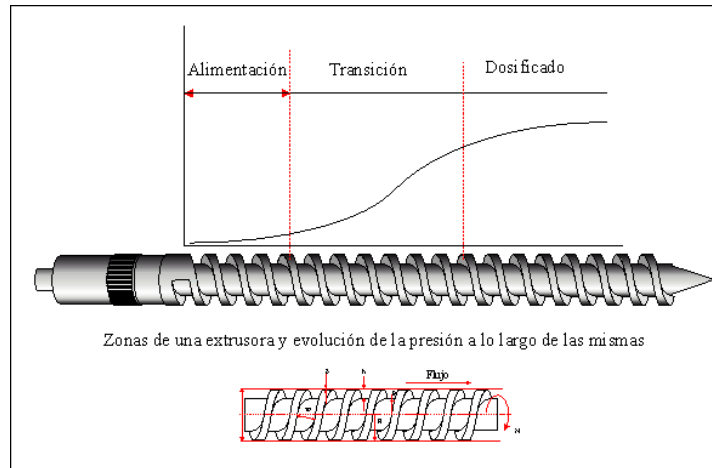


Figura 4



Mérida, Yucatán, 7-10 de Noviembre de 2012



$$v = \frac{V y}{h} + \frac{y(y-h)}{2 \eta} \left(\frac{dP}{dZ} \right) \text{ Velocidad lineal Periférica}$$

Referencias

- [1]. Calori, G. M.; Mazza, E.; Colombo, M.; Ripamonti, C. Injury: Int J Care Injured 2011, 42, S56-S63.
- [2]. Hesse, E.; Kluge, G.; Atfi, A.; Correa, D.; Haasper, C.; Berding, G.; Shin, H.; Vierung, J.; Langer, F.; Vogt, P. M.; Krettek, C.; Jagodzinski, M. Bone 2010, 46, 1457-1463.
- [3]. Horner, E. A.; Kirkham, J.; Wood, D.; Curran, S.; Smith, M.; Thomson, B.; Yang, X. B. Tissue Eng Part B Rev 2010, 16(2), 263-271.
- [4]. Franceschi, R. T. J Dent Res 2005, 84(12), 1093-1103.
- [5]. Finkemeier, C. G. J Bone Joint Surg Am 2002, 84A, 454-64.
- [6]. Lichte, P.; Pape, H. C.; Pufe, T.; Kobbe, P.; Fischer, H. Injury 2011, 42(6), 569-573.
- [7]. Faour, O.; Dimitriou, R.; Cousins, C. A.; Giannoudis, P. V. Injury 2011, 42(S2), S87, 90.
- [8]. Frohlich, M.; Grayson, W. L.; Wan, L. Q.; Marolt, D.; Drobic, M.; Vunjak-Novakovic, G. Cur Stem Cell Res Ther 2008, 3(4), 254-264.
- [9]. Liu, X.; Ma, P. X. Ann Biomed Eng 2004, 32(3), 477-486.
- [10]. Hutmacher, D. W. Biomaterials 2000, 21, 2529-2543.
- [11]. Navarro, M.; Michiardi, A.; Castano, O.; Planell, J. A. J R Soc Interface 2008, 5, 1137-1158.
- [12]. Nair, L. S.; Laurencin, C. T. Prog Polym Sci 2007, 32, 762-98.
- [13]. Martina, M.; Hutmacher, D. M. Polym Int 2007, 56, 145-157.
- [14]. Gunatillake, P. A.; Adhikari, R. Eur Cell Mat 2003, 5, 1-16.
- [15]. Leong, K. F.; Chua, C. K.; Sudarmadji, N.; Yeong, W. Y. J Mech Behav Biomed Mat 2008, 1(2), 140-152.
- [16]. Pompe, W.; Worch, H.; Epple, M.; Friess, W.; Gelinsky, M.; Greil, P.; Hempel, U.; Scharnweber, D.; Schulte, K. Mater Sci Eng A 2003, A362, 40-60.
- [17]. Cuppone, M.; Seedhom, B. B.; Berry, E.; Ostell, A. E. Calcif Tissue Int 2004, 74, 302-309.



XXV
Congreso Nacional
de la Sociedad
Polimérica de México

Mérida, Yucatán, 7-10 de Noviembre de 2012

- [18]. Bretcanu, O.; Samaille, C.; Boccaccini, A. R. *J Mater Sci* 2008, 43, 4127-4134.
- [19]. Eriskan, C.; Kalyon, D. M.; Wang, H. *Nanotechnology* 2008, 18, 1-8.
- [20]. Eriskan, C.; Kalyon, D. M.; Wang, H. *Biomaterials*, 2008, 29, 4065-4073.
- [21]. Ozkan, S.; Kalyon, D. M.; Yu, X. *J Biomed Mater Res A* 2010, 92(3), 1007-1018.
- [22]. Ozkan, S.; Kalyon, D. M.; Yu, X.; McKelvey, C. A.; Lowinger, M. *Biomaterials*, 2009, 30, 4336-4347.
- [23]. Eriskan C.; Kalyon, D. M.; Wang, H.; Ornek-Ballanco, C.; Xu, J. *Tissue Eng Part A* 2011, 7(9-10), 1239-1252.
- [24]. M. Beltran y A. Mancilla, *Tecnología Polímeros*.



Sociedad Polimérica de México, A.C.



Centro de Investigación
Científica de Yucatán, A.C.



XXV
Congreso Nacional
de la Sociedad
Polimérica de México

Mérida, Yucatán, 7-10 de Noviembre de 2012

Aplicación de la liofilización para la obtención de andamios de PLLA

J. Sánchez-Pech, F. Hernández-Sánchez, H. Carrillo-Escalante
Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C. C. 43 No.130, Chuburná de Hidalgo, 97200,
Mérida, Yucatán, México.

RESUMEN

Para la preparación de andamios se han utilizado diversas técnicas, por ejemplo la laminación de membranas, espumado con alta presión y liberación de partículas, impresión tridimensional, liofilización, entre otras.

La obtención de andamios a base de ácido poliláctico utilizando el método de liofilización y usando como disolvente el dioxano, requiere la conjugación de algunos parámetros, tales como la cantidad de material (concentración de la disolución), la temperatura de templado, la presión y el tiempo de extracción del disolvente.

Variando la concentración de la disolución, la temperatura de templado de la disolución polimérica y la presión (de vacío), se obtuvieron andamios con características morfológicas iguales a las reportadas por Navarro [1], con la diferencia de que el tiempo de extracción se redujo aproximadamente en un 30%. Los andamios obtenidos mediante el templado de la disolución polimérica con Nitrógeno (-195°C) presentan porosidades de entre 5 μm y de 15 μm en promedio. Cuando el templado se realizó por medio de una nevera el tamaño de los poros fue de entre 50 μm y de 300 μm .

Los andamios con la porosidad de entre 5 μm y de 15, pueden ser aplicados para el crecimiento de fibroblastos; los de entre 50 μm y de 300 μm para la regeneración de huesos, como lo señala Shoufeng Yang [2].

Introducción

Actualmente existe una disciplina encargada de investigar y desarrollar métodos alternativos al trasplante de órganos, la llamada "Ingeniería Tisular". Este término comenzó a usarse en la primavera de 1987 durante una reunión de la Fundación Nacional de Ciencias, pero muchas de las técnicas utilizadas en ella habían sido desarrolladas en décadas anteriores. [3]

El principal objetivo de esta disciplina es la generación artificial de tejido, y hoy en día, la ingeniería tisular busca que los materiales interactúen con el tejido de forma específica, mediante estímulos a nivel celular y molecular, y combinan las propiedades de bioabsorbibilidad y bioactividad dentro del mismo material.

Un andamio es un soporte que funciona como una matriz extracelular que permite la regeneración de tejido [4]. Entre los materiales usados para la fabricación de andamios se



encuentra el ácido poli-L-láctico, un polímero ampliamente utilizado como biomaterial para el uso en suturas bio-absorbibles desde la década de los setenta. Este material ha sido evaluado y aprobado por la Food and Drug Administration (FDA) de Estados Unidos para su uso en el cuerpo humano.

Un andamio debe poseer las siguientes características para su óptimo funcionamiento.

- Propiedades superficiales que promuevan la adhesión celular, la proliferación y la diferenciación.
- Rapidez de degradación controlable.
- Existencia de biocompatibilidad.
- Los productos de degradación sean excretados por las vías naturales metabólicas.
- Proveer una alta superficie de contacto.
- Fácil procesamiento para la obtención de figuras tridimensionales.
- Propiedades mecánicas capaces de soportar esfuerzos de tensión en aplicaciones específicas.

Para la preparación de andamios se tienen diversas técnicas como lo son: Laminación de membranas, Espumado con alta presión y liberación de partículas, Impresión tridimensional, Liofilización, entre otras [1]

En este documento se expondrá la metodología para la obtención de andamios mediante la técnica de Liofilización.

EXPERIMENTAL

Materiales

Ácido Poliláctico

El poliácido-L-láctico (PLLA) es el producto resultante de la polimerización de ácido L, L-láctico (también conocido como L-láctico).

Sus características térmicas están definidas por un elevado punto de fusión (175-178° °C) y una temperatura de transición vítrea de 60-65 °C. En la *tabla 1* se presenta un resumen de las propiedades físicas y químicas del PLLA.



Tabla 1.-Resumen de propiedades físicas y químicas del PLLA

Acido Poli- Láctico, ácido poly (2 hidroxipropiónico)	
Tm	175-178 °C
Tg	60-65°C
Soluble en	Dioxano, Dicloroetano, Heptano, DMF, Isopropanol, MIBK, Octanol, THF, Tolueno
Estado	Semicristalino

Dioxano

El 1,4-dioxano (*figura 2*) se utiliza como disolvente, se ha elegido debido a que se demostró en reportes anteriores que es el mejor disolvente para el PLLA, en la *tabla 2* se muestran algunas de sus propiedades.

Tabla 2 .-propiedades del dioxano

1,4-Dioxano	
Fórmula molecular	C ₄ H ₈ O ₂
Temperatura de fusión	12°C
Punto de ebullición	101 °C
Estado	líquido

La temperatura de fusión que tiene este disolvente es la indicada para la técnica de liofilización, ya que durante el proceso es fácil mantener el sistema por debajo de los 12°C lo cual es un ambiente favorable para que exista la sublimación.

Preparación de andamios

Se preparó una mezcla cuyo contenido fue de PLLA con dioxano al 15% en relación peso/volumen. Esta disolución se efectuó a 45 °C durante cinco horas.

Posteriormente se deja enfriar a temperatura ambiente durante treinta minutos, durante la disolución del PLLA se colocó hielo en una caja de poliestireno expandido que previamente se había llenado con agua y se agregó ½ kg de NaCl (para preparar una salmuera).

Dentro del agua con hielo se sumergió el desecador, verificando la temperatura interna del desecador usando un termómetro, la cual debe ser menor a 10 °C, esto es, para tener una sublimación exitosa del disolvente.

La disolución preparada se vertió en una caja de Petri la cual es congelada. Es en esta etapa del proceso en donde se define el tamaño de poro. Al templar la disolución polimérica



con nitrógeno líquido ($-195\text{ }^{\circ}\text{C}$) se obtienen poros pequeños, al templar utilizando la nevera (0 a $-12\text{ }^{\circ}\text{C}$) se obtienen poros grandes, es de suma importancia que durante este proceso se verifique el congelamiento de la mezcla. Utilizando el nitrógeno líquido aproximadamente en un tiempo de 1 minuto, mientras que en la nevera se debe congelar durante 24 h.

Posteriormente, se introduce la mezcla que se encuentra congelada, dentro del desecador y se crea vacío (75 cm de Hg) mediante una bomba. Se mantuvo la bomba encendida

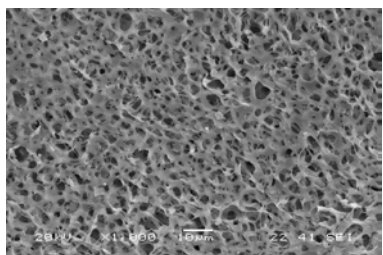


Figura 1 a.- Ampliación de un andamio obtenido con una presión de vacío de 70 cm de Hg , temperatura de templado de $-195\text{ }^{\circ}\text{C}$

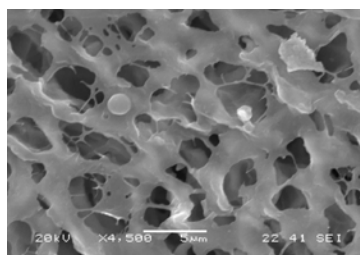


Figura 1 b.- Ampliación de un andamio obtenido con una presión de vacío de 70 cm de Hg , temperatura de templado de $-195\text{ }^{\circ}\text{C}$

durante 6 h, en donde el sistema se encontraba a temperatura entre $3\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $10\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Después de ese lapso de tiempo se selló completamente el desecador y se apagó la bomba, dejando la muestra por doce horas en reposo y en vacío.

Resultados y discusión

Análisis microscópico

Las muestras se analizaron el Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) marca JEOL JSM-6360 LV. Durante el análisis de las muestras obtenidas se observaron diferentes cambios en la morfología del poro, en algunos casos no se observó porosidad.

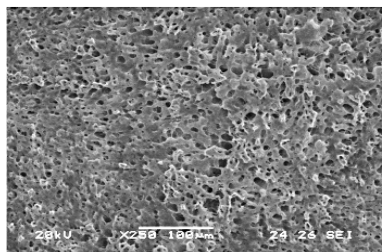


Figura 1 c.- Ampliación de un andamio obtenido con una presión de vacío de 75 cm de Hg, temperatura de templado de -195 °C

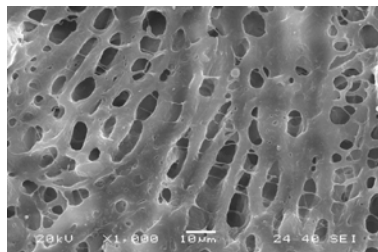


Figura 1 d.- Ampliación de un andamio obtenido con una presión de vacío de 75 cm de Hg, temperatura de templado de -195 °C

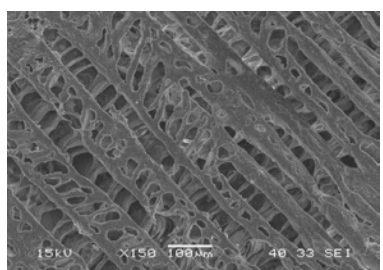


Figura 2 a.- Ampliación de un andamio obtenido con una presión de vacío de 75 cm de Hg, temperatura de templado de entre 0°C y 12 °C

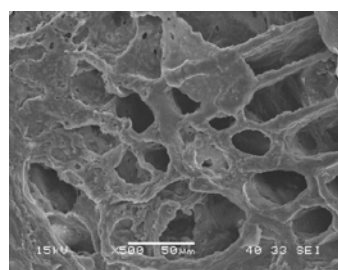


Figura 2 b.- Ampliación de un andamio obtenido con una presión de vacío de 75 cm de Hg, temperatura de templado de entre 0°C y 12 °C

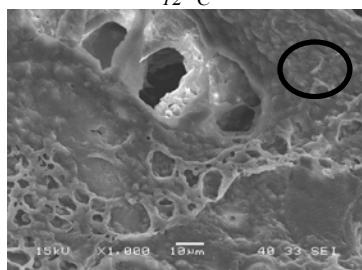


Figura 2 c.- Ampliación de un andamio obtenido con una presión de vacío de 75 cm de Hg, temperatura de templado de entre 0°C y 12 °C

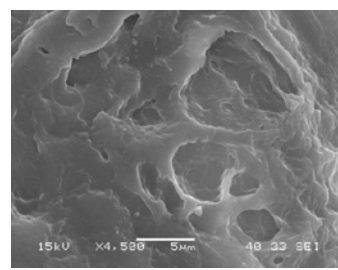


Figura 2 d.- Ampliación de un andamio obtenido con una presión de vacío de 75 cm de Hg, temperatura de templado de entre 0°C y 12 °C

En las siguientes figuras 1 y 2 se muestran andamios obtenidos siguiendo la metodología ya descrita con anterioridad.

Variando la concentración de la disolución, la temperatura de templado de la disolución polimérica y la presión (de vacío), se obtuvieron andamios con características morfológicas iguales a las reportadas por Navarro [1], con la diferencia de que el tiempo de extracción se redujo aproximadamente en un 30%. Fijando una temperatura por debajo de la temperatura de cristalización de la disolución y variando la presión durante la extracción del disolvente (sublimación), se lograron obtener andamios con porosidades de 5 µm y de 15 µm en promedio tal como se muestran en las figuras 1 a y 1 b. Las más próximas a 15 µm se obtuvieron al aumentar la presión respecto a la que se utilizó para obtener las de 5 µm tal como se muestran en las figuras 1 c a y 3 d. Los andamios que se observan en la figura 2a,



2b, presentan un aumento en el tamaño de poro, este cambio se debe a los fenómenos de *nucleación y crecimiento* de los cristales que se forman. Al analizar las microimágenes obtenidas, se observó una rugosidad en las paredes de los poros (en ambos tamaños de poro) mostrado en la *Figura 2c y 2d*, la cual puede ser de gran ayuda para la absorción de nutrientes por parte de la célula. De la misma manera se comprobó la existencia de canales entre los poros, mismos que proveen puertos de entrada para la migración celular. También se logró una reproducibilidad de andamios mediante la técnica de liofilización.

Medición de los poros de los andamios

Se utilizó el software Imagej para la medición del tamaño de los poros.

El *software* mide las distancias en pixeles, se calibra para que automáticamente las convierta en μm .

Primeramente es necesario contar con un patrón de referencia, en este caso se ha utilizado el proporcionado por el MEB que es de $10\ \mu\text{m}$ señalado en la *Figura 3*.

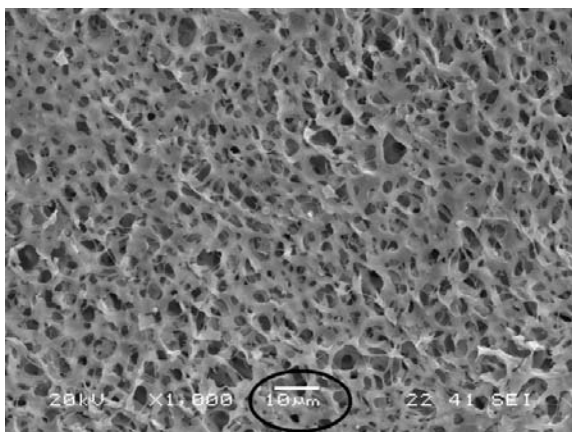


Figura 3.- Patrón de referencia proporcionado por el MEB

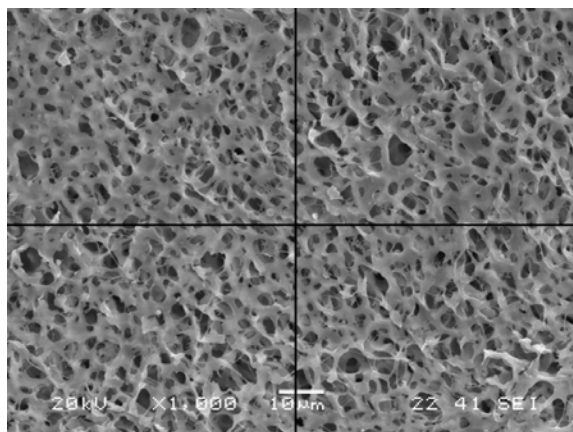


Figura 4.- División del área del poro en 4 cuadrantes para su mejor análisis

Posteriormente, calibramos el software para que estos pixeles los transforme a μm , de esta forma ya podemos realizar trazos en los poros y conocer su tamaño.

Para que se tenga un mejor análisis estadístico, la muestra se ha dividido en cuatro cuadrantes, mostrado en la *figura 4*.

En la *tabla 4* se muestran parámetros estadísticos de los poros medidos. En total, se midieron cuarenta y ocho poros, doce en cada cuadrante.



Tabla 4.- parámetros estadísticos de los poros medidos

Temperatura de templado	Número de poros	Media	Desv. Estándar	Min	Max	Área de la muestra
0 a -12°C	48	6.444	3.49	3.1	9.3	0.011 mm ²
-195 °C	48	120.73	52.89	47	300	4.59 mm ²

Conclusiones

Se ha alcanzado el objetivo principal, que es la obtención de andamios mediante la técnica de liofilización. La mezcla correcta a utilizar es de 1 gr. de PLLA y 15% de dioxano en relación peso/volumen, ya que si se utiliza en mayor cantidad no se extrae el disolvente totalmente y si se utiliza menos la porosidad se reduce de manera importante, por lo que no resulta conveniente. La temperatura de templado determina la cantidad de poro, una congelación rápida produce poros pequeños y una lenta, poros grandes.

Se logró extraer completamente la cantidad de disolvente, lo que da como resultado una mejor porosidad en el andamio. La consistencia esponjosa que éste posee es una característica que indica que el proceso de liofilización se ha dado de manera exitosa.

Resulta conveniente el análisis de la muestras mediante el MEB, ya que de esta forma es posible observar la rugosidad existente dentro de los poros, la cual resulta benéfica para la absorción de nutrientes por parte de la célula, también es posible observar los canales entre los poros, que son benéficos para las células.

Este método tiene la particularidad de formar microrrugosidad dentro de las paredes de los poros, lo cual mejora la absorción de nutrientes por parte de la célula.

La técnica de liofilización desarrollada para la obtención de andamios resulta ser fácil, rápida y económica.

Agradecimientos

Los autores agradecen al CONSTEY y al CONACyT por su apoyo a través del proyecto con número 000000000170132 para la elaboración de este trabajo y a la I.Q. Silvia Andrade Canto por su apoyo profesional en la obtención de las imágenes en el microscopio electrónico.

Bibliografía

- [1] Melba Eugenia Navarro Toro, *Desarrollo, degradación y respuesta celular de un andamio biodegradable (PLA/G5) para regeneración ósea*, capítulo 9 (2005)
- [2] Shoufeng Yang, Ph.D., Kah-Fai Leong, M.S.E., M.S.M.E., Zhaohui Du, Ph.D., and Schee-kai Chua, Ph.d., *The design of scaffolds for use in tissue engineering, part 1*. Volume 7, number 6, 2001 página 683.
- [3] Dr. G. Falke, *Revista de cirugía infantil*, Página 69 (2011)
- [4] Álvarez Barreto José, *Regeneración ósea a través de la ingeniería de tejidos*, Vol. 1(2009) página 102



Elaboración y Caracterización de Andamios de Policaprolactona y su Modelamiento Utilizando Elementos Finitos

Sharleen Morales Rojas¹, F. Hernández Sánchez¹, H. Carrillo Escalante¹, P.J. Herrera Franco¹

¹Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C. 130 No.43, Chuburná de Hidalgo, 97200, Mérida, Yucatán, México. fhs@cicy.mx

RESUMEN

Los andamios son la base en la ingeniería de tejidos como soporte para la adhesión celular y su crecimiento. Éstos desempeñan un papel importante en la Ingeniería de Tejidos, deben tener una estructura porosa, una alta conectividad con el fin de favorecer la integración del tejido, ser biocompatibles y biodegradables, contener las propiedades mecánicas adecuadas y la morfología superficial adecuada para que se pueda llevar a cabo la adhesión, densidad, diferenciación y proliferación celular. Los andamios se obtuvieron utilizando una modificación de la técnica de lixiviado. Se hace un soporte con “perlas” sinterizadas del copolímero poli metil-metacrilato/etil-metacrilato (Elvacite 2043), que tendrá el papel del porógeno. A este soporte sinterizado se le inyecta policaprolactona (PCL) fundida. Una vez que la PCL se encuentra embebiendo completamente al sinterizado, el PEMA se eliminado disolviéndola con etanol. El objetivo de este trabajo, es el modelaje de las propiedades mecánicas de los andamios por medio del método de elementos finitos (FEM); se hará un modelo tridimensional del andamio, basándose en uno real. Por medio del FEM se llevara acabo el análisis de las propiedades mecánicas (compresión, modulo de elasticidad y deformación), que se correlacionaran con las propiedades mecánicas obtenidas del andamio real. El andamio real se caracterizará su cristalinidad y porosidad, esto es requerido dado que estas dos propiedades tienen gran influencia sobre las propiedades mecánicas del mismo. En conclusión se obtuvo reproducibilidad en la obtención de los andamios. Esto quiere decir que la técnica que se desarrollo se puede considerar como un protocolo; se observo una morfología con poros de geometría semiesférica con alta interconectividad. En el modelo de elementos finitos se obtuvo el diseño de la celda unitaria y el modelo estructural final del andamio, tratando de asemejarlo lo mas posible al modelo real.

Introducción

En la actualidad los biomateriales poliméricos destinados a la regeneración y fijación de tejidos, se han visto envueltos en el continuo desarrollo de crear y generar nuevos materiales funcionales e inteligentes que estimulen la respuesta biológica para el crecimiento y regeneración de tejido dañado.[1] La pérdida de un órgano o tejido es una de los problemas más frecuentes, devastadores y costosos de la medicina, por lo que desde hace unos 20 años se comenzó a trabajar con polímeros sintéticos como una alternativa más, para la regeneración de tejido. A pesar de los múltiples adelantos en este tipo de investigación aun quedan importantes retos por superar en cuanto a la reparación y regeneración de tejido, en especial los que cumplen funciones biomecánicas como es el caso del tejido óseo, el tejido cartilaginoso y el tejido articular.[2]

El término biomaterial acompaña a todos aquellos materiales utilizados para aplicaciones médicas principalmente, aunque también se encuentran bajo esta clasificación otros materiales de uso extra corporal. Una de las principales aplicaciones que se han investigado y aplicado con polímeros sintéticos biodegradables son los materiales tri-dimensionales, llamados andamios (scaffolds).[2] Los andamios desempeñan un papel muy importante porque deben cumplir con ciertos requisitos para que su funcionamiento y aplicaciones sean adecuadas, tales como deben tener una estructura porosa, una alta conectividad con el fin de favorecer la integración del tejido,

deben ser incompatibles y biodegradables, contener las propiedades mecánicas adecuadas y la superficie correcta para la adhesión, densidad, diferenciación y polifерización celular.[3] La estructura del andamios tiene alta relevancia, ya que esta define la estructura del material en relación al espacio y la escala referente al crecimiento del tejido. El andamio no solo provee la estructura de la células de manera tridimensional, si no que éste también determina los propiedades de transporte de masa (difusión y convección); la estructura del andamio también afecta tanto a los simples parámetros de células como la viabilidad de las células, la migración celular y la diferenciación celular, y por lo tanto la regeneración del tejido.[3]La Policaprolactona (PCL) es un polímero semicristalino con un punto de fusión relativamente bajo, alrededor de 60°C, que es utilizado en una gran gama de aplicaciones por sus propiedades mecánicas y su biodegradabilidad en medios bilógicos “in vitro” e “in vivo”, se disuelve con mucha facilidad en una amplia variedad de disolventes, tienen una alta difusión; es un material con máximos intervalos de propiedades mecánicas y, mínimos intervalos de transporte de masa, se considera como un material ideal para su aplicación en la creación de los andamios.[4]

La PCL es un material que se encuentra en diversas aplicaciones tales como dispositivos biomédicos como catéteres uretrales, sistemas de administración de fármacos, suturas reabsorbibles y se ha propuesto como material para la obtención de tejidos de ingeniería con aplicaciones en hueso y cartílago.[5,6]

Este trabajo consistió en el análisis de las propiedades mecánicas de andamios, tomando como primer biopolímero a la Policaprolactona, por medio del método de elementos finitos (FEM); se hará un modelo tridimensional del andamio, basándose en un andamio real. Por medio del FEM se llevara a cabo el análisis de las propiedades mecánicas (compresión, modulo de elasticidad y deformación), que se correlacionaran con las propiedades mecánicas obtenidas del andamio real. Así mismo, se llevara a cabo la caracterización de cristalinidad y porosidad de los andamios de Policaprolactona, esto es requerido, dado que estas dos propiedades tienen gran influencia sobre las propiedades mecánicas del andamio.

Experimental

Materiales

- Policaprolactona, Poliéster semicristalino Capa 6800. La PCL fue adquirida por la compañía Perstorp.
- El Elvacite 2043 fue donado por la Universidad Tecnológica de Valencia, en forma de microsferas y fue proporcionado por Lucite International.
- Disolvente: Etanol Absoluto (Alcohol Etilico) proporcionado por Jalmek con 99.5% de pureza.

Elaboración del andamio.

El porógeno se elabora por medio de la sinterización de las perlas de Elvacite 2043, creando un material poroso por el cual fluiría la policaprolactona fundida. Una vez que el porógeno se encuentra completamente embebido en la PCL fundida, se deja enfriar, volviéndose sólida la PCL.

Finalmente se extrae el PEMA utilizando como disolvente Etanol con 95% de pureza para el Elvacite 2043.

Caracterización Fisicoquímica y Mecánica

Obtención de Porosidad de los Andamios

La porosidad se midió utilizando métodos gravimétricos. Las muestras fueron pesadas en seco, y luego fueron puesto a sonicar con agua destilada, y posteriormente pesados otra vez. La porosidad se calcula como el cociente del volumen de los poros y el volumen total de la andamio. El volumen de poros, V_{poro} , se deduce de la diferencia entre el peso seco (m_s) y muestra húmeda (m_h), de acuerdo con la ecuación 1.

$$V_{\text{poro}} = \frac{m_s - m_h}{\rho_{\text{agua}}} \quad (1)$$

Determinación Morfológica del Andamio

Para la caracterización morfológica del andamio se utilizo SEM, para poder observar y la estructura interna de los andamios

Tamaño de Poro

Para la determinación del tamaño de poro se utilizó el software ImageJ para medir los diámetros directamente sobre las imágenes de los andamios (figura 1); el calculo se llevo acabo con la ecuación 2, basándonos en la escala de medición de la tabla 1.

$$X_{\mu\text{m}} = \frac{0.1}{0.473} Y_{\text{pixeles}} = 0.2114 Y_{\text{pixeles}} \quad (2)$$



Figura 1. Vista (120x - 100 μ) andamio PCL 15 min., 100 C

Medición de tamaño de Poro

micras(μm)	pixeles
100	0.473

Tabla 1. Escala de medición de tamaño de poro.

Caracterización mecánica:

Policaprolactona

Se llevo a cabo la obtención del modulo Elastico de la PCL, basándonos en la norma ASTM D695-02a, la cual se llevo a cabo con la maquina universal Shimadzu Modelo - G1, utilizando probetas con una longitud de 10.8 mm y 6.5 mm de diámetro (Figura 2), con una celda de carga de 5 kN y una velocidad de cabezal de 10 mm/min.

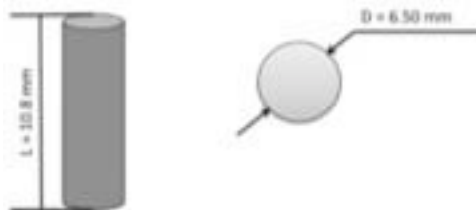


Figura 2. Probeta de Policaprolactona

Andamios

La caracterización mecánica del andamio se llevara a cabo bajo la norma ASTM 1621-04a, la cual se llevo a cabo con el equipo MINIMAT, utilizando muestras que se muestran en la tabla 2; la prueba se llevo a cabo con una velocidad de cabezal de 0.06 mm/min.

Andamios de Policaprolactona

Muestra	Longitud (mm)	Diámetro (mm)
W ₁	1.52	9.85
C ₂	1.32	9.85
A ₁	1.14	9.85
A ₂	1.33	9.85
PCL ₂₀	1.54	9.85

Tabla 2. Lote de muestras de Policaprolactona

Modelo de elementos Finitos

Para el modelado de elementos finitos se llevo acabo el diseño del andamio, en el programa SolidWoks y posteriormente se realizo la simulación en el programa ANSYS.

Resultados y Discusión

Morfología del andamio

Para poder observar y caracterizar la estructura interna de los andamios (organización de la red de poros y tamaño de los poros), se utilizó el SEM. Es una técnica útil para la observación y caracterización de los materiales, la cual da información sobre la micro estructura. De las figuras (Fig. 3a, 3b y 3c).

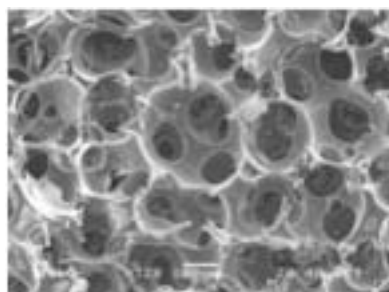


Fig. 3a Vista (120x - 100 μ)
andamio PCL 15 min., 100 C

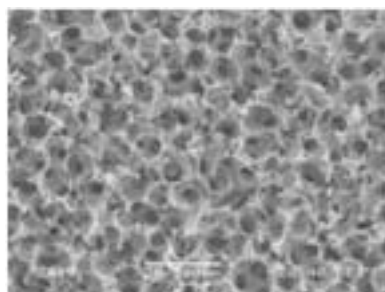


Fig. 3b Vista (50x - 100 μ)
andamio PCL 15 min., 100 C

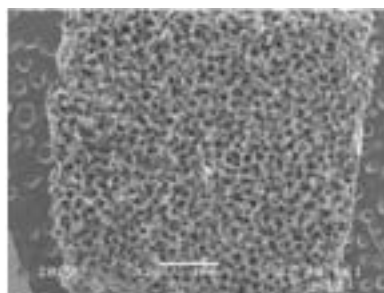


Fig. 3c Vista (20x - 1 mm)
andamio PCL 15 min., 100 C

Las estructuras más porosas son más propensas a ofrecer buenas condiciones para la propagación de células, debido a la mayor área de su superficie específica. Sin embargo, son más propensos a derrumbarse bajo condiciones de desgaste, que podría ser un serio inconveniente en in vivo.

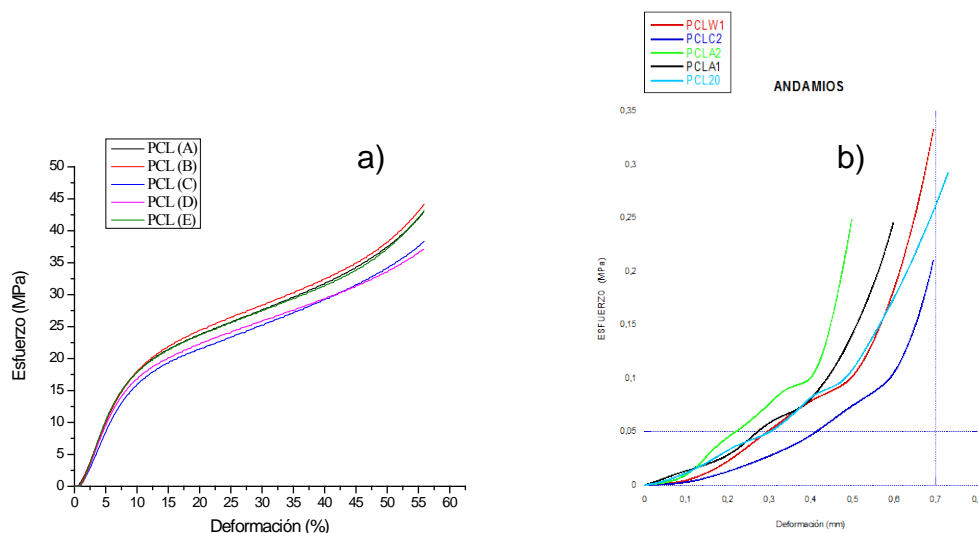
Tamaño de Poro

Una vez obtenidos los resultados se observa que se tiene un tamaño promedio de 180 μ m, con un máximo de 407 μ m y un mínimo de 82 μ m, una desviación estándar de 35.24 . Con estos resultados se puede observar que el tamaño promedio de los poros coincide con el de las perlas del porógeno, es decir, que durante la extracción del porógeno en etanol, la matriz de PCL no sufrió ningún tipo de modificación. El procediendo seguido de la extracción fue lo suficientemente rápido para que el etanol no alcanzara a disolver la superficie de las oquedades

de la PCL debido a que el etanol a temperaturas superiores a la temperatura ambiente se presenta como un disolvente para PCL. El tamaño de los poros está directamente relacionado con el diámetro de las perlas de Elvacite 2043, mientras que las interconexiones entre los poros están relacionadas con la presión aplicada a las perlas durante el proceso de sinterización.

Propiedades mecánicas
Policaprolactona

En la grafica a, observamos la curva esfuerzo-deformación de la Policaprolactona que fue sometida a una prueba a compresión, en la grafica podemos observar que se tiene un comportamiento elástico lineal típico de este tipo de material; de esta prueba obtuvimos un modulo elástico a compresión de 236.9134 MPa.



Grafica 1. Diagrama esfuerzo – deformación a compresión a)PCL, b) andamios

Andamios

En la grafica b, observamos el diagrama esfuerzo – deformación a compresión de los andamios de Policaprolactona obtenidos, en la grafica podemos observar el comportamiento de los materiales porosos a compresión. En la grafica obtuvimos el modulo elástico del andamio que se encuentra alrededor de 2.1628 MPa.

Porosidad del andamio

De acuerdo a las mediciones que se llevaron acabo para la obtención de la porosidad de los andamios que se muestran en la tabla 3 se obtuvo una porosidad promedio de 75.40 %. Con esto podemos decir que los andamios son de alta porosidad y tienen una aproximación bastante bueno con los reportados en la literatura.

Porosidad (%)	
muestra	% Porosidad
W1	65.22
C2	77.37
A1	79.54
A2	82.37
pcl20	72.51

Tabla 3. Lote de andamios sometidos a cálculos de porosidad

Modelo de Elementos Finitos

Se propone un modelo del andamio y del cual se obtuvo una estructura aproximada a la del andamio real, la cual fue elaborada en SolidWorks como se muestra en la figura 4 el modelo de ensamblado I; y se muestra el modelo II figura 5, y en la figura 6 mostramos el modelo III.

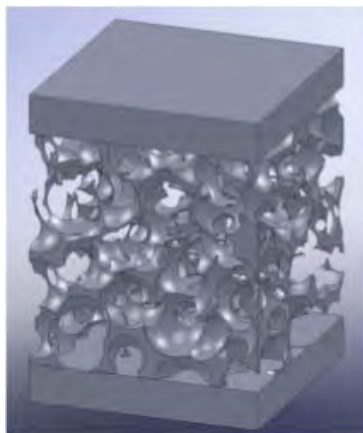


Figura 4. Modelo I del Andamio

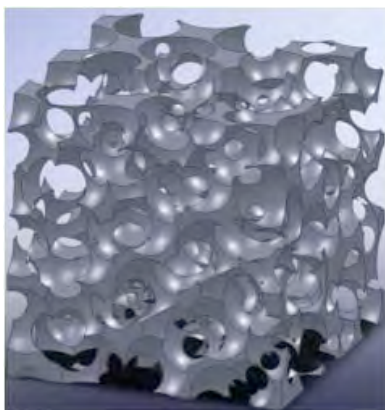


Figura 5. Modelo II del Andamio

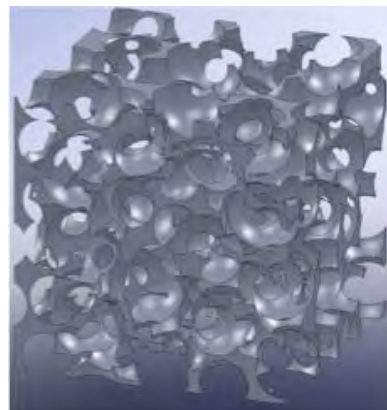


Figura 6. Modelo III del Andamio

Conclusiones

- Se logró la sinterización de un porógeno adecuado para la obtención de un andamio, encontrando que la temperatura es el parámetro más importante durante el procesamiento del sinterizado. Una temperatura elevada provocaba la fusión de las perlas de PEMA, una temperatura baja no era suficiente para que se llevara a cabo la sinterización entre ellas. Se encontró que la temperatura ideal para la sinterización fue de 90 C, obteniendo un buen porógeno.
- Se determinó la técnica de elaboración de los andamios. La temperatura, como el tiempo de inyección fueron los parámetros que más afectaron el proceso, para la obtención de una estructura porosa. Los valores de estos parámetros fueron de 100 C y de 15 min a 20

min. Se determinó que la cantidad de PCL adecuada para la obtención del andamio, sin que se presentara un exceso o faltante fue de 1g.

- Se obtuvo reproducibilidad en la obtención de los andamios. Esto quiere decir que la técnica que se desarrolló se puede considerar como un protocolo.
- Se obtuvo una morfología con poro de geometría semiesférica con alta interconectividad.
- Se obtuvieron las propiedades mecánicas de los andamios, las cuales nos presentaron un módulo elástico de 2.1628 MPa con una porosidad promedio del 75.40%.
- En el modelo de elementos finitos se obtuvo el diseño de la celda unitaria y el modelo estructural final del andamio en forma ideal, tratando de asemejarlo lo más posible al modelo real.

Agradecimientos

Los autores agradecen al CONACYT por su apoyo a través del proyecto con número 00000000118514 para la elaboración de este trabajo, así como la beca No. 242982 de maestría de la Ing. S. Morales Rojas. Los autores agradecen a la I.Q. Silvia Andrade Canto por su apoyo profesional en la obtención de las imágenes de microscopio electrónico.

Referencias

- [1] M. Lebourg, R. Sabater Serra, J. Más Estellés, F. Hernández Sánchez, J. Gómez Ribelles, J. Suay Antón; “Biodegradable polycaprolactone scaffold with controlled porosity obtained by modified particle-leaching technique”; *J Mater Sci: Mater Med* (2008) 19:2047–2053
- [2] M. Lebourg, R. Sabater Serra, J. Más Estellés, F. Hernández Sánchez, J. L. Gómez Ribelles, J. Suay Antón; Biodegradable polycaprolactone scaffold with controlled porosity obtained by modified particle-leaching technique; *J Mater Sci: Mater Med* (2008) 19:2047–2053
- [3] Rui L Reis, Julio San Roman; *Biodegradables systems in tissue engineering and regenerative medicine*; CRC PRESS
- [4] DUMITRIU, S. (2001) *Polymeric Biomaterials*. 2nd Ed. Rev. Marcel Dekker Inc: New York. p95-7, 107-9, 402-3.
- [5] KIM, H.W.; KNOWLES, J.C. Y KIM, H.E. (2004) Development of hydroxyapatite bone scaffold for controlled drug release via poly(ϵ -caprolactone) and hydroxyapatite hybrid coatings. *J. Biomed. Mater. Res.* 70B: 240-249.
- [6] Khor, H.L.; Ng, K.W.; Schantz, J.T.; Phan, T.-T.; Lim, T.C.; Teoh, S.H. y Huttmacher, D.W. (2002) Poly(ϵ -caprolactone) films as a potential substrate for tissue engineering an epidermal equivalent. *Mater. Sci. Eng. C.* 20:71-75.



Síntesis de poliuretanos segmentados biodegradables con compuestos osteogénicos para regeneración ósea

Celín Lozano Pérez, R.V. Coronado, J.M. Cervantes Uc, J.V. Cauich Rodríguez*

Centro de Investigación Científica de Yucatan A.C. Calle 43 No. 130, Colonia Chuburna de Hidalgo, 97200, Mérida, Yucatán, México

jver@ciecy.mx

RESUMEN

Los poliuretanos segmentados se usan comúnmente en aplicaciones biomédicas debido a sus buenas propiedades mecánicas y una compatibilidad biológica aceptable. Sin embargo, debido a su gran versatilidad química pueden usarse en aplicaciones contrastantes por ejemplo, en el área cardiovascular donde la calcificación es indeseable así como en aplicaciones ortopédicas donde la calcificación es de gran importancia. Para aplicaciones ortopédicas se han empleado en forma de elastómeros, en materiales compuestos con distintos fosfatos de calcio o biovidrios, y finalmente manipulando el contenido de segmentos rígidos¹⁻⁴.

En este estudio se sintetizaron poliuretanos segmentados biodegradables utilizando poli-ε-caprolactona (PCL) como segmento flexible, un diisocianato alifático (DDI) y como extensores de cadena 1,4-butanodiol (BDO) o compuestos osteogénicos como el β-Glicerolfosfato (BGF) o ácido 2-Fosfo-L-ascórbico (PASC). Los poliuretanos segmentados fueron obtenidos mediante una polimerización en dos pasos (vía prepolímero) y se sintetizaron poliuretanos con distintos contenidos de segmentos rígidos. Los poliuretanos fueron caracterizados mediante FTIR, ¹H-NMR, GPC, TGA, DMA, DSC, DRX, ensayos de tensión y su morfología observada mediante MEB. Finalmente, se realizaron degradaciones aceleradas en agua, ácido clorhídrico y peróxido de hidrógeno.

Los poliuretanos segmentados mostraron propiedades mecánicas típicas de elastómeros para el caso del BGF y PASC. Sin embargo, estas propiedades no se comparan con las propiedades mecánicas del hueso cortical o esponjoso. La Tg determinada mediante DMA aumentó conforme se aumentó el contenido de segmentos rígidos. DSC y DRX mostraron que la cristalinidad disminuyó con el aumento del contenido de los segmentos rígidos mientras que mediante MEB se observó una disminución del tamaño de la esferulita en el polímero. Estos polímeros exhibieron dos temperaturas de descomposición (T_{d1} y T_{d2}) mediante TGA observándose que T_{d2} aumentó en intensidad al aumentarse los segmentos rígidos. Finalmente estos polímeros fueron fuertemente degradados en HCl y en menor proporción en H₂O₂.

Introducción

Los poliuretanos segmentados se han utilizado en aplicaciones ortopédicas en forma de elastómeros a base de 1,4-diisocianatobutano, poli(ε-caprolactona) (PCL) macrodiol y tiramina como extensor de cadena¹. En este estudio se demostró que su módulo de almacenamiento puede ser mejorado de 52 a 278 MPa mediante el aumento del peso molecular de la PCL. Del mismo modo, se han elaborado materiales compuestos a base de poliuretanos (prepolímeros de pentaeritritol terminados con etil 2,6-diisocianato hexanoato o ácido glicólico) con 10% de fosfato de calcio (β-TCP) observándose una mejora en propiedades mecánicas de 2 a 2.6 GPa y aumento de la viabilidad de osteoblastos². Materiales compuestos porosos fabricados con poliuretanos (HMDI/PCL/EG) y biovidrios (5 a 20%) fueron preparados por Ryszkowska et al³ observando un aumento en el módulo de almacenamiento (0.17 a 0.81 MPa) y en su bioactividad a partir de la formación de una capa apatítica. Mejoras en las propiedades mecánicas también se han observado por el mismo grupo⁴ incrementando el contenido de segmentos rígidos de 20 a 70%. En este caso, al aumentar el contenido de segmentos rígidos aumentó la separación de

fases aunque el potencial osteogénico de células derivadas de hueso humano disminuyó. Finalmente, se ha sugerido el uso de formulaciones inyectables⁵ a base de una combinación de prepolímeros de pentaeritritol terminados con etil 2,6-diisocianato hexanoato o ácido glicólico o ácido láctico, los cuales exhibieron una resistencia a la compresión entre 100 y 190 MPa y un módulo entre 1.6 y 2.3 GPa.

Pese a todos estos reportes, no es de nuestro conocimiento que los poliuretanos hayan sido sintetizados utilizando moléculas de importancia biológica como extensores de cadena. Estudios en cultivo de varios tipos de células óseas en medios como β -glicerolfosfato (BGF), ácido ascórbico y dexametasona han demostrado que estos compuestos favorecen la mineralización de la matriz, muestran una alta proliferación y diferenciación de células óseas⁶.

En este estudio se presenta la síntesis de poliuretanos segmentados con contenidos variables de segmentos rígidos utilizando β -glicerolfosfato (BGF) o ácido L-ascórbico 2-fosfato (PASC) como extensores de cadena. Del mismo modo, se reportan sus propiedades fisicoquímicas y mecánicas.

Materiales y Métodos

Síntesis de los poliuretanos segmentados

Los poliuretanos segmentados (PCL:DDI:BDO ó BGF ó PASC) fueron obtenidos mediante una polimerización en dos pasos (vía prepolímero). El prepolímero se obtuvo al reaccionar policaprolactona diol (PCL, $M_n=2000$, CAPA2203A Perstorp) con un exceso de dimeril diisocianato (DDI 1410, Cognis). Seguidamente se extendió la cadena con β -glicerolfosfato (BGF, Aldrich) y ácido L-ascórbico 2-fosfato (PASC, Aldrich). Para efectos de comparación, se preparó un poliuretano segmentado con butanodiol (BDO, Aldrich) como extensor de cadena. Poliuretanos con distintos contenidos de segmentos rígidos fueron preparados con todos los diferentes extensores de cadena. Los reactivos se muestran en la Figura 1. Los poliuretanos sintetizados se abreviaron de acuerdo a la Tabla 1.

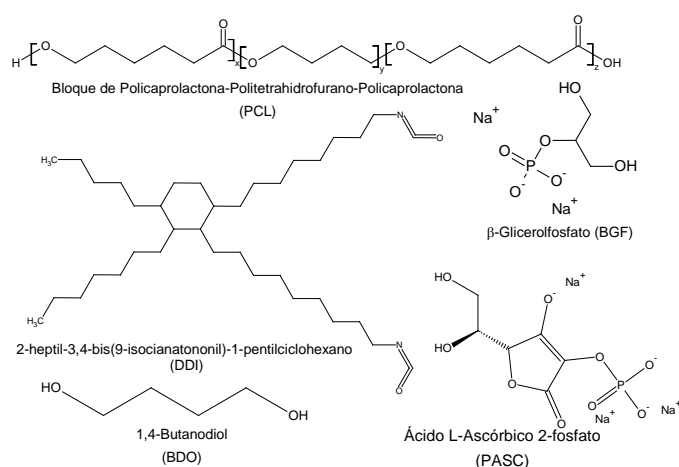


Figura 1. Estructura química de los reactivos usados para la síntesis de PU

Tabla 1. Composición de los poliuretanos sintetizados y su contenido de segmentos rígidos

PU	PCL: DDI: EXT	%SR Teórico	%SR ¹ H-NMR
BDO33	2:3:1	32.09	26.15
BDO40	1:2:1	39.21	40.54
BDO50	1:3:2	49.75	51.49
BGF33	2:3:1	33.51	34.84
BGF40	1:2:1	41.45	44.49
BGF50	1:3:2	52.74	48.72
PASC33	2:3:1	32.09	33.80
PASC40	1:2:1	39.21	46.18
PASC50	1:3:2	49.75	50.24

Caracterización fisicoquímica y mecánica de los poliuretanos segmentados

Los espectros de FTIR de los poliuretanos segmentados se obtuvieron tras la evaporación de THF de las soluciones y formación de películas sobre pastillas de KBr utilizando un espectrofotómetro Nicolet Protegé 460 (100 barridos, resolución de 4 cm^{-1} en el intervalo espectral de $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$). Los espectros de $^1\text{H-NMR}$ se adquirieron a temperatura ambiente en un espectrofotómetro Bruker Avance 400 a 400 MHz. Las muestras se disolvieron en cloroformo deuterado (DCCl_3) usando TMS como referencia. Los pesos moleculares se determinaron en un cromatógrafo de permeación en gel marca Agilent Serie 1100 equipado con dos columna (Zorbax PSM 60S y Zorbax PSM 1000S) y un detector de índice de refracción. Las muestras se disolvieron con DMF grado HPLC a una concentración de 1 mg/mL y se usó un flujo de 1 mL/min a 50°C . Los pesos moleculares se calcularon con referencia a estándares monodispersos de poliestireno. El módulo de almacenamiento (E) y T_g se determinaron en el intervalo de temperatura de -100°C a 150°C con una rapidez de calentamiento de 5°C/min utilizando un DMA 7 en modo de extensión (Perkin Elmer). Se usaron probetas rectangulares ($20 \times 3 \times 0.1\text{ mm}$) sujetas a una carga estática de 60 mN y una carga dinámica de 40 mN a 1 Hz . El punto de fusión de los poliuretanos se determinó mediante calorimetría diferencial de barrido con un DSC 7 (Perkin Elmer). Para ello, $5\text{--}7\text{ mg}$ de la muestra se calentaron de 0°C a 150°C a 10°C/min en atmósfera de nitrógeno. Las temperaturas de descomposición (T_d) se obtuvieron usando un TGA 7 (Perkin Elmer). Se calentaron 5 mg desde 45°C hasta 650°C con una rapidez de calentamiento de 5°C/min en atmósfera de nitrógeno. La microestructura fue observada mediante MEB usando un JEOL 6310 LV con un voltaje de aceleración de $5\text{--}20\text{ kV}$. Las muestras fueron recubiertas con oro. Los espectros de difracción de rayos X se midieron con un difractómetro Siemens D-5000 usando radiación monocromática ($\text{CuK}\alpha\ \lambda=1.5418\text{ \AA}$) a 35 kV y 24 mA . Las muestras fueron analizadas en el intervalo de $5^\circ < 2\theta < 50^\circ$ con un tiempo de 3 s y tamaño de paso de 0.02° (2θ). Se usó 1 cm^2 de película para los análisis. Las pruebas a tensión se llevaron a cabo en una MINIMAT en modo de extensión con una celda de carga de 200 N usando una velocidad de cabezal de 50 mm/min de acuerdo a la norma ASTM D-412. Se reportó la resistencia a la ruptura (σ), la deformación a la ruptura (ϵ) y el módulo (E). Finalmente, los poliuretanos fueron degradados en medios acuoso, ácido ($\text{HCl}\ 2\text{N}$) y oxidativo ($\text{H}_2\text{O}_2\ 30\%$) bajo reflujo por 24 h .

Resultados y Discusión

El espectro de FTIR de la Figura 2a muestra las bandas típicas de los poliuretanos. A 3390 cm^{-1} (NH), 1735 cm^{-1} (C=O), 1529 cm^{-1} (C-N) aunque las bandas de P-O no se observan claramente. Los espectros de $^1\text{HNMR}$ (Figura 2b) muestran tripletes a 4.06 ppm ($-\text{CH}_2\text{O}$) y 2.31 ppm ($-\text{CH}_2\text{C}=\text{O}$) característicos de la PCL. El grupo uretano se evidencia a 3.15 ppm ($-\text{CH}_2\text{NH}$) y a 0.88 ppm ($-\text{CH}_3$) para el isocianato. Las señales de los extensores no se identifican claramente. Sin embargo, con ayuda del espectro de la PCL se calculó el contenido de segmentos rígidos como se muestra en la Tabla 1.

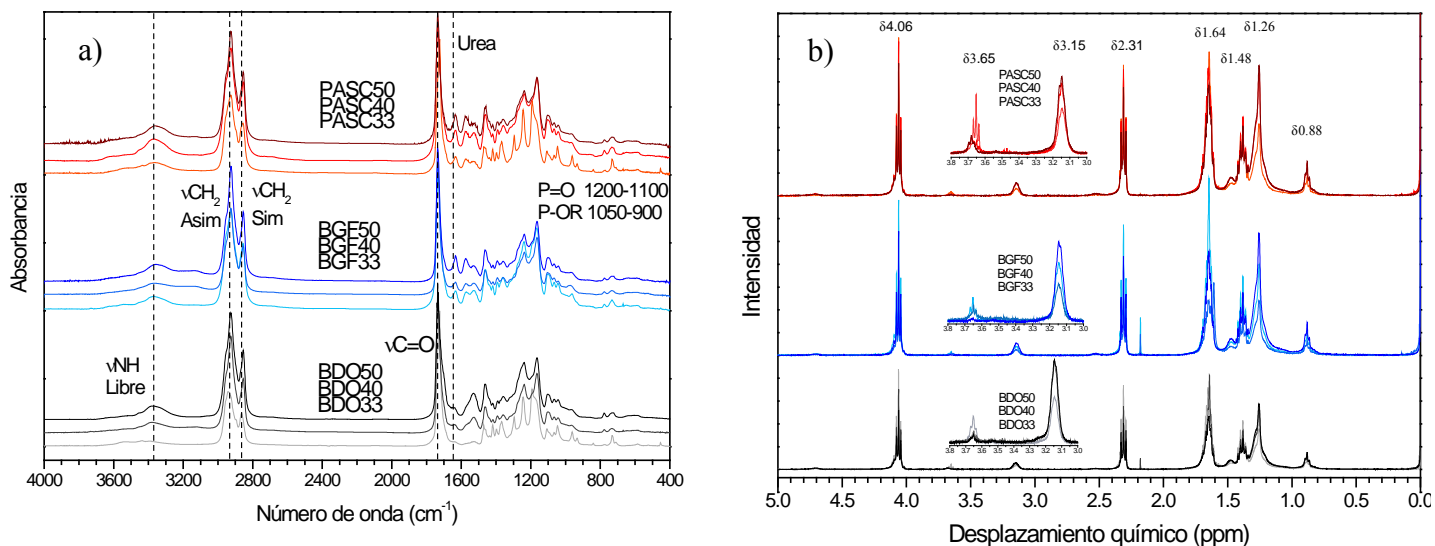
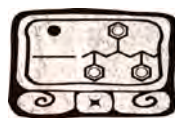


Figura 2. Espectros de infrarrojo (a) y espectros de $^1\text{H-NMR}$ (b) de poliuretanos sintetizados con BDO, BGF y PASC con distintos contenidos de segmento rígido.

La T_g determinada mediante DMA aumentó conforme se incrementó el contenido de los segmentos rígidos (termogramas no mostrados). DSC y DRX (ver Figura 3a) mostraron que la cristalinidad ($\% \chi_c$) disminuyó con el aumento del contenido de los segmentos rígidos mientras que mediante MEB se observó una disminución del tamaño de la esferulita en el polímero. Estos polímeros exhibieron dos temperaturas de descomposición (T_{d1} y T_{d2}) mediante TGA observándose que T_{d2} aumentó en intensidad al aumentarse los segmentos rígidos. La T_{d1} se atribuyó a la PCL principalmente ya que aumenta a bajo contenido de segmentos rígidos. La superficie granular observada en los poliuretanos de BGF y PASC varió de 10 a 100 μm . El tamaño de la esferulita se atribuye en su mayor parte al contenido de PCL presente en las muestras. En la Tabla 2 se resumen las propiedades fisicoquímicas de los SPU sintetizados.

Tabla 2. Efecto del contenido de segmentos rígidos en las propiedades fisicoquímicas de poliuretanos preparados con compuestos osteogénicos.

	T_g ($^{\circ}\text{C}$)	T_m ($^{\circ}\text{C}$)	$\% \chi_c$		GPC		TGA	
			DSC	XRD	\bar{M}_n	D	T_{d1}	T_{d2}
		2° Corrida	2° Corrida				($^{\circ}\text{C}$)	($^{\circ}\text{C}$)
BDO33	-10.66 ± 8.56	44.70 ± 0.00	74.18	65.34	11106	2.12	368.72	461.6
BDO40	-12.50 ± 6.65	41.76 ± 0.09	17.84	22.84	16261	2.06	356.35	464.18
BDO50	-13.31 ± 0.41	41.61 ± 0.12	5.99	27.87	14305	2.82	369.84	466.44
BGF33	-10.75 ± 2.06	42.53 ± 0.23	47.28	28.84	16005	2.27	384.35	461.57

BGF40	-4.37 ± 3.12	40.66 ± 0.23	33.61	20.96	21796	1.84	374.37	456.89
BGF50	-3.89 ± 1.98	37.11 ± 0.12	0.05	16.76	13862	2.03	378.47	455.57
PASC33	-7.11 ± 2.87	44.70 ± 0.00	62.38	34.33	14111	2.13	381.73	456.16
PASC40	-9.17 ± 0.32	36.50 ± 0.00	0.67	17.79	13011	2.29	360.89	456.17
PASC50	-8.64 ± 0.18	39.53 ± 0.00	30.07	17.52	19520	1.69	369.71	451.67

Los poliuretanos segmentados mostraron propiedades mecánicas típicas de elastómeros para el caso del BGF y PASC (ver Figura 3b). Sin embargo, estas propiedades no se comparan con las propiedades mecánicas del hueso cortical o esponjoso. En BGF se observan las mejores propiedades a 40 % de segmentos rígidos ($E=26$ MPa, $\sigma=6.5$ MPa, $\epsilon=920$ %) mientras que en PASC el módulo (E) no varió significativamente presentando mayor deformación y resistencia a 40% de contenido de segmentos rígidos ($E=17$ MPa, $\sigma=7.5$ MPa, $\epsilon=911$ %). En ambas muestras se observa un carácter elastomérico a contenidos altos de segmentos rígidos. En el BDO40 se observó el mayor módulo y esfuerzo mientras que la mayor deformación se alcanzó con 50% de contenido de segmentos rígidos.

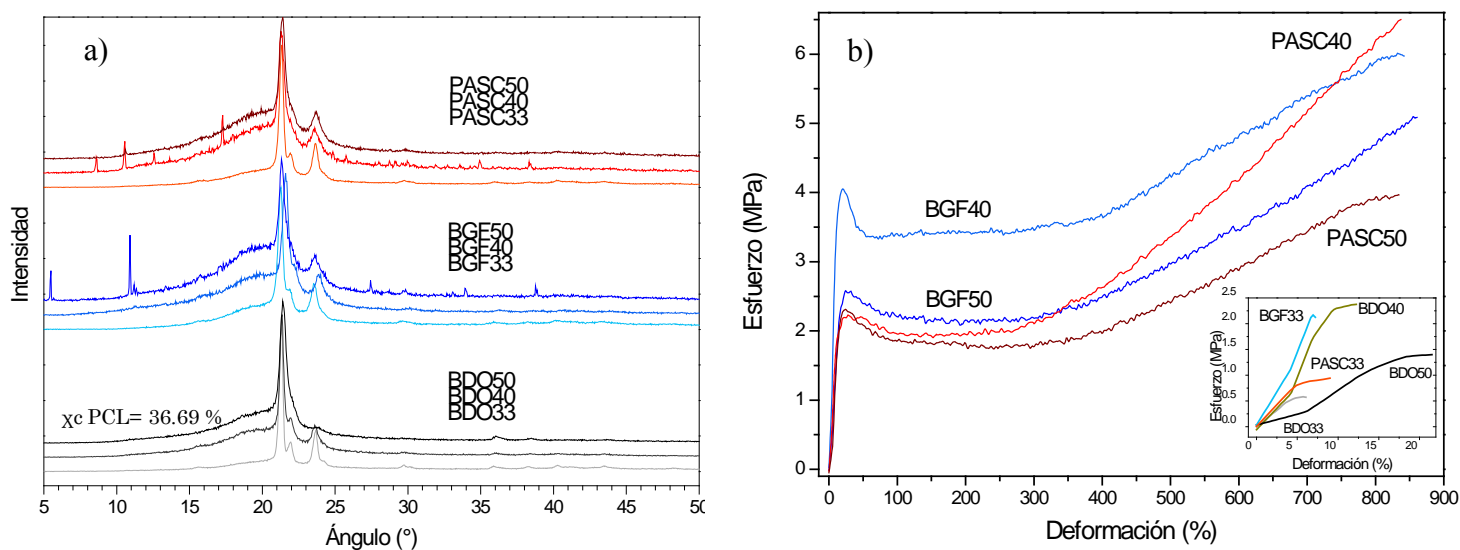


Figura 3. Difractogramas de rayos X (a) y curvas de esfuerzo-deformación de tensión para poliuretanos sintetizados con BDO, BGF y PASC con diversos contenidos de segmentos rígidos

Finalmente, la Tabla 3 muestra que estos polímeros fueron fuertemente degradados en HCl y en menor proporción en H_2O_2 . Altos contenidos de segmentos rígidos favorecen la resistencia química de estos poliuretanos.

Tabla 3. Efecto del medio de degradación en la pérdida de masa (%) de poliuretanos segmentados sintetizados con compuestos osteogénicos.

	H ₂ O	HCl	H ₂ O ₂		H ₂ O	HCl	H ₂ O ₂
BDO33	2.45 ± 2.61	64.8 ± 6.03	8.36 ± 2.24	BGF50	2.86 ± 1.87	32.7 ± 2.31	2.9 ± 1.31
BDO40	7.88 ± 3.52	52.71 ± 0.75	8.44 ± 5.55	PASC33	2.78 ± 2.36	65.35 ± 1.01	6.02 ± 3.17
BDO50	5.61 ± 1.4	39.9 ± 0.16	1.78 ± 3.07	PASC40	11.79 ± 4.4	56.14 ± 1.63	17.92 ± 5.52
BGF33	1.08 ± 0.71	48.14 ± 12.16	4.01 ± 2.56	PASC50	2.86 ± 1.4	46.85 ± 1.32	5.17 ± 2.28
BGF40	4.14 ± 6.47	54.52 ± 1.36	5.38 ± 3.49				

Conclusiones

Se prepararon exitosamente poliuretanos segmentados con diversos contenidos de segmentos rígidos para β-glicerolfosfato y ácido L-ascórbico 2-fosfato vía prepolímero. Estos polímeros semicristalinos muestran buenas propiedades mecánicas a contenidos intermedios de segmentos rígidos pero no son comparables con el hueso cortical o esponjoso. Sin embargo debido a su potencial de liberación de moléculas osteogénicas se pueden usar para regeneración de tejido óseo. Además sus propiedades mecánicas pueden aproximarse a la del hueso al elaborar materiales compuestos con hidroxiapatita (HA).

Agradecimientos

Al CONACyT a través del proyecto 79371 “Obtención de poliuretanos biodegradables para ingeniería de tejidos en el área cardiovascular” y al Fondo Mixto de Fomento a la Investigación Científica (FOMIX) con el proyecto 108160.

Referencias

- [1]. Kavlock KD, Pechar TW, Hollinger JO, Guelcher SA, Golstein AS. *Acta Biomaterialia*, 3, 475-484 (2007)
- [2]. Bonzani IC, Adhikari R, Mayadunne R, Gunatillake P, Stevens MM. *Biomaterials*, 28, 423-433 (2007).
- [3]. Ryszkowska JL, Augus'cik M, Sheikh A, Boccaccini AR. *Comp Sci Tech*, 70, 1894-1908 (2010).
- [4]. Bil M, Ryszkowska J, Woz'niak P, Kurzydłowski KJ, Lewandowska-Szumieł M. *Acta Biomaterialia*, 6, 2501-2510 (2010).
- [5]. Adhikari, R., P. A. Gunatillake, I. Griffiths, L. Tatai, M. Wickramaratna, S. Houshyar, T. Moore, R. T. M. Mayadunne, J. Field, M. McGee and T. Carbone. *Biomaterials* 29(28): 3762-3770 (2008).
- [6]. M. C. Trigo Cabral, M. A. Costa, and M. H. Fernandes, *J of Mat Sci: Mat in Med*, 18, 1079-1088 (2007).

Efecto de la Adición de Esferas de Quitosana/NaOH en el Hinchamiento de una Matriz Polimérica de Acrilamida

E. E. Padilla Navarro¹, A. Martínez-Ruvalcaba*¹, J. C. Sánchez-Díaz¹, F. Becerra-Bracamontes², L. E. Cruz-Barba¹

¹Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Guadalajara, Blvd. Marcelino García Barragán #1421, 44430, Guadalajara, Jalisco, México.

²Departamento de Química, Universidad de Guadalajara, Blvd. Marcelino García Barragán #1421, 44430, Guadalajara, Jalisco, México.

RESUMEN

La composición química en un hidrogel (es decir, la proporción de los diferentes monómeros y del agente entrecruzante) es de vital importancia en el diseño y control de sus propiedades. Por lo general, el aumento en la proporción del monómero altamente hidrofílico conduce a hidrogeles con un mayor grado de hinchamiento, pero con pobres propiedades mecánicas. Sin embargo, para muchas aplicaciones relacionadas con la biotecnología se requieren hidrogeles con gran capacidad de hinchamiento y buenas propiedades mecánicas. Esto puede resolverse, añadiendo un monómero más hidrofóbico, que si bien reduce el contenido total de agua en el hidrogel (lo que por lo general disminuye su biocompatibilidad), mejora la consistencia del material y sus propiedades mecánicas. Debido a esto se surge la necesidad de sintetizar hidrogeles en los que no disminuya su biocompatibilidad, es así que se ha propuesto la incorporación de la quitosana en la red polimérica. Se sabe que la poliacrilamida y la quitosana pueden formar redes interpenetradas, sin embargo, no se han reportado estudios donde la quitosana se agregue en forma de esferas para liberación de medicamentos. Los mecanismos de hinchamiento sensibles al cambio de pH implican la protonación del grupo amino de la quitosana cuando el pH disminuye. Esta protonación lleva a la repulsión de la cadena, a la difusión del protón y de los contraiones, y a la disociación de interacciones secundarias. Esta disociación, puede explicar el alto grado de hinchamiento de un hidrogel semi-interpenetrado. En este trabajo se sintetizaron y caracterizaron, en cuanto a su cinéticas de hinchamiento, matrices poliméricas de acrilamida cargadas con esferas de quitosana/NaOH que no han sido lavadas y se compararon con otras muestras que fueron lavadas.

Introducción

El reciente interés en el desarrollo de nuevos hidrogeles sintéticos con propiedades de biocompatibilidad, permeabilidad e hidrofilia, es una de las investigaciones de mayor relevancia en la actualidad [1]. Los hidrogeles son materiales poliméricos entrecruzados en forma de red tridimensional de origen natural o sintético, hidrofílico que tienen la capacidad de absorber grandes cantidades de agua, causando cambios macroscópicos en las dimensiones del polímero formando materiales blandos y elásticos sin perder su forma hasta alcanzar el equilibrio de hinchamiento, y que retienen una fracción significativa de la misma en su estructura sin disolverse. La propiedad más importante que presentan los hidrogeles es su grado de hinchamiento, además de su capacidad de absorción, su permeabilidad para disolver diferentes

solutos, entre otras [2]. La capacidad de estos materiales para absorber agua se debe a la hidrofiliidad de los grupos funcionales presentes en ellos, tales como: -OH, -COOH, -CONH₂, -CONH, -SO₃H [3]. En la síntesis de un hidrogel, junto a los elementos habituales de cualquier reacción de polimerización, tales como el disolvente, monómero o monómeros y el iniciador, el cual es el responsable de producir radicales libres que van a permitir la polimerización; se necesita de un agente entrecruzante, el cual da lugar a la estructura reticulada del hidrogel al poseer más de dos grupos reactivos en su estructura, lo que permite la formación de puentes entre cadenas poliméricas [4].

Los sólidos poliméricos son especialmente aptos para formar geles gracias a su estructura de largas cadenas. La flexibilidad de estas cadenas hace posible que se deformen para permitir la entrada de moléculas de disolvente dentro de su estructura tridimensional [5]. Los hidrogeles tienen una gran diversidad de aplicaciones, tales como: membranas para aplicaciones biomédicas, materiales para procesos de separación, materiales superabsorbentes y geles sensibles a la temperatura y al pH. Su uso principal se da en áreas como la agricultura y la medicina, utilizándose especialmente en el diseño de sistemas de liberación de principios activos [6].

Las propiedades físicas de estos materiales dependen, principalmente, del balance de grupos iónicos presentes en el hidrogel, generando interacciones atractivas o repulsivas entre sus cadenas; aunque también la fuerza iónica del medio donde se encuentren, y la elasticidad de la red polimérica, son factores importantes para su comportamiento [7]. En años recientes se han realizado investigaciones sobre la caracterización y el grado de hinchamiento de hidrogeles preparados por copolimerización vía adición; encontrándose que los hidrogeles exhiben una combinación de propiedades únicas en función de su composición química [4].

Por lo general, el grado de hinchamiento esta en proporción a la cantidad utilizada de monómero altamente hidrofílico, presentando resultados pobres en sus propiedades mecánicas, esta situación no es favorable para muchas aplicaciones biomédicas ya que en estas son requeridos hidrogeles que posean gran capacidad de hinchamiento y buenas propiedades mecánicas. Para solucionar este problema se incorporara quitosana en la polimerización aprovechando su acción aglutinante, disgregante y como polímero para recubrimiento[8].

La quitosana es un polisacárido natural biodegradable; biocompatible, no tóxico y un excelente formador de películas (filmógeno). Debido a su buena solubilidad puede ser modificado químicamente en diferentes formas y presentaciones (fibras, película, cápsulas, recubrimientos), su campo de aplicación se extiende desde su uso en el tratamiento de aguas residuales hasta la producción de productos especiales en la medicina [8, 9]. La quitosana se obtiene en la actualidad en todo el mundo exclusivamente a través de la reacción de deacetilación de la quitina que se encuentra en los caparazones de camarones y otros crustáceos [10].

La quitosana presenta un potencial e interesante valor económico, debido a sus versátiles actividades biológicas y aplicaciones químicas [9]. La capacidad de la quitosana de formar películas o soportes ha permitido su aplicación dentro de los campos de ingeniería de tejidos y



liberación de drogas, debido tanto a sus propiedades mecánicas como a su baja tasa de biodegradación [10]. La tecnología de liberación controlada es un campo relativamente nuevo; constantemente se desarrollan y examinan nuevos y más sofisticados sistemas de liberación controlada de medicamentos.

Una estrategia interesante de trabajo con los polímeros tiene que ver con el desarrollo de nuevos hidrogeles híbridos con propiedades y/o funcionalidad aumentada con respecto a los componentes individuales a través del ensamblaje cooperativo de especies orgánicas e inorgánicas. Bajo este contexto la presente investigación se ha centrado en la combinación de dos tipos de materiales de gran versatilidad como son la poli(acrilamida) y la quitosana. Actualmente la mayoría de los hidrogeles están basados en polímeros sintéticos, por lo que esta investigación propone la utilización de acrilamida, por medio de entrecruzamiento químico, utilizando diferentes concentraciones de entrecruzante y diferentes relaciones de polímeros, para determinar el efecto de estas variaciones en el hidrogel y establecer las condiciones óptimas de reacción.

En este trabajo se sintetizaron hidrogeles estructurados de quitosana y poli(acrilamida) mediante la polimerización de la acrilamida con N,N'-metilbis(acrilamida) como entrecruzante, combinada con un material natural como lo es la quitosana en forma de esferas. Se llevó a cabo el estudio de la cinética de su hinchamiento en agua, así como la variación de su hinchamiento de equilibrio con el pH.

Experimental

Obtención de esferas

La obtención de esferas se llevó a cabo de la siguiente manera. Primero se preparó una solución de ácido acético 1 a 100, posteriormente se preparó una solución de quitosana al 1.5 % en peso, preparando 20 gr de solución, es decir 0.3 gr de quitosana y 19.7 gr de la solución de ácido acético. Esta solución se pone en agitación el tiempo necesario para eliminar las burbujas de aire contenidas en la misma. Después se elaboró una solución de NaOH al 8 % en peso, una vez que la solución de quitosana, se encuentre en condiciones óptimas, ésta se gotea en la solución al 8 % en peso de hidróxido de sodio dando como resultado la formación de esferas de quitosana. Una vez formadas las esferas, se retiran de la solución alcalina y se lavan con agua destilada hasta obtener un pH neutro.

Síntesis de hidrogeles

Los geles son sintetizados con una base de 20% en peso de sólidos totales y 80% en peso de agua, de esta manera se consideran 25 gramos de solución total, de los cuales el 20 % corresponde a quitosana y acrilamida, el iniciador y el entrecruzante van en relación del 1 % de la cantidad de monómero. Para preparar el gel, se pesan los componentes según la concentración de quitosana deseada, de la siguiente manera, primero se disuelve la acrilamida en 20 gr de agua destilada, que corresponde al 80 % del peso del gel. Una vez que la acrilamida se encuentre disuelta, se añade el entrecruzante, ya disuelto se incorpora el iniciador, en cuanto éste se disuelva, se vierte la solución a un vial de vidrio y se añaden las esferas, se tapa el vial y se



coloca en un agitador rotatorio para lograr la dispersión de las esferas en el gel, el cual se coloca dentro de la estufa a una temperatura de 50°C durante una hora aproximadamente. Ya finalizada la polimerización, se obtuvieron hidrogeles en forma de cilindro, los cuales se lavaron con agua destilada para remover posibles restos de monómero.

Cinética de hinchamiento

Posteriormente, son puestos a secar hasta eliminar en su totalidad el contenido de humedad, ya obtenido el xerogel, de cada muestra se registra su peso y se lleva a cabo la cinética de hinchamiento en el medio que se desee, con un volumen suficiente para cubrir el gel. Se registra con regularidad la ganancia en peso del gel hasta que no presente variación en la misma. Esto demuestra que se ha alcanzado el equilibrio. Dicho valor fue obtenido por medio de un análisis gravimétrico. Ya que es una técnica muy simple y fácil de usar en el laboratorio. Los medios de hinchamiento utilizados fueron ácido (pH 2, se aforan 114.4 ml de ácido acético a 1 litro), alcalino (pH 11, se aforan 0.07 g de NaOH a 1 litro) y neutro (\approx pH 7, se utiliza agua bidestilada).

Resultados y Discusión

Durante las pruebas experimentales de formación de esferas, entre las soluciones de 1% , 1.5% y 2% en peso de quitosana, fue en la solución al 1.5% donde se obtuvieron condiciones optimas para la realización de esferas, dado que las esferas obtenidas de la solución al 1 % poseían una consistencia muy “diluida”, y se obtuvo una consistencia muy “viscosa” en la solución al 2 % lo que dificultaba su manejo y a su vez la obtención de uniformidad en las esferas. Por su parte la solución al 1.5 % ofreció las condiciones necesarias para lograr un goteo fluido y lograr similitud entre las esferas.

La polimerización radicalica de la acrilamida, con NMBA como entrecruzante, en presencia de la quitosana da lugar a una red interpolimérica donde las moléculas de la quitosana se encuentra atrapadas en el enrejado macromolecular de la poli(acrilamida). Esto da lugar a la participación de las esferas como nodos de la estructura, brindando estructura y rigidez al hidrogel, mientras que las cadenas de poli(acrilamida) confieren la elasticidad. Todos los hidrogeles (20%, 30%, 40%, 50%, 60% en esferas de quitosana) obtenidos, fueron más turbios con respecto al hidrogel que no contenía esferas, el cual era incoloro.

El objetivo principal en la cinética de hinchamiento de hidrogeles de poli(acrilamida) con esferas de quitosana es demostrar la existencia de una tendencia en el aumento del porcentaje de hinchamiento en relación al porcentaje de quitosana presente, al igual que el medio de hinchamiento. Además de verificar el orden de la cinética de hinchamiento del hidrogel. Se realizaron tres corridas en los medios: ácido, básico y neutro, obteniendo en cada uno de los medios de liberación la demostración que la cinética de hinchamiento es una función del porcentaje de quitosana adicionado a la matriz polimérica, por lo que al aumentar el porcentaje de quitosana aumenta el porcentaje de hinchamiento; la figura 1 es un ejemplo de las cinéticas de

hinchamiento que se obtuvieron. Como resultado se observa que un contenido bajo de esferas implica un tiempo mas corto para llegar al equilibrio, con respecto a los hidrogeles que contienen una mayor concentración de esferas de quitosana.

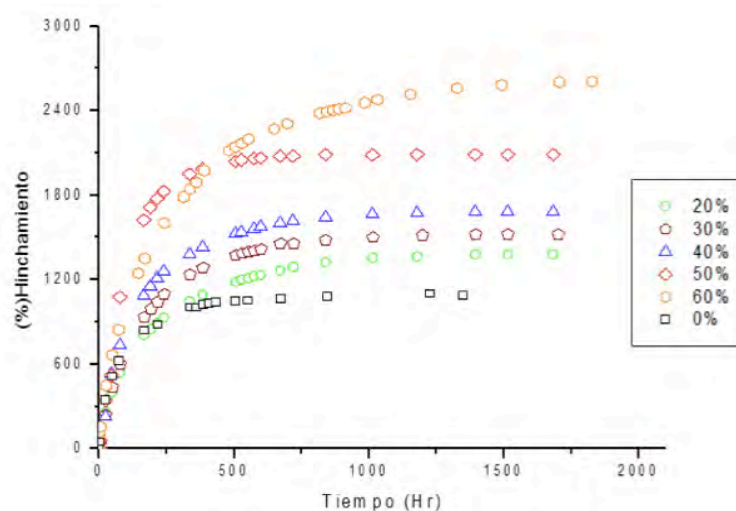


Figura 1- Ejemplo de los resultados obtenidos en las pruebas de hinchamiento. Cinética de hinchamiento para el sistema hinchado en una solución acuosa ácida con diferentes porcentajes de quitosana (de 0 a 60%) para los hidrogeles sin lavar.

De acuerdo con los resultados obtenidos, el medio de hinchamiento donde se presentó el mayor porcentaje de hinchamiento fue a pH alcalino. Esto debido a una fuerte interacción entre los grupos funcionales de la quitosana y los presentes en el medio de liberación (OH^-) y las interacciones entre los puentes de hidrogeno en el agua y el hidrogel lo que hace que la red se abra dando lugar a una mayor absorción de agua. Se demuestra que existe un comportamiento casi lineal entre el porcentaje de hinchamiento en equilibrio y el porcentaje de quitosana.

La quitosana al ser soluble en medio ácido, se va disolviendo y se difunde por el hidrogel apreciando esferas menos consistentes en la matriz polimérica, motivo por el cual las interacciones no son tan fuertes, por su parte en el medio neutro las interacciones solo son causadas por los puentes de hidrogeno que forma el agua con el hidrogel y los grupos amida de la quitosana [11].

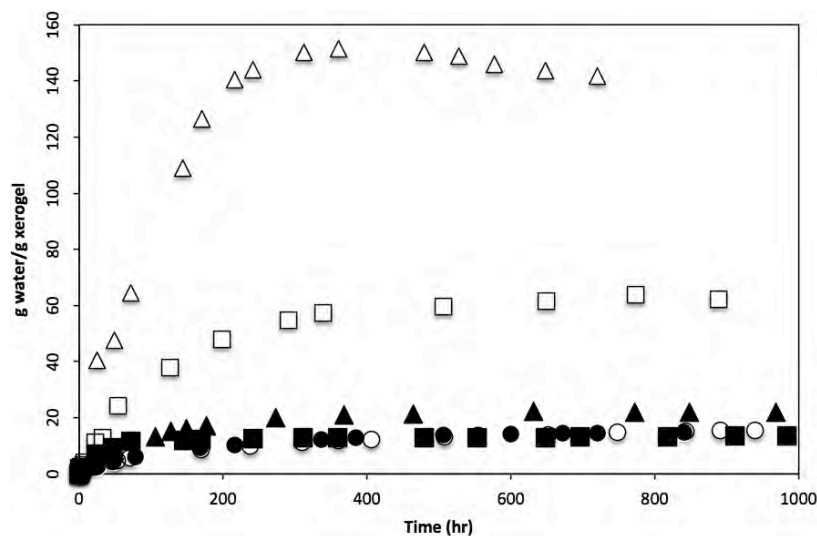
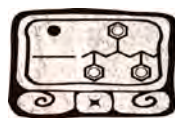
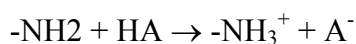


Figura 2- Cinética de hinchamiento para el sistema con un 30% de quitosana a diferentes medios de hinchamiento y para muestras lavadas y sin lavar. Hidrogeles lavados: ● hinchamiento en la solución ácida, ■ hinchamiento en agua, ▲ hinchamiento en la solución básica. Hidrogeles sin lavar: ○ hinchamiento en la solución ácida, □ hinchamiento en agua, △ hinchamiento en la solución básica.

La presencia de grupos amino a lo largo de la cadena de quitosana permite la disolución de esta macromolécula en disoluciones de ácidos diluidos, por medio de la protonación de esos grupos. En medios ácidos diluidos tiene lugar el siguiente equilibrio:



Al adquirir carga positiva la amina, la quitosana aumenta su capacidad hidrofílica y pasa a ser soluble en soluciones ácidas diluidas formando sales ya que el pKa del grupo amino en la quitosana es 6.5 [12].

Otro detalle interesante que se observó en este trabajo es que los hinchamientos fueron diferentes cuando la muestra se lavaba después de finalizada la síntesis del material. La figura 2 muestra un ejemplo de este comportamiento para un hidrogel con 30% de esferas de quitosana. Siempre los hinchamientos fueron mayores para las muestras sin lavar.

Conclusiones

Se logró demostrar una tendencia entre el porcentaje de quitosana añadida al hidrogel y el porcentaje de hinchamiento del mismo. Es decir al aumentar al quitosana aumenta el porcentaje de hinchamiento. Por lo cual el porcentaje de quitosana que favoreció el hinchamiento fue 60%, debido a una mayor interacción de cargas de los grupos funcionales de la quitosana. El medio de hinchamiento que propició un aumento significativo en el porcentaje de hinchamiento fue el

medio alcalino, en donde se presentaron las interacciones intermoleculares entre los grupos funcionales de la quitosana y los presentes en el medio ocasionando que la red se abriera por lo que recibía una cantidad mayor de agua.

Los resultados obtenidos del hinchamiento de los hidrogeles demuestran una gran influencia por parte del porcentaje de quitosana presente en el gel, al mismo tiempo se comprueba que el medio de liberación afecta el comportamiento del gel. Se demostró que la presencia de quitosana favorece al porcentaje de hinchamiento y le brinda propiedades al hidrogel que lo hacen sensible al cambio de pH.

Referencias

- [1] D. Kucling, M. E. Harmon, C. W. Frank, *Macromolecules*, 35, 6377 (2002).
- [2] A. P. Nowak, V. Breedvel, L. Pakstis, B. Ozbas, D. J. Pine, D. Pochan, T. J. Deming, *Nature*, 417, 424 (2002).
- [3] J. S. Park, J. W. Park, E. Ruckenstein, *Polymer*, 4271 (2000).
- [4] I. Katime, R. Novoa, E. Díaz de Apodaca, E. Mendizábal, J. Puig, *Polymer Testing*, 18, 559 (1999).
- [5] J. Heller, R. W. Baker, R. M. Gale, J. O. Rodin, *J. Appl. Polym. Sci.*, 22, 1991 (1978).
- [6] J. Kopecek, P. Reijmanova, V. Chytry, *Makromol. Chem.*, 182, 799 (1981).
- [7] N. González, I. Vadillo, M. B. Blanco, R. M. Trigo, J. M. Teijón, *Rev. Iberoamericana de Polímeros*, 1, 79 (1992).
- [8] A. Sánchez, M. Sibaja, J. Vega-Baudrit, M. Rojas, *Rev. Iberoamericana de Polímeros*, 8, 347 (2007).
- [9] O. Wichterle, *Ency. Polym. Sci. & Technol*, 1st ed., vol. 15, 273 (1971).
- [10] I. Katime, J. R. Quintana, E. Díaz, *Recent Research Developments in Polymeric Science*, 1, 79 (1997).
- [11] N. Martínez-Vázquez, R. C. Antonio-Cruz, A. Álvarez-Castillo, A. M. Mendoza-Martinez, A. B. Morales-Cepeda, *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 6, 337 (2007).
- [12] J. Berger, M. Reist, J. M. Mayer, O. Felt, R. Gurny, *European J Pharma Biopharma*, 57, 35 (2004).



Influencia de la corriente eléctrica sobre el crecimiento celular de hepatocitos sobre polipirrol sintetizado por plasma

H. González-Venegas¹, Juan Morales-Corona^{2*}, R. Godínez-Fernández¹, Roberto Olayo².

¹ Departamento de Ingeniería Eléctrica, ² Departamento de Física, Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa, Av. Michoacán y Purísima, Col. Vicentina-Iztapalapa, D.F., CP 09340, México D. F. jmor@xanum.uam.mx

RESUMEN

En la literatura se encuentran reportes en donde se ha aplicado una corriente eléctrica pequeña para estimular y promover el crecimiento celular. Este estímulo eléctrico se puede hacer a través de un material semiconductor y biocompatible como el polipirrol. El polipirrol sintetizado por plasma es un material semiconductor que al estar inmerso en un ambiente húmedo responde elevando su conductividad eléctrica en varios ordenes de magnitud. En este trabajo se depositó una película delgada de polipirrol dopado con yodo sobre portaobjetos de vidrio, las condiciones de síntesis fueron: Potencia 20W, tiempo de síntesis 30 min, y presión 5×10^{-2} Torr. Estas muestras fueron preparadas para el cultivo celular de hepatocitos humanos, HepG2. Una vez sembrados los hepatocitos se estimularon, eléctricamente por una semana con una intensidad de corriente eléctrica de $10 \mu\text{A}$. Se tomaron 4 muestras y se estimularon por 15, 30, 45 y 60 min respectivamente. Las 4 muestras se conectaron en serie con el inyector de corriente, para hacer pasar la misma corriente a través de cada una de ellas. Se tomó el registro fotográfico de cada muestra después de haber estimulado las células y dejarlas reposar por 24 horas para ver el efecto de la corriente en ellas. Los resultados indican que las muestras que se estimularon por 45 min diarios tienen una mejor proliferación celular y llegan a formar una monocapa de HepG2.

Introducción

Los materiales sintéticos y naturales usados como implantes en aplicaciones médicas y destinados a interactuar con sistemas biológicos se conocen como biomateriales. Los biomateriales se implantan para reemplazar o ayudar a restaurar tejidos biológicos y estos cumplan sus funciones. El biomaterial está expuesto temporal o permanentemente a fluidos biológicos del cuerpo. El éxito de un biomaterial depende básicamente de 3 factores principales:

- 1) biocompatibilidad, es decir, que la interfase implante-tejido biológico no sea tóxica, que no produzca efectos nocivos como: respuesta inflamatoria crónica y reacción a cuerpos extraños,
- 2) que efectúe todas las funciones para las que ha sido diseñado y
- 3) que tenga un tiempo de vida razonable. Por lo tanto, es muy importante diseñar materiales (naturales o sintéticos) con propiedades y características específicas que funcionen adecuadamente en el medio biológico que los rodea.

La técnica de polimerización por plasma es un método efectivo para modificar las propiedades superficiales manteniendo intactas las propiedades de bulk de cualquier material. Esta característica del plasma permite la generación y/o modificación de biomateriales ya existentes [1,2,3]. Los campos eléctricos y magnéticos bajo condiciones experimentales controladas se pueden usar para estimular el crecimiento de diferentes células in vitro. La energía electromagnética que puede absorber una célula puede ser suficiente para provocar cambios en su

morfología, metabolismo, reproducción o tiempo de vida. Se a estudiado el efecto del campo electromagnético sobre diferentes sistemas y tipos de células. Entre las células estudiadas se encuentran las células cromafines suprarrenales y células PC12 derivadas de feocromocitomas (tumores de la médula suprarrenal) [4,5]. Al someter a las células a campo se inducen cambios morfológicos y bioquímicos, similares a los producidos por el factor de crecimiento nervioso (FCN) y otros factores tróficos. Las células cromafines y PC12 liberan diferentes neuropetidos como catecolaminas, serotoninas, etc. Estos neuropetidos han presentado cambios al estimularlos magnéticamente. Muchas teorías sugieren que los cambios que se presentan por el mecanismo de interacción sistema biológico-Campo-Electromagnético son debido a los cambios generados en el transporte de iones [6,7].

Experimental

Diseño de la Fuente de estimulación eléctrica.

Funcionamiento fuente de estimulación.

El diagrama esquemático de la fuente de estimulación con la cual se trabajo se puede apreciar en la Fig. 1, es una fuente de corriente controlada por voltaje, que cosiste de los siguientes componentes:

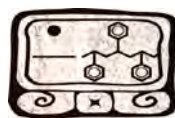
- ✓ LM324 soporta voltaje de alimentación ± 32 Volts máximo.
- ✓ Potenciómetro de precisión (Trimpot) de $5K\Omega$.
- ✓ 6 Resistencias de $10K\Omega$ y 1 resistencia de $120 K\Omega$.

El circuito está alimentado con ± 15 Volts. El potenciómetro (A) de $5K$ controla el voltaje de entrada en el pin inversor de U1A este amplificador trabaja de manera inversora con ganancia unitaria ya que R_i y R_f son iguales, a la salida de este operacional tendremos un voltaje negativo (-) de dc. El amplificador operacional U2B proporciona un voltaje de salida igual a la diferencia entre el voltaje o señal aplicada a la entrada no inversora y el aplicado a la entrada inversora, multiplicada por una ganancia que va a depender de los resistores, a la salida de este operacional veremos el mismo voltaje que en U1A pero positivo (+) de dc, invierte la señal. El operacional U3C en configuración buffer o alta impedancia sirve para garantizar que toda la corriente que proporciona la fuente sea aplicada a la resistencia de carga.

Para estimular las células sembradas en el polímero la corriente se fijo en $10\mu A$.

Síntesis de material polimérico.

El reactor de plasma usado para el recubrimiento superficial de cubreobjetos de vidrio con una película delgada de polipirrol dopado con yodo se muestra en la Fig. 2. Consiste de un tubo de vidrio de 10cm de diámetro externo sellado con dos bridas de acero inoxidable. En cada brida hay un acceso para el electrodo circular y dos accesos para monómero o sistema de vacío. Las condiciones de síntesis del material fueron potencia de 20W, presión de 5×10^{-2} Torr y tiempo de síntesis de 30 minutos.



Al final de la reacción se colocó en cada esquina del cubreobjetos un electrodo formado por pintura de plata y alambre de cobre. Estos se recubrieron con silicon para evitar interacción y contaminación del medio de cultivo celular.

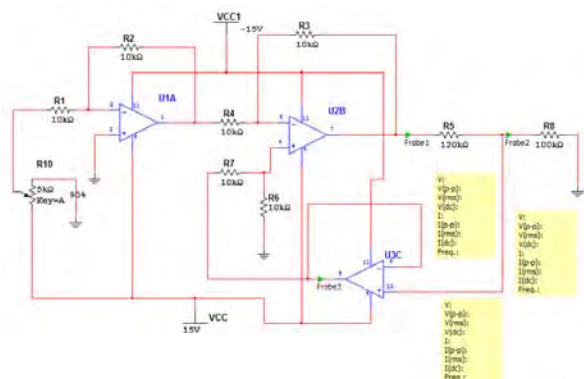


Fig. 1. Circuito eléctrico de la Fuente de corriente para la estimulación de los hepatocitos.

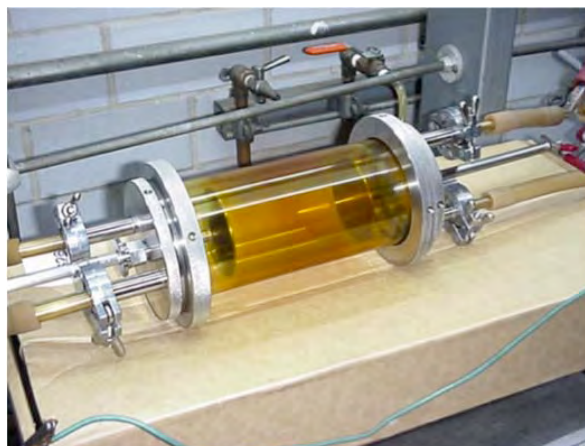


Fig. 2. Reactor de polimerización por plasma.

Cultivo Celular de Hepatocitos.

Para este proyecto se utilizaron células hepáticas HepG2 base 88 (ATCC HB8065), y medio de cultivo celular. Se preparó el medio de cultivo con 88% medio Williams tipo-E (Gibco 12551), 10% suero fetal bovino (Gibco 16000), 1% l-glutamina (Sigma G-1517) y 1% antibiótico antimicótico (Gibco 15240). Una vez agregado todo se homogenizó la mezcla y se realizan pruebas de esterilidad en las cajas pequeñas de 25cm². Las cajas de petri con los cubreobjetos recubiertos con polímero se dejaron 1 día bajo luz UV para eliminar cualquier agente que pudiera contaminar las muestras. A cada muestra se le agregó 12 ml de medio de cultivo. Para el sembrado de las células HepG2 se utilizó la técnica de sembrado por suspensión, a cada cubreobjetos con polímero se agregó 5x10⁵ células. Una vez sembradas las células se dejaron anclar al polímero por 24 hrs. La estimulación eléctrica de las células se realizó dentro de una incubadora a 37°C y 5% de CO₂. Las muestras únicamente se retiraron de la incubadora para tomar las imágenes después del tiempo de estimulación. En la Fig. 3 se puede apreciar los substratos de vidrio recubiertos con el polipirrol y sembrados con hepatocitos, que se pusieron en la incubadora.

Resultados y Discusión

Caracterización del PPy-I.

Espectroscopia de Infrarrojo en Modo ATR.

En la Fig. 4 se muestra el espectro de infrarrojo en modo de reflexión total atenuada del polipirrol dopado con yodo. El espectro muestra bandas de vibración anchas y complejas características de los materiales sintetizados por plasma. En 3327 cm⁻¹ se muestra la vibración de las aminas primarias y secundarias. El pico en 2976cm⁻¹ representa la vibración de los carbonos alifáticos.

El pico en 2181cm⁻¹ es una indicación del rompimiento de algunos anillos aromáticos y es indicación del entrecruzamiento del polímero. El pico en 1677cm⁻¹ corresponde al enlace de los grupos amina de la estructura del pirrol mientras que en 1574cm⁻¹ está la vibración en el plano del enlace C= y C=N de la estructura del pirrol.



Fig. 3. Substratos de vidrio recubiertos con PPy-I en el medio de cultivo celular.

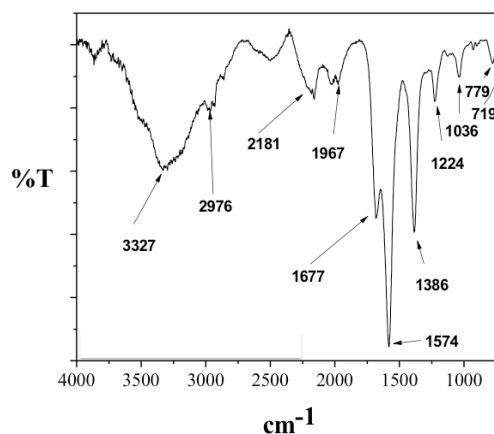


Fig. 4 Espectro FTIR-ATR del PPy-I.

Análisis de XPS.

En XPS de barrido amplio del PPy-I muestra la presencia de C, N, y O. El pico del carbón se deconvolucionó con tres contribuciones, en 285.0eV se presentan los hidrocarbones C-C y C-H, en 286.7eV y se asigna a los enlaces de C-N, C-O y C=N, el tercer pico centrado en 288.0eV presenta O=C-NH, C=O. El pico de N1s se deconvolucionó con dos contribuciones uno (399.5eV) corresponde a los grupos amina -NH, el otro (403.9eV) a un nitrógeno cargado -N⁺ y al grupo N=O. El pico de oxígeno O1s se deconvolucionó en un sólo pico centrado en 532 eV que muestra la presencia de alcoholes y ketonas.

Estimulación eléctrica de las células HepG2.

Se estimularon 4 muestras de células HepG2 sembradas sobre una película delgada de polipirrol-iodo. Para la estimulación eléctrica se utilizó un inyector de corriente con una intensidad de 10µA, acoplado al circuito eléctrico que se diseñó. Se colocaron las 4 muestras en serie con el inyector de corriente, para hacer pasar la misma corriente a cada una de ellas. En la tabla 1 se muestra el tiempo de estimulación diario aplicado a cada muestra por 5 días.

Tabla 1. Tiempo de estimulación diario para cada muestra.

Muestra núm.	Tiempo de estimulación diario.
1	15min
2	30min
3	45min
4	1hr

Una vez sembradas las células sobre el polímero, se dejarán reposar por 24 hrs y continuo la estimulación al día siguiente.

Se tomará una imagen después de haber estimulado las células y dejarlas reposar por 24 hrs para ver el efecto de la corriente en las células.

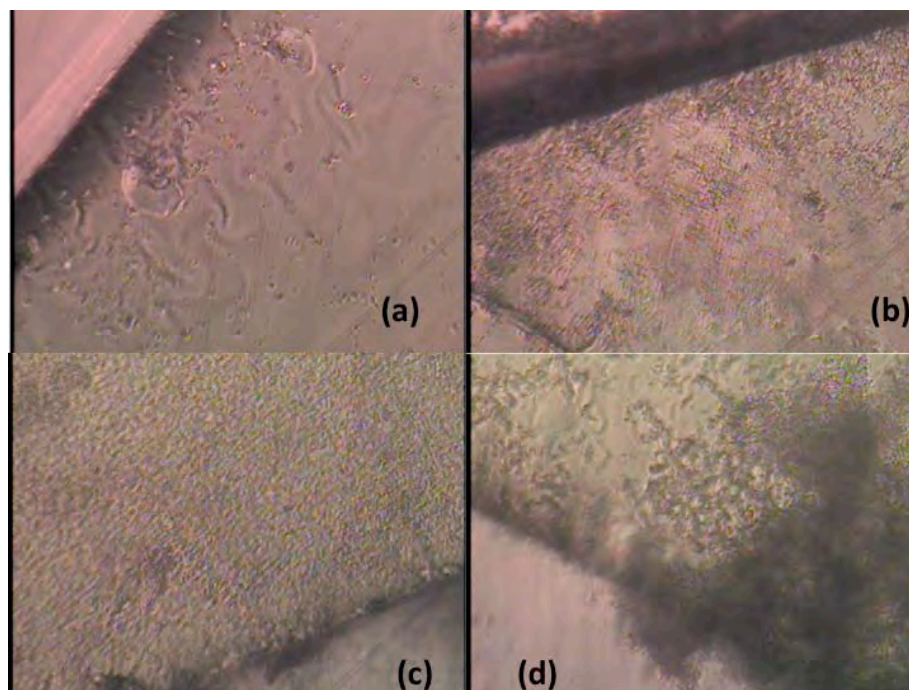


Fig. 5 Crecimiento celular de hepatocitos sobre polipirrol sintetizado por plasma. (a) estímulo de 15 min. (b) Estimulo de 30 min, (c) estímulo de 45 min y (d) estímulo de 60 min diarios por 5 días.

La Fig. 5 muestra el crecimiento celular de hepatocitos estimulados a 15, 30, 45 y 60 minutos diarios durante 5 días. La Fig. 5(a) muestra el cultivo de 15 min x 5 días, 75 minutos en total. Sólo se observan algunas células de manera aislada y no se aprecia una diferenciación importante, una gran parte de estas células continúan siendo esféricas lo que indica que no están ancladas ni diferenciadas en el sustrato. Esto es una indicación que el estímulo eléctrico es perjudicial para las células. En Fig. 5(b) se aprecia la muestra que fue estimulada con 30 minutos diarios durante 5 días, 300 minutos de estímulo en total. Se observa un aumento en la proliferación de hepatocitos, se encuentran distribuidos por zonas, hay zonas sobre el polímero donde el crecimiento es uniforme, y otras donde hay poco crecimiento. En la muestra después del tercer día de estimulación (90min) se observó una mayor proliferación de celular (no se muestra la imagen). En la Fig. 5 (c) se aprecia la muestra estimulada por 45 min diarios, 145 min en total. La foto de esta muestra corresponde al estímulo de 245 min. Se aprecia que los hepatocitos están distribuidos de manera uniforme sobre toda la superficie polimérica y además formaron ya una monocapa celular. La proliferación celular pudo observarse después del segundo día de estimulación hasta concluir el experimento. Otra característica que tiene es que las células se pueden ver alineadas, como si se hubieran alineado con las líneas de fuerza del campo eléctrico.

La estimulación eléctrica de 45 min diarios es la que mejor proliferación, anclaje y diferenciación celular mostró. Imagen de la Fig. 5(d) corresponde a la muestra estimulada durante una hora por cinco días, 300 min en total. Se observa un aumento en la proliferación de hepatocitos de manera casi uniforme sobre el polímero, tiene espacios vacíos lo que indica una pobre proliferación celular.

Conclusiones

Se realizó la síntesis de polipirrol por plasma sobre sustratos de vidrio y se aprovecharon las propiedades de semiconducción del material polimérico para estimular células hepáticas a través del material, no se transmitió corriente a través del medio de cultivo. Los hepatocitos anclados sobre el material polimérico se estimularon directamente, los mejores resultados se obtuvieron con un estímulo de 10 mA por 45 minutos diarios durante cinco días. Esta estimulación pudo anclar, proliferar y diferenciar los hepatocitos formando una monocapa cubriendo el material polimérico.

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. D'Agostino R (1990) Plasma deposition, treatment and etching of polymers. Ed. Academic Press EE.UU.
2. Castner DG, Ratner BD (2002) Biomedical surface science: Foundations to frontiers. Surface Science 500: 28-60.
3. Suzuki Y, Kitaura M, Wu S y col (2002). Electrophysiological and horseradish peroxidase-tracing studies of nerve regeneration through alginate-filled gap in adult rat spinal cord. Neurosci Lett 318:121-124
4. Blackman, Blanchard JP, Benane SG, House DE (1994) Empirical test of an ion parametric resonance model for magnetic field interactions with PC-12 cells. Bioelectromagnetics 15:239-260.
5. Drucker R, Verdugo-Díaz L, Méndez M, Carrillo J, Morgado C, Hernandez A, Corkidi G (1994) Comparison between low frequency magnetic field stimulation and nerve growth factor treatment of cultured chromaffin cells, on neurite growth, noradrenaline release, excitable properties, and grafting in nigrostriatal lesioned rats. Mol. Cell. Neurosci. 5:485-498.
6. Goodman R, Greenebaum B, MArron MT (1995) Effects of electromagnetic fields on molecules and cells. Int. Rev. Cytol 158: 279-338.
7. Karabakhtsian, Broude N, Shalts N, Kochlatyi S, Goodman R, Henderson AS (1994) Calcium is necessary in the cell response to EM fields. FEBS Lett. 349:1-6.

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

W. Herrera-Kao^{1*}; 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.

RESUMEN

En los últimos años la síntesis de los polihidroxicanoatos, PHA's y sus copolímeros a partir de lactonas y catalizados por enzimas ha cobrado interés. En este trabajo se presentan resultados de las síntesis y algunas propiedades de los polímeros obtenidos.

Introducción

En los últimos años la producción 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 de los poliésteres alifáticos entre los que se encuentran los polihidroxicanoatos (PHA's) ha sido estudiada extensamente por procesos de fermentación [1] y procesos químicos en el campo de los materiales biodegradables [2]. Recientemente la literatura revela que la síntesis enzimática en polimerización por apertura de anillo es una técnica alternativa muy prometedora debido a que usa procesos benignos y ambientalmente aceptables [3]. Por otro lado, desde un punto de vista tecnológico la polimerización enzimática es una opción importante debido a que presenta ventajas tales como baja toxicidad, reciclabilidad, alta enantio-, regio- y quimioselectividad, y la enzima, como en el caso de la lipasa, puede ser removida por un simple proceso de filtración una vez terminada la reacción y reusada nuevamente. Entre las ventajas más importantes se encuentra que es uno de los métodos más factibles para lograr la obtención de poliésteres biodegradables [4]. En la literatura se reporta que se han desarrollado una variedad de catalizadores para una polimerización precisa de los poliésteres, sin embargo, en los últimos años las lipasas han recibido mucha atención como catalizadores para la producción de polímeros biodegradables [5]. Puesto que las lipasas pueden aceptar un amplio rango de sustratos, una polimerización catalizada por lipasas en un solvente orgánico puede permitir la síntesis de un amplio intervalo de polímeros, incluyendo polímeros quirales. En la literatura se reporta que las lipasas pueden ser utilizadas como catalizadores para obtener poliésteres en reacciones de polimerización por condensación, transesterificación o para polimerizaciones por apertura de anillo [6]. Por otra parte, también se reporta la obtención de una variedad de polímeros sintetizados por polimerización por apertura de anillo de lactonas de 4, 6, 7, 12, 13 y 16 carbonos usando diferentes tipos de lipasas, entre las que se encuentran la lipasa pancreática porcina, cándida

cilindracea, pseudomonas sp, etc.; sin embargo, los pesos moleculares obtenidos son muy bajos del orden de 600 a 7700 g/mol [7].

Materiales y métodos

En este trabajo se utilizaron ϵ -caprolactona, ϵ -CL, y el pentadecanolactona, PDCL obtenidos de Aldrich Inc., y fueron usados sin tratamiento alguno. También fue usado como catalizador la lipasa tipo B de *Cándida antártica* (CALB) inmovilizada sobre una resina acrílica macroporosa nombre comercial (Novosyme 435), N435, obtenida también de Aldrich Inc. El polímero fue sintetizado depositando en un matraz erlenmeyer 10% en peso de lipasa, con respecto al peso del monómero, secado junto con la septa, el imán y la malla molecular a 60°C en una estufa de vacío por toda la noche. Al sacar de la estufa, el matraz se selló en atmósfera de nitrógeno. Posteriormente con ayuda de una jeringa se adicionó una mezcla de tolueno: Iniciador (2:1 con respecto al peso de monómero); una vez preparado el matraz fue puesto en un baño de aceite y la temperatura fue controlada a 75°C. A alcanzar esta temperatura se adicionó el monómero con ayuda de una jeringa y la reacción se mantuvo a 70°C por 288 horas. Una vez transcurrido este tiempo se detuvo la reacción, y se separó la enzima filtrando la solución. Posteriormente la enzima fue lavada una vez con 10 ml de tolueno, y 3 veces con 20 ml de cloroformo; finalmente, se combinó la solución filtrada y la solución de lavado. Luego esta solución fue vertida gota a gota en metanol frío para precipitar el polímero. El material obtenido fue secado a 70°C por 24 horas a vacío. Los espectros de FTIR de este material fueron obtenidos depositando el polímero sobre una pastilla de KBr. La temperatura de transición vítrea, T_g , y de fusión, T_m , fueron determinadas en un calorímetro diferencial de barrido, DSC-7 de Perkin Elmer, utilizando un intervalo de temperatura de -60 a 110°C, con una rampa de calentamiento 10°C/min en atmósfera de nitrógeno. La prueba se mantiene isotérmicamente a T_{final} por 5 min y luego se enfría de 110 a -60°C a 2°C/min.

Resultados y discusiones.

En todos los casos los polímeros obtenidos por síntesis por apertura de anillo catalizado por Novosima 435 de P(ϵ -Caprolactona), P ϵ -CL y Poli(Pentadecanolactona), PPDCL, y sus copolímeros resultaron ser un polvo blanco después de ser precipitados. En la Tabla 1 se muestran los resultados obtenidos para estos polímeros. Así, se observa que el P ϵ -CL y el PPDCL presentan entre 94 y 96% de rendimiento, resultaron ser parcialmente solubles en THF y CHCl₃ y un peso molecular de 25,000 y 26,000 g/mol respectivamente con un índice de polidispersidad de 1.5. Los copolímeros muestran un aumento en el rendimiento de 40 a 68% conforme se incrementa la concentración de PDCL aunque el peso molecular disminuye de 41,000 a 32,000 g/mol.

Tabla 1. Polimerización por apertura de anillo de lactonas y sus copolímeros a 75°C catalizado por *Cándida antártica* lipasa tipo B, (CALB)

Monómero	Código	Conversión (%)	Peso Molecular (g/mol)
ϵ -Caprolactone	ϵ -CL	94	25,000
Pentadecanolide	PDCL	96	26,000
ϵ-CL-co-PDCL			
75/25		40	40,000
50/50		48	41,000
25/75		68	32,000

En la Figura 1 se observa la presencia de bandas de absorción que aparecen en 2917 y 2848 cm^{-1} que corresponden a las vibraciones de estiramientos de C-H de los metilos y metilenos presentes en la molécula. Se observa que estas bandas son más intensas en el poli(pentadecanolido), P(PDCL) que en la poli(ϵ -caprolactona), P(ϵ -CL), debido a que los $-\text{CH}_2-$ están en mayor concentración en la cadena. La absorción muy intensa a 1725 cm^{-1} para la P(ϵ -CL) y 1733 cm^{-1} para el PPDCL pertenecen a las vibraciones de estiramiento de $-\text{C}=\text{O}$ del grupo carbonilo del éster.

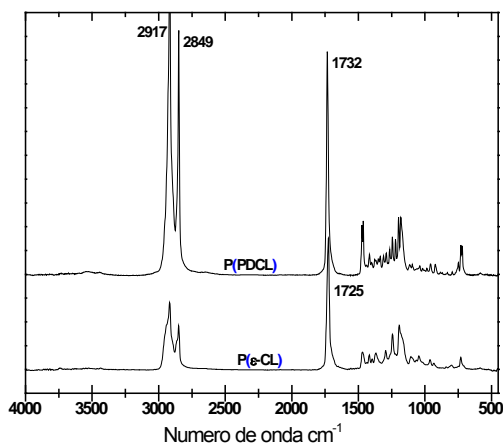


Figura 1. Espectro obtenidos por FTIR para el P(ϵ -CL) y el PPDCL catalizada con N435 después de 288 horas.

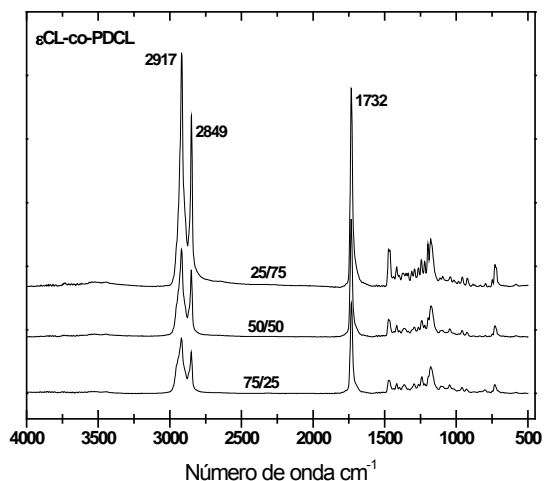


Figura 2. Resultados de FTIR para 75ε-CL, 50 ε -CL y 25 ε -CL

En la Figura 2 se muestra el espectro de infrarrojo obtenido para el copolímero a tres diferentes concentraciones 75, 50 y 25% en mol. Se observa la aparición de las bandas a 2917 y 2849 cm^{-1} atribuidas a vibraciones de estiramiento simétrico y asimétrico de $-\text{CH}_2$ respectivamente. Estas bandas se hacen más intensas conforme se incrementa el contenido de PDCL en el copolímero. En todos los espectros de esta figura se observa la presencia de una banda a 1732 cm^{-1} atribuida a vibraciones de estiramiento del grupo carbonilo. La presencia de una banda a 1242 cm^{-1} se debe a las vibraciones de estiramiento asimétrico de C-O-C y las bandas que aparecen a 1176 cm^{-1} son asignados a vibraciones de estiramiento simétrico de C-O-C. La serie de bandas que aparecen entre 1108 a 500 cm^{-1} se pueden atribuir a vibraciones de estiramiento de C-O y C-C.

En la Figura 3 se muestra los resultados obtenidos por Calorimetría Diferencial de Barrido; DSC, para el Pε-CL, después de secar a 60°C por 24 horas en vacío. Así en la figura se observa que la temperatura de fusión, T_m , para el Pε-CL en la primera corrida aparece en 69.57°C y un hombro en 61.47°C esto indica la presencia de 2 tipos de cristales. Una vez que este polímero es recocido a la temperatura final por 5 minutos el pico se desplaza a 59.9°C que es donde aparece el hombro en la primera corrida. Por otro lado, se observa que aun cuando la muestra sea calentada tres o más veces el polímero no cambia su valor de T_m .

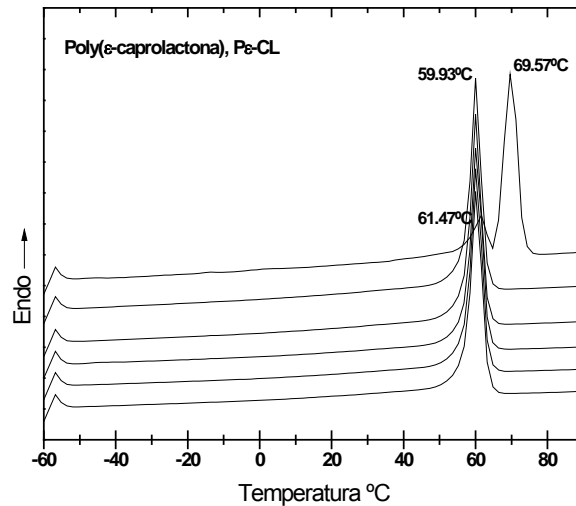


Figura 3. Resultados de DSC para Poli (ϵ -caprolactona), P ϵ -CL.

En la Figura 4 se muestra los resultados obtenidos por DSC, del poli(pentadecanolido), PPDCL, sintetizado mediante un método de síntesis similar al del P ϵ -CL, después a 60°C por 24 horas en vacío. En la figura se observa que el primer barrido muestra una temperatura de fusión, T_m en 93.47°C debido a la presencia de polímero y un hombro 85.5°C. En la literatura se reporta que la T_m para este polímero es de 90°C con un peso molecular entre 17,000 y 20,000 g/mol [23]. Una vez que este polímero es recocido a la temperatura final por 5 minutos el pico de fusión permanece sin cambio alguno. Por otro lado, se observa que aun cuando la muestra sea calentada tres o más veces el polímero no cambia su valor de T_m . La presencia de estos dos picos separados sugiere la presencia de dos diferentes fases de cristales que funden de forma independiente.

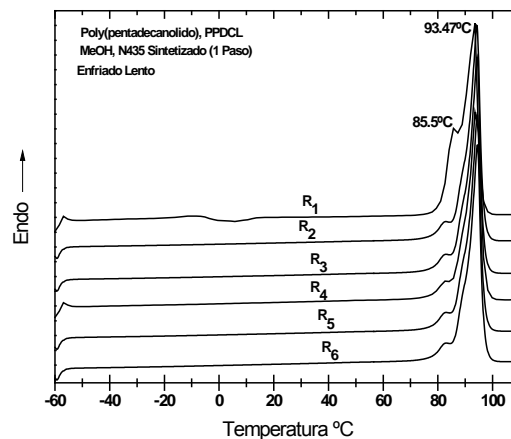


Figura 4. Resultados de DSC para el Poli (pentadecanolido), PPDCL; R₁ corresponde a la primera corrida

Conclusiones

Se usaron ϵ -caprolactona, ϵ -CL, y el pentadecanolido, PDCL como monómeros en la síntesis por medio de apertura de anillo de los homopolímeros y tres copolímeros catalizadas por una enzima comercial inmovilizada sobre una resina acrílica, novozyme 435, N435. Los polímeros y copolímero resultaron ser solubles en CHCl_3 y parcialmente solubles en THF. La temperatura de reacción de 75°C usada y la agitación magnética permitió obtener polímeros que presentan un peso molecular de 26,000 g/mol, el cual cae entre lo reportado en la literatura para otros métodos de preparación de estos polímeros, y los copolímeros entre 41,000 y 32,000 g/mol. Los polímeros obtenidos muestran una absorción muy intensa a 1725 cm^{-1} para la P ϵ -CL y 1733 cm^{-1} para el PPDCL debido a vibraciones de estiramiento de -C=O del grupo carbonilo del éster. De acuerdo a los resultados de DSC ambos polímeros han mostrado ser cristalinos pues presentan una T_m a 70°C para el P (ϵ -CL) y 95°C para el P(PDCL).

Referencias

- 1) Delamarre S.C. and Batt C.A., (2006), Comparative study promoters for the production of polyhydroxyalcanoates in recombinant strains of *Watersia eutropha*, *Appl. Microbial Botechnol*, 71, Pág :668-679.
- 2) Zbigniew Jedlinski, Piotr Kurcok and Marek Kowalczuk, Polymerization of b-Lactones Initiated by Potassium Solutions, *Macromolecules*, 18, (1985), 2679-2683.
- 3) Suzuki Y., Ohura T., Kasuya K., Toshima K., Doi K., and Matsumura S., (2000), Enzyme_Catalyzed Ring-Opening Polymerization of ϵ -Butyrolactone Using PHB Depolymerase, *Chemistry Letters*, Pág:318-319.
- 4) Li D., Sha K., Li Y., Liu X., Wang W., Wang S., Xu Y., Ai P., Wu M., and Wang J., (2006), Synthesis of diblock copolymer poly(10-hydroxydecanoic acid)/polystyrene by combining enzymatic condensation polymerization and ATRP, *Polymer Bulletin*, 56, Pág:111-117.
- 5) Matsumura S., Suzuki Y., Tsukada K., and Toshima K., (1998). Lipase-catalyzed ring-opening polymerization of β -butyrolactone to cyclic and linear poly(3-hydroxybutyrate), 31, Pág:6444-6449.
- 6) Kikuchi H., Uyama H. and Kobayashi S., (2002), Lipase-catalyzed ring-opening polymerization of substituted lactones, *Polymer Journal*, 34, Pág:835-840.
- 7) Henderson L., Svirkin Y.Y., Cross R. A., Kaplan D.L. and Swift G., (1996), Enzyme-catalyzed polymerization of ϵ -caprolactone: effects of initiator on product structure, propagation kinetics, and mechanism, *Macromolecules*, 29, Pág: 7756-7766.



XXV
Congreso Nacional
de la Sociedad
Polimérica de México

Mérida, Yucatán, 7-10 de Noviembre de 2012

Obtención y Caracterización de Materiales Compuestos de Fibras de Bagazo de agave Tequilana y poliácido láctico (PLA)

Leonardo Echeverría Arjonilla¹, Gonzalo Canché Escamilla*², Santiago Duarte Aranda²

¹ Universidad Nacional Autónoma de México, edificio de Diseño Industrial S/N. Circuito Escolar, Ciudad Universitaria, Coyoacán, D. F. CP. 04510,

² Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C. 130 No.43, Chuburná de Hidalgo, 97200, Mérida, Yucatán, México. gcanche@cicy.mx

RESUMEN

En este trabajo se utilizaron fibras obtenidas del bagazo de *Agave tequilana* (FBAT), residuo proveniente de la producción industrial de tequila como agente de refuerzo para la obtención de materiales compuestos biodegradables empleando una matriz de PLA. Los materiales compuestos PLA/FBAT se obtuvieron en forma de láminas de 10 cm de ancho usando un extrusor doble husillo provisto de un dado plano. Se evaluó el efecto del contenido y del tamaño de partícula de fibra sobre las propiedades mecánicas y térmicas de los materiales compuestos. Se observó que el incremento en el contenido de fibra resultó en un aumento del módulo elástico, pero en una disminución de la resistencia a la tensión del material compuesto debido a la pobre interacción entre la fibra y la matriz. La resistencia al impacto, con respecto a la de la matriz de PLA, se duplicó con el 40% en contenido de fibra debido a la disipación de la energía de impacto por el zafado de las fibras de la matriz. Por calorimetría diferencial de barrido (DSC) se observó que la muestra cristalizó durante el calentamiento aproximadamente a 147°C con fusión inmediata de los cristales a 157°C, con una muy ligera disminución de esta última en los materiales compuestos debido a la presencia de la fibra.

Introducción

Los termoplásticos juegan un papel importante en la vida moderna debido a la amplia variedad de aplicaciones que van desde el hogar hasta industrias especializadas como la aeronáutica. Sin embargo, contribuyen a la problemática mundial de contaminación ambiental cuando son desechados, lo que ha impulsado al desarrollo de materiales biodegradables aprovechando las características de degradación de estos materiales al ser expuestos al medio ambiente, lo que ha propiciado el desarrollo de nuevas propuestas aplicativas de los mismos [1,2]. Desde la década de 1990, se ha estudiado el desarrollo de polímeros biodegradables como el poliácido láctico (PLA), un poliéster alifático sintético derivado de productos agrícolas renovables, con propiedades comparables a los plásticos basado en el petróleo y fácilmente biodegradable. Este material puede ser usado en diferentes campos, desde la industria farmacéutica y materiales médicos hasta empaques industriales, pero su utilización se ha visto limitada debido a su alto costo de producción. Una estrategia para resolver este problema es la obtención de mezclas o materiales compuestos de PLA con otros materiales biodegradables baratos y que provengan de fuentes renovables como almidón, fibras de celulosa, fibras lignocelulósicas, etc., generando así, un interés en su comercialización y reduciendo además el consumo de polímeros derivados del petróleo [3-5].





Por otra parte, en el ámbito agroindustrial de México, los residuos lignocelulósicos provenientes del bagazo de la piña del *Agave Tequilana* y que son generados durante la producción del Tequila así como en la producción de otros licores de agaves, surgen como una fuente de aprovechamiento sustentable para la elaboración de materiales compuestos cuya estabilidad mecánica sea adecuada para ciertas aplicaciones y posteriormente pueda ser biodegradado al ser incorporado a la corriente de residuos sólidos municipales.

El objetivo de esta investigación fue elaborar materiales compuestos biodegradables utilizando como matriz un polímero biodegradable (PLA) y fibras del bagazo de *Agave Tequilana* como refuerzo. Los materiales compuestos se obtuvieron por extrusión y se caracterizaron mecánicamente bajo cargas de tensión, flexión e impacto y térmicamente por calorimetría diferencial de barrido (DSC).

Experimental

MATERIALES

Se usó un poliácido láctico (PLA) marca Ingeo 2003D de la empresa Nature Works™, con índice de fluidez de 6 gr/10min y temperatura de fusión de 210°C. Las fibras de bagazo de *Agave Tequilana* (FBAT), obtenidas del bagazo de la piña de agave después de su cocción y separación de la fracción no fibrosa, fueron proporcionadas por la empresa Sol y Agave de Arandas en Arandas Jalisco, México. Las FBAT y el PLA se molieron en un molino de cuchillas marca Brabender con cribas de 1mm y 2 mm, respectivamente. De las fibras se emplearon las fracciones de tamaños de las mallas 40-60 y 60-fondo.

OBTENCIÓN DE MATERIALES COMPUESTOS

Los materiales se secaron a 80 °C durante 24 horas, se mezclaron en la proporciones deseadas y se homogenizaron en una mezcladora de cintas para polvos Brabender de 5 kg de capacidad, a una velocidad de 50 rpm durante 5 minutos. Las mezclas de PLA con FBAT se secaron de nuevo, antes del proceso de extrusión, durante 4 horas a 80°C. Se empleó un extrusor doble husillo de la marca Brabender provisto de 4 zonas de calentamiento (180, 190, 200 y 190°C) y un dado plano de 10 cm de ancho y 1 mm de abertura. Se empleó un dosificador Brabender para alimentar la mezcla de PLA/FBAT molidos al extrusor y una calandra a la salida del dado para mejorar el acabado final. Se prepararon materiales compuestos de PLA con 0, 10, 20, 30 y 40% de FBAT.

CARACTERIZACIÓN MECÁNICA Y TÉRMICA DE LOS MATERIALES COMPUESTOS

Las probetas para las pruebas de tensión y flexión se cortaron directamente de las láminas usando un vacuoruter de acuerdo a las normas ASTM D638 [6] y ASTM D790 [7], respectivamente. Se determinó la resistencia a la tensión acorde a la norma ASTM D-638, en una máquina universal Instron 5500R modelo 1125, con una celda de carga de 500 Kg y a una velocidad de 5 mm/min. La resistencia a la flexión se determinó acorde a la norma ASTM 790, a una velocidad de 0.0672 mm/min. Las probetas para las pruebas de impacto se obtuvieron mediante la compresión con temperatura y presión de secciones rectangulares, de 12 cm de largo por 1 de



ancho, en una prensa hidráulica marca Carver. Se realizaron pruebas de impacto bajo las condiciones de la norma ASTM D256[8], empleando un péndulo de impacto CEAST, con un martillo de 1 J.

Para la obtención de los termogramas de DSC se usó un calorímetro Diamond de la marca Perkin Elmer, con barridos de temperatura de 55 a 200°C a 10°C/min en atmósfera de nitrógeno.

Resultados y discusiones

PROPIEDADES MECANICAS DE LOS MATERIALES COMPUESTOS

En la Tabla 1 se muestran las propiedades mecánicas a tensión y flexión de los materiales compuestos con matriz de PLA y FBAT como refuerzo. Se puede observar una disminución brusca de casi el 50% de la resistencia a tensión de la matriz con contenidos tan bajos como el 10% de FBAT y a contenido mayores la resistencia a tensión siguió disminuyendo pero en menor rapidez, hasta obtener una resistencia a tensión de 26.2 MPa con un contenido de FBAT del 40%. Esta disminución de la resistencia a la tensión se debe a la pobre interacción interfacial entre fibra y la matriz así como a la aglomeración de las fibras, lo que puede resultar en puntos de falla de la probeta. Ese comportamiento ha sido reportado por otros autores [9] para materiales de PLA con fibras de mandioca y piña. Con respecto al módulo de tensión, se observó un comportamiento inverso, ya que el módulo se incrementó con el contenido de fibra obteniéndose materiales más rígidos; se obtuvo un módulo a tensión de 1428 MPa para un material con 40% de fibra en comparación del valor de 1311 MPa para la matriz de PLA. En las pruebas de flexión se observó un comportamiento similar que para las pruebas de tensión, esto es una relación inversa entre la resistencia a flexión y el módulo con respecto al contenido de fibras. Por otra parte, la disminución del tamaño de la fibra (Malla 60-fondo) produjo un notorio aumento en la resistencia a la tensión y en el módulo de los materiales compuestos, lo que se podría deber a una mejor dispersión de las fibras durante su procesamiento mediante extrusión. Para materiales compuestos con 20% de fibra, se obtuvieron valores de módulo a tensión de 1333 y 1520 MPa cuando se usaron fibras retenidas en malla 60 y fibras que pasaron esta malla, respectivamente.

En la figura 1 se muestra la resistencia a impacto de los materiales compuestos. Se puede observar que la resistencia a impacto de los materiales compuestos incrementó en forma casi lineal con el contenido de FBAT, obteniéndose un incremento del 100% de la resistencia a impacto, con respecto a la matriz de PLA, cuando se usó un contenido de FBAT del 40%. Este comportamiento se puede deber a la disipación de la energía de impacto por la fricción requerida para zafar las fibras de la matriz (pull-out) y que aumenta al incrementar el contenido de las fibras en el material compuesto [4]. Comportamientos similares se han reportado en la literatura, para materiales compuestos con PLA y fibra de abacá, e donde se reporta una resistencia al impacto de 5.3KJ/m² para materiales compuestos con 30% de fibra [10].



Mérida, Yucatán, 7-10 de Noviembre de 2012

Tabla 1. Resistencia a la tensión de materiales compuestos PLA/FAT.

Malla	Composición PLA/FBAT	Tensión		Flexión	
		Resistencia (MPa)	Módulo (MPa)	Resistencia (MPa)	Módulo (MPa)
60-40	100 / 0	62.7 ±1.8	1311 ±97	105.1 ±3.3	4793 ±232
	90 / 10	33.1 ±1.5	1290 ±37	43.79 ±9.8	2529 ±322
	80 / 20	35.7 ±0.9	1333 ±51	26.91 ±3.5	3367 ±234
	70 / 30	30.8 ±2.3	1366 ±39	11.25 ±0.7	3158 ±159
	60 / 40	26.2 ±1.6	1428 ±53	8.48 ± 2.0	3233 ±174
60-Fondo	80 / 20	50.3 ±1.4	1520 ±11	--	--
	70 / 30	46.4 ±4.8	1605 ±125	--	--

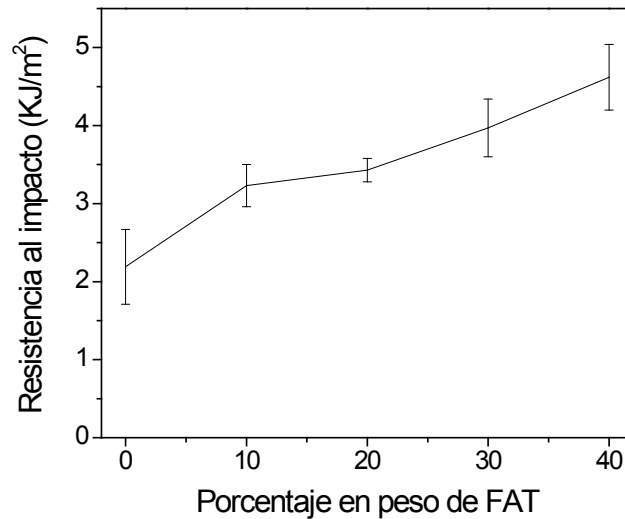


Figura 1. Resistencia al impacto de materiales compuestos PLA/FBAT.



CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO

En la figura 2 se muestran los termogramas de DSC de la matriz de PLA y de los materiales compuestos obtenidos con diferente porcentaje de fibras. Se puede observar en el rango estudiado, que el PLA virgen no presentó transiciones térmicas aunque en la literatura se ha reportado una temperatura de cristalización (T_c) para el PLA a 93.4°C y la de fusión (T_m) a los 164.6 [9]; estas transiciones son observadas cuando el material es procesado para la obtención de los materiales compuestos. Este es un comportamiento característico del PLA, ya que se ha reportado que el PLA no cristaliza durante el enfriamiento, sino que la muestra cristaliza durante el calentamiento entre 111 y 147°C , con un pico a 127°C . Posteriormente se presentó la fusión obteniéndose un pico con temperatura máxima $T_m = 157^\circ$ [11]. En los termogramas de los materiales compuestos se observó la presencia de los picos de cristalización y de fusión de la matriz de PLA, los cuales se encuentran mejor definidos que para el PLA procesado y ligeramente desplazados a temperaturas menores. Los materiales compuestos PLA/FBAT presentaron dos picos de fusión contiguos (T_{m1} y T_{m2}) lo cual fue más aparente al incrementar el contenido de fibra. Esto se puede atribuir tanto a la formación de mayor cantidad de cristales debido a que las fibras pueden actuar como agentes nucleantes como a los arreglos lamelares que originan cristales imperfectos durante el procesamiento y a la hidrólisis del PLA durante el procesamiento [4].

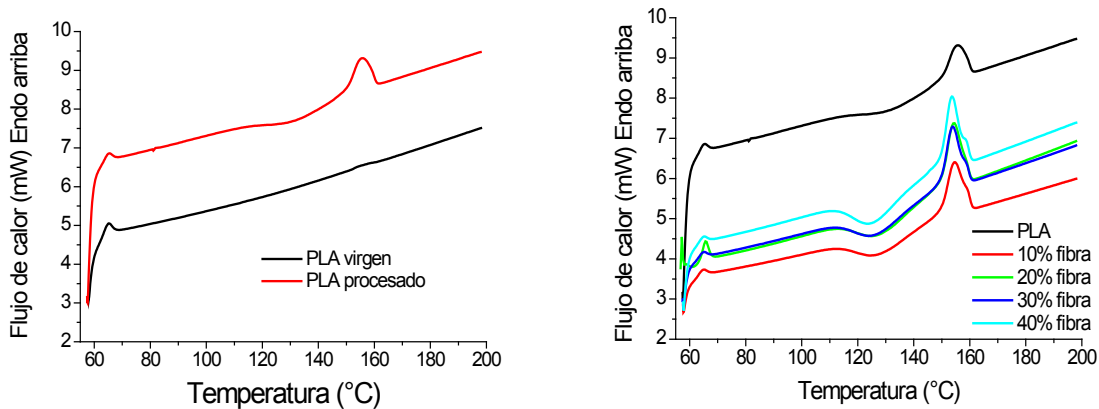


Figura2. Termogramas de DSC de materiales compuestos de PLA con diferentes contenido de fibras de bagazo de *agave Tequilana*

Conclusiones

Se obtuvieron láminas de materiales compuestos con matriz de PLA y FBAT mediante extrusión hasta un contenido del 40% de fibra. La resistencia a la tensión y flexión disminuyeron con el incremento en el contenido de fibra mientras que el módulo elástico de los materiales compuestos fue mayor a contenidos más altos de fibra. La mejor dispersión de las partículas más pequeñas resultó en propiedades mecánicas más altas en comparación con las fibras de mayor tamaño. La



XXV
Congreso Nacional
de la Sociedad
Polimérica de México

Mérida, Yucatán, 7-10 de Noviembre de 2012

pobre adhesión fibra-matriz favorece la disipación de la energía de impacto mediante el zafado de las fibras de la matriz. Las fibras actúan como agentes nucleantes e incrementan la velocidad de cristalización la de matriz de PLA.

Referencias

- [1] C. N. Ludvik, G. M. Glenn, A. P. Klamczynski, and D. F. Wood. *Polym. Environ.* 15:251–257 (2007).
- [2] Rui-Hua Hu, Zhi-Guo Ma, Shuai Zheng, Ya-Nan Li, Guo-Hua Yang, Hee-Kyu Kim, and Jae-Kyoo Lim, *International journal of precision engineering and manufacturing* Vol. 13, No. 7, pp. 1243-1246 (2012).
- [3] Ki-Wook Kim, Byoung-Ho Lee, Hyun-Joong Kim, Klanarong Sriroth. *John R. Dorgan. J Therm Anal Calorim* 108:1131–1139 (2012).
- [4] Cameron Way, Dong Yang Wu, Darren Cram, Katherine Dean, Enzo Palombo. *J Polym Environ.* April 2012.
- [5] J.R. Dorgan, H. Lehermeier, M. Mang., *J. Polym. Environ.* 8, 1-9, 2000.
- [6] Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics (ASTM D638-03) *Annual book of ASTM standards*, (2002).
- [7] Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials (ASTM D790-01) (2001).
- [8] Standard Test Methods for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics (ASTM D256-02) *Annual book of ASTM standards*, (2002).
- [9] Ki-Wook Kim, Byoung-Ho Lee, Hyun-Joong Kim, Klanarong Sriroth, John R. Dorgan. *J Therm Anal Calorim* 108:1131–1139 (2012).
- [10] K. Bledzki, A., Jaszkievicz, A., & Scherzer, D. *Composites: part A*, 404-412 (2009).
- [11] X. Cao, A. Mohamed, S.H. Gordon, J.L. Willett. *Thermochimica Acta*, 115-127 (2003).

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

M. M. Domínguez-Domínguez^{*1}, A. Álvarez-Castillo¹, M. Granados-Baeza¹, F. J. Hernández-Campos¹.

¹ Instituto Tecnológico de Zacatepec, División de Estudios de Posgrado e Investigación, Departamento de Ingeniería Química y Bioquímica. Calzada Tecnológico No. 27, C.P. 6278, Zacatepec, Morelos, México.
mmagdalena_dominguezd@hotmail.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.

Introducción

El inminente peligro de enfrentar una crisis energética desencadenada a partir del incremento brusco en los precios internacionales del petróleo reviste en la actualidad una gran preocupación e incertidumbre por las consecuencias desastrosas que generaría para los países que no disponen de reservas naturales propias de combustibles fósiles. Esta situación debe, por su importancia, trascendencia y actualidad, despertar el interés y la atención de los países potencialmente afectados, sometiendo a revisión y estudio los recursos disponibles y sus necesidades energéticas, procurando diagnosticar y principalmente evaluar la viabilidad real de aprovechamiento de las fuentes alternativas de energía renovables. Por otro lado, el consumo global de combustibles genera enormes cantidades de gases contaminantes que son liberados a la atmósfera. Este tipo de contaminación ha causado cambios en el clima del planeta, por lo que se ha convertido también en una de las problemáticas que más preocupan a los gobiernos, las comunidades y la opinión pública en general [1]

Se considera que la denominada biomasa lignocelulósica, que incluye residuos agrícolas, forestales y sólidos urbanos, así como residuos agroindustriales, de la industria de alimentos y de



otras industrias, comprende aproximadamente el 50% de la biomasa total en el mundo. Esta biomasa es un recurso que puede ser procesado de diferentes formas para la obtención de una gran variedad de productos entre los que destacan el etanol, metanol, hidrógeno y electricidad. El contenido de biomasa lignocelulósica es rico y renovable, por lo que la aplicación de esa biomasa ofrece beneficios. Además, la producción de biocombustibles a partir de biomasa lignocelulósica de bajo costo potenciaría la economía rural, disminuiría la emisión del gas invernadero y realzaría la economía de la industria de energía nacional [2]

Uno de los productos de la agroindustria que es materia prima para obtener bioetanol, debido a su alta disponibilidad, es el bagazo de caña. Se encuentra como subproducto o residuo en los ingenios azucareros y representa aproximadamente entre el 25 y 40 % del total de materia procesada, dependiendo del contenido de fibra de la caña y la eficiencia en la extracción del jugo. El bagazo de caña de azúcar como todos los materiales lignocelulósicos es rico en fibra; sin embargo, debido a su compleja estructura son difíciles de hidrolizar, por lo que es necesario someterlo a pretratamientos que conduzcan a la disminución o eliminación de las barreras físicas y químicas, tales como la cristalinidad de la celulosa, los grupos acetilos de la hemicelulosa y los enlaces entre la hemicelulosa y la lignina; además estos también permiten aumentar el área superficial y eliminar o disminuir la presencia de sustancias que interfieren o dificultan la hidrólisis [3].

Los métodos de pretratamiento se refieren a la solubilización y separación de uno o más de los cuatro componentes de la biomasa para hacer la biomasa sólida restante más accesible a un posterior tratamiento químico o biológico. El pretratamiento permite que los rendimientos en la hidrólisis de celulosa aumenten con respecto a los rendimientos teóricos a valores mayores al 90% [4].

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. 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 [5] 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, tales como combustible o materia prima para adhesivos basados en lignina [6].

Experimental

Preparación y caracterización del bagazo de caña de azúcar

El bagazo de caña de azúcar se obtuvo del ingenio azucarero Emiliano Zapata del municipio de Zacatepec, Morelos. Después de su recolección y traslado, se lavó con agua durante 10 min a temperatura ambiente. Se secó en un horno a 70 °C durante 24 h. Posteriormente se molió y se tamizó varias veces (Usando las mallas 10, 20, 30 y 40) durante intervalos de 20 min y se seleccionó el tamaño de fibra de malla 30 [7].

Determinación de celulosa

El contenido de celulosa en muestras no tratadas (natural) y tratadas se llevó a cabo de la siguiente manera. A 1 g de muestra seca se le añadieron 15 mL de ácido acético al 80% en solución acuosa, y 1.5 mL de ácido nítrico concentrado y se llevó a reflujo por 20 min. Después del reflujo, la muestra se filtra y lavó con agua caliente. El material se secó en un horno a 70 °C por 24 h y se pesó (material A). Entonces este material se incineró en una mufla a 540 °C por 4 h y, transcurrido este tiempo, se colocó en un desecador y se dejó enfriar. Posteriormente se pesó (material B). El proceso de incineración y pesado se repitió hasta alcanzar un peso constante. La determinación porcentual de celulosa se hizo mediante la Ecuación 1.

$$\% \text{ Celulosa} = \frac{(\text{Material A}) - (\text{Material B})}{\text{Muestra inicial}} \times 100 \quad (1)$$

Determinación de lignina

A 1 g de muestra seca se le añadieron 70 mL de ácido sulfúrico al 1.25% en solución acuosa. La mezcla se llevó a reflujo, con agitación constante, por 120 min. Después se filtró y lavó con agua. A este material se le añadieron 30 mL de ácido sulfúrico al 72% y se le permitió permanecer por 4 h con agitación constante. Posteriormente la muestra se filtró, lavó, secó a 70 °C por 24 h y, finalmente, se pesó (material C). Después el material se incineró a 540 °C por 4 h y, transcurrido este tiempo, se colocó en un desecador y se dejó enfriar para pesarlo (material D). El proceso de incineración y pesado se repitió hasta alcanzar un peso constante. El contenido de lignina en la muestra de bagazo se obtuvo utilizando la Ecuación 2.

$$\% \text{ Lignina} = \frac{(\text{Material C}) - (\text{Material D})}{\text{Muestra inicial}} \times 100 \quad (2)$$

Pretratamiento mediante proceso organosolv

En este trabajo se analizó la influencia de las variables de proceso para el pretratamiento organosolv del bagazo de caña de azúcar con soluciones etanol-agua, con una relación sólido/líquido de 1/5, con ácido sulfúrico (1.25 % en base a fibra seca) como catalizador[8], bajo las condiciones de reacción que se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Condiciones experimentales del pretratamiento de bagazo de caña por método organosolv.

Factor	Niveles
<i>Relación EtOH / H₂O</i>	25/75, 50/50, 75/25
<i>Tiempo, h</i>	1, 1.5, 2
<i>Temperatura, °C</i>	50, 70, Ebullición

El procedimiento experimental del proceso organosolv consistió en pesar el bagazo de caña, que en base a la relación sólido/líquido de 1/5, fueron 3 g a los cuales se les añadió solución H₂O/EtOH, en un reactor en escala laboratorio. A esta mezcla se le añadió como catalizador, ácido sulfúrico (1.25 %, en base a fibra seca) y se colocó a calentamiento a una temperatura definida, bajo condiciones de reflujo durante un tiempo establecido. Después de transcurrido este tiempo, la mezcla se enfrió con agua para detener la reacción y se filtró. El filtrado se secó en un horno a 70 °C por 24 h. Una vez terminado el proceso de pretratamiento, se hizo la determinación porcentual de lignina, y celulosa, para cada una de las muestras resultantes de cada combinación posible de condiciones experimentales establecidas. Esta determinación en bagazo de caña pretratado se llevó a cabo por el procedimiento descrito anteriormente.

Se hizo un análisis con el fin de estudiar el efecto del pretratamiento mediante el método organosolv en la eliminación de lignina, y su posible efecto, pero nada esperado, sobre el contenido porcentual de celulosa.

Resultados y Discusión

El porcentaje obtenido de lignina y celulosa de la muestra de bagazo de caña sin pretratamiento se obtuvo de un promedio de tres experimentos utilizando las ecuaciones respectivas y los datos de la Tabla 2 y 3, respectivamente.

Tabla 2 Datos experimentales para determinación de lignina en bagazo de caña sin tratar.

Experimento	Muestra (g)	Material A (g)	Material B (g)	% Celulosa
1	1	0.274	0.0152	25.88
2	1	0.2017	0.0136	18.81
3	1	0.263	0.0116	25.14

$$\begin{aligned} \% \text{Lignina}_{\text{prom}} &= 23.2767 \\ \text{Desviación estándar} &= 0.49689 \end{aligned}$$

Tabla 3 Datos experimentales para determinación de celulosa en bagazo de caña sin tratar.

Experimento	Muestra (g)	Material A (g)	Material B (g)	% Celulosa
1	1	0.5276	0.0173	51.03
2	1	0.5232	0.0169	50.63
3	1	0.5323	0.0171	51.52

% Celulosa_{prom} = **51.06**
Desviación estándar = 0.49929

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.

Pretratamiento por método organosolv

Con el fin de disminuir o eliminar las barreras físicas de la celulosa y los enlaces entre la hemicelulosa y la lignina, además aumentar el área superficial y eliminar o disminuir la presencia de sustancias que interfieren o dificultan la hidrólisis, se llevó a cabo el pretratamiento con soluciones acuosas de etanol, en función de una combinación de las variables de reacción: Relación de la solución acuosa, tiempo y temperatura; teniendo como variable de respuesta el porcentaje residual de lignina, sin afectar significativamente el porcentaje residual de celulosa.

Para cada una de las muestras pretratadas se determinó la cantidad residual (porcentual) de lignina, tal y como se muestra en la Tabla 4.

Tabla 4. Porcentaje residual de lignina en muestras de bagazo de caña pretratado por el método organosolv

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</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</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</i>	18.40	18.57	23.41

Se observó que el pretratamiento por el método organosolv afectó significativamente el contenido porcentual de lignina en el bagazo, 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/H₂O 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%).

Con el fin de obtener altos rendimientos en el pretratamientos de bagazo de caña con ácido fosfórico es necesario considerar ciertos parámetros y realizar un estudio sobre los efectos que en mayor o menor grado alteren la buena marcha del proceso.

Las siguientes figuras muestran 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.

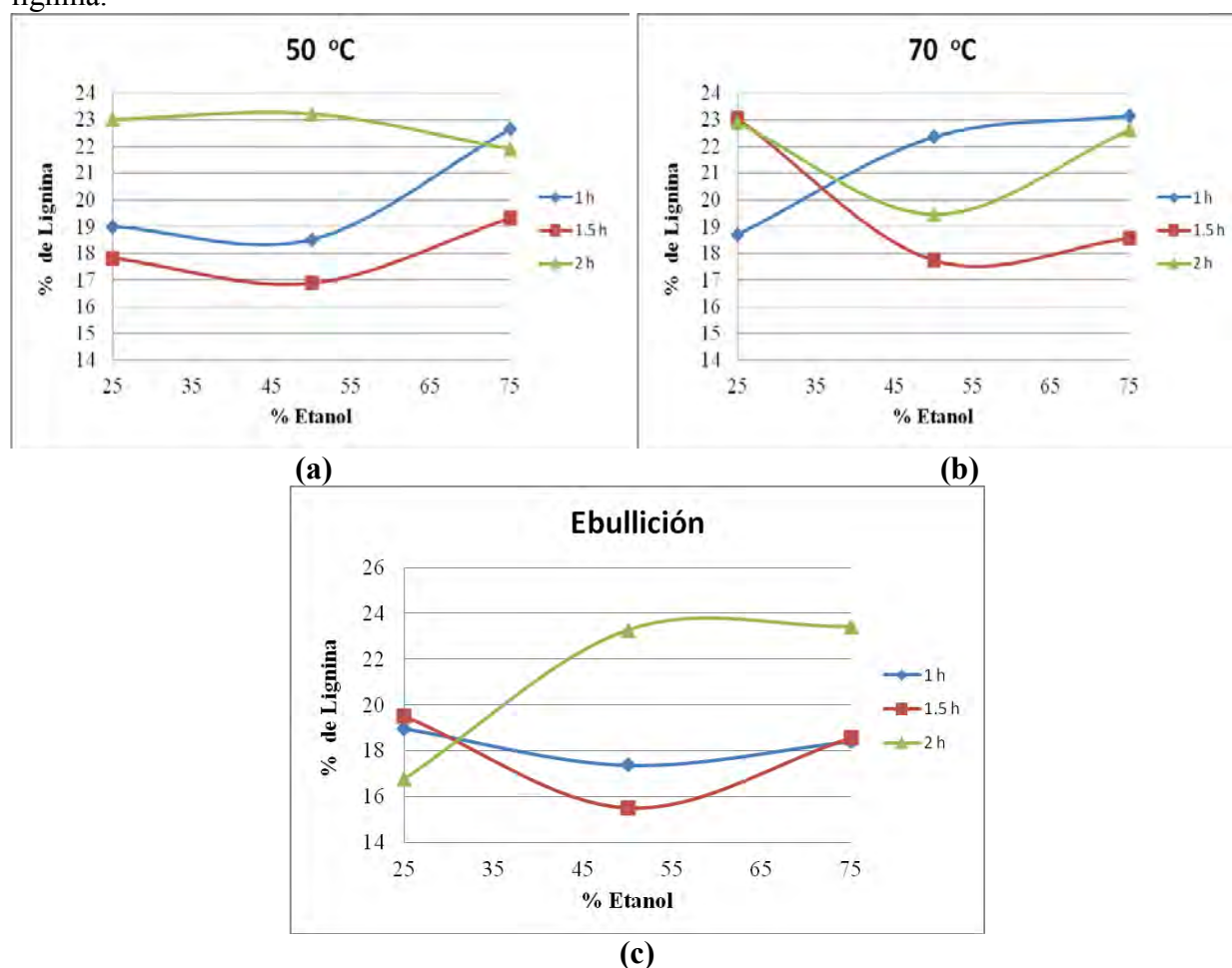


Figura 1. Influencia de la relación EtOH y tiempo de reacción sobre el porcentaje de lignina a temperatura constante: 50°C (a), 70 °C (b) y Ebullición (c).

Se observa que, en forma general, 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.

Conclusiones

Se demostró que el pretratamiento de bagazo de caña de azúcar 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/H₂O 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.

Referencias

- [1] Sánchez, O.; Cardona, C. Producción biotecnológica de alcohol carburante I: obtención a partir de diferentes materias primas. *Interciencia*. 2005, 30, 11.
- [2] Itoh, H., Wada, M., Honda, Y., Kuwahara, M., Watanabe, T. (2003), Bioorganosolve pretreatments for simultaneous saccharification and fermentation of beech wood by ethanolysis and white rot fungi. *Journal of Biotechnology*, 103: 273-280.
- [3] 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 amónico. *Bioagro* 20(1): 3-10, 2008.
- [4] Patrouilleau, R.; Lacoste, C.; Yapura, P.; Casanovas, M. Perspectivas de los biocombustibles en argentina, con énfasis en el etanol de base celulósica. *Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria*, 2006, 5-8.
- [5] Sun, Y., Cheng, J. (2002), Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: A review. *Bioresource Technology*, 83: 1-11.
- [6] Pan, X.; Gilkes, N.; Kadla, J.; Pye, K.; Saka, S.; Gregg, D. J.; Ehara, K.; Xie, D.; Lam, D.; Saddler, J. N. Bioconversion of hybrid poplar to ethanol and co-productos using an organosolv fractionation process: Optimization of process yields. *Biotechnol. Bioeng.* 2006, 94, 851-861.
- [7] 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.
- [8] Mesa, L., González, E., Ruiz, E., Romero, I., Cara, C., Felissia, F., Castro, E. (2009), Preliminary evaluation of organosolv pre-treatment of sugar cane bagasse for glucose production: Application of 23 experimental design. *Applied Energy*, 87: 109-114.

Estudio del comportamiento mecánico de materiales parcialmente biodegradables.

C.R. Rios-Soberanis; J. Rodríguez-Laviada; J.M. Chi-Kao, C.A. Navarro-Flores y J.J. Tun-Ake
Centro de Investigación Científica de Yucatán

RESUMEN

El ácido poli-láctico (PLA) es uno de los materiales biodegradables que presenta excelentes propiedades mecánicas. Sin embargo, el PLA no es empleado satisfactoriamente en materiales estructurales debido a su fragilidad. Con el objeto de mejorar su fragilidad, residuos obtenidos de la parte elastomérica de llantas de desecho fueron elegidos como carga para la elaboración de un material compuesto. Por otro lado, las llantas de desecho representan un enorme problema en términos de salud y contaminación debido a su inapropiada deposición. Existen varios mecanismos para tratar este problema pero todos ellos conllevan inconveniencias. En este estudio, se obtuvieron residuos en forma de escamas alargadas de la parte hulosa de llanta de desecho para ser agregado a una matriz de PLA. Las escamas elastomérica fueron obtenidas directamente de la rebaba de la llanta al ser ésta sometida a un proceso de reducción de superficie. El material compuesto fue elaborado empleando PLA como matriz polimérica y como carga las escamas elastoméricas. Una mezcladora Brabender fue empleada para realizar las mezclas, las cuales fueron sometidas a un proceso de laminado para obtener las probetas para los ensayos mecánicos. La caracterización fisicoquímica de las mezclas demuestra una variación en los eventos térmicos y en la capacidad de resistencia a la temperatura que eventualmente es notable en el comportamiento mecánicos de los materiales compuestos elaborados.

Introducción.

Los biopolímeros son caros y tienen algunas limitaciones en sus propiedades o procesamiento (Martin y Averous 2001). Las bio-resinas más duraderas disponibles en el mercado están basadas en PLA. Los biopolímeros están hechos de PLA mezclado con polímeros como el policarbonato (PC), polipropileno (PP), acrilonitrilo butadieno estireno (ABS), poliestireno de alto impacto (HIPS), tereftalato de polietileno (PET) y poli (metacrilato de metilo) (PMMA). Cargas, fibras y aditivos, también se añaden a las mezclas para evitar la degradabilidad, aumentar la procesabilidad, reducir la fragilidad y la velocidad de cristalización. Con el fin de superar las desventajas, tales como malas propiedades mecánicas de los polímeros a partir de recursos renovables, o para compensar el alto precio de los polímeros biodegradables sintéticos, mezclas de diversos compuestos y se han desarrollado durante la última década [1,2]. Hasta la última década, los principales usos de PLA se han limitado a aplicaciones médicas tales como dispositivos de implante, andamios de tejidos, y suturas internas, debido a su alto costo, su baja disponibilidad y bajo peso molecular [3]. Sin embargo, recientemente PLA ha sido ampliamente utilizado en los nuevos avances en la tecnología de materiales compuestos ya que se ha visto como un material prometedor para reducir el problema social de residuos sólidos [4]. Las mezclas de PLA con diversos polímeros no biodegradables han sido también investigados [5,6]. Se ha encontrado que algunas de estas mezclas son inmiscibles lo que resulta en propiedades mecánicas bastantes pobres. Mezclas de polímeros biodegradables y no biodegradables han despertado un gran interés debido a la facilidad con la que sus propiedades físicas y características de degradación se pueden adaptar. Por otra parte, el reciclado de neumáticos de caucho no es posible sólo con la fusión y reformado de ellos debido a la naturaleza termoestable de la estructura molecular: la reticulación. Los neumáticos gastados, sin embargo, pueden ser un

material valioso que podría ser reciclado si una técnica adecuada puede desarrollarse como se ya ha sido demostrado. Al igual que la mayoría de los compuestos orgánicos, los neumáticos se descomponen con el calor por pirólisis que consiste en la descomposición de la parte orgánica por calentamiento (aproximadamente 400 ° C) en ausencia de oxígeno.

Experimental

Se empleó Ácido poli-láctico (PLA) como matriz y elastómero de llanta en forma granular como carga. Las mezclas PLA/neumático fueron realizadas en concentraciones de 100/0 a 40/60 (%/%) respectivamente. El PLA, utilizado como matriz, se colocó en un horno a 60° C durante 4 horas anteriores a la mezcla con el fin de eliminar la humedad debido al alto carácter hidrófilo de PLA. Las escamas de llantas de desecho se tamizaron para obtener un tamaño uniforme de partículas de alrededor de 2 mm. La mezcla se llevó a cabo en una mezcladora Brabender con capacidad de 60 cc a una temperatura de 180 ° C a una velocidad de entre 10 – 50 rpm durante 8 min. Posteriormente se retiró la mezcla amorfa para ser prensado en una prensa hidráulica a aproximadamente entre 6 – 8 MPa. Finalmente de la lamina obtenida se elaboraron las probetas para las pruebas mecánicas.

Análisis Térmico.

Estos análisis se llevaron a cabo para entender el comportamiento térmico en la degradación cuando las mezclas se calientan a altas temperaturas. Un analizador termogravimétrico Perkin-Elmer TGA-7 (TGA) se utilizó para investigar la estabilidad térmica de la sección elastomérica del neumático y de las mezclas de PLA / neumático dentro de un intervalo de temperatura de 30 a 800 ° C en una atmósfera de nitrógeno, se analizaron a una velocidad de calentamiento de 10°C/min. El análisis calorimétrico Diferencial DSC se realizó en un DSC-7 de Perkin Elmer, con alrededor de 7 mg de muestras de neumático de caucho y cada concentración de mezcla en un rango de 40 - 200 ° C y velocidad de calentamiento de 2°C/min. Una segunda corrida se hizo para observar el evento térmico de cristalización.

Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

El análisis microscópico se realizó en la carga elastomérica para examinar la morfología de las partículas. Una pequeña cantidad de los gránulos se montó sobre un portaobjetos metálico y el examen se realizó en un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM 6360 LV. Las superficies fracturadas de las muestras de tensión se también fueron escaneadas.

Propiedades Mecánicas

Los ensayos de tracción se llevaron a cabo en una máquina universal Shimadzu utilizando una celda de carga de 5 kN y una velocidad de la cabeza de 0.5 mm/min. Además, los análisis de impacto se llevaron a cabo mediante la prueba Izod.

Resultados y Discusión

Caracterización del elastómero de llanta

Los resultados para el análisis térmico llevado a cabo sobre piezas de la parte elastomérica del neumático se presentan en la figura 1 donde el termograma de TGA muestra la curva de descomposición de temperatura ambiente a 800°C. El termograma muestra que hay una pequeña



pérdida de peso (aproximadamente 14%) por debajo de 350°C correspondiente a la pérdida de agua y materiales volátiles, tales como oligómeros de bajo peso molecular, plastificantes, emulsificantes, aceites y ceras, antioxidantes, etc. que se utilizan para la manufactura del neumático. En la segunda fase entre 350 ° C y 500 ° C una brusca pérdida de peso se observa (aprox. 52%) atribuido a la degradación de los polímeros y el material de volatilidad media incluyendo los elastómeros, agente de curado, agentes de procesamiento, etc. Finalmente la última fase de degradación, por encima de 500 ° C sólo aproximadamente 34% del peso original de la muestra queda, que corresponde a los productos de descomposición que contienen principalmente Zn y átomos de carbono tales como materiales oxidados no-volátiles, el negro de humo, grafito, etc.

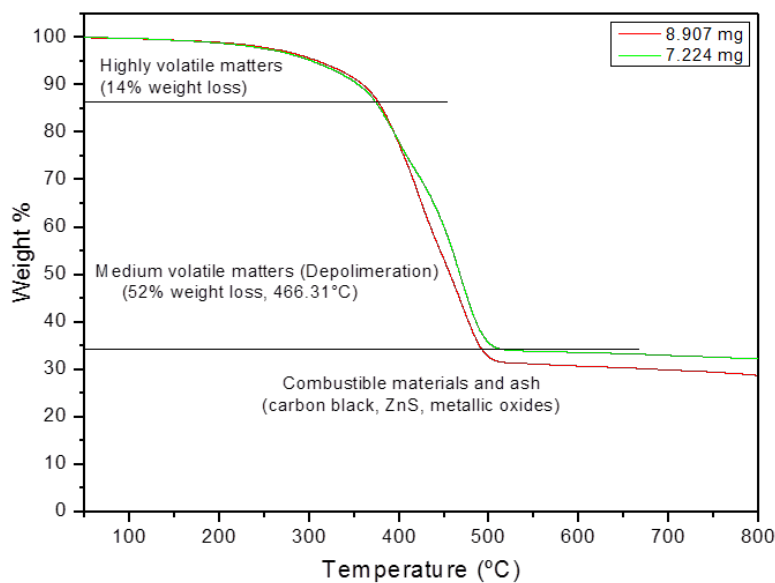


Figura 1.-Termograma de TGA de la parte elastomérica del neumático.

El Microscopio electrónico de barrido se usó para examinar la apariencia de la carga elastomérica de la llanta (Figura 2), donde se observan partículas alargadas de superficie y morfología irregular.

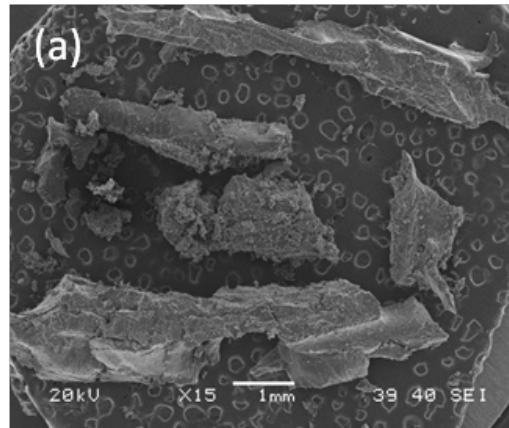


Figura 2. Micrografías de partículas de neumático raspado empleado como carga.

Caracterización del material PLA/neumático

Análisis térmico (DSC y TGA) se presentan en la figura 2, donde tres eventos térmicos (T_g , T_c y T_m) se observan. Como se ve en la figura 2a, la transición vítrea (T_g) se produjo alrededor de 55-59°C para todas las muestras correspondientes al PLA, mientras que la fusión (T_m) se produjo con dos picos endotérmicos. Un comportamiento de fusión múltiple es un fenómeno común observado en polímeros polimorfos (diferentes estructuras cristalinas) como el PLA en el que se detecta picos de fusión dobles que han sido propuestos [Chen et al. 2011; Tabi et al. 2010;] debiéndose a las formas cristalinas α -y α' del polímero. Los picos α' y α aparecieron a alrededor de 158 y 159°C, respectivamente, y una disminución ligeramente en esos valores se encontraron para las concentraciones de 80% de PLA y menores. Misma tendencia se observó para T_c , un desplazamiento a un valor menor, si la concentración de PLA disminuye. Parece que el elastómero de neumático ralentiza la formación y la cantidad de cristales. Por otra parte, aparentemente la T_g no exhibió dicha variación manteniéndose en aproximadamente 58°C. Los resultados de TGA (2b) mostraron una diferencia en la descomposición térmica influenciada por la concentración de los neumáticos, así que había una clara divergencia en la resistencia al calor. Es evidente que con el aumento de la concentración de neumático, la cantidad de residuos sólidos será mayor debido a la presencia de minerales en el neumático.

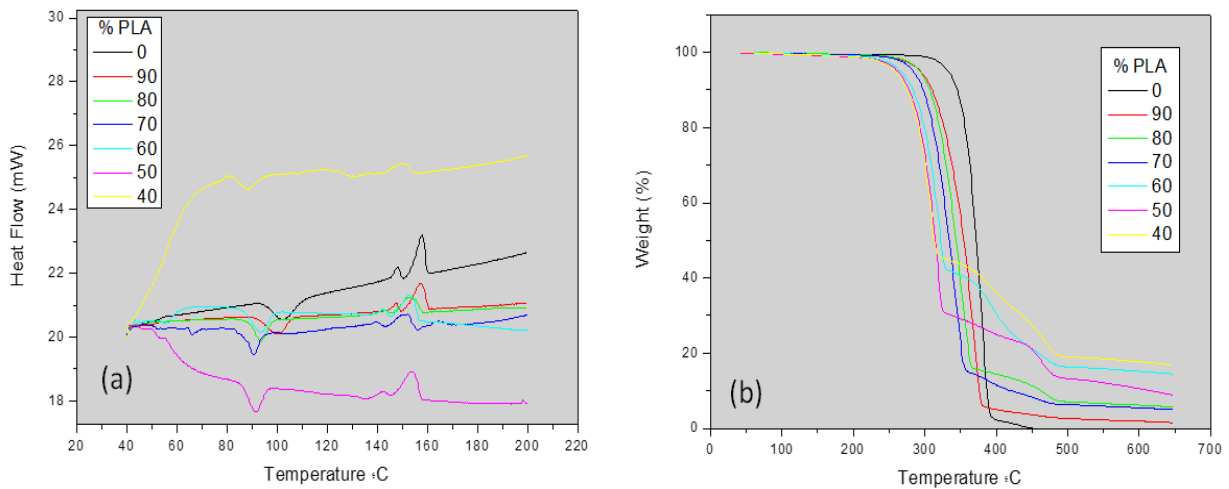


Figura 2. Análisis Térmico: a) DSC and b) TGA.

Curvas típicas esfuerzo-deformación para mezclas PLA / neumático se presentan en la figura 3. El PLA muestra resistencia a la tracción de 27,6 MPa y un módulo de 1403 MPa. Con la primera adición de 10% en peso del neumático raspado, una disminución importante de la resistencia a la tracción (2 MPa) se consigue. El Módulo elástico (E) también se reduce pero no drásticamente a 1249 MPa. Finalmente, con el incremento del contenido de neumático, el sistema se rige por un comportamiento de hule. Por otro lado, el comportamiento de fractura de las muestras en modo de tracción cambió de fractura frágil de la ordenada PLA a fractura dúctil de las mezclas. En trabajos anteriores (Jiang et al. 2006) donde los materiales flexibles y duros se mezclan con PLA, una cantidad sustancial de alargamiento (deformación en la ruptura ~ 710%) se consigue, sin embargo con el caucho obtenido a partir de neumáticos este comportamiento no se permite debido al sistema entrecruzado.

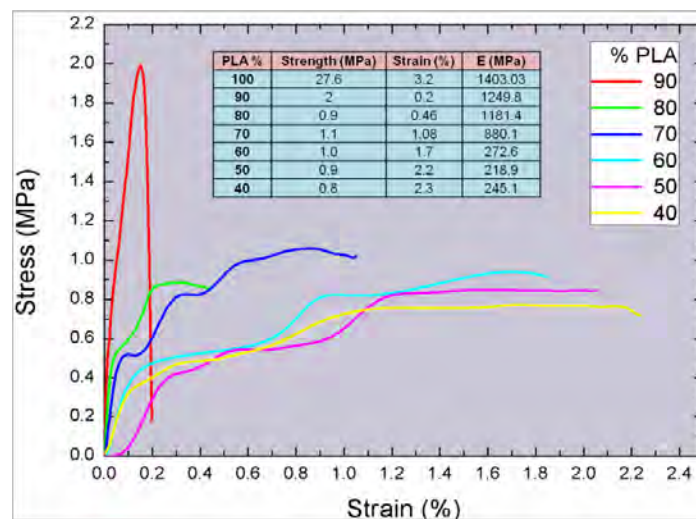


Figura 3. Propiedades de Tensión de mezclas PLA/neumático.



La Figura 4 presenta los resultados de las pruebas de impacto Izod donde se observa que, con la primera adición de 10% de relleno elastomérico, la resistencia al impacto tiene una disminución de casi 60% en comparación con PLA, la energía absorbida exhiben tendencia similar. Un aumento gradual en la resistencia al impacto y la energía absorbida se obtiene con el incremento de la concentración de neumáticos. Una variación significativa se da cuando la fracción de volumen de partículas alcanza el 60%, con valores similares al PLA.

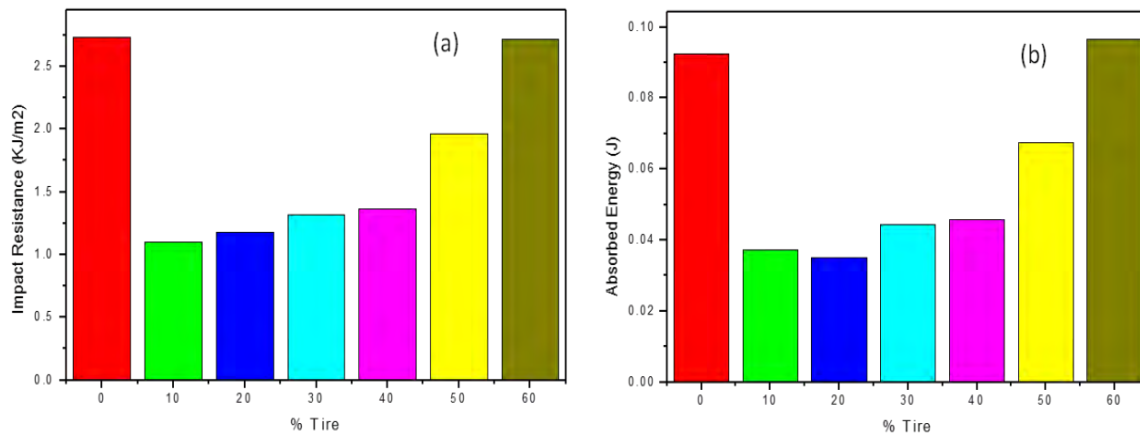


Figura 4.- Prueba de Impacto: a) resistencia and b) energía absorbida.

El PLA es similar a muchos polímeros que pueden someterse a mecanismos plásticos de flujo, iniciado por los dominios de caucho dispersos. Las escamas de neumáticos inducen mecanismos de disipación de energía en la matriz que retardan la iniciación y propagación de grietas y, finalmente, dar lugar a un material con una tenacidad mejorada. La morfología de las superficies de fractura por tensión se estudió por SEM, como se muestra en la figura 5. Las fotografías de PLA 100% y 90% indican un comportamiento frágil que presenta una superficie de fractura lisa sin deformación plástica visible. Sin embargo, a altas concentraciones espacios vacíos como huecos se originan por el caucho extraído en la superficie escaneada. Las mezclas PLA / neumático 40%-60% tuvieron el mayor alargamiento a la rotura, y su matriz experimentó deformación plástica en la dirección del esfuerzo. Para una concentración inferior de neumático cuyo alargamientos a la ruptura son más pequeños, sus micrografías SEM evidentemente sugiere el mecanismo de endurecimiento.

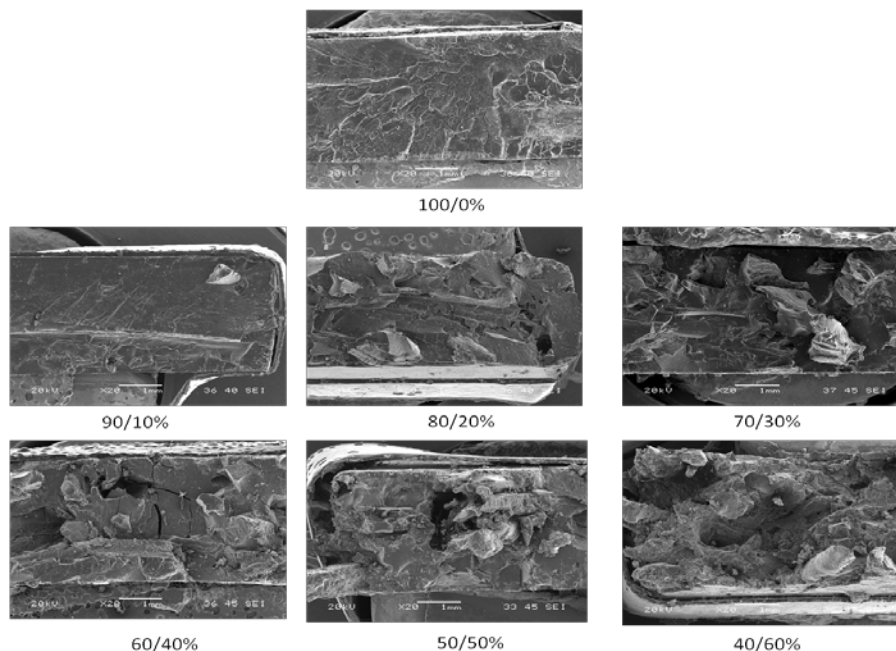


Figura 5. Superficies fracturadas de mezclas PLA/neumático.

Conclusiones

Partículas alargadas elastoméricas obtenidas de neumáticos, se eligieron como material de relleno en la matriz PLA. Se encontró que un efecto en eventos térmicos del PLA era por el incremento del contenido elastomérico en mezclas. Las propiedades mecánicas se han afectado también por la adición de relleno en PLA. Una mejora en la tenacidad se obtiene sólo a valores altos de la concentración de neumático con valores similares a PLA virgen. Finalmente, hay algunos factores que se cree evitan la transferencia de elasticidad (alta tenacidad) de la goma a la matriz de PLA: el caucho debe ser distribuido como dominios pequeños (generalmente 0.1-1.0 micras) en la matriz de polímero y debe tener buena adhesión interfacial al PLA. Las micrografías SEM mostraron la pobre adhesión interfacial entre el neumático y PLA.

Agradecimientos: Los autores agradecen al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el financiamiento al proyecto 60204/ CM0042. Así como al Q.I. Santiago Duarte Aranda, por la toma de las microfotos del SEM.

Referencias

- 1.- Bledzki, A.K., Jaszkievicz, A., Scherzer, D. Composites: Part A, 40, 404–412, (2009).
- 2.- Suyatma, N.E., Copinet, A., Tighzert, L. Coma, V.. Journal of Poly. and the Env., Vol. 12, No. 1, 2004.
- 3.- Lim, L.T., Auras, R., Rubino, M. Progress in Polymer Science, 33, 820–852, (2008).
- 4.- Ajioka, M., Enomoto, K., Suzuki, K., Yamaguchi, A. J. of Poly. and the Envir., Vol 3, Number 4, (1995).
- 5.- Zhang, L., Goh, S.H., Lee, S.Y. Journal of App. Poly. Sci, Vol 70, Issue 4, pages 811–816, (1998).
- 6.- Nijenhuis A.J., Colstee E., Grijpma D.W., Pennings A.J. Polymer, Volume 37, Number 26, pp. 5849-5857, (1996).



XXV
Congreso Nacional
de la Sociedad
Polimérica de México

Mérida, Yucatán, 7-10 de Noviembre de 2012

Caracterización de Almidones Termoplásticos Obtenidos a partir de Almidones Injertados con Acrílicos

Z. B. Cuevas-Carballo, S. Duarte-Aranda, G. Canché-Escamilla*

Centro de Investigación Científica de Yucatán A.C., Calle 43 No. 130, Col. Chuburná de Hidalgo, C. P. 97200, Mérida, Yucatán, México. *gcanche@cicy.mx

RESUMEN

En este trabajo, se obtuvieron almidones termoplásticos con almidón (ATP) y almidón injertado (AITP) con acrílicos, usando agua y glicerina como plastificantes. La destrucción de la estructura granular del almidón, se comprobó al observar la superficie de fractura de las probetas de tensión con un microscopio electrónico de barrido (MEB). En los resultados de Análisis Mecánico Dinámico (DMA) se apreció el incremento de flexibilidad del almidón debido al plastificante, observándose la temperatura de transición vítrea (T_g) del ATP a 40°C . En las muestras de AITP con PMMA-co-PHMA se observaron dos picos, en las curvas de $\text{Tan } \delta$ contra temperatura, a 120 y -77°C atribuidos a las fases de copolímero rico en PMMA y de almidón rico en glicerina, respectivamente. El ATP y los AITP, presentaron un comportamiento huloso, es decir, módulos elásticos bajos y altas deformaciones, excepto para los AITP injertados con PMMA que presentaron bajas deformaciones. La degradación en medio ácido del almidón presente en los AITP con almidón-g-PMMA y con almidón-g-(PMMA-co-PHMA), se llevó a cabo a tiempos mayores en comparación con las muestras de ATP, indicando que el polímero injertado limita la accesibilidad hacia el almidón durante la degradación ácida.

Introducción

El aumento en el uso de polímeros, sobre todo en el área de empaque, es de considerable preocupación por las dificultades involucradas en la eliminación de residuos. Productos como utensilios de comida y contenedores desechables, entre otros tipos de empaque, contribuyen sustancialmente a la gran cantidad de plásticos en la corriente de residuos sólidos municipales (RSM) [1]. Por estas razones, hay un interés creciente en el uso de polímeros biodegradables que pueden ayudar a minimizar el impacto medioambiental de los plásticos.

El almidón es un polisacárido de bajo costo, susceptible al ataque biológico, completamente biodegradable en una gran variedad de ambientes [2]. La biodegradación o incineración de productos a base de almidón no aumentaría el potencial calentamiento global, pues el CO_2 producido se reciclaría al ser atrapado por las plantas productoras de almidón.

El almidón natural existe en forma granular y ha sido aprovechado como relleno en polímeros, así como también transformado en almidón termoplástico (ATP). En este último caso, el orden molecular de los gránulos debe ser destruido. Esto generalmente se logra con presión, trabajo mecánico y calentando el almidón granular mezclado con plastificantes [3]. Sin embargo, las aplicaciones de los almidones termoplásticos están limitadas debido a sus pobres propiedades mecánicas y alta sensibilidad a la humedad (hidrofilicidad del almidón), por lo que, con el fin de competir con los plásticos no biodegradables, las mezclas o injertos de polímeros sintéticos



hidrofóbicos sobre el almidón han sido sugeridas como una vía adecuada para mejorar sus propiedades [4].

Una alternativa para el desarrollo de almidones termoplásticos con mejores propiedades, es el uso de almidones modificados mediante copolimerización por injerto de monómeros vinílicos iniciada por un sistema de radicales libres; en este sentido, son numerosos los monómeros que han sido investigados [4].

En la presente investigación, se obtuvieron almidones termoplásticos usando almidones injertados con monómeros metacrilatos (polimetacrilato de metilo y de hexilo) y se compararon sus propiedades térmicas y mecánicas con respecto al almidón termoplástico (ATP) obtenido con almidón sin injertar. También se estudió la degradación de los ATP y el efecto del polímero injertado sobre la misma.

Experimental

Obtención de almidones termoplásticos

Se obtuvieron almidones termoplásticos (ATP) y almidones injertados termoplásticos (AITP), usando una relación de almidón (ó almidón injertado)/agua/glicerina con una razón en peso de 70/10/20 y 70/20/20. Se utilizó una cámara de mezclado de Brabender, con temperaturas de 140 y 170°C, una velocidad de 40 rpm y un tiempo de mezclado de 10 min.

Análisis por microscopía electrónica de barrido (SEM)

Se observó la morfología de las superficies de ruptura de las probetas a tensión de los ATP y AITP, utilizando un microscopio electrónico de barrido marca Jeol modelo 6360 LV.

Análisis mecánico dinámico (DMA)

Las pruebas se realizaron a tensión en un analizador mecánico dinámico modelo DMA-7 de la marca Perkin Elmer, con una velocidad de calentamiento de 5°C/min, una fuerza estática entre 90-110 mN, una fuerza dinámica entre 70-90 mN y una velocidad de purga de nitrógeno de 20 mL/min. Las dimensiones de las muestras fueron de aproximadamente 3 mm de ancho, 15 mm de largo y 1 mm de espesor.

Propiedades mecánicas a tensión

Las propiedades mecánicas a tensión de los ATP y AITP se realizaron de acuerdo a la norma D-882A de la ASTM en una máquina de pruebas universales Instron 5500R con una celda de carga de 500 Kgf y una velocidad de cabezal de 12.5 mm/min. Las dimensiones de las probetas fueron de 10 mm de ancho, 100 mm de largo y 1 mm de espesor.

Degradación en medio ácido de los ATP

La degradación por hidrólisis ácida del ATP y los AITP se llevó a cabo utilizando secciones de probetas de peso conocido en 100 mL de una solución 3N de HCl, con calentamiento de 60°C y agitación a diferentes tiempos.

Resultados y Discusión

Análisis por microscopía electrónica de barrido (SEM)

La Figura 1 muestra las micrografías de SEM en las cuales se aprecia una superficie homogénea. Los gránulos de almidón y de los almidones injertados fueron fundidos, obteniéndose una desestructuración de los gránulos. También es posible apreciar una superficie rugosa lo cual

puede ser una indicación del comportamiento de materiales semicristalinos [5], y se ve acentuado con el injerto de los polímeros sintéticos, ya que para el AITP con el copolímero de PMMA y PHMA es más evidente; esto es una indicación de una mejora en la adhesión de las fases.

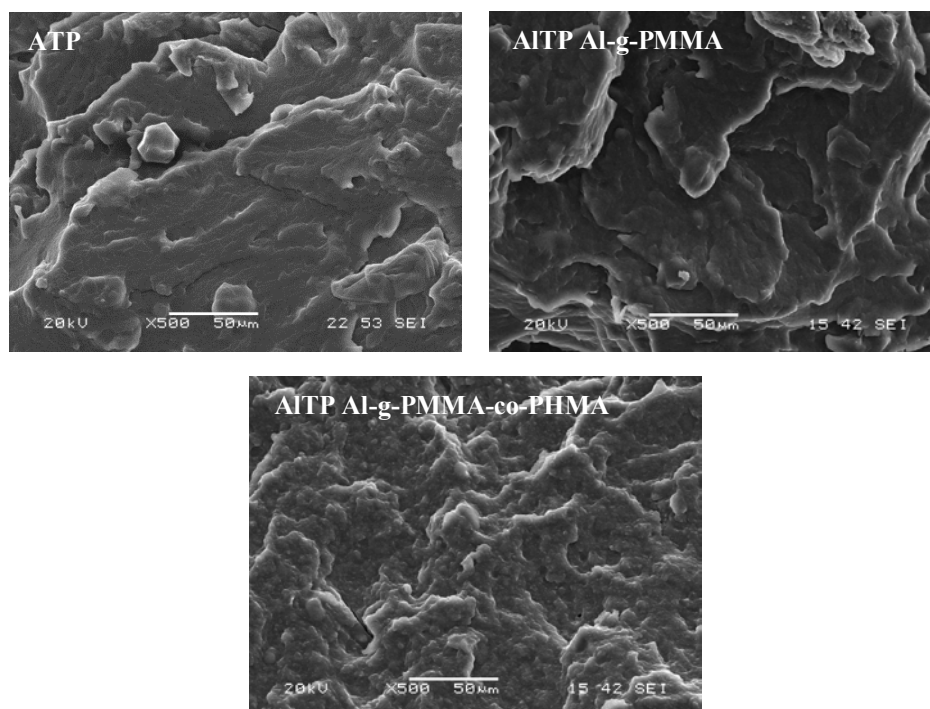


Figura 1. Micrografías de SEM de la superficie de ruptura de probetas a tensión de ATP y los AITP.

Análisis mecánico dinámico (DMA)

En la Figura 2 se muestran las curvas del módulo de almacenamiento y de la ~~Tan~~ $\tan \delta$ contra la temperatura del ATP y de los AITP. Para todos los casos, el módulo de almacenamiento (E') disminuyó en forma continua hasta en tres ordenes de magnitud mostrando distintas transiciones, este comportamiento es característico de un material termoplástico.

La curva de $\tan \delta$ para el ATP presenta dos relajaciones, a -47°C y 40°C . La primera es atribuida a la T_g correspondiente al ATP y el pico a baja temperatura se debe a una fase de almidón rica en plastificante, como ha sido sugerido por otros autores [6]. En las curvas de $\tan \delta$ de los AITP también se aprecian los picos debidos a las transiciones de los polímeros o copolímeros presentes en los almidones injertados. Así, en los AITP con el copolímero PMMA-co-PHMA se observa una señal máxima en 120 y 109°C para los porcentajes de adición de 33 y 40% , respectivamente; estas señales son atribuidas a la T_g de la fase de copolímero rico en PMMA.

Propiedades mecánicas a tensión

En las curvas de esfuerzo-deformación del ATP y los AITP (Figura 3), se observan valores de módulos bajos y altas deformaciones, (excepto en los AITP injertados con almidón-g-PMMA), lo que nos muestra el comportamiento típico de materiales hulosos (según la ASTM).

En la Figura 4 se presenta el efecto del tipo de polímero injertado y el porcentaje de adición sobre



el módulo elástico, resistencia a tensión y deformación a ruptura.

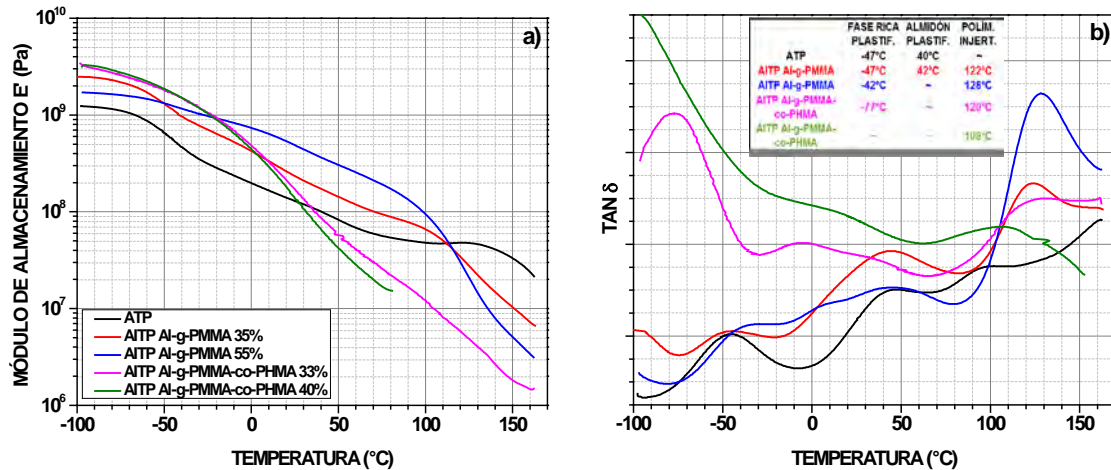


Figura 2. Curvas del módulo de almacenamiento (a) y de la $Tan \delta$ (b) contra temperatura, del almidón termoplástico (ATP) y de los almidones injertados termoplásticos (AITP).

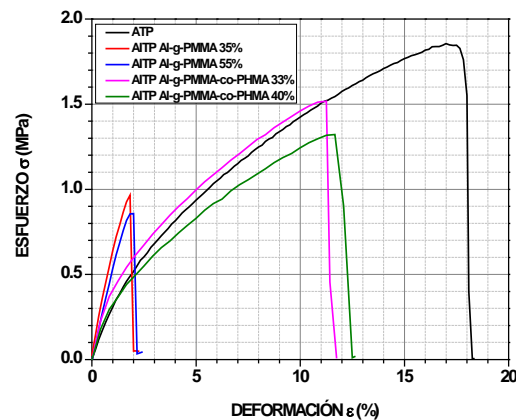
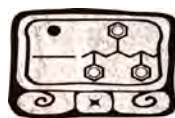


Figura 3. Curvas Esfuerzo-Deformación del almidón termoplástico (ATP) y de los almidones injertados termoplásticos (AITP).

Los AITP presentaron valores de módulo mayores que el ATP; mientras que para la resistencia y la deformación se observaron en su mayoría valores menores que los del ATP, aunque se observó una dependencia del tipo y porcentaje del polímero injertado sobre las propiedades mecánicas de los AITP. Este comportamiento se puede explicar si consideramos a los AITP como una mezcla de dos componentes: almidón no injertado plastificado con glicerol y de almidón injertado con polímero de tal forma que las propiedades mecánicas del material dependerán de las propiedades de dichos componentes. Así, en los AITP con porcentaje de adición menores o cercanos al 50%, el almidón no injertado formará la fase continua y el módulo de esta fase estará determinado por el contenido de glicerol del AITP, ya que se ha reportado que conforme se incrementa el contenido del glicerol en el ATP se tiene una disminución de la T_g y valores de módulo más bajos [7]. Por otro lado, polímeros con alto módulo como el PMMA pueden incrementar la



rigidez de la fase continua, como se observa de los valores más altos de módulo cuando se incrementa el porcentaje de adición de este polímero. La introducción del PHMA en el copolímero injertado sobre el almidón, favorece en los AITP el comportamiento menos rígido debido a las características hulosas del mismo, otorgadas por la longitud de su cadena lateral.

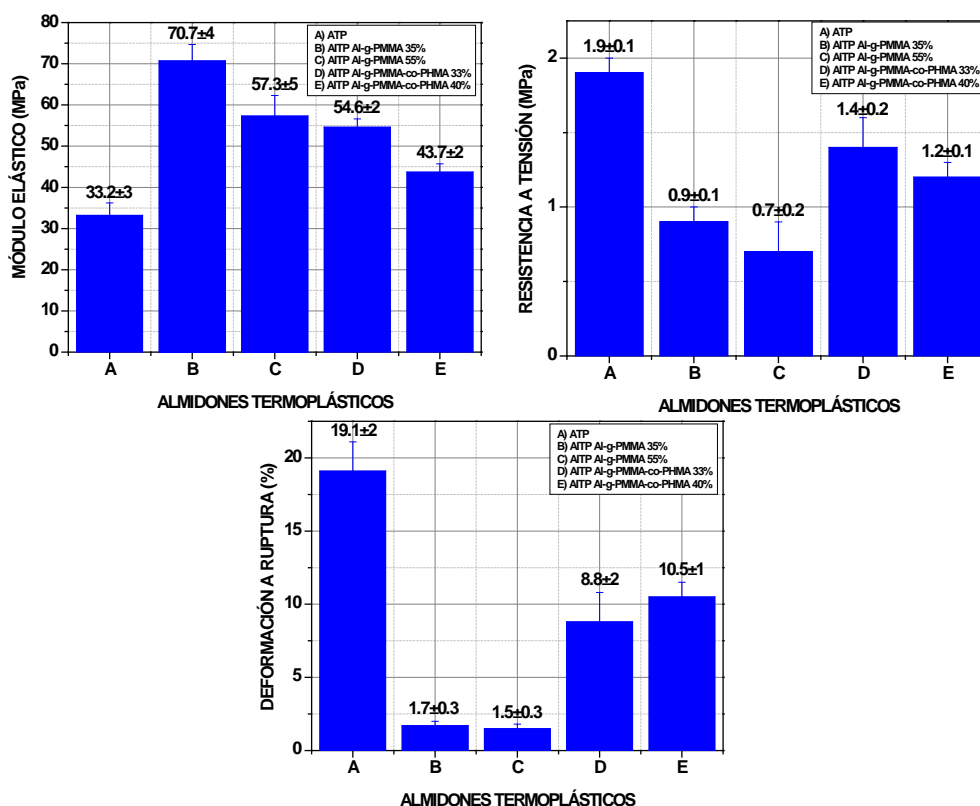


Figura 4. Efecto de la composición del polímero injertado (% de adición) sobre las propiedades mecánicas a tensión de los ATP y AITP con 70% de almidón o almidón injertado.

Degradación en medio ácido del ATP y de los AITP

En la Figura 5 se muestran los porcentajes de pérdida de peso, con respecto al peso de almidón en la muestra. Se puede observar que el ATP presentó la mayor pérdida de peso, 98%, indicando una fase continua de almidón. Para los AITP con PMMA y PMMA-co-PHMA se obtuvieron porcentajes de pérdida de peso menores en comparación con el ATP; este comportamiento se atribuye a que el polímero injertado restringe el acceso del ataque ácido al almidón. Un comportamiento similar ha sido reportado en estudios de biodegradación de AITP [4].

En la Figura 6 se muestran las microfotografías del ATP y de los AITP después de su degradación a diferentes tiempos de hidrólisis ácida. La muestra de ATP se degradó completamente a los 30 min, mientras que, los AITP lo hicieron en tiempos mayores de 2 horas. Se ha reportado que el almidón en medios ácidos se hidroliza a glucosa, mientras que los metacrílicos no se ven afectados por el medio ácido [8]. Para los AITP a tiempos largos de hidrólisis se observan fragmentos de materiales indicando la degradación de la fase continua de almidón no injertado.

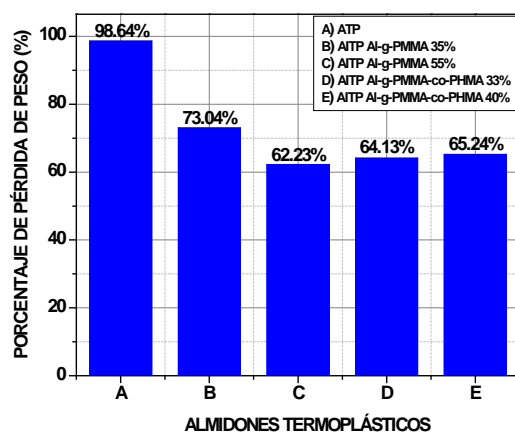


Figura 5. Porcentaje de pérdida de peso del ATP y de los AITP degradados con una solución de HCl 3N a 60°C, a un tiempo de 30 min.

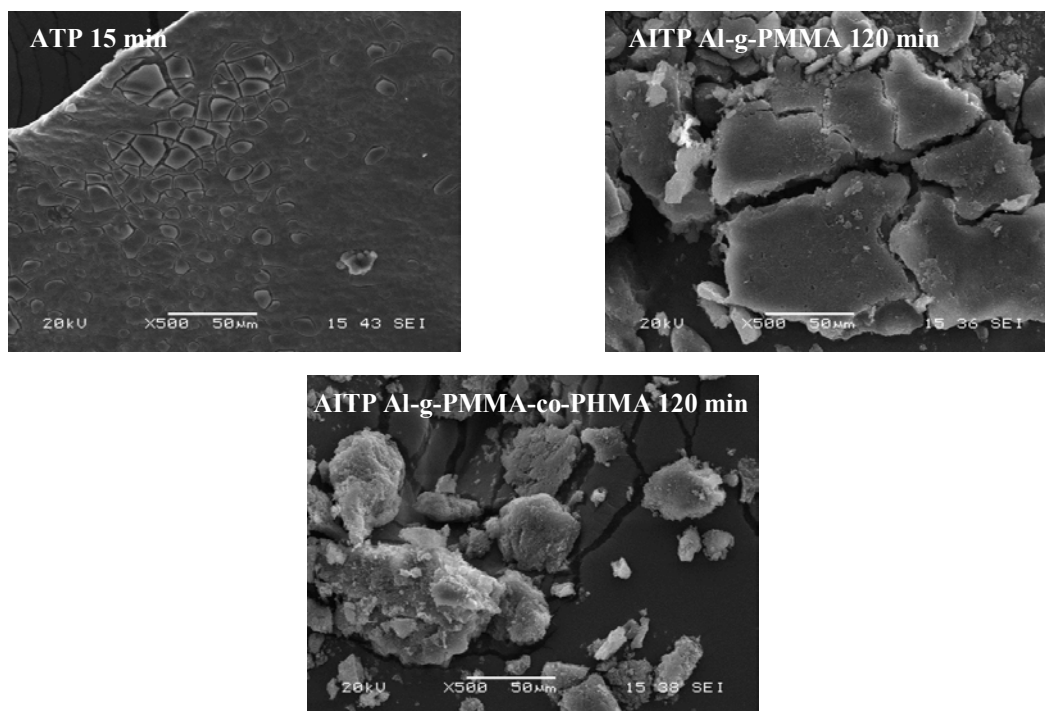


Figura 6. Micrografías de SEM del ATP y los AITP degradados con una solución de HCl 3N a 60°C, a diferentes tiempos.

Conclusiones

Se obtuvieron almidones termoplásticos (ATP) y almidones injertados termoplásticos (AITP); en ambos casos se verificó que la estructura granular del almidón fuera desestructurada. El

plastificante modificó en forma apreciable la temperatura de transición vítrea (T_g) del almidón. Debido a la presencia de cadenas de almidón injertadas los AITP presentaron una mayor rigidez que el ATP y limitaron la accesibilidad del ataque en medio ácido.

Agradecimientos

Al CONACYT, por el apoyo otorgado con la beca No.41950 durante el desarrollo de mis estudios de maestría.

Referencias

- [1] K. Khait. Recycling, Plastics. Encyclopedia of Polymer Science and Technology. Vol. VII. John Wiley & Sons, Inc., 657-678, (2005).
- [2] R. Zullo *et al.* The Effects of Different Starch Sources and Plasticizers on Film Blowing of Thermoplastic Starch: Correlation among Process, Elongational Properties and Macromolecular Structure. Carbohydr. Polym. 77, 376-383, (2009).
- [3] C. Bastioli. Starch. Encyclopedia of Polymer Science and Technology. John Wiley & Sons, Inc., 1-24, (2005).
- [4] G. Canché-Escamilla *et al.* Mechanical Properties and Biodegradation of Thermoplastic Starches Obtained from Grafted Starches with Acrylics. Carbohydr. Polym. 86, 1501-1508, (2011).
- [5] E. M. Teixeira *et al.* The Effect of Glycerol/Sugar/Water and Sugar/Water Mixture on the Plasticization of Thermoplastic Cassava Starch. Carbohydr. Polym. 69, 619-624, (2007).
- [6] A. L. Da Róz *et al.* The Effect of Plasticizers on Thermoplastic Starch Compositions Obtained by Melt Processing. Carbohydr. Polym. 63, 417-424, (2006).
- [7] D. Lourdin *et al.* "Antiplasticization" in Starch-Glycerol Films? J. Appl. Polym. Sci. 63, 1047-1053, (1998).
- [8] M. Gurruchaga *et al.* Study of the Acid Hydrolysis of the Starch Graft Copolymers with Hydroxylic Methacrylates. J. Appl. Polym. Sci. 47, 1003-1011, (1993).

Análisis Estructural y Mecánico de Materiales Compuestos Cemento-Residuo de Papel

Mario Valera-Zaragoza^{*}, Erick A. Juárez-Arellano, M. E. Poisot-Vázquez, L. P. Rivas-Vázquez, R. Suarez-Orduña

Instituto de Química Aplicada, Universidad del Papaloapan (UNPA), Circuito central 200, Col. Parque Industrial, 68301, Tuxtepec, Oaxaca, México. mvalera@unpa.edu.mx

RESUMEN

El presente trabajo muestra la caracterización del residuo de papel, así como resultados preliminares de su incorporación a cemento portland. Se llevaron a cabo una serie de mezclas fraguadas a diferentes tiempos (7, 14, 21 y 28 días). Los resultados parciales mostraron que un 10 % de residuo de papel puede generar una disminución de la velocidad de fraguado del concreto conduciendo a materiales con menor resistencia mecánica, al menos hasta la prueba de 28 días. Se espera que modificaciones de tamaño, separación y contenido del residuo de papel puedan generar compositos con mayor eficiencia mecánica.

Introducción

Desde hace mucho tiempo, la generación de residuos industriales ha sido uno de los grandes problemas ambientales. Por lo que muchas investigaciones están enfocadas en minimizar los problemas ambientales a través de mecanismos de transformación o del re-uso de los residuos. En el segundo caso, los residuos han sido utilizados como rellenos [1]. Dentro de estos, una propuesta viable es utilizar los residuos agro-industriales de empresas transformadoras, tal como el residuo de papel como relleno en cemento, con el fin de obtener materiales compositos con propiedades aplicables [2,3].

Experimental

El residuo de papel utilizado fue previamente secado y molido para su incorporación al cemento. Se utilizó cemento portland estandarizado (ASTM C109-99) con gravedad específica de 3.16. Para la formación del concreto se usó agua potable limpia. La preparación de los compositos de concreto fue realizada por la mezcla mecánica de los componentes tales como grava, relación agua/cemento de 0.5 y relación residuo de papel/arena 0.11 (sustitución con un 10 % de residuo de papel en lugar de la arena). Después de la mezcla, se prepararon muestras estandarizadas (ASTM C150) mediante casting en moldes cilíndricos. Las muestras permanecieron en los moldes hasta la consistencia aceptable. Se analizaron las propiedades mecánicas a diferentes tiempos de fraguado (7, 14, 21 y 28 días).

Resultados y Discusión

La densidad de la mezcla con residuo de papel fue de 2.13 gr/cm³, la cual es menor que la densidad de la mezcla solo con arena (2.33 gr/cm³). La Figura 1 muestra el análisis granulométrico de la arena, lo cual es un factor importante, dado que el tamaño de la arena es lo

que determina en gran medida la cantidad de agua necesaria para obtener un buen concreto (a menor tamaño de granulo de arena más agua).

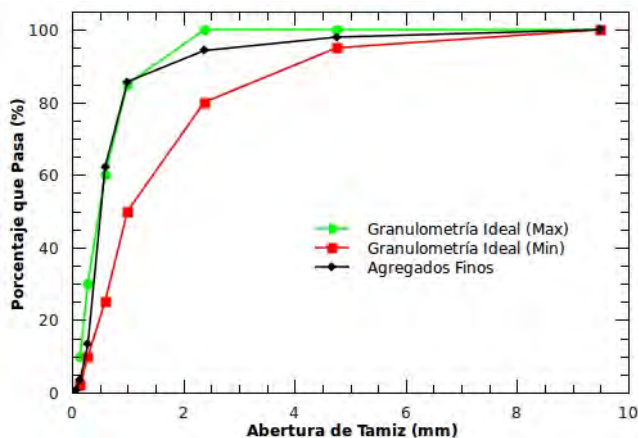


Figura 1. Determinación del tamaño de granulo de la arena.

La Figura 2 muestra el análisis termogravimétrico de papel como residuo y como fibra, además de otro componente de estudio, tal como la ceniza. La temperatura de descomposición del papel comienza en aproximadamente 240 °C. Para el caso de la fibra, existe una degradación continua de la celulosa hasta generar un residuo carbonizado de aproximadamente 40 % por arriba de los 350 °C. Comparativamente, el residuo de papel tiene tres transiciones de degradación, debido al tratamiento por el cual paso. Dado que la ceniza es un residuo directo de la combustión, no presenta componentes orgánicos degradables a temperaturas menores a 700 °C.

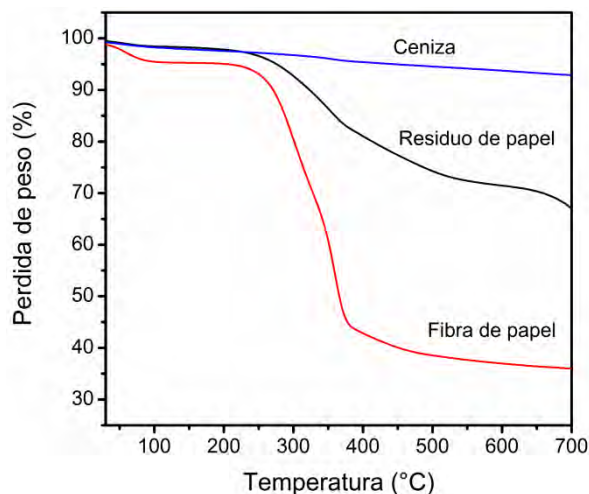


Figura 2. Análisis termogravimétrico de los componentes de relleno.

La Figura 3 muestra las micrografías por SEM de probetas fracturadas de concreto a 28 días. La Figura 3a muestra una morfología tipo agujas de gel de silicato de calcio hidratado (CSH). Esta morfología es el resultado de la reacción de fraguado y es responsable de la resistencia mecánica del concreto. Comparativamente, la Figura 3b muestra otra fase llamada alita ($3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$), que son cristales angulares o hexagonales. Esta fase desaparece en las primeras etapas de reacción. Lo cual indica que posiblemente el papel retrasa el proceso de fraguado.

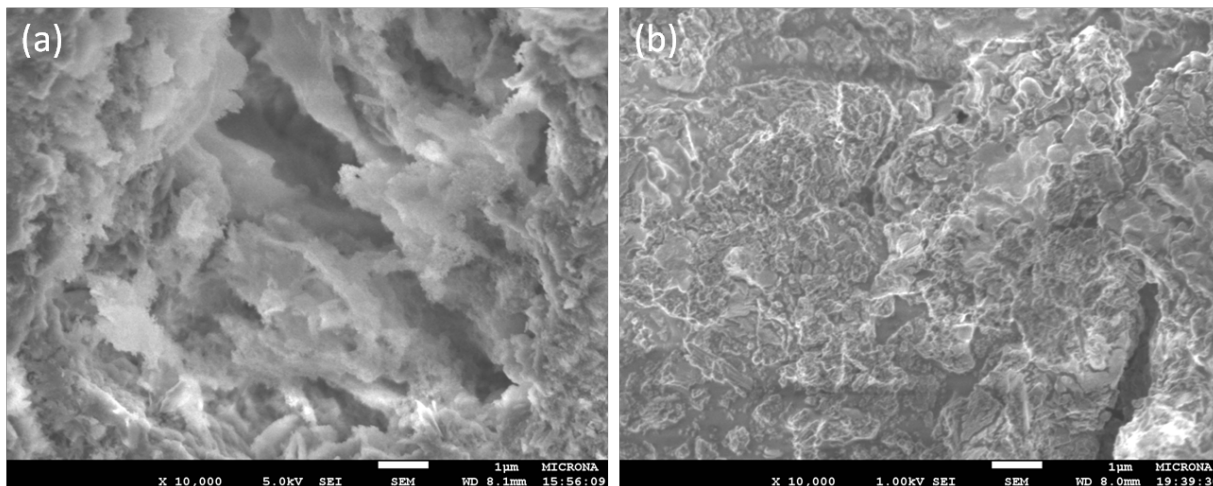


Figura 3. Micrografías por SEM de fracturas de concreto a 28 días: (a) sin residuo de papel y (b) con residuo de papel.

La Figura 4 muestra los resultados de la prueba de compresión. Los resultados indican que la resistencia del concreto con papel disminuye, confirmando lo observado en las micrografías por SEM.

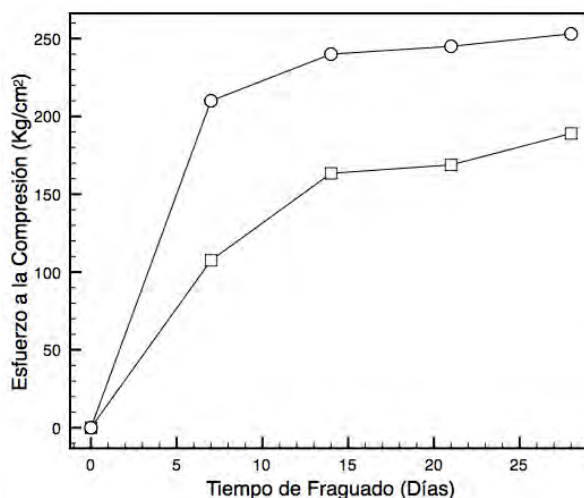


Figura 4. Análisis de compresión del concreto sin residuo de papel (círculos) y con residuo de papel (cuadros)

Conclusiones

Se llevaron a cabo estudios preliminares de la combinación de cemento portland con residuo de papel. Los primeros resultados mostraron que el 10 % de residuo de papel genera la retardación del tiempo de fraguado del concreto, formando la fase primaria alita. Las pruebas de compresión mostraron como consecuencia la disminución de la resistencia a la compresión del composito.

Agradecimientos

Se agradece al Programa de Mejoramiento del Profesorado (PROMEP) por el soporte financiero de este trabajo a través del proyecto PROMEP UNPA-CA-03. También, se agradece al Dr. Julián Hernández Torres y a MICRONA por el apoyo en el análisis por SEM.

Referencias

- [1] E. Chiellini, P. Cinelli, S. H. Imam, L. Mao, *Biomacromolecules*, 2, 1029 (2001).
- [2] H. Rostami, W. Brendley, *Environ. Sci. Technol.* 37, 3454 (2003).
- [3] F. Ridi, E. Fratini, F. Mannelli, P. Baglioni, *J. Phys. Chem. B*, 109, 14727 (2005).



XXV
Congreso Nacional
de la Sociedad
Polimérica de México

Mérida, Yucatán, 7-10 de Noviembre de 2012

Reutilización del látex de globo en la obtención de nuevas formulaciones ahuladas

L. A. Medina-Arreguin¹; M. T. Hajar-Estrada¹; M. A. Cerpa-Gallegos¹; M. G. Lomeli-Ramírez³; I. Reyes-González⁴; M. Díaz-Hernández⁵; S. García-Enriquez².

¹Manufactura de Plásticos. ²Ingeniería-Básicas. Centro de Enseñanza Técnica Industrial. Nueva Escocia No.1885, Guadalajara, Jalisco, México.

³Depto. de Madera Celulosa y Papel. ⁴Depto. Ingeniería Química. CUCEI. Universidad de Guadalajara. Guadalajara, Jalisco, México.

⁵Cámara Regional del Hule y Látex del Estado de Jalisco. Guadalajara, Jalisco, México.

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, así como formulaciones con poliestireno. En ese sentido los globos son materiales con un fuerte potencial para ser materiales reciclables. En este trabajo reportamos la utilización de estos hules como un material de carga en nuevas formulaciones ahuladas, realizando estudios del efecto de la cantidad de agente vulcanizante, cantidad de carga, sobre las propiedades de tensión y elongación. Con lo anterior se logrará contribuir a la disminución de la contaminación ambiental, generada por los residuos que la industria del hule desecha.

Introducción

El hule natural o caucho es una sustancia que se caracteriza por su elasticidad, repelencia al agua y resistencia eléctrica. El caucho natural se obtiene de un líquido lechoso de color blanco llamado látex, que se encuentra en numerosas plantas.

En nuestra vida cotidiana es común el utilizar objetos que contiene una o varias partes hechas con el material comúnmente 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 debió haber sido diseñada para cumplir con las especificaciones exigidas por la aplicación a la que iba destinado cada uno de los productos ahulados. Las características actuales 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.

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 [3-7] y composites plástico-madera [8-10] en donde se observan que la permanencia de las propiedades depende de los componentes individuales y la compatibilidad de los componentes.

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 [11]. En este trabajo reportamos el uso del MDH-02 como un agente regenerador del látex de globo, determinando las propiedades de tracción y elongación máxima.

Experimental

Se utilizó látex de desecho del proceso de fabricación de globo de látex. Este fue masticado durante 15 minutos en un equipo banbury. Una parte fue utilizada sin tratamiento(A), a otra parte se le incorporo regenerador MHD-02 al 2.0 phr y posteriormente se le dio un tratamiento de 30 (B) ó 60 (C) minutos a 150 °C en un reactor isotérmico, el producto de la reacción se dejó reposar durante 24 horas. Las partes de látex sin y con regeneración fueron utilizados directamente para obtención de la formulación ahulada. Para las cuales se varió la cantidad de hule virgen (natural/SBR 1502, 50/50%) y látex regenerado, manteniendo constante la cantidad de las demás cargas conforme a la tabla 1. Las claves utilizadas hacen relación los primeros dos dígitos a la cantidad de hule natural utilizado, los dos siguientes dígitos a la cantidad de látex de desecho utilizado y finalmente una letra que indica el tipo de tratamiento utilizado.

Tabla 1 Formulación de compuestos ahulados

	50 00	40 20 A	40 20 B	40 20 C	35 30 A	35 30 B	35 30 C	30 40 A	30 40 B	30 40 C	25 50 A	25 50 B	25 50 C
Hule natural	50	40	40	40	35	35	35	30	30	30	25	25	25
SBR 1502	50	40	40	40	35	35	35	30	30	30	25	25	25
Látex de desecho A	----	20	----	----	30	----	----	40	----	----	50	----	----
Látex regenerado B	----	----	20	----	----	30	----	----	40	----	----	50	----
Látex regenerado C	----	----	----	20	----	----	30	----	----	40	----	----	50
Caolín	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150
Óxido de zinc	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Ácido esteárico	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8
MBT	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
Azufre	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8
Tiempo vulcanizado	8 (minutos)												

Se mezclaron en un molino polymix 80 T, se vulcanizaron 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 y Discusión

Se logró la obtención de 13 formulaciones distintas por triplicado cada una de ellas. Se observó que la incorporación de los componentes en el molino abierto fue mejorada al incorporar látex regenerado, en relación al tiempo se necesitaron 75 minutos para la muestra de hule virgen y 50 minutos para la que mayor cantidad de látex regenerado utilizó. En la tabla 2 se muestran los datos promedios del módulo de Young, de la resistencia máxima a la tracción y de la deformación máxima.

Tabla 2 Propiedades mecánicas de las formulaciones ahuladas

	Módulo de Young (MPa)	Resistencia Máxima a la Tracción (MPa)	Deformación Máxima (%)
50 00	74.2 ± 4.6	4486 ± 258	185 ± 12
40 20 A	68.5 ± 5.1	4251 ± 301	174 ± 09
40 20 B	73.8 ± 3.9	4350 ± 286	190 ± 11
40 20 C	78.6 ± 4.3	4526 ± 326	235 ± 14
35 30 A	67.4 ± 4.5	4036 ± 248	172 ± 10
35 30 B	71.7 ± 4.0	4198 ± 340	221 ± 15
35 30 C	76.9 ± 3.6	4601 ± 241	253 ± 17
30 40 A	63.8 ± 4.9	3956 ± 199	182 ± 14
30 40 B	70.6 ± 3.8	4308 ± 292	202 ± 13
30 40 C	76.8 ± 4.2	4756 ± 345	218 ± 16
25 50 A	59.4 ± 3.7	3846 ± 346	170 ± 08
25 50 B	64.3 ± 4.0	4361 ± 287	198 ± 12
25 50 C	71.2 ± 5.3	4890 ± 320	231 ± 11

En la Figura 1 se muestra el módulo de Young en función de la cantidad de látex de desecho utilizada. Se observó que al agregar látex solo masticado, es decir sin tratamiento, el valor del módulo disminuye casi de forma lineal. Cuando se agrega látex tratado durante 30 minutos el valor del módulo se mantiene al agregar un 20 % de este material y disminuye en menor proporción que el de sin tratamiento. Estadísticamente el valor del módulo se mantiene para todas las composiciones evaluadas. Para el caso del tratamiento de 1 hora, el módulo aumenta cerca del 10 % del valor de la formulación sin látex de desecho. Para este último caso se observa también una caída en el valor del módulo para la formulación con 50 % de látex regenerado, pero estadísticamente igual al de la formulación virgen.

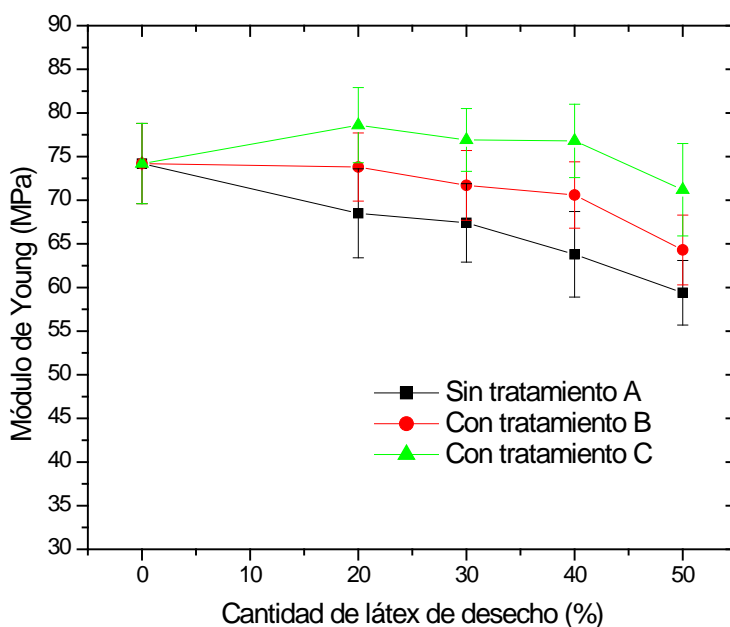


Figura 1 Módulo de Young en función de la cantidad de látex de desecho utilizado, para todas las formulaciones ahuladas.

En la Figura 2 se muestra la gráfica de la resistencia máxima a la tracción en función de la cantidad de látex de desecho utilizado. Se observó que para el látex sin tratamiento la resistencia máxima disminuye conforme aumenta la cantidad de látex de desecho en la formulación. Para el látex con tratamiento de 30 minutos se observa una disminución hasta un 30 % y comienza a incrementarse después de esta cantidad. Estadísticamente la formulación con 50 % presenta el mismo valor que el de la formulación virgen. Para el caso del látex con 60 minutos de tratamiento mostro un incremento en esta propiedad al agregar mayor cantidad de látex de desecho regenerado.

En la Figura 3 se muestra la gráfica de deformación máxima en función de la cantidad de látex de desecho utilizada. Se puede observar un comportamiento no uniforme para todos los tipos de látex utilizado. En el caso del látex sin tratamiento, todas las composiciones muestran un menor valor que la de hule virgen. Para las formulaciones con látex tratado todas las muestras arrojan valores superiores a los de la formulación de hule virgen. Siendo esta una de las propiedades que se logra mejorar respecto a las presentadas por las formulaciones de referencia, lo cual puede ser ocasionado por la presencia de grupos azufrados presentes en el regenerador MDH-02. La incorporación de materiales ahulados de desecho como cargas en nuevas formulaciones no es algo nuevo, sin embargo está limitado al llegar a un valor límite en las propiedades que se busquen, por lo que en este trabajo se muestra que con el uso de un agente a base de grupos azufrados es posible mantener en valores adecuados las propiedades de tensión para las formulaciones evaluadas.

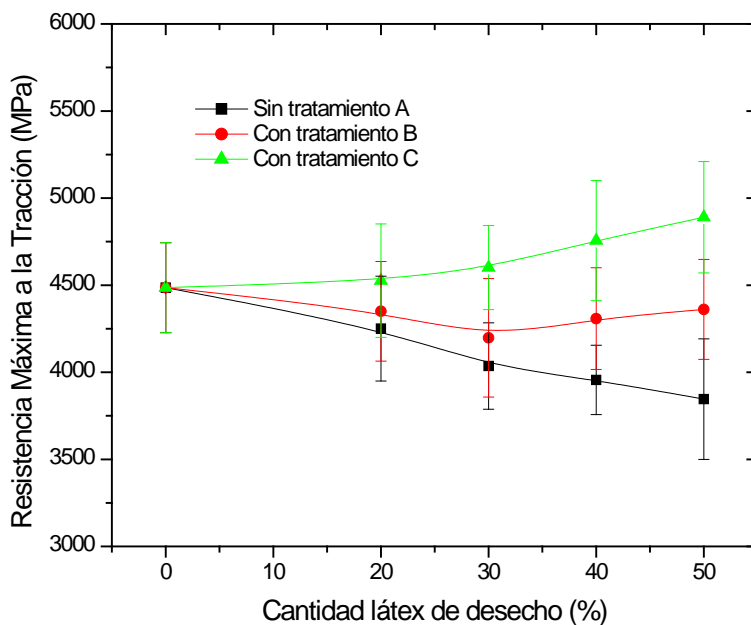


Figura 2 Resistencia Máxima a la Tracción en función de la cantidad de látex de desecho utilizado, para todas las formulaciones ahuladas.

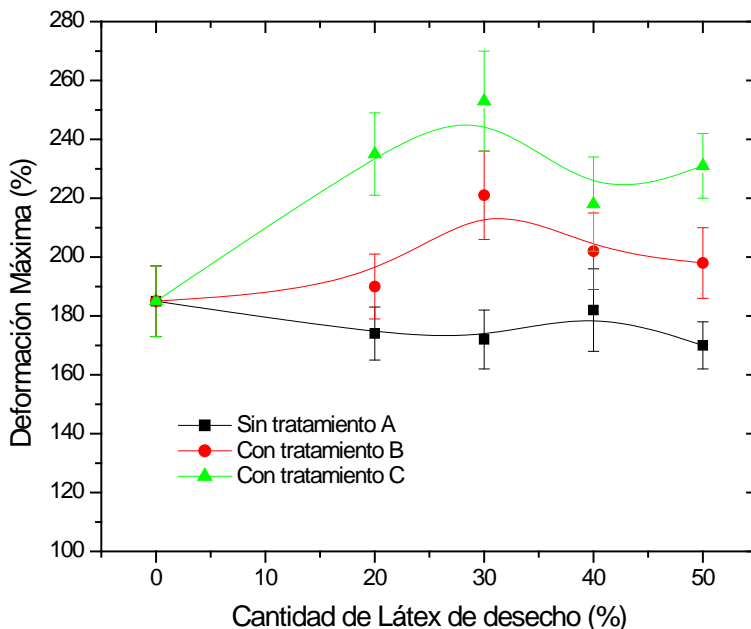


Figura 3 Deformación Máxima en función de la cantidad de látex de desecho utilizado, para todas las formulaciones ahuladas.



XXV
Congreso Nacional
de la Sociedad
Polimérica de México

Mérida, Yucatán, 7-10 de Noviembre de 2012

Conclusiones

Con el uso de un agente regenerador, se logró la incorporación de hasta un 50 % de látex de desecho en nuevas formulaciones ahuladas, manteniendo las propiedades del módulo, resistencia máxima y deformación máxima respecto a las de la formulación base de hule virgen.

Agradecimientos

Se agradece a la Cámara Regional del Hule y Látex del Estado de Jalisco, por su apoyo brindado en los procesos de mezclado y vulcanizado de las formulaciones.

Referencias

- [1] Ramos-Sánchez. Vulcanización y Formulación de hules. Limusa Noriega Editores. México, D. F. 1999.
- [2] Wagner, M. P. and Sellers, J. W. Industrial and Engineering Chemistry. 1959, 51 (8): 961.
- [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] Ismail, M. N.; Turkey, G. M. and Nada, A. M A. Polym.-Plast. Technol. Eng. 2000, 39 (2): 249.
- [5] Stael, G. C.; Tavares, M. I. B. and d'Almeida, J. R. M. Polym.-Plast. Technol. Eng. 2001, 40 (2): 217.
- [6] Naik, J. B. and Mishra, S. Polym.-Plast. Technol. Eng. 2004, 43(4):1085.
- [7] Sameni, J. K.; Ahmad, S. H. and Zakaria, S. Polym.-Plast. Technol. Eng. 2003, 42 (3): 345.
- [8] Ismail, H. and Mega, L. Polym.-Plast. Technol. Eng. 2001, 40 (4): 463.
- [9] Sameni, J. K.; Ahmad, S. H. and Zakaria, S. Polym.-Plast. Technol. Eng. 2003, 42 (1): 139.
- [10] Ismail, H. and Suryadiansyash. Polym.-Plast. Technol. Eng. 2002, 41 (5): 833.



Semioquímicos de extractos naturales en películas biopoliméricas: caracterización y difusión

Claudia V. García-Baldenegro¹; Irasema Vargas-Arispuro¹; José A. Azamar Barrios²; Tomás J. Madera-Santana^{1*}

¹ Centro de Investigación en Alimentación y Desarrollo, A.C. . Km 0.6 Carr. a La Victoria. Hermosillo, Sonora. México. (madera@ciad.mx)..

² CINVESTAV-IPN. Departamento de Física. Mérida, Yucatán. México.

RESUMEN

Los volátiles de plantas son utilizados por los insectos fitófagos como señales químicas (semioquímicas) para encontrar plantas hospederas (alimentación, apareamiento y anidación) [1]. Los extractos aislados portadores de la señal semioquímica aplicados en períodos fuera del periodo natural de planta, es una forma de control de estos insectos sin el uso de insecticidas o plaguicidas [2,3]. En este trabajo se reporta el uso de películas biopoliméricas de agar preparadas por el método de solución-vaciado, las cuales se utilizaran para la liberación de los compuestos activos del extracto hidrosoluble de nuez pecanera. La caracterización de las propiedades fisicoquímicas de las películas impregnadas a cuatro diferentes concentraciones de extracto de nuez pecanera (0, 0.5, 1, 1.5 mg/100 μ L), las cuales fueron caracterizadas por espectroscopia de infrarrojo, análisis térmico (DSC), difracción de rayos X (XRD) y microscopia electrónica de barrido (SEM). Con el fin de evaluar la capacidad de liberación de los compuestos activos volátiles del extracto impregnado en la película de agar, se cuantificó la difusión de los semioquímicos por el método gravimétrico.

La impregnación de los extractos produjo cambios en las propiedades fisicoquímicas de películas. Esto se atribuye a que los compuestos orgánicos del extracto, de tipo fenólico interaccionaron con los grupos funcionales del biopolímero [3]. Las películas impregnadas con los extractos de la nuez pecanera pueden considerarse como un eficiente sistema de liberación de los semioquímicos.

Introducción

El uso de productos naturales para controlar insectos en plantas se considera una alternativa interesante en lugar de agentes sintéticos debido a su menor impacto negativo sobre el medio ambiente. Los compuestos semioquímicos actúan como mensajeros y son capaces de identificar etapas de desarrollo de los insectos, como la alimentación, el apareamiento y puesta de huevos- (oviposición). Los semioquímicos naturales son posibles agentes para el control selectivo de plagas de insectos [2].

Por otro lado, los extractos de plantas son hidrosolubles, los materiales de soporte o vehículo más adecuado para compuestos volátiles son biopolímeros hidrosolubles, tales como polisacáridos (como el quitosano, agar, almidón, derivados de celulosa, alginatos, carragenina, pectina entre otros), los cuales polímeros naturales biodegradables. En particular, el agar extraído de la pared celular de las algas rojas (rodophyta), de especies como *Gracilaria*, *Gelidium* y *Pterocladia*,. Este biopolímero se compone principalmente de 1,3-D-galactosa y 1,4-3,6-anhidro-L-galactosa [4].

Dado que los extractos vegetales son líquidos a temperatura ambiente y pueden fácilmente cambiar de estado líquido a gaseoso a temperatura ambiente o superior sin descomponerse; debido a la presión de vapor de los componentes del extracto. El objetivo de este estudio fue

preparar películas de agar impregnadas con diferentes concentraciones de extracto de nuez para evaluar las propiedades ópticas, estructurales, térmicas, de difusión, mecánicas y morfológicas.

MATERIALES Y MÉTODOS

Materiales

El agar utilizado se obtuvo de AGARMEX, SA (México) a partir de *Gelidium robustum*. El extracto de nuez pecana fue proporcionada por el Laboratorio de Ecología Química de CIAD, AC.

Preparación de las películas

Películas de agar se prepararon con 2 g de agar en 100 ml de agua destilada, la solución se calentó hasta ebullición bajo agitación. Después de 30 min a ebullición, la temperatura se redujo a 80°C. Esta solución se vertió a continuación en recipientes de plástico y se secó a 65°C por 24 h para obtener las películas biopoliméricas. Tres diferentes concentraciones de extracto de nuez (0.5, 1.0 y 1.5 mg/100 µL) se ensayaron para impregnar las películas de agar. La impregnación se llevó a cabo en un molde de acrílico (10 x 50 cm) durante 24 h. El espesor de las películas de agar impregnadas y de control se realizó con un medidor electrónico (Mitutoyo, Japón) con un rango de precisión entre 0.001 mm (1%) y cada película se midió en diez zonas diferentes.

Propiedades ópticas

La transparencia película se determinó de acuerdo con los procedimientos de Zhang y Han (2006) [5]. Las películas de agar con y sin extracto fueron cortadas en rectángulos y colocadas en la celda del espectrofotómetro. El espectro de cada película se registró en un espectrofotómetro UV-visible Cary 50 Bio (Varian, Australia). El rango de longitud de onda registrada fue de 200 a 800 nm y la opacidad de la película se calculó según la ecuación siguiente:

$$\text{Opacidad} = A_{600} / T \quad (1)$$

Donde, A_{600} representa el valor de absorción a 600 nm, y T es el espesor de la película en micras. Tres mediciones se realizaron a cada formulación.

El color de la película de las películas de agar con y sin impregnación se midió en un colorímetro Minolta CR 300 Series (Japón) calibrado con un estándar ($Y = 92.4$, $x = 0.3161$, $y = 0.3324$). La escala CIE Lab se utilizaba, y la luminosidad (L^*) y los parámetros de cromaticidad a^* (rojo-verde) y b^* (amarillo-azul) se midieron. Las mediciones se realizaron mediante la colocación de la muestra de película sobre el estándar, registrando seis mediciones para cada muestra.

Caracterización estructural

Los espectros de infrarrojo de las películas de agar con y sin impregnación se obtuvieron en un espectrofotómetro de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) Nexus Nicolet 670-FTIR con un dispositivo de reflectancia total atenuada Avatar multi-rebote HATR con un cristal de ZnSe a 45°. Cada espectro de las películas secas se registró desde 4.000 a 650 cm^{-1} con una resolución de 4 cm^{-1} , y una velocidad de barrido de 0.475 cm^{-1}/s y a 100 barridos.

Caracterización térmica

La caracterización térmica se llevó a cabo usando un calorímetro de barrido diferencial (DSC) Perkin Elmer (Diamond Pyris). La muestra se calentó de 20°C a 180°C a 10°C/min. Posteriormente, la muestra se enfrió a la temperatura inicial (20°C). Los parámetros térmicos determinados fueron el calor de fusión (ΔH_m) y la temperatura de fusión (T_m).

Caracterización mecánica

La prueba a tensión se realizó en un texturómetro TA-XT2 Texture Analyzer, Stable Micro Systems (UK). La prueba se realizó según el método ASTM D882-01. Las dimensiones de la muestra fueron 10 x 50 mm, la distancia entre mordazas y la velocidad de estiramiento fueron 20 mm y 1 mm/s, respectivamente. Los parámetros mecánicos (esfuerzo máximo, elongación a la ruptura y módulo elástico).

Determinación del coeficiente de difusión

El método gravimétrico de desorción se utiliza para determinar la difusividad de los compuestos volátiles de extracto de nuez impregnados en la superficie del agar. Este método se basa en las mediciones de pérdida de masa de las diferentes muestras evaluadas por triplicado. La parte estacionaria de la curva de desorción cinética, permite determinar el coeficiente de difusión, considerando que las condiciones de frontera siguen la Ley de Fick [6].

Análisis estadístico

Las variables ópticas, mecánicas y térmicas estudiadas para cada película se sometieron a la prueba de normalidad (Kolmogorov-Smirnov) y de Bartlett para determinar su homogeneidad de varianzas. El efecto del contenido de extracto de nuez de las propiedades fisicoquímicas de las películas de agar se evaluó mediante la prueba de ANOVA ($p < 0.05$).

Resultados y Discusión

Propiedades ópticas.

La opacidad es una medida de la transparencia de una película. Las películas de agar mostraron los valores más bajos de opacidad (son transparentes y claras. Sin embargo, las películas de agar mostraron un aumento en la opacidad en función de la concentración de extracto de nuez (Tabla 1). Un aumento en la opacidad indica una disminución de la transparencia. El valor máximo de opacidad fue para películas con extracto de nuez de 1.0 mg/100 μ L. Visualmente, las películas de agar sin extracto son transparentes y color ligeramente amarillo. Las películas de agar con extracto también presenta cierta transparencia, pero con color pardo creciente con la concentración de extracto de nuez. Las determinaciones del color reveló diferencias significativas ($p < 0.05$) en la luminosidad (L^*) y los parámetros a^* y b^* de las películas (Tabla 1). Estos resultados indican que el extracto de nuez tiende a disminuir los valores de luminosidad de L^* y aumenta ligeramente los valores de a^* y aumenta notablemente los valores de b^* . En términos de enrojecimiento (valor a^*), las películas de agar ordenadas exhibió un color ligeramente más verde que las películas impregnadas. En el caso de la amarillez (b^*), el agar puro exhibe un color amarillo que aumentó como el contenido de extracto de nuez aumentado. Esto es debido al color marrón oscuro del extracto de nuez.

Tabla 1. Propiedades ópticas de las películas de agar con y sin extracto de nogal¹.

Cont. Extracto	Opacidad	L^*	a^*	b^*
Agar (control)r	0.34 ^a	94.4 ^a	-0.31 ^a	7.09 ^a
0.5 mg/100 μ L	4.27 ^b	79.4 ^b	2.30 ^b	29.50 ^b
1.0 mg/100 μ L	5.93 ^c	69.0 ^c	5.72 ^c	38.19 ^c
1.5 mg/100 μ L	6.05 ^c	69.1 ^c	7.00 ^d	44.31 ^d

¹Diferente letra por columna indica diferencia significativa ($p < 0.05$) por la prueba de (LSD).

Caracterización estructural.

La interacción entre el agar y el extracto de nuez se caracterizó por FTIR. La Fig. 1 muestra los espectros de absorbancia infrarroja de la agar ordenada y las películas de agar impregnado en diferentes concentraciones. La banda de absorción a 1660 cm^{-1} , disminuyó en intensidad al incrementar el extracto de nuez; esta banda se debe al estiramiento de la banda de péptido conjugado formado por grupos amina (NH) y cetona (CO). Bandas características del agar son a 1450 cm^{-1} y se atribuye a las bandas de sulfato covalentes (RO-SO₂-OR) y corroborado por el pico intenso a $1190-1180 \text{ cm}^{-1}$, la banda intensa a $1120-1110 \text{ cm}^{-1}$ se debe al estiramiento del grupo sulfato iónico (SO₄)⁻². Los espectros de las películas impregnadas mostraron una modificación en la intensidad de la banda entre $1720-1680 \text{ cm}^{-1}$, que corresponde a la vibración de estiramiento de los grupos éster carbonilo (-C = O). Este pico se desplaza ligeramente a medida que el contenido de extracto de nuez se aumentó, lo que indica una interacción entre el agar y el extracto. A partir del análisis FTIR, se observó que la adición de extracto de nuez interacciona con los grupos funcionales con la matriz de agar.

Caracterización térmica.

En la Tabla 2 se observa las diferencias significativas ($p < 0.05$) en las propiedades térmicas de todas las películas de agar. La T_m disminuyó cuando el contenido de extracto de nuez se aumentó, mientras que la ΔH_m exhibió el comportamiento opuesto. La disminución de la T_m se atribuye a una disminución en el grado de cristalinidad y la cantidad de material cristalino en las películas de agar. Este resultado está corroborado con los cambios en los patrones de difracción de rayos-X. El aumento de ΔH_m es debido a la energía necesaria para vaporizar los compuestos fenólicos presentes en las películas de agar. El extracto de nuez restante en la película agar proporciona información complementaria acerca de la unión física de la mezcla debido a enlaces de hidrógeno intermoleculares.

Caracterización mecánica.

El espesor de las películas de agar se muestra en la Tabla 2 y varió de 0.05 a 0.2 mm, lo que indica que el espesor de las películas fue significativamente mayor ($p < 0.05$) en las películas de agar impregnado. Los parámetros mecánicos, como el esfuerzo máximo (σ), elongación a la ruptura (ϵ_b) y el módulo elástico (E) se muestran en la Tabla 2. El comportamiento de las curvas de esfuerzo-deformación mostró que el extracto de nuez tuvo algún grado de un efecto plastificante sobre las películas de agar. Se encontró que el σ y el E de las películas de agar impregnadas disminuyeron con el aumento el extracto de nuez. La elongación a la rotura (ϵ_b) de las películas de agar, los resultados mostraron que el contenido de extracto de nuez en las películas de agar produjo cambios en la elongación de las películas. Esto se debe a que los extractos de nuez son compatibles con las cadenas anhidro-galacto-piranosas del agar, que aumenta la movilidad de la cadena y reduce el σ y E . Sin embargo, al incrementar la concentración de extracto de nuez, la capacidad de elongación disminuye hasta 8.98%. Esta disminución de la elongación de las películas de agar se atribuye a la deshidratación de la

película de agar por el extracto de nuez, ya que las moléculas de agua actúan como plastificante en polisacáridos.

Caracterización de la difusión.

La liberación de extracto de nuez de la película de agar y la difusividad de desorción (D_d) se calcularon a partir de la pendiente de una gráfica de $\left(\frac{m_d - m_o}{m_o}\right)$ versus la raíz cuadrada del tiempo de desorción (t_d). La liberación de extracto de nuez de las películas de agar se observa en la Fig. 2. Casi todo el extracto de nuez fue liberado de la película en 60 h (216,000 s). El coeficiente de difusión del extracto de nuez en las películas de agar se resume en la Tabla 2. La adición de extracto de nuez resultó en una diferencia significativa en el coeficiente de difusión ($p < 0.05$), aunque estas diferencias no están en la misma proporción que el contenido de extracto de nuez. Esto se debe a la existencia de una capa límite en la superficie de la muestra. Esta capa crea una resistencia externa a la transferencia de masa, y podría conducir a una subestimación del coeficiente de difusión en la película. Sin embargo, los valores de difusión del extracto de nuez en las películas de agar están dentro de la misma gama de valores de difusión de películas comestibles o de plástico.

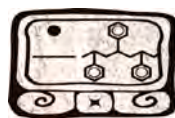
Tabla 2. Propiedades fisicoquímicas de películas de agar con extractos de nuez pecana¹.

Extracto nuez mg/100 μ L	Espesor (mm)	Propiedades tensión			Propiedades térmicas		Coeficiente de difusión $D_d \times 10^{-15}$ (m^2/s)
		σ (MPa)	ϵ_b (%)	E (MPa)	T_m ($^{\circ}C$)	ΔH_m (J/g)	
0	0.058 ^a	120 ^a	12.7 ^a	2601.8 ^a	124.2 ^a	213.4 ^a	---
0.5	0.17 ^b	114.7 ^a	24.7 ^b	2198.8 ^b	118.1 ^b	221.8 ^b	0.95 ^a
1	0.12 ^b	96.7 ^b	8.9 ^a	21162.9 ^b	100.4 ^c	235.5 ^c	1.37 ^b
1.5	0.15 ^c	97.7 ^b	11.5 ^a	1948.7 ^b	99.7 ^d	282.0 ^d	1.79 ^c

¹Diferente letra por columna indica diferencia significativa ($p < 0.05$) por la prueba de (LSD).

CONCLUSIONES

Las propiedades ópticas, mecánicas y térmicas de películas de agar son afectadas por la concentración de extracto de nuez impregnado en la película de agar. El proceso de impregnación modifica las características estructurales y morfológicas de las películas de agar. Los compuestos fenólicos del extracto de nuez interactúan con los grupos funcionales de agar (grupos éster carbonilo). Un aumento en el contenido de extracto de nuez llevó a interacciones del grupo funcional con la película de agar. Sin embargo, los compuestos volátiles en el extracto de nuez se liberan de las películas. La medición de la cinética de desorción de extractos de nuez impregnados en películas de agar por el análisis de pérdida de masa basada en la difusión de Fick se utilizó con éxito. Estos resultados han demostrado que el extracto de nuez en películas de agar se libera completamente dentro de 70 h. Los datos comunicados pueden ser utilizados para crear una película de polímero biodegradable para películas agrícolas activas y otros productos de corto uso de tiempo, y seguros de desecharse al medio ambiente.



Referencias

- [1] Buttery R., Light D., Nam Y., Merrill G.B., Roitman J. *J. Agric. Food Chem.* 48, 2858-2861 (2000).
- [2] Corella-Madueño M.A., Harris M.K., Fu-Castillo A.A., Martínez-Téllez M.A., Valenzuela-Soto E.M., Gálvez-Ruiz J.C., Vargas-Arispuro I., *Pest Manag. Sci.* 67, 1522-1527 (2011).
- [3] García-Baldenegro C.V., Vargas-Arispuro I., Azamar Barrios J.A., Madera-Santana T.J. Sometido para publicación en *Marine Biotechnol.* Septiembre, 2012.
- [4] Araki C., S. Hirase S. *Bull Chem Soc Jap.* 26, 463-467 (1953).
- [5] Zhang Y., Han J.H. *J. Food Sci.* 71, E253-E261 (2006).
- [6] Dury-Brun C., Jury V., Guillard V., Desobry S., Voilley A., Chalier P., *Food Res. Int.* 39, 1002-1011 (2006).

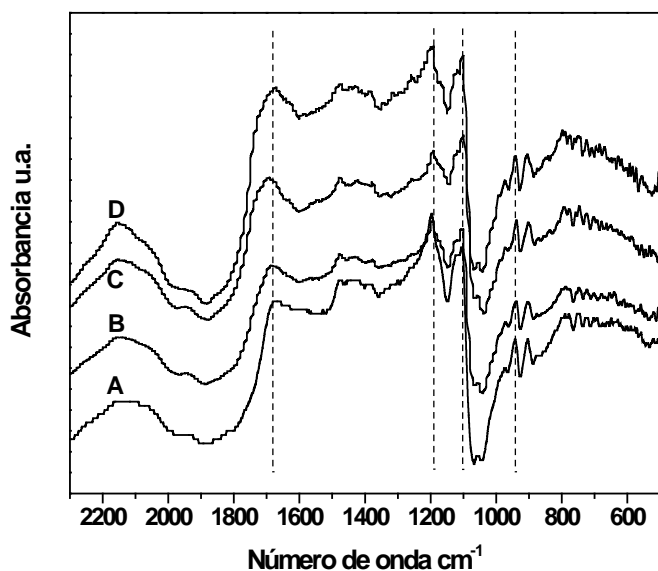


Fig. 1. Espectro de infrarrojo de películas de agar (A), impregnada con extracto a 0.5 mg/100 μL (B), 1.0 mg/100 μL (C) y 1.5 mg/100 μL (D); en rango de 2300-550 cm^{-1} .

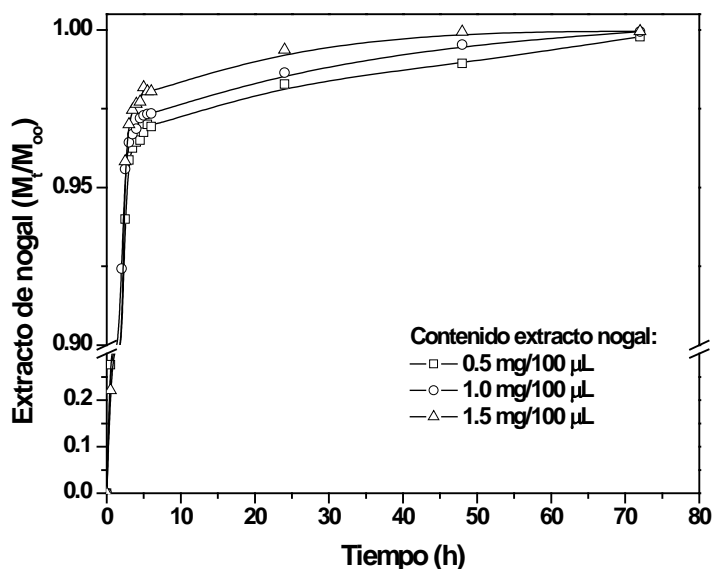


Fig. 2. Cinética de desorción de las películas de agar a diferentes contenidos de extracto nogal a 25°C y 1 atm.

Membranas de AC-PEC: Preparación, Caracterización y Evaluación en Procesos de Intercambio Iónico para la Recuperación de Metales

I. Santos-Sauceda¹, M. M. Castillo-Ortega^{1*}

¹ Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales, Universidad de Sonora, Hermosillo, Sonora C.P. 83000 México. * E mail: moniacac@guaymas.uson.mx

RESUMEN

En trabajos previos reportamos la preparación y caracterización de membranas de acetato de celulosa (AC) y polímero electroconductor (PEC), con buenas propiedades para la recuperación de oro mediante un mecanismo de intercambio iónico [1].

En este trabajo se presenta la evaluación de estas membranas para la recuperación de cobre, así como la evaluación de la selectividad de las membranas en presencia de los complejos de ambos metales, oro y cobre.

Las membranas se preparan a partir de acetato de celulosa, poliácido acrílico (PAA) y trifenil fosfato (TFF), posteriormente se recubren con Polianilina (PAni) o Polipirrol (PPy). Se evaluó su posible aplicación en la recuperación de cobre en su complejo yoduro de cobre.

Se evaluó también el efecto de la cantidad de poli (ácido acrílico) adicionado en la formación de poros en la membrana. Se estudió la capacidad de adsorción del metal variando el tiempo de contacto entre la membrana y la solución del complejo metálico. La concentración del metal en la solución se determina por espectroscopia de absorción atómica y finalmente se realizó un estudio comparativo entre la adsorción de cobre y oro. Las membranas obtenidas se caracterizaron mediante microscopia electrónica de barrido equipado con un detector de espectroscopia de energía dispersiva (SEM-EDS), espectroscopia de fotoelectrones de rayos x (XPS), propiedades eléctricas.

Introducción

Los PEC's parecen ser excelentes candidatos en membranas de intercambio iónico. Esto, se debe a las propiedades que estos materiales poseen al encontrarse en el estado dopado, principalmente, propiedades de intercambio iónico [2-6], las cuales pueden ser útiles para la recuperación de metales a partir de residuos de la industria minera conteniendo metales.

Sin embargo estos polímeros no tienen buenas propiedades mecánicas. Por lo que se ha optado como una posible solución la preparación de materiales compuestos y obtener nuevos materiales con una amplia diversidad de propiedades intermedias de los componentes individuales.

Recientemente, Rodríguez y colaboradores, obtuvieron diferentes membranas de acetato de celulosa modificada con poliácido acrílico, utilizando varios plastificantes y recubiertas con PAni, presentando mejores propiedades eléctricas y buen comportamiento mecánico con la membrana recubierta con PAni e utilizando el plastificante trifenil fosfato. Estos materiales compuestos fueron probados en procesos de adsorción para la recuperación del complejo oro-yoduro mediante el mecanismo de intercambio iónico [7, 8]. En trabajos previos reportamos un estudio comparativo entre membranas de acetato de celulosa (AC) recubiertas con polímeros electroconductores como la PAni y 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 presenta la evaluación de estas membranas para la recuperación de cobre, así como



evaluar la selectividad de las membranas en presencia de los complejos de ambos metales, oro y cobre.

Las membranas se preparan a partir de acetato de celulosa, poliácido acrílico (PAA) y trifetil fosfato (TFF), posteriormente se recubren con Polianilina (PAni) o Polipirrol (PPy). Se evaluó su posible aplicación en la recuperación de cobre en su complejo yoduro de cobre.

Se evaluó también el efecto de la cantidad de poli (ácido acrílico) adicionado en la formación de poros en la membrana. Se estudió la capacidad de adsorción del metal variando el tiempo de contacto entre la membrana y la solución del complejo metálico. La concentración del metal en la solución se determinó por espectroscopia de absorción atómica y finalmente se realizó un estudio comparativo entre la adsorción de cobre y oro. Las membranas obtenidas se caracterizaron mediante microscopia electrónica de barrido equipado con un detector de espectroscopia de energía dispersiva (SEM-EDS), espectroscopia de fotoelectrones de rayos x (XPS), y propiedades eléctricas.

Experimental

Preparación de las membranas de acetato de Celulosa

Para la preparación de las membranas de AC, PAA y con TFF, se utilizó el mismo método para la obtención de las membranas reportadas [1, 7, 8]. Se pesaron 4 g. de AC y se disolvieron en 50 ml de ácido acético con agitación constante durante 4 horas. Posteriormente, se agregaron 5 ml PAA dejándose agitar tres horas más y finalmente se adiciona 1 g de TFF en ácido acético dejándose en agitación durante dos horas. La solución permaneció en reposo durante 24 horas. También, se prepararon membranas a partir de AC en ácido acético con la finalidad de observar el efecto en la formación de poros en la membrana.

Las membranas se obtuvieron por el método de Inversión de Fases. La solución fue dispersada utilizando un aplicador (elcometer 3600) sobre una base de vidrio. Después la base de vidrio fue colocada sobre un baño de coagulación (mezcla de agua destilada con hielo) dejándola reposar 5 minutos. Enseguida fue sumergida en este baño de agua destilada con hielo durante el tiempo necesario para que la membrana se desprege de la base de vidrio. Por último, la membrana fue lavada y secada a temperatura ambiente sobre papel filtro durante 24 horas.

Polimerización de anilina o pirrol

Para el recubrimiento de membranas con PAni (AC-PAA-TFF-PAni), se preparó una solución de anilina 0.5M. La anilina fue disuelta en una solución acuosa de HCl 0.02M. Las membranas fueron sumergidas durante 5 minutos en la solución de anilina. Posteriormente se introducen durante 15 minutos en una solución acuosa de persulfato de amonio 0.5 M, el cuál se utilizó como agente oxidante para la polimerización de la anilina in situ. Finalmente se secaron a temperatura ambiente durante 24 horas.

Para el recubrimiento de las membranas con polipirrol (AC-PAA-TFF-PPy), se utilizó un procedimiento similar descrito para el recubrimiento con PAni, se prepararon soluciones acuosas de pirrol y cloruro férrico como agente oxidante empleando las mismas condiciones (concentraciones y tiempo de contacto) que se utilizaron con la polianilina.

Pruebas de adsorción del complejo cobre-yoduro

Una vez recubiertas las membranas se evaluó la aplicación de las membranas obtenidas, para la recuperación de metales: CuI_3^{2-} .

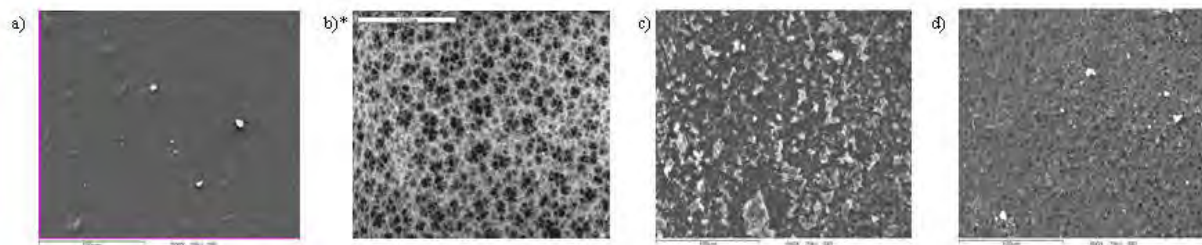
Las membranas se recortaron en piezas de 1 cm^2 aproximadamente, enseguida fueron colocadas en un matraz Erlenmeyer y sumergidas en la solución del complejo CuI_3^{2-} , fue utilizada agitación magnética constante (155 rpm), al terminar el experimento, las membranas fueron retiradas del matraz y la concentración final de Cu en la solución fue determinada por espectroscopia de absorción atómica Perkin Elmer 3110.

El tiempo de contacto de la membrana con la solución de complejo CuI_3^{2-} fue variada en un intervalo de 0 a 720 minutos. Se realizaron experimentos individuales para cada tiempo de contacto. En todos los experimentos la concentración inicial de Cu fue de 10 mg/L. La relación solido/líquido usada fue de 10 g/L (gramos de membrana/litro de solución).

Para los experimentos de selectividad (competición de los iones), se colocó 1 g de membrana AC-PAA-TFF-PAni en contacto con 100 ml de solución que contiene 5 mg/L de Cu y 5 mg/L de Au a temperatura ambiente con agitación magnética de 155 rpm por 1 hora.

Resultados y Discusión

La figura 1 muestra la morfología superficial de las membranas a) AC, b) AC-PAA-TFF, c) AC-PAA-TFF-PAni y d) AC-PAA-TFF-PPy obtenidas por SEM. Las imágenes sugieren que las membranas de AC no presentan porosidad, este resultado está de acuerdo con lo reportado en la literatura [9,7]. Sin embargo, la membrana AC-PAA-TFF exhibe porosidad, esto se atribuye a la disolución de la mayor parte del poliacrílico [7]. Mientras que cuando se modifican con polianilina o polipirrol se observan partículas y una película de PEC's sobre la superficie de la membrana AC-PAA-TFF, así, como también menos poros que la membrana compuesta de AC-PAA-TFF.



La figura 1. Morfología superficial de las membranas a) AC, b) AC-PAA-TFF, c) AC-PAA-TFF-PAni y d) AC-PAA-TFF-PPy. * [1] J. Materials Science, 46, 7466 (2011).

En la Figura 1c) se observa una distribución de conglomerados de partículas de PAni de tamaño variable en toda la superficie de la membrana. En contraste, con la figura 1d) membrana AC-PAA-TFF-PPy se observa menor acumulación de partículas en algunas áreas de la superficie de la membrana, además presenta más poros que las membranas AC-PAA-TFF-PAni.

Los espectros obtenidos por XPS para las membranas a) AC-PAA-TFF, b) AC-PAA-TFF-PAni y c) AC-PAA-TFF-PPy se muestran en la Figura 2. Los espectros sugieren la presencia de los elementos principales esperados: C, O, N, Cl, y S. El espectro de la membrana AC-PAA-TFF-PAni obtenido indica la existencia del azufre, lo que se puede deducir que más contraiones, como aniones de sulfato o bisulfato, participan en la protonación de PAni junto con los aniones cloruro. Este resultado está de acuerdo con lo reportado [10]. En el caso del espectro de las membranas AC-PAA-TFF-PPy muestra la presencia de hierro. Este resultado puede ser debido a que para la preparación del PPy se utilizó FeCl₃ como oxidante, el hierro se mantiene en la membrana [11].

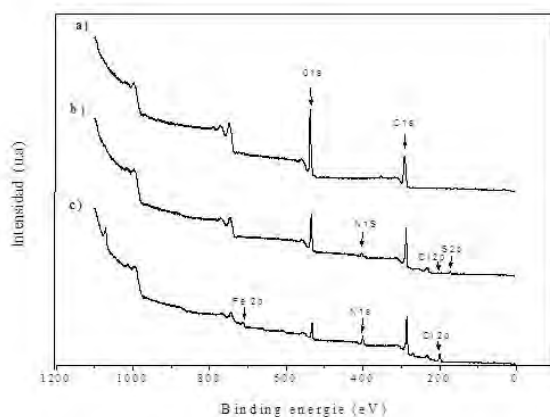


Figura 2. Espectros obtenidos por XPS para las membranas a) AC-PAA-TFF, b) AC-PAA-TFF-PAni y c) AC-PAA-TFF-PPy.

Las mediciones de resistencia eléctrica promedio de las membranas obtenidas por el método de dos puntos se muestran en la Tabla 1. Cuando las membranas AC-PAA-TFF-PAni o AC-PAA-TFF-PPy fueron preparadas se presentó una disminución en la resistencia eléctrica de las membranas. Los valores de resistencia eléctrica de las membranas varían de 7.4 Ω a >200 MΩ, el cual depende del polímero electroconductor utilizado.

Las membranas AC-PAA-TFF-PPy presentan valores de resistencia eléctrica menores que los obtenidos en las membranas AC-PAA-TFF-PAni. Este resultado está de acuerdo con el nivel máximo de dopaje para la PAni y PPy reportado [12], en el caso del polipirrol el nivel máximo de dopaje es aproximadamente el 30%, es decir por tres unidades de monómero de pirrol existirá un radical catión. Contrario a la polianilina, el máximo de dopaje es 50%, por cada dos unidades de monómero presentará un radical catión.

Estos resultados indican que las membranas obtenidas con PAni o PPy, son materiales electroconductores con aplicación en intercambio iónico.

Tabla 1. Resistencia eléctrica de las membranas

Membrana	Resistencia eléctrica, Ω
AC-PAA -TFF	> 200 000 000
AC- PAA-TFF-PAni	265.94 ± 143.96
AC- PAA- TFF- PPy	12.73 ± 5.32

Pruebas de adsorción del complejo yoduro de cobre

Las membranas recubiertas con PANi o PPy fueron utilizadas para las pruebas de adsorción del complejo cobre-yoduro, donde el porcentaje de cobre extraído fue calculado de acuerdo a la siguiente expresión:

$$\text{Extracción de Cu, \%} = \frac{(C_0 - C) \cdot 100}{C_0}$$

Donde C_0 es la concentración inicial de Cu total (mg/L) en la solución y C es la concentración de Cu total (mg/L) en la solución al tiempo t .

Efecto del tiempo de contacto

La Figura 3 muestra que el porcentaje de Cu adsorbido aumenta con el tiempo para ambas membranas recubiertas con PANi o PPy. Las membranas recubiertas con PANi presentaron mayor recuperación de cobre que las membranas modificadas con PPy. A un tiempo de 720 min se obtuvo una recuperación de cobre del 32.5% de cobre en el caso de la membrana AC-PAA-TFF-PANi, mientras que para el oro se ha reportado una recuperación de 54% [1]. Esto se puede deber a la mayor carga del ion CuI_3^{2-} mientras que con el oro se presenta una menor carga del ion AuI_2^- . Las pruebas de selectividad de oro y cobre sugieren que solo el 24 % se recuperó de cobre.

El mecanismo de adsorción se sugiere igual que en la adsorción del complejo con oro a que las membranas de acetato de celulosa contienen las cadenas de PPy o PANi, y estas cadenas se encuentran dopadas con iones cloruros y sulfuros en el caso de la PANi, mientras que el polipirrol se encuentra dopado con iones cloruros, los cuales son utilizados para dar estabilidad electrostática, estos iones cloruro o sulfuros pueden ser desplazados por aniones, tales como el complejo CuI_3^{2-} .

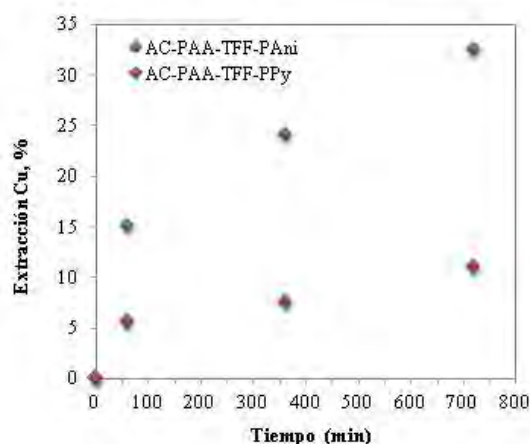


Figura 3. Cinética de adsorción del complejo CuI_3^{2-} sobre membranas recubiertas con PANi y PPy, razón sólido/liquido = 10, $[\text{Cu}]_0 = 10 \text{ mg/L}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

La Figura 4 muestra la morfología superficial de las membranas a) AC-PAA-TFF-PAni y b) AC-PAA-TFF-PPy después de la evaluación de su aplicación en la recuperación de CuI_3^{2-} . La figura 4b) sugiere que la membrana AC-PAA-TFF-PPy (Figura 1d) no se ve afectada significativamente su morfología superficial, presenta poros distribuidos en la superficie de la membrana.

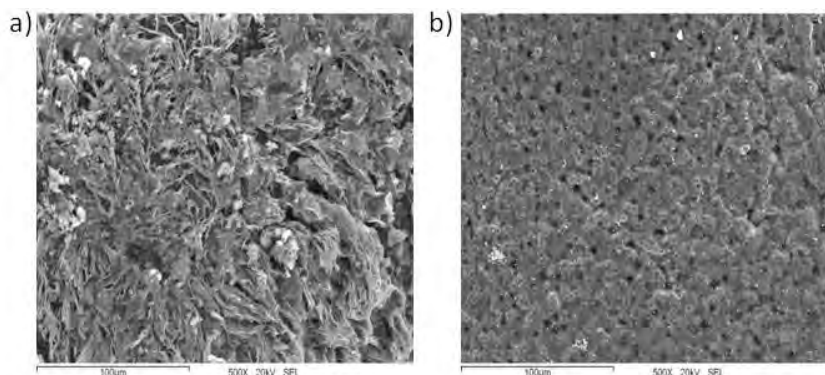


Figura 4. Morfología superficial de las membranas a) AC-PAA-TFF-PAni y b) AC-PAA-TFF-PPy después de la evaluación de su aplicación en la recuperación de cobre después de una hora.

Conclusiones

Con las imágenes obtenidas por SEM se puede deducir que la porosidad de las membranas AC-TFF-PAA se debe a la disolución de la mayor parte del poliacido acrílico, y que los PECs se depositan en la superficie de la membrana disminuyendo la porosidad de las membranas AC-TFF-PAA.

Mediante el análisis químico por XPS se confirma la presencia de PAni y PPy en la superficie de la membrana AC-TFF-PAA.

Las mediciones de resistencia eléctrica de las membranas compuesta de AC-TFF-PAA mejoran con el recubrimiento de PAni y PPy, sugieren que las membranas AC-PAA-TFF-PAni y AC-PAA-TFF-PPy son materiales electroconductores con aplicación en intercambio iónico.

Con respecto a la cinética de adsorción de cobre en su forma complejo CuI_3^{2-} , la membrana con PAni presenta mayor recuperación que la membrana AC-PAA-TFF-PPy.

Agradecimientos

Al Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales de la Universidad de Sonora, por permitir llevar a cabo mis estudios de Doctorado y al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca otorgada.

A la Dra. Silvia Burruel y a Roberto Mora por contribuir en la caracterización morfológica de las membranas, SEM y XPS, respectivamente.

Referencias

[1] M.M. Castillo-Ortega, I. Santos-Sauceda, J. C. Encinas, D. E. Rodríguez-Félix, T. del Castillo-Castro, F. Rodríguez-Félix, J. L. Valenzuela-García, L. S. Quiroz-Castillo y P. J. Herrera-Franco, J. Materials Science, 46, 7466 (2011).

- [2] G. Hailin, G.G. Wallace, *React. Polym.* 18, 133 (1992).
- [3] C. Jerome, L. Martinot, R. Jerome, *Synthetic Metals* 105, 65 (1999).
- [4] Jianguo Wang, *Synthetic metals* 132, 49 (2002).
- [5] T. A. Skotheim, R. L. Elsenbaumer, J. R. Reynolds, *Handbook of Conducting polymers*, New York, Basel, (1998).
- [6] F.B. Diniz, K.C.S. de Freitas, W.M. de Azevedo, *Electrochimica Acta* 42, 1789 (1997).
- [7] F. Rodríguez, M. M. Castillo-Ortega, J. C. Encinas, H. Grijalva, F. Brown, V. M. Sánchez-Corrales, V. M. Castaño. *J. of Applied Poly. Sci.* 111, 1216 (2009).
- [8] F. Rodríguez, M.M. Castillo-Ortega, J.C. Encinas, V.M. Sánchez-Corrales, M. Pérez-Tello, G.T. Munive, *J. of Applied Poly. Sci.* 113, 2670 (2009).
- [9] Takeshi, M. *Synthetic Membrane and Membrane Separation Processes*. CRC Press Inc, USA, (1994).
- [10] J. Stejskal, *Polyaniline: Preparation of a conducting polymer*, IUPAC, *Pure and Applied Chemistry* 74, 857 (2002).
- [11] F. Genoud, M. Nechtschein, M.F. Planche and J.C. Thieblemont, *ESR and conductivity on polypyrrole: effect of ageing*, *Synthetic Metals* 69, 339 (1995).
- [12] P. Chandrasekhar, *Conducting polymers, Fundamentals and Applications*, Kluwer Academic Publishers, (1999).



Estudio de las propiedades mecánicas de membranas poliméricas con fibras orientada al azar y fibras alineadas obtenidas por electrohilado

A. L. Nájera-Luna^{1*}, M. M. Castillo-Ortega¹, P. J. Herrera Franco²

¹ Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales, Universidad de Sonora, Blvd. Luis Encinas y Rosales S/N Col. Centro, CP 83000, Hermosillo, Sonora, México. alma_najeraluna@hotmail.com

² Unidad de Materiales, Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C. 130 No.43, Chuburná de Hidalgo, 97200, Mérida, Yucatán, México.

RESUMEN

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 presenta la preparación 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. La morfología de las membranas fibrosas fue evaluada por microscopía electrónica de barrido (SEM) y se llevo a cabo el estudio del efecto que provoca la orientación de las fibras en sus propiedades mecánicas.

Introducción

Electrohilado es un método ampliamente utilizado para producir fibras de polímeros con diámetros en el rango de nanómetros a micrómetros.

La técnica implica el uso de un potencial eléctrico alto al final de la aguja que contiene una solución polimérica, causando una inestabilidad sobre la superficie de la solución, al superarse la tensión superficial, se expulsa un hilo depositándose en el colector, el cual es conectado a un electrodo negativo, formando una membrana fibrosa [1].

Las fibras se recolectan a menudo al azar, lo cual es aceptable sólo para algunas aplicaciones tales como filtros y andamios en ingeniería de tejidos. Mientras tanto, la obtención de fibras continuas alineadas es muy importante para muchas áreas, entre las que se destacan las fibras para refuerzo [1-4].

El colágeno (Col) al igual que la elastina (ELN) son polímeros naturales con una alta bioactividad e hidrófilicidad lo cual beneficia la adhesión, el crecimiento y la proliferación celular, sin embargo tienen propiedades mecánicas muy bajas, las cuales son importantes ya que deberán soportar cargas mecánicas que afectan a la matriz extracelular.

Por otra parte, el poli (ácido L-láctico) (PLLA) es un polímero biodegradable sintético ampliamente utilizado en el área biomédica, debido a su biocompatibilidad, buenas propiedades mecánicas y biodegradabilidad.

El objetivo de este trabajo es la preparación de membranas fibrosas orientadas al azar y alineadas de Col y PLLA, así como sus mezclas con ELN, utilizando el método de electrohilado de arreglo coaxial, con la finalidad de estudiar el efecto que provoca la orientación de las fibras en sus propiedades mecánicas.

Experimental

Los materiales utilizados fueron colágeno tipo I extraído de piel de borrego (Elastin Products Company, Inc.), elastina extraída de ligamento de cuello de especie bovina (Sigma-Aldrich Chemical Company), poli(ácido L-láctico) (Natureworks 2002D) y trifluoroetanol (TFE) (Sigma-Aldrich Chemical Company) como solvente.

Para la obtención y caracterización de membranas fibrosas, inicialmente se prepararon soluciones de Col y ELN al 5 %, PLLA al 13 % p/v utilizando como disolvente TFE y las mezclas de PLLA-col y PLLA-ELN se prepararon en relación 30:1 (p/p). La concentración de las soluciones de las mezclas fueron de 13 % p/v con respecto al PLLA.

Los parámetros utilizados en el equipo fueron los siguientes: voltaje de 7-15 kV, velocidad de flujo de 0.4 ml/h, distancia de la aguja al colector de 10-15 cm y velocidad del hilador 1997-3490 RPM.

Se utilizó un arreglo coaxial con jeringas de 5 ml y dos agujas de diferentes diámetros (0.8 mm y 1.5 mm).

Se utilizó una placa colectora cuadrada (8 cm x 8 cm) de aluminio con un espesor de 4 milésimas, para las fibras obtenidas al azar y un hilador de 9 cm de diámetro recubierto con una placa (11 cm X 30 cm) de aluminio con espesor de 4 milésimas, para las fibras alineadas.

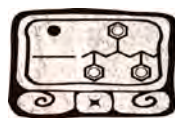
Las membranas fibrosas se caracterizaron por medio de microscopía electrónica de barrido (SEM) y se prosiguió con el análisis de sus propiedades mecánicas.

Resultados y Discusión

Utilizando un método sistemático se encontraron las condiciones óptimas de preparación de membranas fibrosas orientadas al azar y alineadas obtenidas por la técnica de electrohilado, las cuales se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Condiciones óptimas de preparación de membranas fibrosas orientadas al azar y alineadas obtenidas por la técnica de electrohilado arreglo coaxial.

Membranas	Concentración (% p/v)	Solvente	Voltaje (kV)	Velocidad de flujo (mL/h)	Distancia (cm)	Velocidad del hilador (RPM)
PLLA-Col / PLLA-ELN (30:1)	13	TFE	14	0.4	15	-----
PLLA-Col / PLLA-ELN (30:30)	13	TFE	14	0.4	15	-----
PLLA-ELN (30:1) / PLLA-Col	13	TFE	14	0.4	15	-----
PLLA-ELN (30:30) / PLLA-Col	13	TFE	14	0.4	15	-----
*PLLA-Col / PLLA-ELN (30:1)	13	TFE	14	0.4	15	3090



*PLLA-Col /PLLA-ELN (30:30)	13	TFE	14	0.4	15	3090
*PLLA-ELN (30:1) /PLLA-Col	13	TFE	14	0.4	15	3090
*PLLA-ELN (30:30) /PLLA-Col	13	TFE	14	0.4	15	3090

*Membranas alineadas.

En la Figura 1 muestra el esquema del equipo de electrohilado utilizado para la obtención de las membranas obtenidas aleatoriamente (al azar) y las membranas fibrosas alineadas.

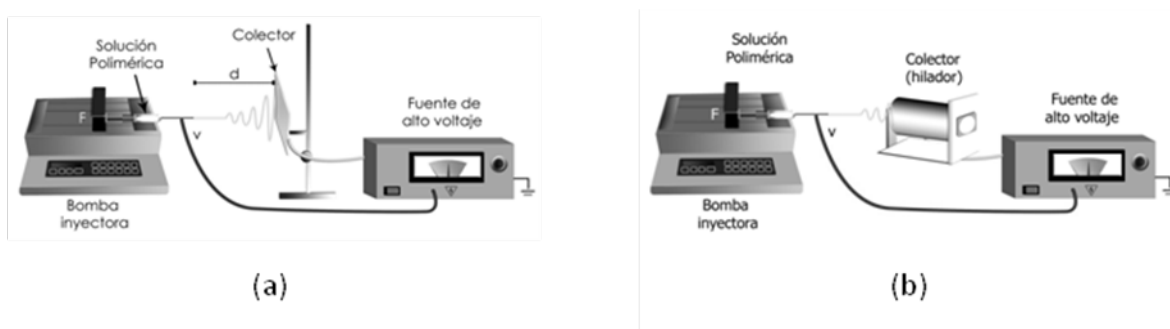


Figura 1. Esquema del equipo de electrohilado utilizado para la obtención de las membranas de fibras obtenidas (a) al azar y (b) las alineadas.

Las membranas fibrosas obtenidas aleatorias (al azar) y alineadas se caracterizaron por medio de microscopia electrónica de barrido (SEM), las cuales se observan en las Figuras de la 2 a la 5.

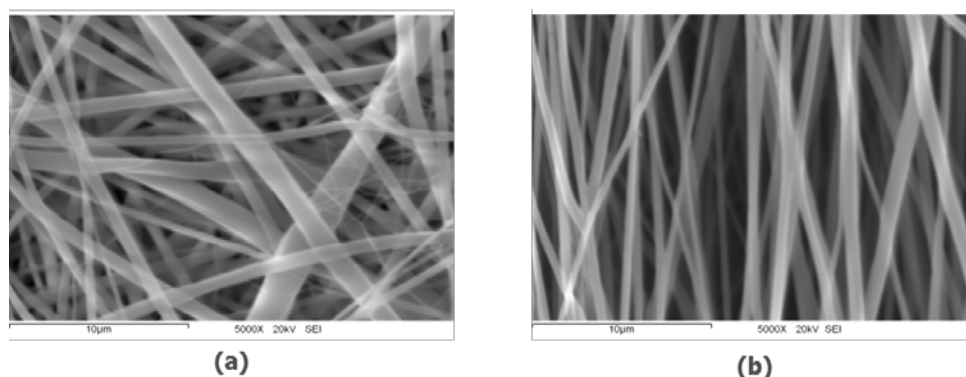


Figura 2. Micrografías por SEM de las membranas fibrosas de PLLA-Col/PLLA-ELN 30:1 (a) al azar y (b) alineadas.

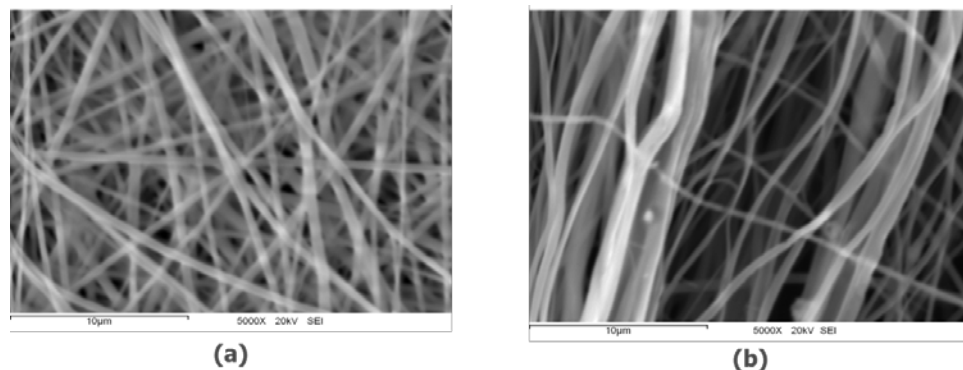


Figura 3. Micrografías por SEM de las membranas fibrosas de PLLA-Col/PLLA-ELN 30:30 (a) al azar y (b) alineadas

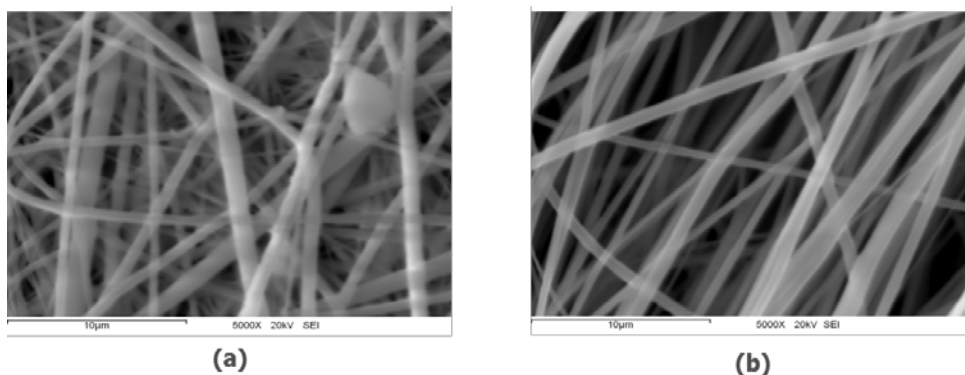


Figura 4. Micrografías por SEM de las membranas fibrosas de PLLA-ELN 30:1/PLLA-Col (a) al azar y (b) alineadas.

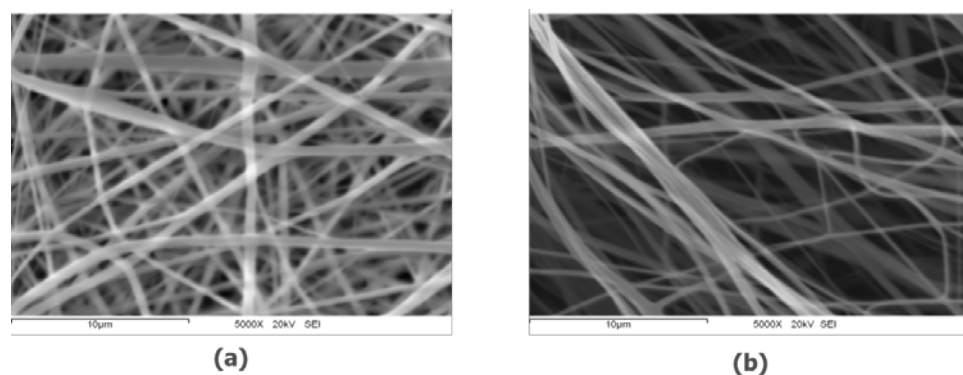


Figura 5. Micrografías por SEM de las membranas fibrosas de PLLA-ELN 30:30/PLLA-Col (a) al azar y (b) alineadas.

Las membranas fibrosas obtenidas al azar con los 4 sistemas distintos, presentan una morfología cilíndrica, sin aglomerados y se observa una disminución en todos los casos en el diámetro de las membranas fibrosas alineadas.

Las propiedades mecánicas de las membranas obtenidas por el sistema de aguja coaxial fueron estudiadas mediante mediciones de pruebas a tensión (Tabla 2), esto con el fin de comparar las membranas al azar con las membranas alineadas.

Tabla 1. Condiciones óptimas de preparación de membranas fibrosas orientadas al azar y alineadas obtenidas por la técnica de electrohilado arreglo coaxial.

Membranas	Resistencia (MPa)	Módulo de Young (MPa)	Deformación (mm/mm)
PLLA-Col /PLLA-ELN (30:1)	3.15± 0.70	26.38± 6.15	1.68± 0.25
PLLA-Col /PLLA-ELN (30:30)	2.88± 0.23	22.3± 3.77	1.40± 0.20
PLLA-ELN (30:1) /PLLA-Col	3.16± 0.36	24.32± 2.98	2.12± 0.090
PLLA-ELN (30:30) /PLLA-Col	2.71± 0.24	14.86± 3.03	1.86± 0.26
*PLLA-Col /PLLA-ELN (30:1)	12.45± 0.97	82.36± 11.73	0.99± 0.20
*PLLA-Col /PLLA-ELN (30:30)	6.13± 0.56	53.98 ± 11.09	0.57± 0.12
*PLLA-ELN (30:1) /PLLA-Col	11.55± 0.75	113.71± 8.52	1.12± 0.15
*PLLA-ELN (30:30) /PLLA-Col	4.93± 0.31	60.86± 2.25	0.42± 0.14

*Membranas alineadas.

Conclusiones

Las membranas fibrosas compuestas de Col, ELN y PLLA fueron preparadas por el método de electrohilado utilizando un arreglo de aguja coaxial.

Se observó en la morfología de las fibras una cierta orientación al utilizar el hilador, al compararlas con las membranas obtenidas con placa colectora.

Las membranas fibrosas alineadas muestran un valor mayor en cuanto a la resistencia y al módulo de Young, con respecto a las membranas fibrosas obtenidas al azar y presentan una deformación ligeramente menor, por lo que se concluye que la alineación de las fibras favorece el comportamiento en sus propiedades mecánicas abriendo la posibilidad a nuevas aplicaciones.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la Dra. Silvia Burrueal (UNISON), por contribuir en la caracterización de los materiales y a CONACYT por el apoyo económico otorgado para la realización del presente trabajo.



Mérida, Yucatán, 7-10 de Noviembre de 2012

Referencias

- [1] O. Suwanton, *Polymer*, 48, 7546-7557 (2007).
- [2] Heungsoo Shin, *Biomaterials*, 24, 4353-4364 (2003).
- [3] M.M. Castillo-Ortega, *Materials Science and Engineering: C*, 31, 1772-1778, (2011).
- [4] H. Pan, *Polymer*, 47, 4901-4904 (2006).



Sociedad Polimérica de México, A.C.



Centro de Investigación
Científica de Yucatán, A.C.



XXV
Congreso Nacional
de la Sociedad
Polimérica de México

Mérida, Yucatán, 7-10 de Noviembre de 2012

Compósitos biodegradables elaborados a partir de almidón con refuerzo de partículas de madera

María Guadalupe Lomeli Ramírez¹, José de Jesús Rivera Prado¹, Ricardo Manríquez González¹, Salvador García Enriquez²

¹Departamento de Madera, Celulosa y Papel, Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías. Universidad de Guadalajara. Km. 15.5 Carretera Guadalajara-Nogales, Las Agujas, C.P. 45010, Zapopan, Jalisco. México. (52) 33 36 82 01 10. glomeli@dmcyp.cucei.udg.mx

²Centro de Enseñanza Técnica Industrial. Nueva Escocia # 1885, Colonia Providencia 5ª Sección, CP.44638. Guadalajara, Jalisco. México. sgarcia@gdl.ceti.mx

RESUMEN

Los biocompósitos o compósitos “verdes”, son una clase especial de materiales compuestos. Estos son formados de polímeros biodegradables que actúan como matrices y de refuerzos con fibras naturales. Este trabajo tiene como objetivo evaluar las propiedades mecánicas (resistencia a tracción), absorción de humedad, acondicionamiento en ambiente de humedad relativa de 75%, caracterización por microscopía electrónica de barrido y microscopía óptica. Los materiales de estudio fueron elaborados con almidón de mandioca o tapioca (*Manihot esculenta*), glicerina (plastificante) y diversas proporciones de partículas de madera de eucalipto (*Eucalyptus grandis*). Los compósitos fueron elaborados en prensa hidráulica. La incorporación del refuerzo en la matriz de almidón termoplástica aumentó la resistencia a tracción, el módulo de elasticidad y disminuyó el porcentaje de elongación. La absorción de agua disminuyó conforme aumento la proporción de partículas de madera en el compósito. Así mismo, se mejoró la resistencia a la absorción de humedad del ambiente al aumentar la cantidad de madera. Las micrografías (SEM) mostraron buena adherencia interfacial entre la madera y la matriz, lo que comprueba el efecto del refuerzo. Con la microscopía óptica se pudo observar la transparencia de la matriz, la distribución homogénea de las partículas de madera de eucalipto en la matriz de almidón.

Introducción

Se han investigado diversos biopolímeros basados en recursos renovables tales como, almidón, celulosa, ácido poliláctico, polihidroxialcanoatos, soya como una alternativa de uso a los polímeros sintéticos convencionales, que ocasionan tantos problemas al medio ambiente [1]. El almidón es un material prometedor para la producción de plástico biodegradable, debido a que es un polímero natural, abundante, sustentable, biodegradable. El plástico producido se caracteriza por presentar gran solubilidad en agua, alta higroscopicidad, envejecimiento rápido debido a la retrogradación y menores propiedades mecánicas, que los materiales sintéticos. Para mejorar estas propiedades se incorporan fibras naturales y constituyen compósitos especiales [2]. Se les llama biocompositos o compósitos "verdes", ya que son totalmente biodegradables, es decir, son considerados "amigables" con el medio ambiente. Al final de su vida útil pueden ser descartados en vertederos, sin perjuicio para el medio ambiente [3]. La adecuación para que los materiales que están dentro de una perspectiva de desarrollo sostenible y de diseño ecológico es una filosofía que se aplica cada vez más en el área de nuevos materiales [4, 5]. Los biocompositos están formados por una fase continua llamada matriz, formada por un polímero de origen natural y están reforzados por fibras de diferentes fuentes botánicas (kenaf, yute, sisal, fibra de coco,



plátano, caña de azúcar, bagazo, etc) o fibras de celulosa de madera (eucalipto) y coníferas (pino) [6, 7, 8]. El uso de fibras naturales para reforzar materiales compuestos es una buena alternativa ya que ofrece ventajas tales como un carácter renovable, fácil disponibilidad, biodegradables, renovables y de relativamente bajo costo [9]. Las características y propiedades de las fibras naturales (localidad, clima, edad, composición química, método de extracción, etc.), así como la geometría de la fibra, la orientación, la cantidad de fibras en la matriz tienen gran influencia en las propiedades mecánicas del compuesto [7]. Otro factor que afecta las propiedades finales del compuesto es el método de procesamiento (reómetro haake, casting, inyección, extrusión, etc.) [10]. Por lo anterior Este trabajo tiene como objetivo evaluar las propiedades mecánicas (resistencia a tracción), absorción de humedad, acondicionamiento en ambiente de humedad relativa de 75%, caracterización por microscopía electrónica de barrido y microscopía óptica. Los materiales de estudio fueron elaborados con almidón de mandioca o tapioca (*Manihot esculenta*), glicerina y diversas proporciones de partículas de madera de eucalipto (*Eucalyptus grandis*) producidos en prensa.

Sección Experimental

Materiales

Fue utilizado almidón de mandioca, tapioca (*Manihot esculenta*) 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.

Preparación de los compósitos

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 8 mm \pm 2. 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.

Hinchamiento y absorción de agua

El porcentaje de hinchamiento y 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 hinchamiento en espesor y la absorción de agua en cada periodo.

Para la absorción de agua fue utilizada la siguiente fórmula:

$$AA\% = ((M_1 - M_0) / M_0) \times 100$$

Donde, M_1 es el peso de la probeta en gramos) después de los tiempos de inmersión en agua y M_0 es el peso inicial de la probeta.

Para medir el hinchamiento en espesor se utilizó la siguiente fórmula:

$$IE\% = ((E_1 - E_0) / E_0) \times 100$$

Donde, E_1 es el espesor de la probeta (en mm) después de la inmersión en agua y E_0 es el espesor inicial del material.



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.

Acondicionamiento en ambiente de humedad relativa de 75%

Se elaboraron isotermas de absorción de humedad de compósitos (30x30x3 mm) acondicionados en un ambiente de humedad relativa de $75 \pm 2\%$ y temperatura de $22 \text{ }^\circ\text{C} \pm 2\%$, expuestos en un desecador con una solución saturada de cloruro de sodio (NaCl) preparada de acuerdo a la norma ASTM E 104. Los especímenes fueron pesados en intervalos sucesivos de tiempo hasta lograr la humedad de equilibrio. El contenido de humedad fue calculado de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\text{Contenido de humedad \% } ((M_1 - M_0) / M_0) \times 100$$

Donde, M_1 es el peso del espécimen (en gramos) a un tiempo determinado y M_0 es el peso de la muestra seca en estufa.

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.

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.

Resultados

Hinchamiento y absorción de agua

La sensibilidad al 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 [11]. En la Tabla 1 se presentan los resultados del porcentaje de absorción de agua y el hinchamiento en espesor a 2 y 24 horas de inmersión. La incorporación de partículas de madera disminuyó la absorción de agua e hinchamiento de los compósitos en comparación a la matriz. 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 [1]. El hinchamiento de la matriz y los compósitos aumentó con el tiempo de inmersión.



Tabla 1. Resultados del porcentaje de absorción de agua e hinchamiento de la matriz y los compósitos

Material	Absorción agua (%)		Hinchamiento espesor (%)	
	2 hrs	24 hrs	2 hrs	24 hrs
Matriz	99.5 (6.4)	295.8 (10.2)	47.7 (6.6)	59.3 (8.4)
5%	60.0 (5.8)	264.2 (7.9)	40.4 (5.1)	55.0 (4.1)
10%	53.3 (3.4)	255.2 (8.4)	36.9 (5.0)	47.5 (4.4)
20%	48.1 (7.8)	244.1 (5.0)	31.0 (7.5)	39.4 (7.9)
30%	39.1 (4.5)	220.3 (7.5)	26.9 (5.2)	33.2 (6.2)

Resistencia a tracción

La Figura 1 presenta los resultados de la resistencia a tracción y el porcentaje de elongación, se puede observar que la incorporación de las partículas de madera aumentó la resistencia a tracción, mientras que elongación disminuyó de manera gradual. 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 [12]. 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 termoformado son 1.7 a 4.3 (MPa) de resistencia a tracción y 1.2 a 75.5% de elongación [13]. 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 [1].

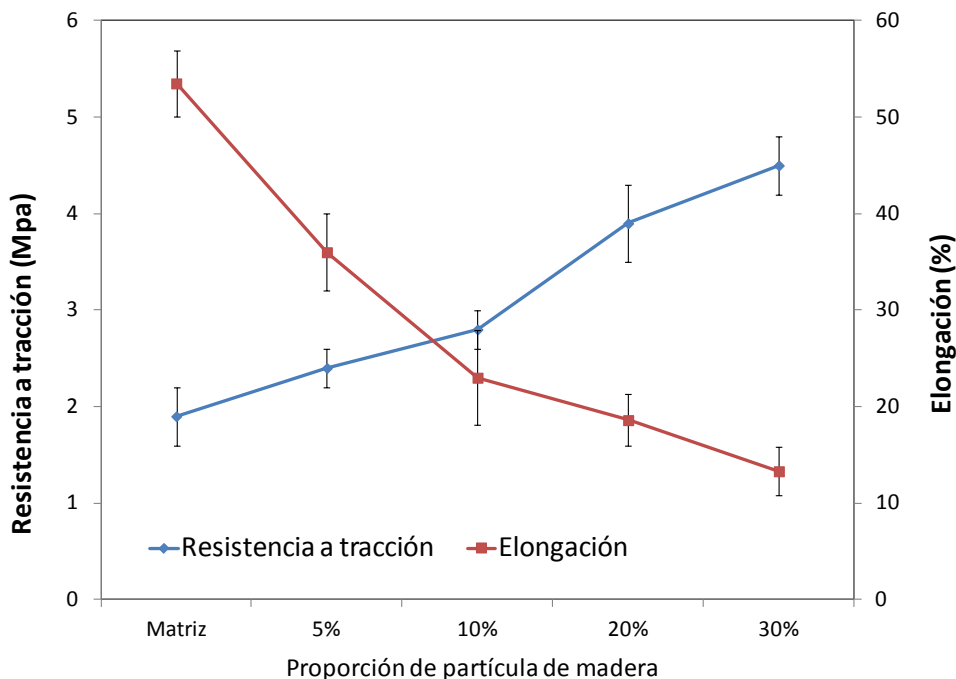


Figura 1. Resistencia a tracción y porcentaje de elongación de la matriz y los biocompuestos.

La figura 2 presenta los resultados del módulo de elasticidad (MOE) de la matriz y los compósitos, se observa el aumento gradual del módulo conforme aumenta la cantidad de partículas de madera de eucalipto en la matriz termoplástica. [12 y 13] reportaron valores de módulos de elasticidad de 11-1047 (MPa) y 24.6- 484.0 (MPa) respectivamente. Fue reportado un de 0.5 a 1.2 (MPa) de biocompuestos de almidón de maíz reforzados con fibras de celulosa [14]. 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 biocompuestos. Además las propiedades mecánicas pueden ser afectadas por 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.

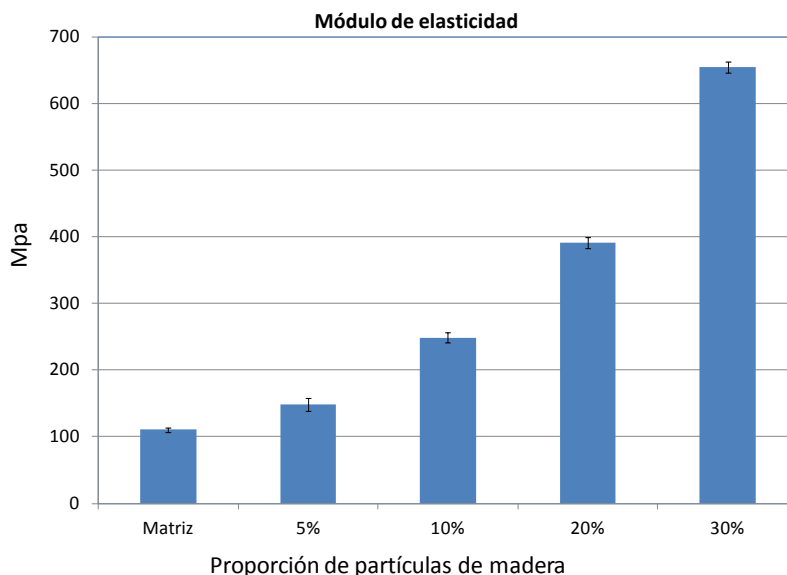


Figura 2. Módulo de elasticidad de la matriz de almidón y los biocompuestos a diferentes proporciones de partícula.

Las propiedades del almidón termoplástico no son satisfactorias para algunas aplicaciones específicas que requieren buena estabilidad dimensional, ya que se ven afectadas por las condiciones ambientales. El plástico elaborado a partir de almidón tiene la desventaja de ser hidrofílico, por lo que absorben humedad y como consecuencia de esto se hinchan perdiendo sus dimensiones originales. Esto es un serio problema porque la absorción de humedad puede también causar tensión entre la fibra y la matriz con la consecuente disminución de resistencia en las propiedades mecánicas [9]. La figura 3 presentan las curvas de absorción de humedad en ambiente de humedad relativa de $75 \% \pm 2$. La matriz (0% de fibra) absorbió mayor humedad del ambiente en comparación con los biocompuestos. La absorción fue más rápida durante los primeros días y después el incremento de humedad ocurre a una velocidad más lenta y por ultimo tiende a la saturación, esta misma tendencia fue reportada por otros autores [14,15].

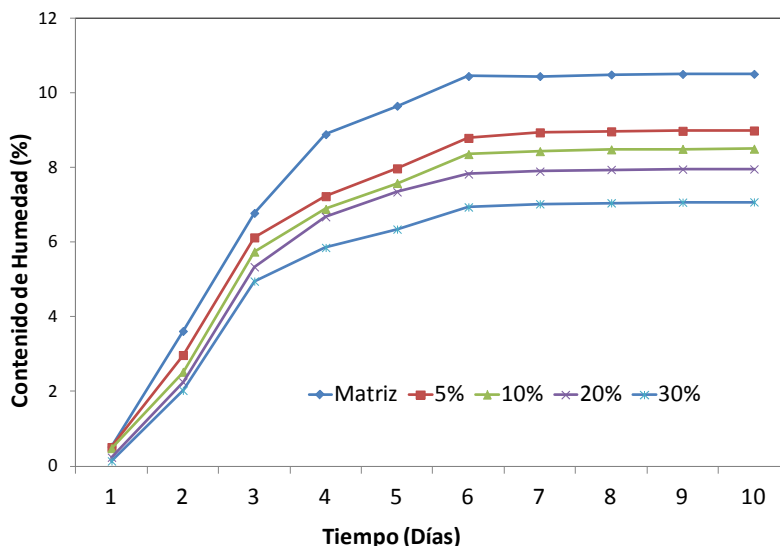


Figura 3. Perfil de absorción de humedad de la matriz y los biocompuestos en ambiente de humedad relativa $75 \pm 2\%$ y temperatura de $22 \text{ }^\circ\text{C} \pm 2\%$.

Microscopía electrónica de barrido

La Figura 4 muestra las micrografías de MEB 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.

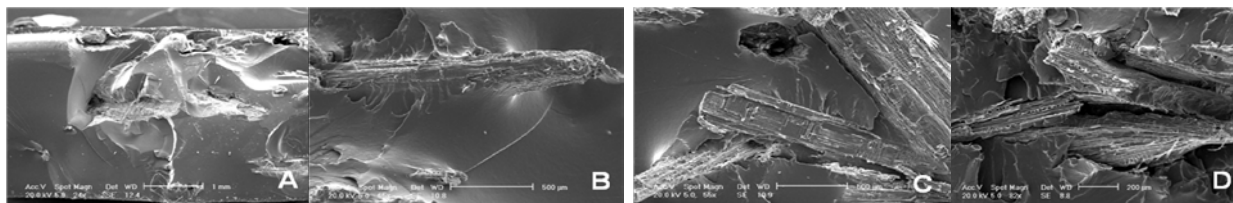


Figura 4. Micrografías MEB de la superficie de fractura de cuerpos de prueba ensayados a tracción

Microscopía óptica

En la figura 5 se presentan las imágenes de microscopio estereoscópico de los compósitos con 5% (A), 10% (B) y 30% (C) de partículas de madera de eucalipto, donde puede observarse buena distribución de la madera en la matriz termoplástica de almidón. Cuando la estructura semicristalina original del gránulo de almidón fue completamente destruida 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 5. Imágenes de microscopio estereoscópico de los compósitos con 5% (A), 10% (B) y 30% (C) de partículas de madera de eucalipto.

Conclusiones

La incorporación de partículas de madera de eucalipto 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. La absorción de agua y el hinchamiento en espesor disminuyeron 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]. X. Ma, J. Yu and J.F. Kennedy. *Carbohydrate Polymers*. 62, 19–24 (2005).
- [2]. G. Luna, h. Villada, and R. Velasco. *R. Dyna*, 76,145-151 (2009).
- [3]. L Dobircau, P.A. Sreekumar, R. Saiah, N. Leblanc, C. Terrié, R. Gattin, J. M. Saiter. *Composites: Part A*. 40, 334. (2009).
- [4]. L. Avérous and F. L. Digabel. *Carbohydrate polymers*. Vol. 66, 480-493. (2006).
- [5]. M. J. John and S. Thomas. *Carbohydrate polymers*. 71, 343-364. (2008).
- [6]. L. Avérous and N. Boquillon. *Carbohydrate polymers*. 56, 111-122. (2004).
- [7]. A. K. Mohanty, M. Misra, and L. T. Drzal. *Journal of Polymers and the Environment*, 10, (2002).
- [8]. K. G. Satyanarayana. in *Proceedings International conference on advanced materials and composites ICAMC*. (2007).
- [9]. S. Kuciel, P. Kuźniar and A. Liber-kneć. *Archives of Foundry Engineering*. 10, 53-56. (2010).
- [10]. E. Corradini, A.J.F. Carvalho, A.A.S. Curvelo, J.A.M. Agnelli and L.H.C. Mattoso. *Material Research*. 10(3):227-231. (2007).
- [11]. U. Funke, W. Bergthaller and M. G. Lindhauer. *Polymer Degradation and Stability*. 59, 293-296. (1998).
- [12]. C. M. O. Müller, J. B. Laurindo and F. Yamshita. *Carbohydrate Polymers*. 77, 293-299. (2009).
- [13]. J.L. Guimarães, F. Wypych, C.K. Saul, L.P. Ramos and K.G. Satyanarayana. *Carbohydrate Polymers*, 80, 130–138. (2010).
- [14]. M. Gáspár, Z. Benko, G. Dogossy, K. Reczey and T. Czigany. *Polymer Degradation and Stability*, 90, 563-569. (2005).
- [15]. R. SHI, Q. LUI, T. DING, Y. HAN, L. ZHANG, D. CHE and W. TIAN. *Journal of Applied Polymer Science*. 103, 374-386. (2007).



XXV
Congreso Nacional
de la Sociedad
Polimérica de México

Mérida, Yucatán, 7-10 de Noviembre de 2012

Estudio de las propiedades mecánicas de materiales compuestos espumados y estructurados de polietileno de alta densidad/fibra de agave procesados por inyección

Roberto Carlos Vázquez Fletes,¹ Cédric Tissandier,² Denis Rodrigue,² Francisco Javier Moscoso Sánchez y Rubén González-Núñez¹

¹Departamento de Ingeniería Química, Centro Universitario de Ciencias exactas e Ingeniería Química, Guadalajara, Jalisco, 44430, México. Universidad de Guadalajara

²Department of Chemical Engineering, Quebec City, Quebec, G1V 0A6, Canada.

³Departamento de Química, Centro Universitario de Ciencias exactas e Ingeniería Química, Guadalajara, Jalisco, 44430, México. Universidad de Guadalajara

robertvazquezfletes@gmail.com

RESUMEN

En este estudio, espumas estructurales de polietileno de alta densidad/fibra de agave fueron producidas mediante moldeo por inyección usando diferentes temperaturas del molde. El objetivo fue determinar el efecto de las variables de proceso en la morfología y propiedades del material espumado. Se usaron diferentes temperaturas en los moldes (parte móvil y parte fija) para determinar el efecto de esta variable en la estructura tipo emparedado, mismas que fueron observadas en un microscopio electrónico de barrido y caracterizadas en términos de las propiedades mecánicas. La temperatura aplicada a los moldes es factor importante para variar el espesor superior o inferior del material compuesto ya que en el centro de este se encuentran las burbujas. Las propiedades mecánicas con las que fueron caracterizadas las espumas fueron pruebas de impacto y tensión. Las propiedades mecánicas al impacto incrementaron con el aumento de los espesores de piel, sin embargo, al incrementar la cantidad de fibra la energía de impacto en los materiales compuestos disminuye. Respecto a las propiedades mecánicas de tensión, se observó un incremento en el módulo de Young con el aumento de contenido de fibra disminuyendo solo con el aumento de temperatura.

Introducción

La mayoría de los plásticos que se utilizan en la vida cotidiana son materiales con poca capacidad a la degradación, permaneciendo por muchos años como residuos. En consecuencia ha existido un gran interés por el desarrollo de compuestos de madera plástica o WPC por sus siglas en inglés (Wood Polymer Composites), mismos que han ganado una aceptación por ser un novedoso grupo de materiales a favor del ambiente [1]. Estos presentan diversas ventajas tales: bajo costo de producción, materiales no abrasivos, infinidad de aplicaciones, amigables con el ambiente, etc. Uno de los procesos de mayor reconocimiento en la fabricación de piezas WPC es el proceso de inyección, obteniendo piezas de buen acabado y alta reproducibilidad. Con este proceso es posible la producción de piezas espumadas agregando un agente espumante, mismas que han sido objeto de estudio por diversas propiedades que poseen: baja densidad, buenos aislantes térmicos, absorción de ruido, etc. [2]. El descubrimiento de estos materiales fue alrededor de 1920 con la aparición de espumas de látex [3]. Diversas investigaciones se han





centrado en el estudio de estos materiales [4-5]. Sin embargo este tipo de materiales no han sido plenamente estudiados en especial los WPC espumados.

La forma en que se pueden obtener las espumas es un proceso por el cual un gas se mezcla con la resina por difusión, por un método químico donde se lleva a cabo la descomposición de un agente espumante dentro del plástico para la liberación del gas, siendo estos métodos utilizados en la mayoría de las veces para la producción de espumados de baja densidad [6]. En inyección se utiliza un gas inerte que se dispersa en el polímero fundido, una de las formas en que esto se puede hacer es mediante un premezclado con un agente espumante químico, mismo que reacciona y libera gas inerte. Las burbujas de gas son expandidas en el fundido al llenar el molde creando la estructura interna celular [7]. A la par conforme el fundido está en contacto con la superficie fría del molde hay un congelamiento local y se forma una piel exterior [8]. Ya que por la diferencia de temperatura no permite que el gas siga expandiéndose y siga creciendo el núcleo celular.

Experimental

Los materiales utilizados en este trabajo fueron: polietileno de alta densidad (PEAD) 60120 de PEMEX Mexico, fibra de agave *tequilana weber* variedad azul, residuo de la industria tequilera de Jalisco. Azodicarbonamida (ACA) de *Sigma Aldrich* al 99% de pureza como agente espumante.

La fibra se coloca en recipientes de acero inoxidable, cubriéndola con agua, dejándola reposar por un periodo de 24 horas, esto para eliminar los productos que pudiera tener la fibra después de la cocción de la piña en la industria tequilera, Después de esto, fue introducida en un refinador de discos Sprout-Waldron (D2A509N) .Posterior a esto se seco a temperatura ambiente y se molió.

Se mezcló la fibra y polímero en una extrusora de doble husillo marca LEISTRITZ Micro 26 GL/GG-36D, utilizando los perfiles de temperatura 160, 160, 170, 170, 175, 175, 180 y 180 °C. Obteniendo pellet de compositos, con las siguientes composiciones 5, 10 y 20% en peso de fibra de agave como fase dispersa y como matriz PEAD a completar el 100%.

Los pellets con diferentes composiciones fueron mezclados con 1% de ACA e introducidos al dosificador de la inyectora marca NISSEI ES1000 de la serie ELJEC. Siendo 130 °C inicial, 185 °C media, 187 °C frontal y 190 °C boquilla, las temperaturas de las diferentes zonas del cañón de inyección.

La máquina de inyección tiene en su interior un molde, el cual tiene dos partes: una parte fija y una parte móvil. Se controló las temperaturas de ambas partes del molde como sigue. *Primera condición*; mantener la parte fija del molde a una temperatura similar a la parte móvil del molde (T_M). *Segunda condición*, conservar la temperatura a 30°C de la parte fija del molde y variar la temperatura del molde móvil de 40 hasta 80°C con incrementos de 10 °C para cada composición del composito (T_{mm}). Obteniendo piezas rectangulares con estructura tipo emparedado. Estas



fueron fracturadas con nitrógeno líquido para su observación en un microscopio electrónico de barrido SEM HITACHI TM-1000.

La prueba de resistencia al impacto se llevó a cabo de acuerdo a la norma ASTM D 5420. En la realización de esta prueba se utilizó un impactador Gardner. La prueba de tensión uniaxial (tracción) se llevó a cabo de acuerdo a la norma ASTM D 638: “Método estándar de prueba para determinar las propiedades de tensión de plásticos” utilizando una máquina de pruebas universal marca Instron modelo 4411.

Resultados y discusión

La *figura 1* muestra diferentes micrografías de las piezas espumadas con estructura tipo emparedado. En las cuales, se aprecia el espesor superior e inferior para el polietileno (*a*) y *b*) así como para los materiales compuestos al 5% (*c*) y *d*). En estas se observa que las fibras no están totalmente recubiertas con polímero, lo cual, representa una baja adherencia de la fibra con la matriz.

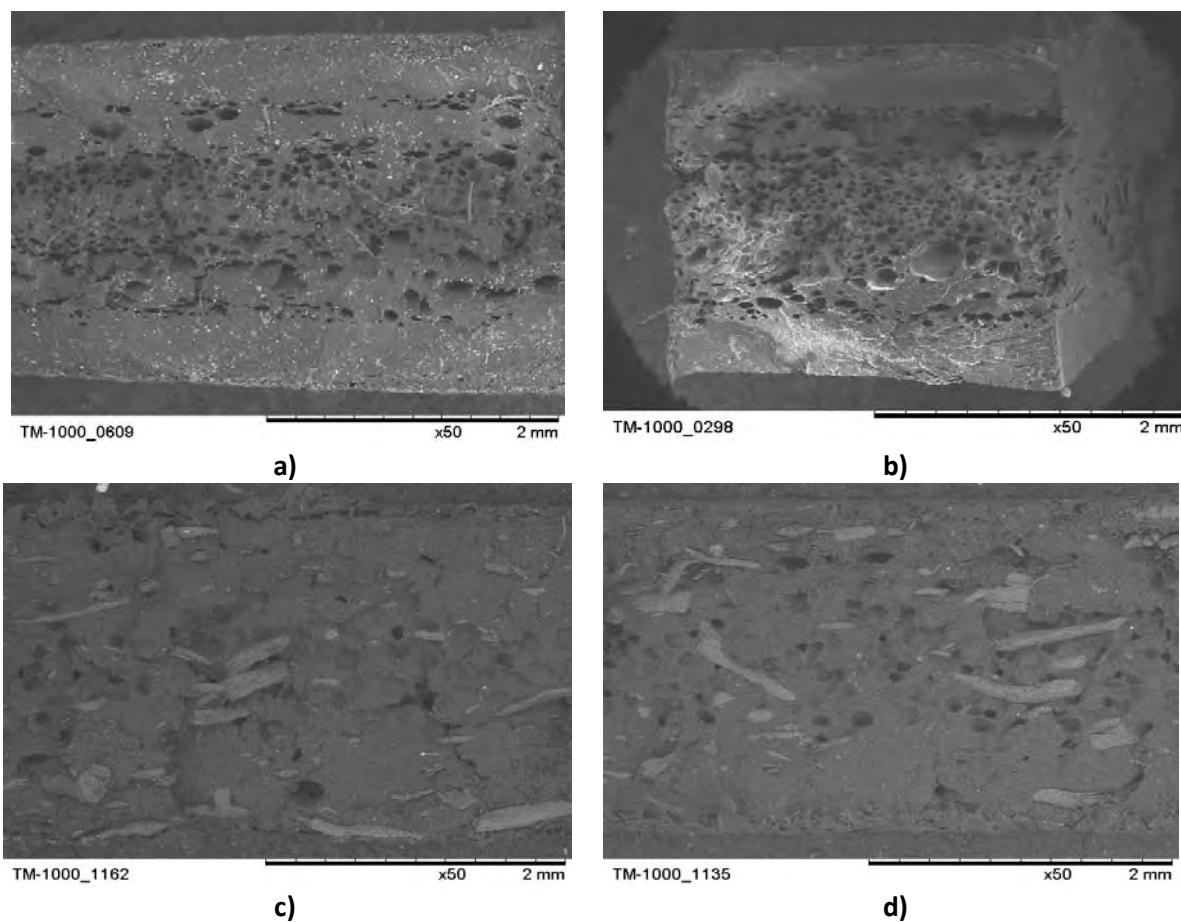
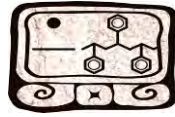


Figura 1. Micrografías de espumas estructurales de material compuesto a condiciones (T_M) y (T_{mm}):
a) $T_M = 30-30^\circ\text{C}$ 0%. b) $T_{mm} = 30-80^\circ\text{C}$ 0%. c) $T_M = 30-30^\circ\text{C}$ 5%. d) $T_{mm} = 30-80^\circ\text{C}$ 5%.



Cuando se aplicó una temperatura similar en ambas partes de los moldes (T_M) se producen espumas simétricas cuyos espesores del piel incrementan al disminuir la temperatura del molde ($E_{SUPERIOR}/E_{INFERIOR} \approx 1$). Al mantener constante la temperatura ($T_M=30^\circ\text{C}$) en la parte fija del molde y variar la temperatura (40 hasta 80°C) en la parte móvil del molde, se incrementa el nivel de asimetría entre espesores ($E_{SUPERIOR}/E_{INFERIOR} \neq 1$). El espesor de piel aumenta debido a la solidificación polimérica. Esto se debe, a que el material tiene un rápido incremento en la viscosidad y el polímero impide el crecimiento de las células de gas en esta región [9].

En la *figura 2* se presentan la medición de los espesores, manteniendo la misma temperatura en los moldes para materiales puros así como materiales al 20% de fibra.

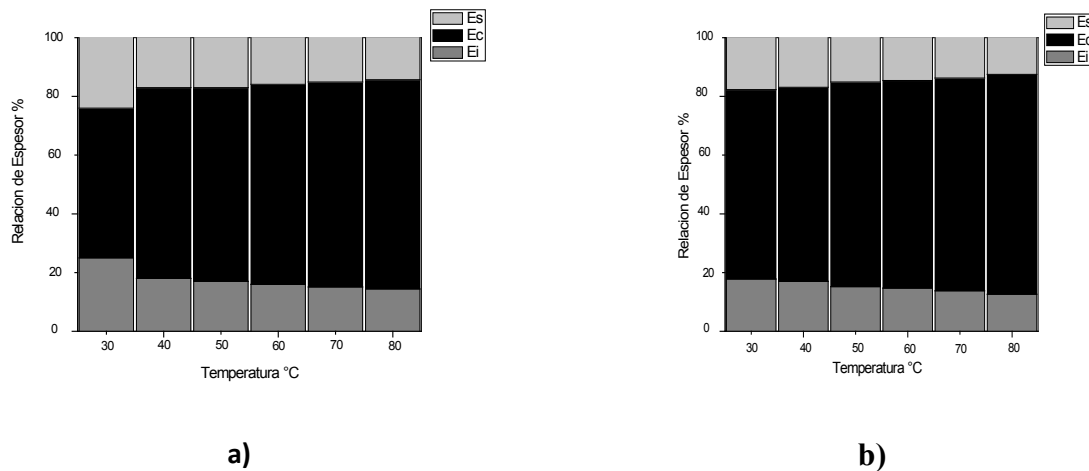


Figura 2 Relación de espesores de piel y espumado sin variación de temperatura.: a) 0%, b) 20% Fibra

En la *figura 3*, se presenta la energía de impacto del materiales compuestos sin espumar (a) y espumados (b), se observó que el material compuesto tiene menor resistencia al impacto que el material puro en piezas sin espumar y espumadas, esto se debe a la naturaleza de la interface generada entre polímero-fibra.

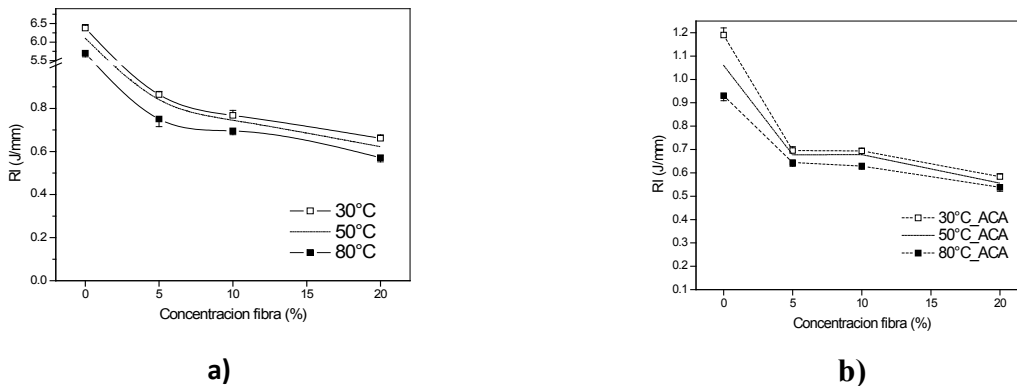
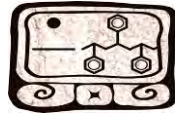


Figura 3 Resistencia al impacto del material compuesto sin variación de temperatura. Impactados en la cara del molde fijo (T_M): a) sin espumar, b) espumados



Se observó que los materiales que no son espumados disipan mejor la energía de impacto respecto de los materiales espumados, hasta un 80%. Si comparamos solamente materiales compuestos; se observó que al aumentar la concentración de fibra de 5 a 20%, el composite que tiene menos fibra disipa hasta un 23% la energía de impacto respecto del que contiene más fibra.

El aumento de los módulos del composite sin variación de temperatura se puede ver en la *figura 4*, donde se puede observar que al aumentar la concentración de fibra aumenta los módulos. Esto se debe a que la fibra le proporciona mayor rigidez al material. La dispersión de la fibra de agave molida en la matriz de PEAD mejora las características del material, al aumentar los módulos, debido a la mejor distribución de la fibra en la matriz. Respecto al esfuerzo a la tensión y la deformación a la ruptura estos disminuyen con el contenido de fibra.

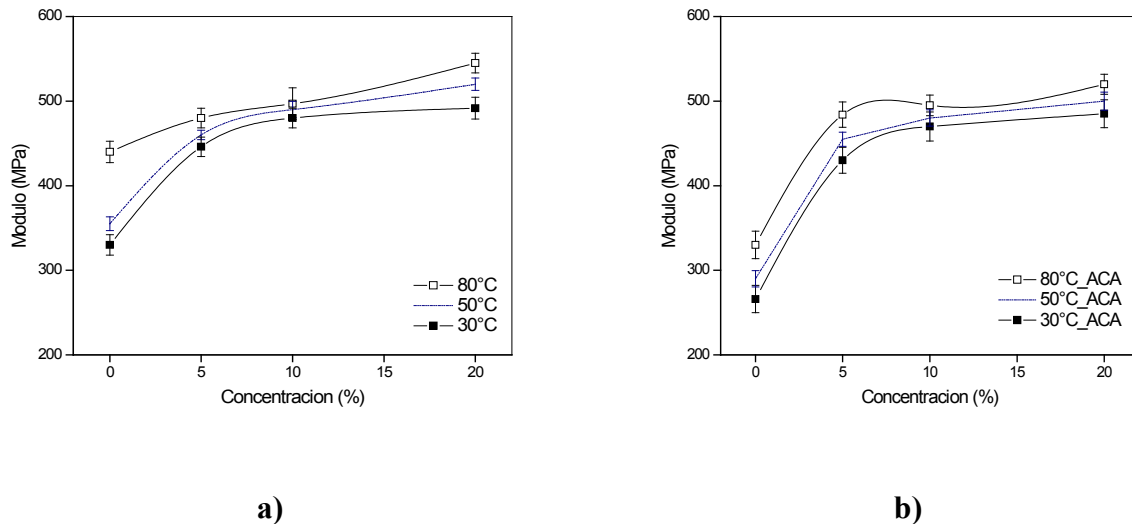


Figura 4 Módulo del material compuesto sin variación de temperatura: a) sin espumar y b) espumados

Conclusiones

El espumado de materiales compuestos a base de fibras naturales y materiales termoplásticos representa una nueva generación de materiales en los que se reducen costos debido al uso de fibras de desechos agrícolas y la reducción de la densidad por el espumado. En este trabajo se pudieron obtener composites estructurales preparados en inyección con un control de la temperatura de las dos partes del molde. La resistencia al impacto de los materiales compuestos espumados absorbe una gran cantidad de energía de impacto, tal como se esperaba. El efecto del cambio de temperatura se ve reflejado en las propiedades de impacto y en la resistencia a la



XXV
Congreso Nacional
de la Sociedad
Polimérica de México

Mérida, Yucatán, 7-10 de Noviembre de 2012

tensión. En esta última observamos un aumento del módulo de elasticidad con el contenido de fibra y con la temperatura del molde. Los materiales espumados no presentan mucha variación en los módulos respecto del material no espumado observando que el efecto de la temperatura no es muy significativo.

Referencias

- [1] Zengshe L., SevimZ E., Danny E., Barton F., *J. Agr. Food Che.*, **54**: 2134-2137 (2006)
- [2] Younggon S., Kyung H. A., Kookheon C., *Polym Eng Sci*, **40**: 1376-1384, (2000)
- [3] Blanchet J. F., Rodrigue D., *Cellular Polymers*, **23**: 193-210, (2004).
- [4] R. Gosselin, B. Riedl and D. Rodrigue, *J. Thermoplast. Compos. Mater.* 19, 639-657 (2006).
- [5] Tovar-Cisneros, C., Gonzalez-Nunez, R., Rodrigue, D., *J Cell Plast* **44**:223-237 (2008).
- [6] Heck R. L., *J. Vinyl Addit Techn*, **4**: 113-116, (1998).
- [7]Chen X., Heuzey M. C., Carreau P. J., *Polym Eng Sci*, **44**: 2158-2164, (2004).
- [8]Rodrigue D., Leduc S., Proceedings of the 19th Annual Meeting of the Polymer Processing Society: PPS-19, Melbourne (Au), paper 41, 4 pages, (2003)
- [9]Zhang Y., Rodrigue D., Ait-Kadi A., *J Appl Polym Sci*, **90** : 2120-2129, (2003b)



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

J. Morales-Rayó^{*1}, A. Álvarez-Castillo², R. B. Cervantes-Quintana¹, O. Soto-Talavera¹, A. Champián-Coria³

¹ Instituto Tecnológico de Zacatepec, Departamento de Ciencias de la Tierra, Calzada Tecnológico No. 27, C.P. 6278, Zacatepec, Morelos, México.

² Instituto Tecnológico de Zacatepec, División de Estudios de Posgrado e Investigación y Departamento de Ingeniería Química y Bioquímica, Calzada Tecnológico No. 27, C.P. 6278, Zacatepec, Morelos, México.

³ Instituto Tecnológico de Zacatepec, Departamento de Metal Mecánica, Calzada Tecnológico No. 27, C.P. 6278, Zacatepec, Morelos, México.

jomalahmr@gmail.com, nuabli@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 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 cemento-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 las propiedades mecánicas de compresión del nuevo material desarrollado. Las condiciones estudiadas fueron, porcentaje de agente acoplante (1.5, 3 y 4.5 %) y porcentaje de PET en la mezcla cementante (15, 20, 25, 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 concreto con agregados y/o fibras obtenidas a partir de plástico, vidrio, celulosa, y desechos de caucho [1].

Varios materiales de desecho (como por ejemplo, plásticos, vidrio, celulosa, neumáticos cables de fibras, madera y alfombra, etc) 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 termo-eléctricas y la resistencia al fuego de la matriz de concreto. 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 [2].

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.

En este trabajo se presentan algunos resultados experimentales sobre las propiedades mecánicas de mezclas cementantes utilizando PET reciclado para la elaboración de materiales para la industria de la construcción.

Experimental

Material

El PET utilizado para el desarrollo de las mezclas cementante fue un PET amorfo cristalino en pellet, reciclado y procesado en *Paktec de México S.A. de C.V.*, el cual se impregnó con soluciones acuosas de agente acoplante de Poliacrilatos, a diferentes concentraciones (1.5, 3 y 4.5 en solución acuosa).

Evaluación de la resistencia a compresión de morteros hidráulicos

Para evaluar la resistencia mecánica a la compresión, se fabricaron especímenes cúbicos de concreto, con agregados bajo los estándares de la norma NOM-061-ONNCCE (*Industria de la Construcción–Cemento-Determinación de la Resistencia a la Compresión de Cementantes Hidráulicos*) [3]. La granulometría del agregado cumple también dicha Norma. Así mismo, se utilizó cemento Portland tipo 30R común en la región y agua potable. En la Tabla 1 se pueden observar las cantidades necesarias de materiales que deben mezclarse al mismo tiempo para elaborar 9 cubos de mortero hidráulico.



Tabla 1. Cantidades de materiales para fabricar 9 cubos (50x50x50 mm) de mortero hidráulico en la forma de bloques de concreto.

Materiales	Dosificación
Cemento, en g.....	740
Arena tipo, graduada, en g.....	2035
Cantidad de agua para cemento Portland, relación agua cemento constante de 0.485.....	359

Para el mezclado de los elementos, primero se homogenizaron los agregados, posteriormente se agregó el cemento y el agua total (agua de reacción + agua de absorción de los agregados). Se mezclaron los componentes. La mezcla se vació en los moldes cúbicos metálicos de 50 mm de longitud por lado. Las superficies de los moldes se deben cubrir con una capa delgada de aceite o grasa para facilitar el descimbrado. El tiempo de preparación de los especímenes no debe ser mayor de 2 min 30 s, a partir de haber terminado el mezclado de los componentes. El vaciado se realizó en dos capas, compactando con 25 golpes con un pisón.

Todos los especímenes se mantuvieron almacenados en los moldes durante 20 a 24 horas, protegiéndolos de la pérdida de humedad. Posteriormente fueron colocados en el tanque de curado y conservados en forma estándar hasta el momento de su ensaye. El procedimiento de mezclado, colado y curado fue de acuerdo a la norma NOM-061-ONNCCE. Al cumplir la edad de prueba (3, 7 y 28 días, con sus respectivas tolerancias), los cubos se retiran del tanque de almacenamiento y se prueban de inmediato, con las tolerancias de tiempo especificadas en la Norma. Las tolerancias se tomaron en cuenta a partir del momento en que se retiran los cubos del tanque de curado.

Todos los especímenes, en sus tres réplicas, fueron ensayados a compresión. La carga se aplicó sobre las caras de los cubos que estuvieron en contacto con las paredes verticales del molde. El cubo se colocó en una máquina de prueba de compresión con respecto a la placa superior. Se registró la carga máxima indicada en la máquina y se calculó la resistencia a la compresión, en kgf/cm^2 , dividiendo dicha carga entre el área de la sección transversal del espécimen obtenemos la resistencia a la compresión del material (Ecuación 1).

$$R = \frac{P \max}{S} \quad (1)$$

Donde

R = Resistencia a la compresión

Pmax = Carga máxima

S = Área de la sección transversal del espécimen

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. La modificación superficial se realizó impregnando las partículas de PET con una solución de poliacrilatos durante 10 minutos. Se varió el porcentaje en volumen en la solución de poliacrilatos así como el porcentaje de PET en la mezcla cementante, tal como lo muestra la Tabla 2.

Tabla 2. Condiciones de elaboración de bloques de concreto adicionando con PET y agente acoplante.

Factor	Niveles
% de PET, en base a la mezcla cementante	15
	20
	25
	30
	40
% (v/v) de agente acoplante en solución acuosa	1.5
	3
	4.5

Una vez transcurrido el tiempo de impregnación, el PET fue escurrido y colocado en una charola para ser secado por convección.

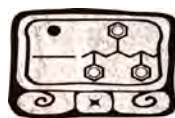
Evaluación de la resistencia a compresión de bloques de concreto adicionados con PET

Para el mezclado de los elementos, primero se homogenizaron los agregados y la cantidad de PET, de acuerdo al porcentaje establecido. Posteriormente se agregó el cemento y el agua total (agua de reacción + agua de absorción de los agregados). Se mezclaron los componentes. Se fabricaron bloques de concreto con un porcentaje definido de PET, de la misma manera que se elaboraron los bloques de mortero hidráulico sin PET (testigos). Las dimensiones de estos bloques fueron igual a los anteriores (50x50x50 mm), con tres réplicas. Los bloques fueron ensayados a compresión tal como se describió anteriormente, y de acuerdo a la norma NOM-061-ONNCCE.

Resultados y Discusión

Resistencia a compresión de mortero hidráulico

La resistencia mecánica del concreto es la medida de la cantidad de esfuerzo requerido para hacer fallar el material. Puesto que la resistencia del concreto es una función del proceso de hidratación, que es relativamente lento, tradicionalmente las especificaciones y las pruebas de resistencia del



concreto se basan en muestras curadas bajo condiciones estándar de temperatura y humedad. La Figura 1 muestra la resistencia de los bloques testigo, sometidos a compresión.

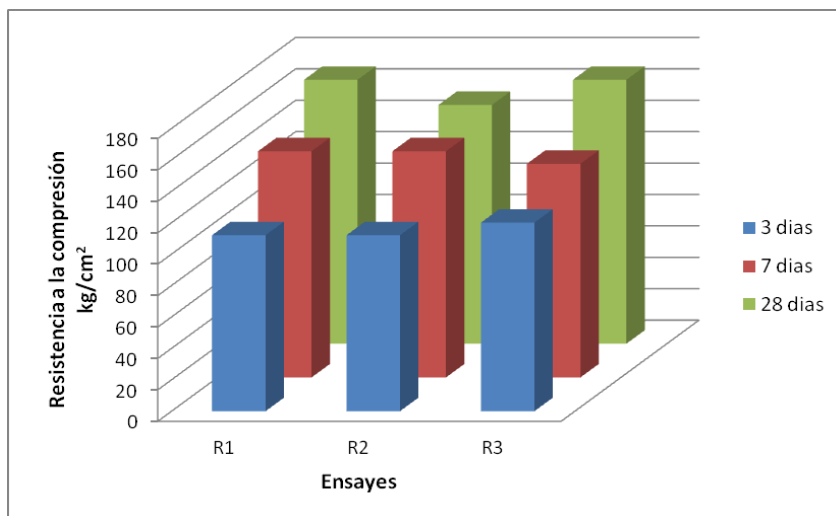


Figura 1. Resistencia a la compresión de bloques cúbicos de mortero hidráulico.

Se observa que la resistencia 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/cm^2 , a los 28 días de prueba. Esto sirvió de punto de referencia para evaluar el efecto del adiconamiento de PET y agente acoplante a la maestra cementante sobre la resistencia a compresión de los cubos modificados.

Resistencia a compresión de bloques de concreto adicionados con PET

Se fabricaron tres bloques de concreto adicionado con un porcentaje definido de PET y agente acoplante a concentración también definida tal como se muestra en la Figura 2.



Figura 2. (a) Moldes para elaboración de bloques de mortero hidráulico adicionado con PET impregnado de agente acoplante, y (b) bloques descimbrados.

Los bloques fueron ensayados a compresión para determinar su resistencia individual y predecir el comportamiento estructural en su posible uso en la industria de la construcción (Figura 3).



Figura 3. (a) Especímenes de mortero hidráulico adicionados con PET , (b) Ensaye a compresión.

La tabla 3 presenta los resultados experimentales de la resistencia a la compresión para cada uno de los puntos de combinaciones de contenido porcentual de PET impregnado con solución acuosa de Agente acoplante (o solución de poliacrilatos), y sus respectivas réplicas.

Tabla 3. Resistencia a la compresión de los materiales cementantes modificados con PET y Agente acoplante.

		Ensaye a compresión, kg/cm ²								
		% de Agente Acoplante en solución acuosa								
		1.5			3			4.5		
% PET	Dias	R1	R2	R3	R1	R2	R3	R1	R2	R3
15	3	108	108	160	120	124	120	128	164	136
	7	124	128	144	144	144	160	152	120	160
20	3	-	-	-	132	128	132	104	96	104
	7	136	144	160	132	132	132	144	140	140
	28	200	184	192	-	-	-	-	-	-
25	3	72	76	80	80	80	80	-	-	-
	7	92	84	100	96	96	88	120	104	120
30	3	80	80	80	84	88	92	80	80	80
	7	112	112	116	80	80	80	88	112	104
40	3	80	80	80	-	-	-	64	64	64
	7	80	88	96	-	-	-	80	88	92
	28	104	108	92	-	-	-	-	-	-

Para estos resultados se puede observar que para una mezcla de mortero con 20 % de PET impregnado con Agente acoplante al 1.5 alcanzó una resistencia mayor sobre los resultados obtenidos hasta el momento. La resistencia a la compresión promedio para esta condición fue de 192 kg/cm².

Tabla 4. Resistencia a la compresión promedio para las condiciones de PET-Agente acoplante.

% PET	Dias	Ensaye a compresión, kg/cm ²		
		% de Agente Acoplante en solución acuosa		
		1.5	3	4.5
15	3	125.33	121.33	142.67
	7	132.00	149.33	144.00
20	3	-	130.67	101.33
	7	146.67	132.00	141.33
	28	192.00	-	-
25	3	76.00	80.00	-
	7	92.00	93.33	114.67
30	3	80.00	88.00	80.00
	7	113.33	80.00	101.33
40	3	80.00	-	64.00
	7	88.00	-	86.67
	28	101.33	-	-

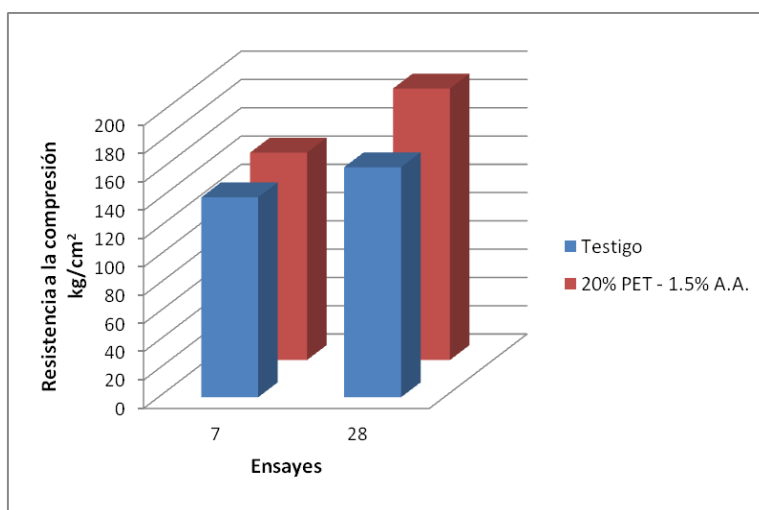


Figura 4. Comparación de resistencia a compresión entre testigo y mortero hidráulico modificado con 20% de PET a 1.5% de agente acoplante.

Se observa claramente que la resistencia a la compresión de la mezcla cementante modificada al 20% de PET con 1.5% de agente acoplante, fue mayor a la de los cubos de la mezcla testigo, lo que le hace un material con propiedades aptas para la industria de la construcción en comparación con el mortero común.

Las siguientes figuras muestran el efecto del porcentaje de PET y de agente acoplante sobre la resistencia a la compresión de los cubos de mortero hidráulico modificados.

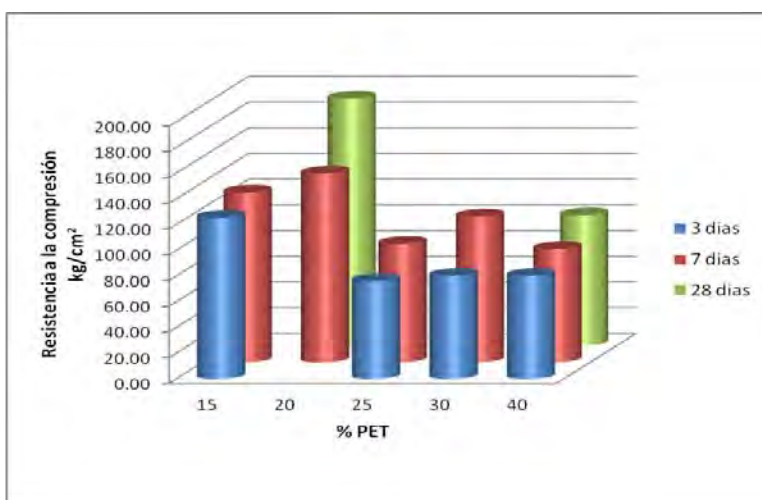


Figura 4. Resistencia a la compresión kg/cm^2 en función del porcentaje de PET, al 1.5% de agente acoplante.

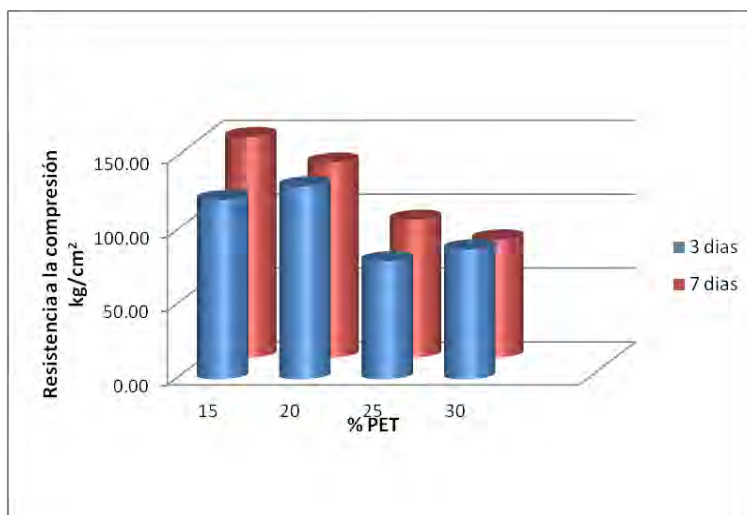


Figura 5. Resistencia a la compresión kg/cm^2 en función del porcentaje de PET, al 3% de agente acoplante.

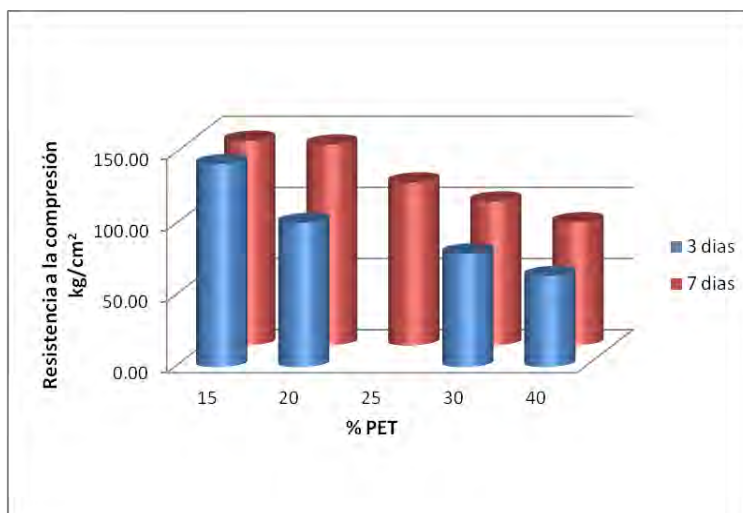
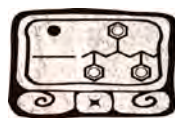


Figura 6. Resistencia a la compresión kg/cm^2 en función del porcentaje de PET, al 4.5% de agente acoplante.

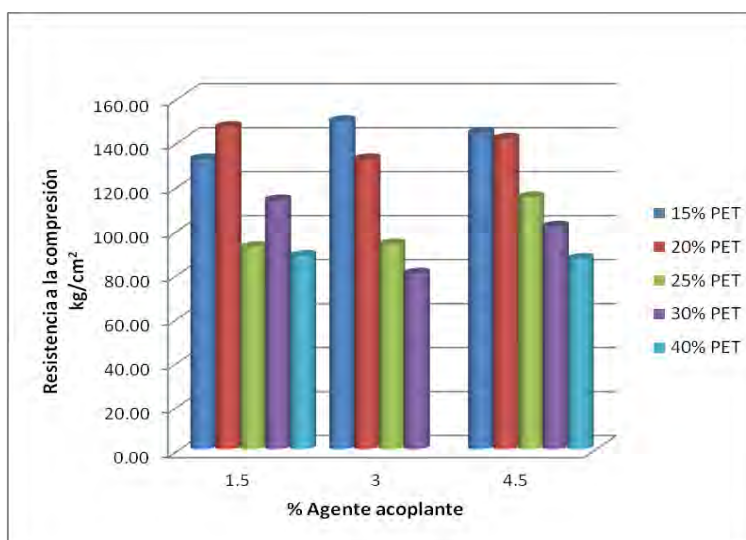


Figura 7. Efecto del porcentaje de agente acoplante (1.5, 3 y 4.5%) sobre la resistencia a la compresión de cubos de mortero hidráulico modificado con PET.

De manera general en primeros términos se puede observar que la adición de PET en las mezclas cementante no causa un efecto negativo significativo en la resistencia del material, sin embargo el aumento del porcentaje de este, tiene un efecto negativo debido a que a mayor concentración de PET menor es la resistencia a compresión del material modificado. También se observó que la adición de agente acoplante ayuda a mejorar, en la mayoría de los casos, la resistencia a compresión del material, sin presentar una tendencia tal y como lo fue para el adiconamiento de PET.

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 material (con 20% de PET en pellet a concentración de agente acoplante en solución acuosa del 1.5%) con mejores propiedades mecánicas que el material cementante original (sin PET en pellet y sin agente acoplante).

Hay que tomar en cuenta que para que un polímero se convierta en residuos o se degrade naturalmente, debe de pasar décadas, por lo el reciclamiento del PET en pellet y su utilización en la industria de la construcción aporta un buen beneficio en la sociedad y en el medio ambiente.

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 en pellet-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 las concentración optima del PET en pellet es de 20% en volumen aparente, con adición de agente acoplante de 1.5% .

Referencias

- [1]. D. Nabi Sabed y J. P. Jog “Natural fiber Polymer Composites a Review”. Advances in Polymer Technology Vol. 18(4), pp 351, 1999.
- [2]. R. Salgado-Delgado, E.Hernandez-Garcia, Alberto Álvarez Castillo, “Los Materiales Compuestos en la Industria de la Construcción”, Congreso Internacional Multidisciplinario (CIMI), Celebrado en el Instituto Tecnológico de Zacatepec, 6-9 de Octubre del 2004.
- [3]. Norma Mexicana “Nom-061-Onncce” Industria de la Construcción – Cemento-Determinación de la Resistencia a la Compresión de Cementantes Hidráulicos”.

Aplicación de técnicas no destructivas de emisión acústica en la caracterización de materiales compuestos

C.R. Rios-Soberanis¹; J. Rodriguez-Laviada¹; T. Sakai², S. Wakayama² y E. Perez-Pacheco³

¹Centro de Investigación Científica de Yucatán, México.

²Tokyo Metropolitan University, Japón.

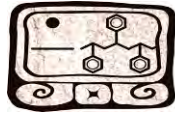
³Instituto Tecnológico Superior de Calkiní en el Estado de Campeche, México.

RESUMEN

La emisión acústica (EA), algunas veces llamada emisión de ondas de esfuerzo, es el término empleado para describir las ondas mecánicas resultantes cuando la energía es liberada abruptamente debido a la aparición de cambios microestructurales en un material. Un evento EA es detectado en forma de onda elástica. Es, por lo tanto, el análisis de esta señal el que provee la información acerca del evento que ha ocurrido dentro de la muestra o la estructura. El método EA ha demostrado excelentes resultados en la detección e identificación de sitios de iniciación, propagación y desarrollo de fallas y mecanismos de fractura de materiales compuestos manufacturados con matriz polimérica, así mismo la posibilidad de relacionar los modos de fractura con la geometría del refuerzo. El primer objetivo de este estudio se enfoca en analizar y remarcar las habilidades de la técnica de emisión acústica, categorizada dentro de los ensayos pasivos no destructivos (NDT), para detectar el daño generado en materiales compuestos de diversa naturaleza cuando se encuentran sometidos a esfuerzos externos. Esto fue logrado empleando la técnica de emisión acústica en materiales compuestos de matriz polimérica con refuerzos textiles y particulados así como en biomateriales sometidos a esfuerzos mecánicos de tensión y flexión. En paralelo al ensayo de EA, los cambios en la deformación de los materiales fueron monitoreados empleando galgas extensométricas adheridos a las muestras. Adicionalmente este trabajo remarca la importancia de la emisión acústica como herramienta para detectar los parámetros mecánicos al caracterizar los materiales en repuesta a los esfuerzos externos y en procesos de degradación.

Introducción.

Muy frecuentemente las técnicas habituales de análisis no son satisfactorias, por lo que se ha recurrido a los llamados “Ensayos No Destructivos” (END o NDT), ensayos que si bien se encuentran razonablemente implantados dentro del campo de los materiales metálicos no sucede lo mismo cuando nos referimos a los materiales compuestos. El objetivo de estos métodos es caracterizar los defectos de la pieza, identificar grietas microscópicas que podrían conducir a fallo de la estructura, sin necesariamente afectar la integridad de la misma en toda su extensión. Dentro de estos métodos de END se encuentra la “Emisión Acústica” (E.A.), técnica que tiene la posibilidad de ser aplicada a la evaluación y seguimiento del estado de una pieza o estructura a lo largo de su vida de servicio e incluso se podría determinar la vida residual de un elemento. Los ensayos de E.A ofrecen un método para analizar el comportamiento de los materiales bajo carga. Cuando ocurre un fallo o se produce un daño durante la carga de un material, parte de la energía implicada en esa carga se liberará en forma de ondas elásticas que se pueden detectar gracias a los detectores piezoeléctricos, como “emisión acústica” en la zona ultrasónica de frecuencias. La Emisión Acústica (EA) es el fenómeno por el cual se generan ondas elásticas transitorias en los materiales, debido a la rápida liberación de energía, a partir de fuentes localizadas tales como



movimiento de dislocaciones, deformación, fractura de inclusiones, y creación y propagación de fisuras. La energía que se propaga en el material, llega eventualmente a la superficie y es detectada por transductores piezoeléctricos, dando lugar a las señales de EA. Estas son funciones temporales no diferenciables (ruidos), que aparecen como paquetes o eventos discretos o señales continuas. En la industria, el fenómeno de Emisión Acústica (EA) es útil para monitorear la integridad de estructuras y elementos de las mismas, así como el estado de herramientas en servicio. Tiene como ventaja que el rango de sus frecuencias (ultrasonido) es más alto que las correspondientes a las vibraciones y a los ruidos ambientales. Además es un método no intruso en las operaciones mecánicas. Esta investigación se enfoca en el empleo de la técnica de emisión acústica y su interpretación en la identificación de procesos de fractura de materiales de diferente naturaleza. Con el objeto de remarcar los beneficios de la técnica de emisión acústica como herramienta importante en la caracterización de materiales se discutirán algunas investigaciones realizadas por los autores en diversos materiales.

Experimental

La máquina universal Shimadzu fue empleada para las pruebas mecánicas. Durante las pruebas de tensión (Figura 1) las señales de Emisión Acústica fueron monitoreadas por dos sensores de banda ancha (Physical Acoustical Corporation) mientras que grasa de vaselina fue empleada como agente acoplante entre las superficies del sensor y la muestra. Las señales EA fueron amplificadas a 40 dB y el umbral fue posicionado a un valor de 26.9 dB. Las señales EA fueron procesadas por un analizador Vallen Systems, AMSYS-5.

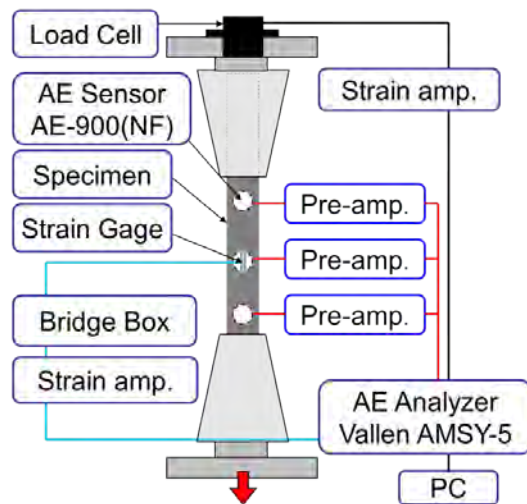
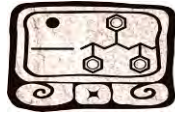


Figura 1.- Esquema de la prueba de tensión con los sensores de emisión acústica.

Identificación del daño generado en compuestos reforzados con textiles multiaxiales:

El material compuesto analizado fue elaborado con resina epóxica como matriz polimérica reforzado con textil multiaxial de fibra de vidrio (Nastrificio Gavazzi) de masa por unidad de área de $972 \pm 5\%$ g/m² y una secuencia de apilamiento de $[0^\circ, +45^\circ, 90^\circ, -45^\circ]$. Las fibras



unidireccionales que conforman cada uno de los cuatro planos están sujetos por una fina mecha de fibras de poliéster en un patrón de zig-zag en la cara frontal, mientras que en la cara trasera la fibra de poliéster se encuentra en un patrón unidireccional a 0° . La figura 2 presenta ambas caras del textil con sus respectivas dimensiones. Las muestras fueron cortadas de las laminas considerando las direcciones de los cuatro planos del textil (0° , $\pm 45^\circ$, 90°) alineados en la dirección de la carga aplicada de tensión con el objeto de estudiar el efecto de la mecha de sujeción de poliéster en el inicio y la propagación del daño.

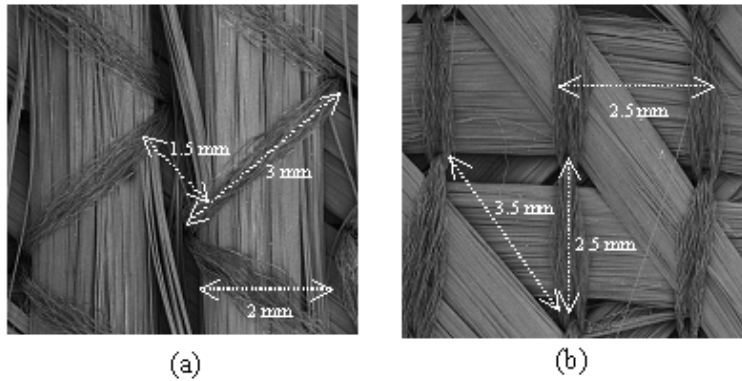
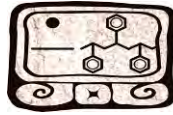


Figura 2.- (a) Patrón de zig-zag [0°], (b) Patrón unidireccional a 0° [-45°].

Las curvas de tiempo-amplitud-energía acumulada son presentadas en la figura 3. A 0° la señal de EA es detectada alrededor de los 280s y está relacionada con la aparición de la primera grieta significativa y la deflexión de la curva que emite alta energía. Este daño está asociado al agrietamiento de la matriz polimérica.



Mérida, Yucatán, 7-10 de Noviembre de 2012

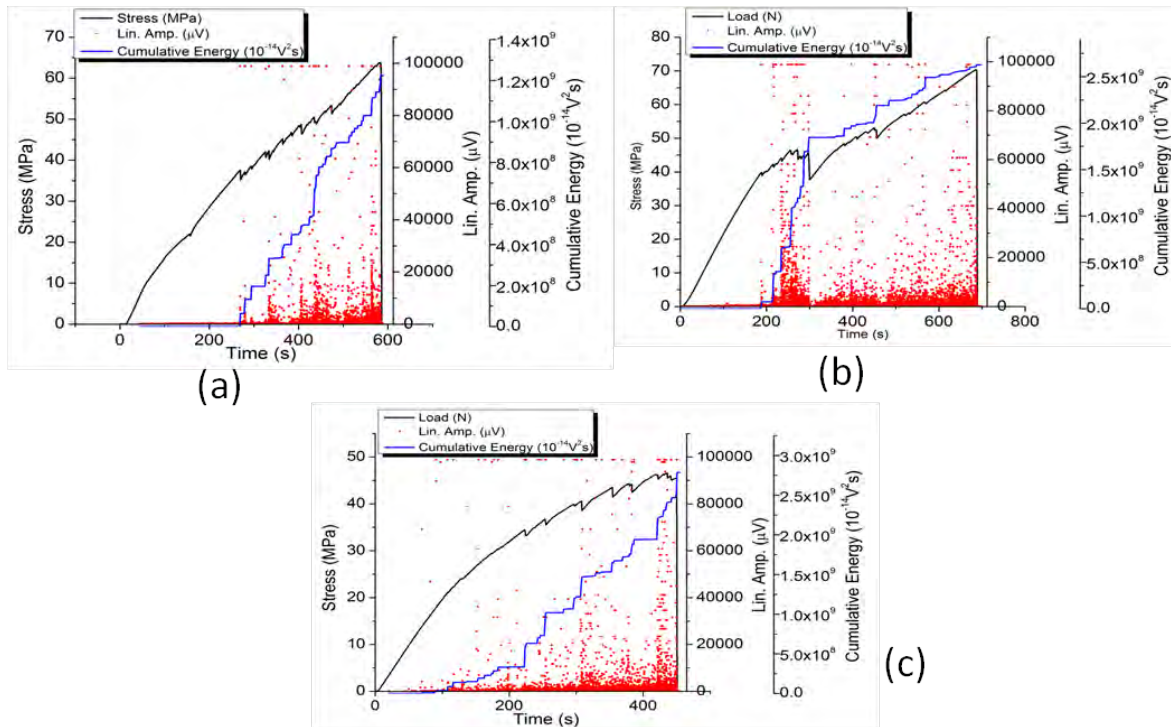
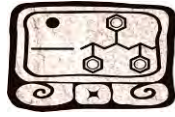


Figura 3.- (a) Material a 0°, (b) Material a 45°, (c) Material a 90° evaluados a tensión.

A 45° la emisión acústica correspondiente a la primera señal de daño aparece previamente al observado a 0° en aproximadamente 230s y también se perciben un mayor número de discontinuidades ya que la muestra exhibe mas grietas, y esto a su vez genera un rápido incremento en la energía acumulada. Finalmente a 90° se observan discontinuidades a menores valores de deformación. La señal acústica es detectada alrededor de los 100s siendo esta probeta la menos resistente a la formación de grietas en la interfase fibra/matriz. En todas las muestra no se observó fractura de fibras sino hasta la falla total.

Identificación del daño generado en compuestos con carbón activado:

Partículas de carbón activado fueron tamizados con el objeto de obtener un tamaño de partícula uniforme para ser empleados como carga en una matriz polimérica de Polipropileno el cual fue secado durante 24 hrs en una estufa a 70°C para evitar la humedad. La mezcal se llevo a cabo en una cámara de mezclado 1882 (Imoto Machinery Co., Ltd.) de 64 cc. Un total de 30 grs se obtuvieron de la mezcla la cual fue prensada y del laminado se obtuvieron las muestras para pruebas de tensión con la aplicación de la emisión acústica. Con el objetivo de investigar el comportamiento de la acumulación del daño, un sistema de emisión acústica fue empleado durante las pruebas de tensión. La figura 4 exhibe la relación de la curva de esfuerzo-deformación obtenidas para las pruebas de tensión del material compuesto a 60%. Tal como lo indica la grafica, la curva de esfuerzo-deformación presenta una relación lineal. Alrededor de 0.0044 de deformación, la energía de emisión acústica acumulada se incrementa drásticamente



y a su vez ondas de amplitud elevada fueron detectadas. Estas señales acústicas ocurrieron debido a la presencia de micro grietas desarrolladas en el material cuando el esfuerzo aumentaba. Después de este punto la energía de la señal acústica aumenta rápidamente. La mayoría de las ondas acústicas fueron generadas por la iniciación de las grietas y durante su propagación.

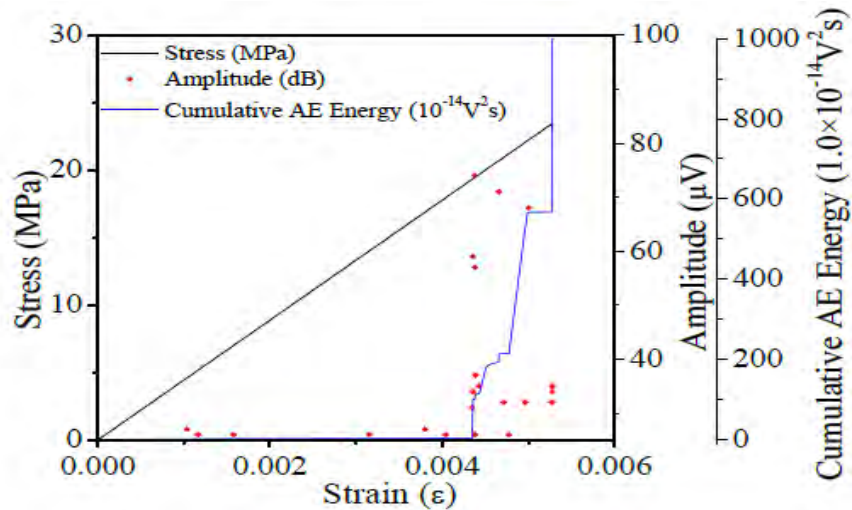


Figura 4.- Curva de esfuerzo-deformación y comportamiento acústico.

Efecto de la generación del daño generado en mezclas parcialmente degradables:

Se empleó Ácido poli-láctico (PLA) como matriz y elastómero de llanta en forma granular como carga. Las mezclas PLA/neumático fueron realizadas en concentraciones de 100/0 a 40/60 (%/%) respectivamente. El PLA, utilizado como matriz, se colocó en un horno a 60° C durante 4 horas anteriores a la mezcla con el fin de eliminar la humedad debido al alto carácter hidrófilo de PLA. La mezcla se llevó a cabo en una mezcladora Brabender con capacidad de 60 cc a una temperatura de 180 ° C a una velocidad de entre 10 – 50 rpm durante 8 min. Posteriormente se retiró la mezcla amorfa para ser prensado en una prensa hidráulica a aproximadamente entre 6 – 8 MPa. Finalmente de la lamina obtenida se elaboraron las probetas para las pruebas mecánicas.

La figura 5 presenta la diferencia en el comportamiento mecánico al variar la velocidad del cabezal en la prueba de tensión. La figura 5a se realizó a 0.01 mm/min la cual es una velocidad baja de deformación que permite el relajamiento del material. La señal de emisión acústica se observa un inicio del daño aparente a un valor cercano a 0.005 el cual se incrementa abruptamente al incrementarse la deformación y por ende la propagación de las grietas después de 0.010. Por otro lado, la figura 5b exhibe el comportamiento a una velocidad mas alta (1 mm/min) la cual no permite la relajación del material y las señales de emisión acústica aparecen a una deformación mucho menor indicando la aparición del daño interno en el material alrededor de 0.002.

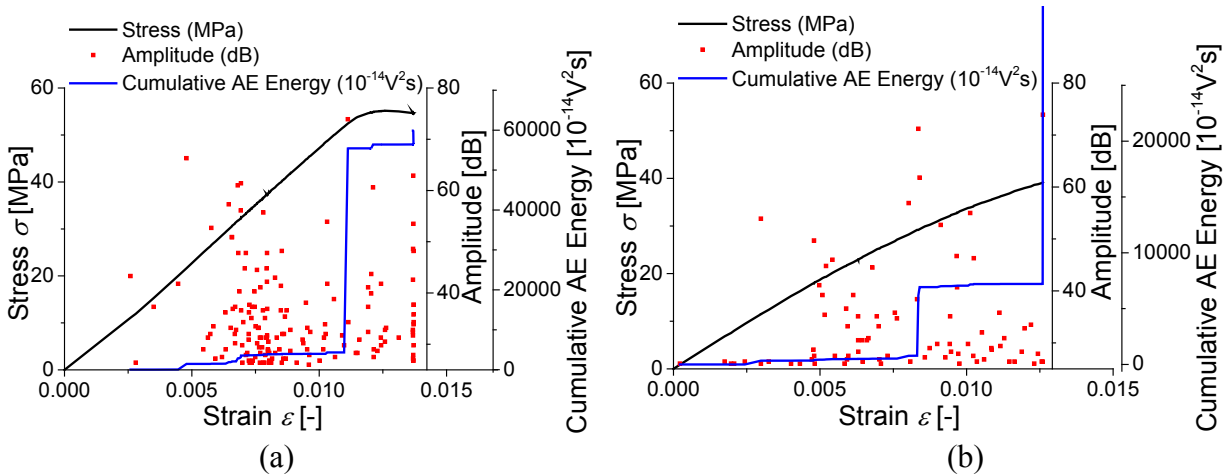
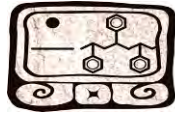


Figura 5.- Curva de esfuerzo-deformación y comportamiento acústico, (a) 0.01 mm/min, (b) 1.0 mm/min

Conclusiones

La técnica de emisión acústica es una excelente herramienta para caracterizar el comportamiento micromecánico de materiales sin importar la naturaleza o los constituyentes de los mismos, aunque estos factores afectan las señales obtenidas. Como ha sido demostrado con los anteriores resultados es posible concluir que:

- los mecanismos de microdaño dependen grandemente de la naturaleza de los componentes de material compuesto por lo tanto su respuesta a los esfuerzos externos serán diferentes. Por lo tanto es indispensable utilizar técnicas de caracterización de apoyo disponibles como la emisión acústica
- cada etapa durante el desarrollo y propagación del daño es detectado por la emisión acústica con diferentes tipos de señales las cuales puede ser correlacionadas con algún proceso de fractura tales como la falla interfacial, falla en la matriz, fractura de fibras, etc.
- En materiales compuestos reforzados con textiles la generación y propagación de las grietas dependen de la arquitectura/geometría del textil de refuerzo. Esto generara diferentes tipos de señales acústicas a diferentes estados de deformación dependiendo de la resistencia del material a los esfuerzos externos.

Finalmente el empleo de la técnica de emisión acústica se convertirá en un método de caracterización precalenté debido a que puede aportar información única acerca de los procesos de fractura. Los problemas de la emisión acústica incluyendo el efecto del ruido externo, la confiabilidad y la dificultad en identificar y correlacionar las ondas acústicas representan áreas de un futuro esfuerzo en la ciencia y tecnología de materiales



Agradecimientos: Los autores agradecen al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el financiamiento al proyecto 60204/ CM0042.

Referencias

1. L. Sodomka. "Application of acoustical emission as a new effective diagnostic tool in the textile fields." DGZfP-Proceedings BB 90-CD. European Working Group Acoustic Emission. Berlin. 2004, pp 783-190.
2. J. Bohse. "Damage analysis of polymer matrix composites by acoustic emission testing" DGZfP-Proceedings BB 90-CD. European Working Group Acoustic Emission. Berlin. 2004, pp 339-348.
3. T. Yanase and S. Ikegaya, Damage Detection System for Structures with Smart AE Sensors, Journal of Acoustic Emission. 23, 96-101 (2005).
4. X. X. Zhuang and X. Yan, Investigation of Damage Dechanisms in Self-Reinforced Polyethylene Composites by Acoustic Emission, Composites Science and Technology 66, 444-449, (2006).
5. N. N.S. Choi, T.W. Kim and K.Y. Rhee, Kaiser Effects in Acoustic Emission from Composites During Thermal Cyclic-Loading, NDT&E International 38, 268-274, (2005).
6. Henkel DP, Wood JD. Monitoring concrete reinforced with bonded surface plates by the acoustic emission method. NDT & E International 1991;24(5): 259-64.
7. Iwanami M, Kamada T, Nagataki S. Application of acoustic emission technique for cracking monitoring in RC beams. JCA Proceedings of Cement and Concrete 1997;51:192-197.
8. M. V. Delyavs'kyi, L. I. Onyshko, and O. E. Onyshko, "Analytic mechanics of fracture of fiber composite materials. A review," *Fiz.-Khim. Mekh. Mater.*, 34, No. 6, 45-54 (1998).
9. A. Rotem and J. Baruch, "Determining the load-time history of fibre composite materials by acoustic emission," *J. Mat. Sci.*, 9, No. 3, 1789-1796 (1974).



Estudio De La Tenacidad De Un Material Compuesto A Base De Resina Epóxica Modificada Con Un Polímero Termoplástico Y Reforzada Con Fibra De Carbón.

H. Carrillo-Escalante*¹, A. Álvarez-Castillo², A. Valadez-González¹, P.J. Herrera-Franco¹

¹Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C. 130 No.43, Chuburná de Hidalgo, 97200, Mérida, Yucatán, México. hugojoel@cicy.mx

²Instituto Tecnológico de Zacatepec, Calzada Tecnológico No. 27, C.P. 62780, Zacatepec de Hidalgo, Morelos. A.P. 45.

RESUMEN

Las resinas epóxicas son ampliamente utilizadas como matriz en materiales compuestos por su módulo elástico y resistencia a la tensión atractivas, sin embargo, su baja tenacidad ha limitado su uso en ciertas aplicaciones. Diversas alternativas para aumentar la tenacidad, sin modificar el resto de sus propiedades han sido propuestos; una de ellas se basa en la adición de un polímero termoplástico^{1,2}.

En este estudio se determinó el comportamiento de la tenacidad de la resina epóxica modificada con polisulfona, reforzada con fibras continuas de carbón. Se analizaron cuatro diferentes porcentajes de polisulfona y también se evaluó el papel de la resistencia interfacial fibra-matriz, y para esto, se estudió a la fibra continua con el sizing comercial, y con un tratamiento superficial con un silano conocido. La tenacidad de la mezcla de resina epóxica con el termoplástico (PSF) fue determinada usando la prueba de flexión simple con una muesca (SENB), para los cuatro porcentajes de modificación a la resina epóxica. La tenacidad del material compuesto [0]₈ fue determinada usando la prueba de doble cantiléver, para los dos niveles de adherencia. Estas pruebas fueron complementadas analizando las superficies de falla fueron usando microscopía electrónica de barrido (SEM). La contribución tanto de la polisulfona como del agente de acoplamiento se evaluó por separado y se observó una sinergia entre ambos juntos en el mejoramiento de la tenacidad del material compuesto.

Introducción

Para diversas aplicaciones, las resinas termo-endurecibles son demasiadas rígidas y frágiles por lo que es deseable disponer de un sistema que mantenga propiedades tales como la rigidez pero que a la vez también tenga cierta tenacidad. La tenacidad se entiende como la cantidad de energía, necesaria para provocar la fractura, y que una vez formada la grieta esta no tienda a propagarse.

Una forma de mejorar la tenacidad a fractura en un polímero termofijo es la adición de una pequeña cantidad de elastómero^{3,4}. Así también se han realizado estudios modificando la resina epóxica utilizando polímeros termoplásticos, para modificar su tenacidad sin afectar sus propiedades mecánicas, entre estos la polieterimida (PEI), Polieter sulfona (PES), polisulfona (PSF), manteniendo su temperatura de transición vítrea^{5,6}. Sin embargo en el caso de materiales compuestos con refuerzo de fibra de carbón (CFRCR) la ausencia de grupos reactivos funcionales en el termoplástico disminuye la resistencia interfacial entre las fases del termoplástico y la resina epóxica⁷.

Esto habitualmente produce una segunda fase de partículas dispersas distribuidas en la matriz del termofijo. La morfología de esta segunda fase así como los efectos interfaciales son los que van a

governar el comportamiento del material^{8, 9}. Generalmente la modificación de la resina epoxica con el termoplástico incrementa aproximadamente en un 15% su tenacidad, y cuando el termoplástico posee una Tg alta, incrementa la viscosidad de la mezcla (Resina epoxica y Termoplástico) dificultando el proceso.

El objetivo de este trabajo consistió en determinar el efecto en la tenacidad de la adición de una resina termoplástica, utilizando el método de flexión en tres puntos con muesca (SENB). El efecto en las propiedades de delaminación, para el material compuesto obtenido a partir de la modificación de la resina en un 8.75% con el termoplástico y reforzada con fibra de carbón para dos niveles de adherencia, se estudió mediante la prueba a flexión en doble cantiléver DCB.

Experimental

Materiales.

- Resina epoxica diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA), Epon 828, de Shell Company y como agente de curado se utilizó metafeniléndiamina (mPDA), de Sigma-Aldrich Química, S.A. de C. V.
- El polímero termoplástico utilizado fue la Polisulfona (PSF) Udel P-1700 de la compañía Solvay Advanced Polymers
- Fibras de carbón de alta resistencia y módulo intermedio, tipo IM7 de Excel Corporation, en forma de mecha con 12,000 filamentos.
- Para la modificación de la fibra de carbón se utilizó 3-glicidoxil propil trimeoxi silano (Z-6040), de la compañía Dow Corning Cooperation.

Modificación de la resina epoxica.

Se prepararon mezclas de resina epoxica con el termoplástico (PSF), a porcentajes de 5, 7.5, 8.75, 10 y 12%, y curados con mPDA. Inicialmente la PSF fue disuelta en diclorometano en proporción de 14.5 % (W/W) por un tiempo de 24 horas sin agitación, seguidamente, la solución de la PSF fue vertida en la resina epoxica a temperatura de 75°C con agitación lenta, posteriormente para homogenizar la mezcla se utilizó una sonda de ultrasonido de la marca Sonic's durante un tiempo de 15 minutos (20 segundos de activado seguido por 40 segundos de descanso del equipo Sonic's). El solvente que contenía la mezcla se evaporó usando una estufa de vacío a temperatura de 75°C durante un período de 24 horas, por último, se le agregó el agente de curado (mPDA) a la mezcla utilizando agitación lenta durante un tiempo de tres minutos.

Preparación de las muestras SENB

Cuando se agrega el entrecruzante a la mezcla, se vierte en moldes de silicón, los cuales tienen la geometría para las pruebas de SENB. Esta geometría se dimensionó de acuerdo a la norma ASTM D 5045-96, que recomienda un ancho de $W = 2B$ y $a/W = 0.5$, donde la longitud de la muestra es seleccionada de acuerdo a $0.45 < a / W < 0.55$. Para iniciar la propagación de la grieta se utilizó una navaja generando un corte fino en la muesca de la muestra.



Mérida, Yucatán, 7-10 de Noviembre de 2012

Preparación del Material Compuesto

Modificación superficial de la fibra de carbón

Para remover el recubrimiento comercial, las fibras se mantuvieron en un reactor con reflujo de metil-etil durante 12 horas. Seguidamente fueron lavadas con acetona y agua destilada, se secaron en una estufa de convección durante 24 horas a una temperatura de 120°C. Para la modificación superficial de las fibras con el silano, se les activó su superficie utilizando ácido nítrico, y para esto, las fibras se las mantuvo en un reactor kettler con ácido nítrico durante 6 horas, posteriormente fueron lavadas con agua destilada y secadas en la estufa de convección por 2 horas a una temperatura de 120°C. Seguidamente se preparó una solución de silano (Z4060), con agua destilada y metanol al 50% (V/V), ajustando su pH a 4.5 mediante una solución de ácido acético con agua destilada al 50% (V/V), se le agregó el silano en concentración del 1% (w/w) en agitación continua, para sumergir las fibras durante un tiempo de una hora y por último, se secaron en una estufa de convección durante 12 horas a temperatura de 120°C.

Preparación de los laminados [0°]_s

Las fibras fueron pre-impregnadas con la resina epóxica (modificada y sin modificar), utilizando el método de enrollado (winding), obteniendo laminados de 20 x 20 cm. Estos laminados fueron curados durante 2 horas a 75°C y posteriormente post-curados a 125°C durante 2 horas y finalmente enfriados hasta temperatura ambiente dentro la estufa de convección. Se utilizó una película de teflón para tener una pre-grieta con una longitud de 50 mm en el plano medio del laminado, para poder obtener las muestras para la caracterización DCB.

Caracterización de la tenacidad de fractura

Para la determinación de la tenacidad a la fractura K_{Ic} y G_{Ic} de la resina modificada y sin modificar de acuerdo a la norma ASTM D 5045-96 (SENB), se caracterizaron muestras de la resina epóxica con y sin modificación utilizando la máquina de pruebas universales marca Shimadzu, equipada con una celda de carga de 5 KN, y con una velocidad de cabezal de 10 mm/min.

Determinación de la tenacidad a la fractura interlaminar

Para determinar la tenacidad a la fractura interlaminar se aplicó el modo I de fractura (DCB), se utilizó la máquina de pruebas universales Shimadzu equipada con una celda de carga de 5 KN, con una rapidez del cabezal de 2mm/min.

Caracterización Morfológica

Las micro características de las superficies de falla de las muestras de resina epóxica modificada y reforzada con la fibra de carbón, así como la posible influencia de la presencia de la PSF en la resina, fueron analizadas con microscopio electrónico de barrido de la marca JEOL-6360 LV)



Resultados y Discusión

Determinación del índice Crítico de Fractura y de la energía de Fractura.

Para la determinación de este parámetro fue necesario realizar pruebas de flexión de tres puntos a la resina con y sin modificación, con y sin muesca, para determinar el valor de carga P_Q . En la figura 1 se muestra de manera esquemática la prueba de carga vs. desplazamiento. Se determina el valor de la pendiente en la zona lineal de la prueba, la cual esta representada con la línea (AB) y para determinar el valor de C , es necesario calcular el recíproco de la pendiente AB . La línea AB' representa a la línea recta AB con un 5% más de inclinación. Al trazar esta línea se observa que corta a la grafica carga vs desplazamiento en un nuevo punto, el cual representa el valor de P_Q .

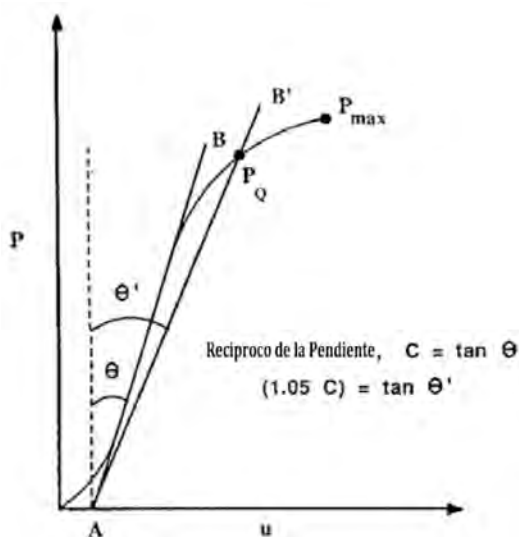


Figura .1. Determinación de C y P_Q

En la figura 2a se presenta el comportamiento de la resina epoxica sin modificar y modificada con 8.75% PSF, en la cual se observa que cuando la resina epóxica se modificó presenta mayor deformación respecto a la muestra sin modificar figura 4.2.a) mostrando incremento en el área bajo la curva de la prueba, esto es, una tenacidad mayor.

En la figura 2b) se muestra el comportamiento de flexión en tres puntos de dos tipos de resinas, resina epóxica sin y con modificación con el termoplástico PSF al 8.75%. Se puede observar en la gráfica donde la resina epóxica no es modificada la carga necesaria para fracturar el material es relativamente menor comparada con la que fue modificada. Se puede atribuir este aumento de la cantidad de carga y deformación a la presencia del termoplástico dentro la polisulfona evitando que la grieta se propague con facilidad.

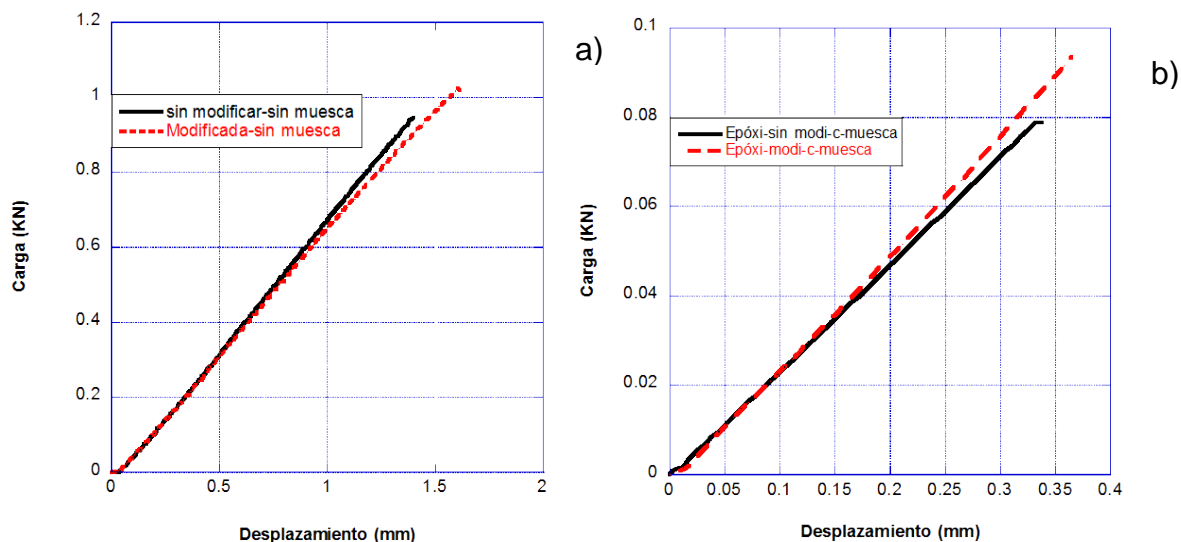


Figura 2 a) Comportamiento a flexión SENB sin muesca de la resina: sin modificar, modificada con el 8.75% de polisulfona y b) Comportamiento a flexión SENB con muesca de la resina a) sin modificar, b) modificada con el 8.75% de polisulfona

En la figura 3a se puede observar el comportamiento del índice crítico de fractura del epoxy al variar el contenido del termoplástico (PSF). Se observa un incremento desde un 27.8% hasta un 62% con respecto a la muestra sin modificación con el PSF, así también presenta un incremento del valor de la K_{IC} conforme la cantidad de polisulfona aumenta.

En la Figura 3b) se presenta el comportamiento de la cantidad de energía necesaria para poder propagar la grieta. Se observa que al agregar la PSF a la resina epóxica epóxica, la energía de crítica de fractura G_{IC} , aumenta en un 80% aproximadamente (W/W) con respecto a la resina sola. Este incremento del índice crítico de factura conforme se aumenta el contenido de la PSF puede ser atribuido a la formación de redes tridimensionales interpenetradas con la PSF, Mimura et. al.¹⁰ modificó a la resina epóxica utilizando polietersulfona y halló que la tenacidad a la fractura incrementó probablemente debido a la separación de fase en la estructura tridimensional, observando que se formaban fases continuas del PES. Asimismo, debe recordarse que la inmiscibilidad de la resina epóxica y la PSF durante la reacción de entrecruzamiento resulta en un aumento de zonas ricas del polímero termoplástico, las cuales aumentan las áreas de propagación y generan bifurcaciones para la propagación de la grieta. Pin Huang et. al.¹¹. Estudiaron la miscibilidad y las propiedades mecánicas de la resina epóxica modificada con PSF, encontrando que existe cierto grado de miscibilidad entre la PSF con la resina epóxica antes de entrecruzarse, sin embargo, cuando inicia el entrecruzamiento se empieza la separación de las fases, ocasionando el aumento de la K_{IC} y de la G_{IC} .



Mérida, Yucatán, 7-10 de Noviembre de 2012

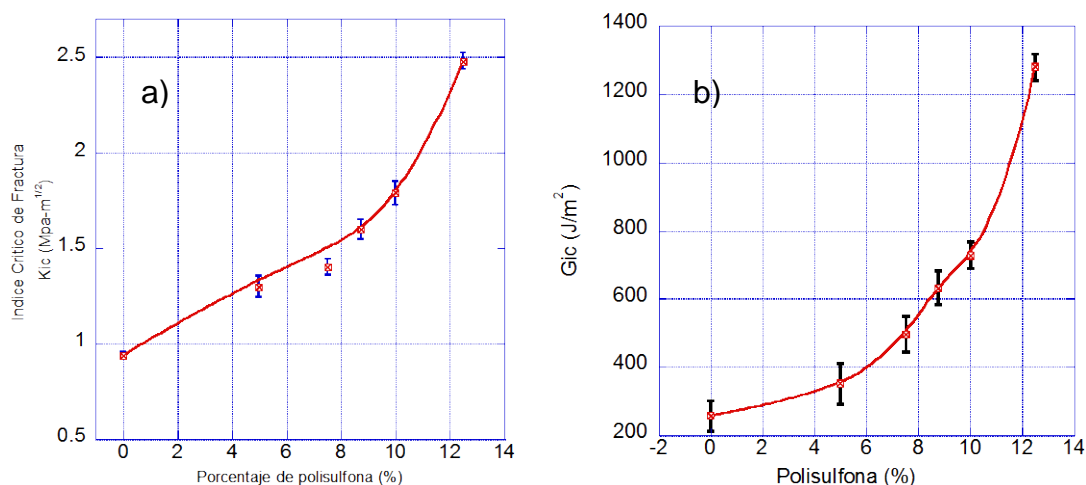


Figura 3 Comportamiento del índice de fractura K_{IC} y energía de fractura G_{IC} en función del termoplástico PSF

Caracterización morfológica de la resina epóxica.

En la figura 4. se presentan las microfotografías obtenidas con SEM de muestras, después de extracción de la PSF. Se puede observar la disposición y la dispersión de la partículas de PSF dentro la matriz epóxica con forma casi esférica¹². Esta dispersión es debida a la separación de fases que tiene el material durante su curado, produciendo fases co-continuas las cuales tienen una gran influencia en las propiedades de la tenacidad a la fractura¹³. Así como las propiedades mecánicas del material están determinadas por su morfología final¹⁴. Resultados similares fueron reportados para muestras de epoxi mezcladas con PSF y usando un agente entrecruzante a base de aminas. Se demostró que la compatibilidad disminuye en el proceso de curado y el polímero modificador es separado formando fases.¹⁵ En la figura 4.5 a) se pueden observar los orificios donde se encontraba la PSF mostrando una distribución aleatoria tendiendo a formas esféricas, así también una dispersión de las partículas cuando la cantidad de PSF aumenta, el tamaño de los agujeros son incrementados. Escalante-Solis et. al¹⁶ estudió efecto de la dispersión de las partículas de PSF utilizando agitación mecánica y el proceso ultrasónico en el comportamiento de la resistencia al impacto. Reportó que para los materiales donde utilizó la agitación con el proceso ultrasónico, las microfotografías mostraban una distribución homogénea de las partículas de PSF y aumento de los tamaños.

Determinación de la tenacidad de Fractura de los laminados.

En la Figura 5 se presenta el comportamiento de la energía de fractura requerida para propagar la grieta a dos niveles de adhesión. Los valores de G_{IC} aumenta con respecto al material compuesto no modificado tanto para la fibra como la matriz, estos aumentos se analizaran por separado.

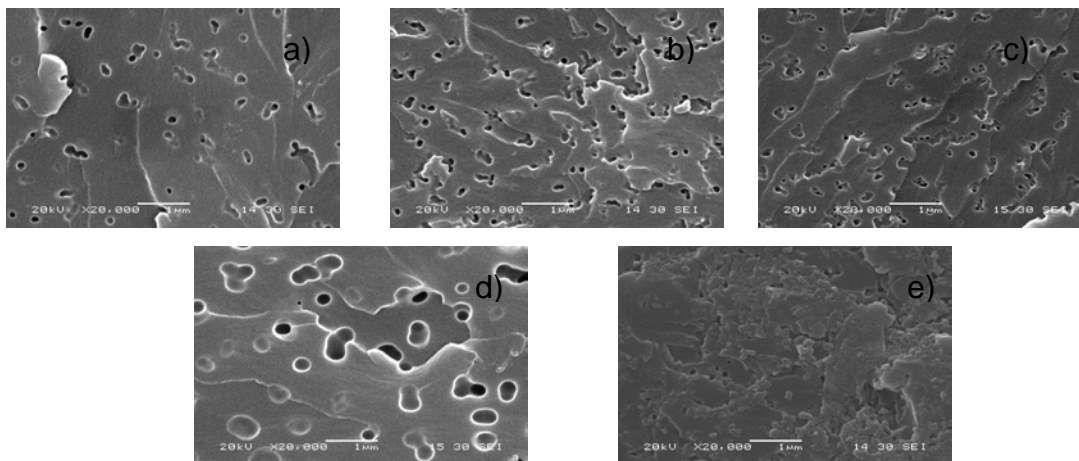


Figura 4. Microfotografías de los sitios de extracción del termoplástico PSF, a) Resina con el 5% de PSF, b) Resina con el 7.5% de PSF, c) Resina con el 8.75% de PSF, d) Resina con el 10% de PSF, e) Resina con el 12% de PSF.

De la comparación de los laminados $F(NO)+R(NO)$ con $F(MO)+R(NO)$ se puede ver que el tratamiento de las fibra con el silano resulta en un incremento de la G_{IC} de un 9,5% debido a la mejora de la interface, Madhukar et al,¹⁷. demostraron que existe una fuerte dependencia de la tenacidad a la fractura interlaminar de los modos de falla compuesto y falla en la adhesión de la matriz. Esta alta sensibilidad se atribuyó al notable cambio de la falla, desde la falla interfacial hasta la deformación plástica de la matriz. Así también se observa que cuando la matriz se ha modificado con el termoplástico (polisulfona) en el laminado, el valor de G_{IC} se aumenta 21,81% y 40,43% con respecto al compuesto $F(NO)+R(NO)$, este aumento para el caso de 21,81% es debido a la inclusión de partículas de PSF dentro del compuesto, cuando estas partículas están presentes, la grieta no se propaga tan fácilmente por la interface, debido al cambio de direcciones de la propagación propiciado por las partículas, conforme existen mas partículas se producen mas caminos que seguirá la grieta, como también la grieta podría seguir a través de la inclusión generando un puente con otra inclusión.

En mezclas epoxi/termoplásticos la naturaleza del micro-mecanismo responsable del incremento de la tenacidad son identificados: en los elastómeros i) separación de las partículas, seguidas por ii) crecimiento plástico de los agujeros de la resina epóxica, son los principales micro-mecanismos e incrementos de la tenacidad y en los termoplásticos el incremento de la G_{IC} es resultado de: i) deflexión de la grieta y ii) micro-grietas y bifurcación de grietas. Para el material en el cual la fibra y matriz fueron modificadas presenta incremento del 40.43% con respecto al material no modificado, este incremento es atribuido al mejoramiento de la superficie de la fibra y a la inclusión de partículas de PSF, cuando la fibra de carbón es modificada la superficie la propagación de la grieta ocurre a través de la matriz pero cuando encuentra la presencia de las partículas la grieta requiere mas energía para propagarse, el incremento de los caminos, se puede



Mérida, Yucatán, 7-10 de Noviembre de 2012

mencionar que el termoplástico es inmisible con la resina epóxica, aunque no se puede excluir la presencia de del mecanismo interfacial mecánico causando deformación plástica durante la propagación de la grieta, finalmente podemos comentar, el compuesto con fibras y matriz modificadas presentan comportamiento no lineal, teniendo una competencia a detener la propagación de la grieta entre la inclusión (PSF) y la modificación de la fibra generando una sinergismo en el resultado de la tenacidad.

Para examinar la superficie de falla entre la matriz (modificada y sin modificar) y la fibra de carbón (con tratamiento superficial y sin tratamiento), se utilizó la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM). En la figura 6 se muestran las microfotografías de las superficies de falla de los laminados para los dos niveles de adherencia. En la figura 6 a) se presenta la microfotografía de la delaminación del material compuesto sin tratamiento superficial de la fibra ni modificación de la matriz. Se puede observar que las fibras no presentan muy buena adherencia con la matriz, esto evidenciado por la pequeña cantidad de partículas de la matriz adheridas a las fibras. En la figura 6.b) se puede observar que partículas de la matriz de epoxi se encuentran todavía adheridas a las fibras mostrando que la fibra fue separada de la matriz. En la microfotografías b) y c) se puede observar la superficie de desprendimiento de la fibra de carbón de la matriz mostrando mayor daño, ocasionado por la modificación de la matriz epóxica con el termoplástico¹⁸. Comparando la microfotografía 6a con la 6d se observa que las fibras no están adheridas a la matriz debido a la pobre interacción de la fibra con la matriz. Cuando se compara con las microfotografías 6b y 6c, las fibras presentan pequeñas partículas de la resina epóxica adheridas en ellas, lo que indica que la adherencia es mejor, esta mejora es proporcionada por la silanización de las fibras de carbón¹⁹.

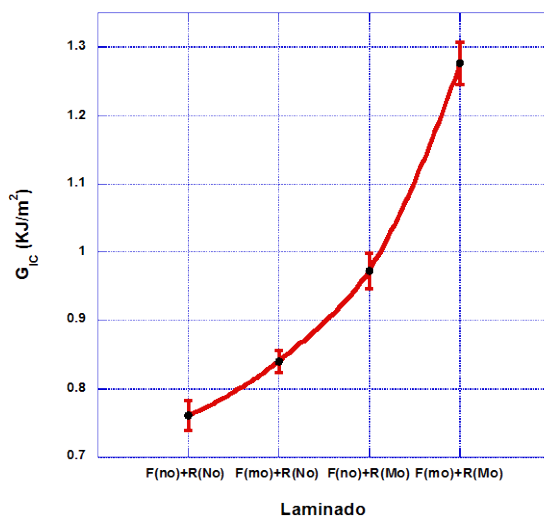


Figura 5. Energía de Fractura GIC en función del tratamiento superficial de la fibra y matriz modificada.

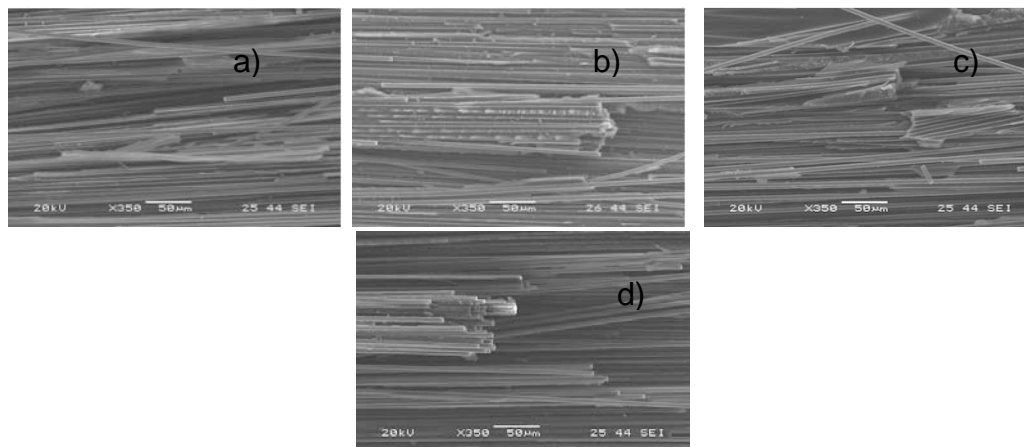


Figura 6. Microfotografías de DCB fracturadas, a) Fibra sin tratamiento y resina no modificada, fibra con tratamiento y resina no modificada, Fibra con tratamiento y resina modificada, fibra sin tratamiento y resina modificada

Conclusiones

La morfología de la resina epóxica al ser modificada con la PSF a concentraciones bajas (5 hasta el 8.75% de PSF), presenta dominios discretos de esta última, pero al incrementar la concentración, su morfología cambia a una estructura continua. Esta segunda fase es la causante del aumento de la tenacidad de fractura, al evitar su fácil propagación en la resina epóxica, por lo cual se puede decir que el mecanismo de unión de la grieta mediante las partículas dispersas en la resina epóxica producen el incremento de la tenacidad. Cuando la resina epóxica es reforzada con fibra de carbón para los dos niveles de adherencia, la existencia de dos mecanismos diferentes para la mejora de la energía de fractura G_{IC} , Inicialmente la adhesión entre la fibra de carbón con la resina epóxica desempeña un papel muy importante en la mejora de la tenacidad a la fractura, los cambios de modo falla y falla catastrófica que presentan los compuestos donde la fibra es modificada superficialmente no se presentan en los materiales donde las fibras no fueron tratadas. La inclusión de la polisulfona en la matriz de los compuestos laminados, sobre las propiedades de delaminación se traduce en aumento de la energía de fractura G_{IC} . Sin embargo cuando el agente de acoplamiento es aplicado a la fibra y la resina es modificada parece existir un efecto de sinergismo en el incremento de la energía de fractura G_{IC} .

Agradecimientos

A la QFB. Silvia Beatriz Andrade Canto por las microfotografías de las superficie de falla en el SEM y a la IQ. María V. Moreno Chulim por la silanización de las fibras de carbón.

Referencias

1. S. Bhuniya and B. Adhikari, Journal of Applied Polymer Science 90 (6), 1497-1506 (2003).
2. M. Harada, K. Sumitomo, Y. Nishimoto and M. Ochi, Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics 47 (2), 156-165 (2009).



XXV
Congreso Nacional
de la Sociedad
Polimérica de México

Mérida, Yucatán, 7-10 de Noviembre de 2012

3. G. Pena, A. Eceiza, A. Valea, P. Remiro, P. Oyanguren and I. Mondragon, *Polymer international* 52 (9), 1444-1453 (2003).
4. M. Franco, M. Corcuera, J. Gavaldà, A. Valea and I. Mondragon, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 35 (2), 233-240 (1998).
5. C. B. Bucknall and A. H. Gilbert, *Polymer* 30 (2), 213-217 (1989).
6. H. S. Min and S. C. Kim, *Polymer Bulletin* 42 (2), 221-227 (1999).
7. J.-M. Park, D.-S. Kim, J.-W. Kong, M. Kim, W. Kim and I.-S. Park, *Journal of Colloid and Interface Science* 249 (1), 62-77 (2002).
8. B. Ellis, *Chemistry and technology of epoxy resins*. (Blackie Academic & Professional, 1993).
9. I. Mondragon, P. Remiro, M. Martín, A. Valea, M. Franco and V. Bellenger, *Polymer International* 47 (2), 152-158 (1999).
10. K. Mimura, H. Ito and H. Fujioka, *Polymer* 41 (12), 4451-4459 (2000).
11. P. Huang, S. Zheng, J. Huang, Q. Guo and W. Zhu, *Polymer* 38 (22), 5565-5571 (1997).
12. S. Zheng, Y. Hu, Q. Guo and J. Wei, *Colloid & Polymer Science* 274 (5), 410-417 (1996).
13. S. Zheng, R. Gao, J. Li and Q. Guo, *Journal of Applied Polymer Science* 89 (2), 505-512 (2003).
14. M. H. Wang, Y. F. Yu and S. J. Li, *Science in China Series B: Chemistry* 50 (4), 554-561 (2007).
15. J. A. Rodríguez Laviada.
16. M. Escalante-Solís, Tesis de Maestría, Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., 2010.
17. M. S. Madhukar and L. T. Drzal, *Journal of Composite Materials* 26 (7), 936-968 (1992).
18. P. Compston, P. Y. B. Jar, P. Burchill and K. Takahashi, *Applied Composite Materials* 9 (5), 291-314 (2002).
19. R. Day, P. Lovell and A. Wazzan, *Composites Science and Technology* 61 (1), 41-56 (2001).

Efecto de la modificación química de fibras de agave en las propiedades físico-mecánicas de materiales compuestos producidos por rotomoldeo.

A. Tejada Guillemín¹; T. García-Hernández¹, J.R. Robledo-Ortíz²; M. Vazquez-Lepe¹; J. Anzaldo Hernández²; R. González Núñez¹

¹Departamento de Ingeniería Química, Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías, Universidad de Guadalajara, Blvd. Marcelino García Barragán 1421, Guadalajara, Jalisco 44440, México

²Departamento 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

RESUMEN

Los materiales compuestos con fibras naturales tienen propiedades estructurales útiles y un costo relativamente bajo. Las ventajas de las fibras naturales sobre las fibras tradicionales de refuerzo como las de vidrio y de carbono, son: bajo costo, baja densidad, alta dureza, propiedades de resistencia aceptables, fácil separación, mejor recuperación de energía, entre otras [1]. La discusión crítica sobre la preservación de los recursos naturales y el reciclaje ha dado lugar a un renovado interés en los materiales compuestos, enfocado en materias primas renovables. Las fibras naturales utilizadas como relleno de refuerzo en polímeros termoplásticos para la producción de materiales compuestos han tenido un rápido crecimiento [2]. La interfase entre las fibras (hidrófilas) y el polímero (hidrófobo) representa un reto formidable para respecto a mejorar la compatibilidad entre ambos materiales [3]. El presente trabajo pretende fortalecer la interfase entre los componentes de los materiales compuestos mediante un tratamiento químico de acetilación con el fin de sustituir las terminaciones hidrofílicas de la celulosa por grupos acetato de naturaleza hidrófoba material y lograr mejorar las propiedades físico-mecánicas del material compuesto.

Introducción

Las deficiencias relacionadas con las fibras naturales deben ser superadas antes de usarlas en materiales compuestos con polímeros. Estas fibras son hidrófilas ya que se derivan de material lignocelulósico que contiene grupos hidroxilos, lo que ocasiona que se hinchen y en última instancia se pudran al ser atacadas por hongos. Además, las fibras naturales son incompatibles con los termoplásticos hidrófobos como las poliolefinas. De esta manera, la mayor limitante para la utilización de las fibras como material de refuerzo es la pobre adhesión interfacial entre la fibra polar hidrófila y la matriz no polar hidrófoba. En este sentido una posibilidad para mejorar la compatibilidad entre ambos materiales es modificar la fibra químicamente [3].

La acetilación de fibra es uno de los métodos mejor conocidos. Se aplicaba originalmente a la madera para estabilizar las paredes celulares contra la humedad mejorando su estabilidad dimensional y su degradación ambiental [4]. El tratamiento con anhídrido acético sustituye los grupos hidroxilo de la pared celular con grupos acetato modificando las propiedades de la celulosa haciéndola hidrófoba. Existen otros tratamientos como la eterificación con epóxidos, el tratamiento con peróxido y acetona, la benzolización con cloruro de benzoilo, el tratamiento con silano, entre otros [5-7].

A diferencia de la extrusión o inyección en el caso del procesamiento por rotomoldeo no existen los esfuerzos de corte durante el procesamiento necesarios para el funcionamiento eficiente de agentes compatibilizantes por lo que el método de modificación química de la fibra es una alternativa al uso de dichos agentes. Dentro de los materiales compuestos obtenidos por rotomoldeo, existen trabajos en los que la fibra recibió un tratamiento para mejorar la adhesión con el polietileno, se encuentran los realizados por Wing [6], quien trató fibras de lino con sustancias como silano, cloruro de benzoilo y peróxido y logrando incrementar las propiedades de resistencia al impacto hasta en 15% y dureza hasta en 10% con respecto a los materiales compuestos con fibra sin tratar; por otro lado Torres y Aragón [7], utilizaron tratamientos para fibras de cabuya y sisal que incluían soluciones de jabón no iónico, ácido esteárico y acetona obteniendo un material con menor deformación plástica y una mayor elasticidad acompañada de tiempos de recuperación más cortos.

Experimental

Para la realización de los materiales compuestos se utilizó fibra de agave (*tequilana* weber var. azul), obtenida de un centro de acopio de desechos de la industria tequilera, en Tequila, Jalisco México, y polietileno lineal de media densidad RO93650 (Polímeros Nacionales, México). Para los tratamientos químicos de la fibra se utilizó anhídrido acético y acetato de potasio como catalizador (Analytyka, México). Se realizaron tres diferentes composiciones utilizando dos tamaños de fibra y una mezcla de ambas a tres concentraciones distintas:

Tabla 1. Composición de los materiales compuestos.

Tamaño de fibra	Concentración de fibra (%)		
M50 150 - 210 μm (cortas)	5	10	15
M100 290 - 350 μm (largas)			
Mezcla (50/50)			

El tratamiento químico se realizó en un rotavapor Buchi a 20 rpm con baño de aceite a 120°C durante 120 minutos utilizando 5 unidades de volumen (L) de anhídrido acético por cada unidad de masa de fibra de agave (kg) y una unidad de masa de acetato de potasio como catalizador por unidad de masa de fibra.

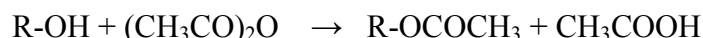
El material fue premezclado con las proporciones de fibra (acetilada o no acetilada) indicadas en la Tabla 1, colocado en un molde cilíndrico y luego procesado en una máquina de rotomoldeo durante 20 minutos a 260°C con un periodo posterior de 25 minutos para su enfriamiento. Una descripción mas detallada de máquina de rotomoldeo y del moldeo utilizados se encuentran en Lopez-Bañuelos et al., [8]. Las piezas rotomoldeadas se retiraron del molde y se realizaron las siguientes pruebas:

- Resistencia al impacto siguiendo el procedimiento estándar de prueba ASTM D5420 utilizando un Impactador Gardner marca Custom Scientific Instruments.

- Resistencia a la tensión siguiendo el método estándar de prueba ASTM D638 en un equipo universal de pruebas mecánicas marca Instron, modelo 4411.
- Absorción de agua según el procedimiento estándar ASTM D570.

Resultados y Discusión

Es posible representar la acetilación de las fibras naturales como:



donde R-OH es el grupo hidroxilo de los componentes de las fibras. La velocidad de reacción de acetilación es proporcional al número de grupos hidroxilos disponibles para reaccionar y a la concentración de anhídrido acético.

$$-r_{OH} = k' C_{OH} C_{AA}$$

Cuando se tiene un exceso de anhídrido acético la velocidad sólo es proporcional al número de grupos hidroxilos disponibles, entonces podemos escribir:

$$-r_{OH} = k C_{OH}$$

es decir se tiene una reacción de primer orden. Integrando la anterior y escribiendo en términos de % de ganancia de peso (%WG) tenemos que:

$$\%WG = \alpha (1 - e^{-kt})$$

donde k es la velocidad específica de reacción de primer orden y α el valor final de %WG. En la Figura 1 se presenta la cinética de acetilación con y sin catalizador. Es posible observar que con catalizador se obtiene un valor máximo de incremento de peso de 24.4% mientras que sin catalizador sólo se llegó a un 14.8%. Como se esperaba, el valor de la constante específica de reacción se incrementa cuando se utiliza catalizador de 0.0257 a 0.0418 1/min.

Las pruebas de tensión son consideradas como la forma más importante y común para caracterizar mecánicamente un material compuesto. En la figura 2 se presenta el módulo elástico para los materiales compuestos preparados con fibras tratadas y sin tratar. Es visible un aumento en el módulo elástico en la mayoría de las composiciones acentuado en los materiales compuestos preparados con fibras largas y con mezcla de fibras cortas y largas. Cabe señalar que los esfuerzos y las deformaciones del material compuesto preparado con fibras tratadas se mantuvieron prácticamente sin cambios respecto de los producidos con fibra que no recibió tratamiento.

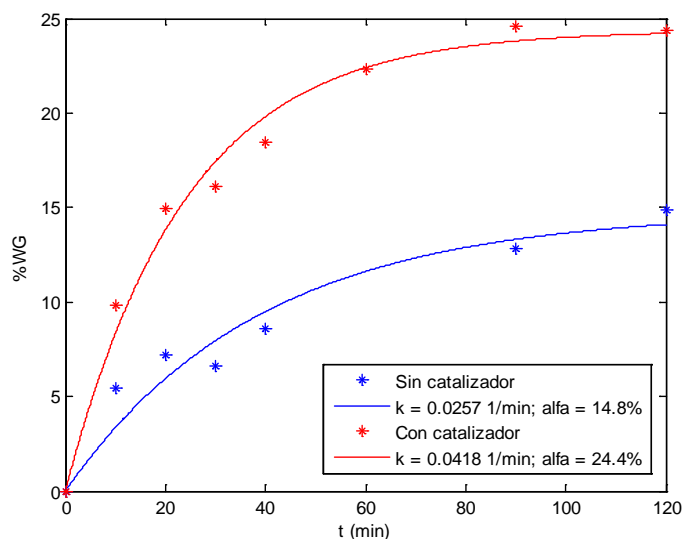


Figura 1. Cinética de la acetilación de fibras de agave con y sin catalizador.

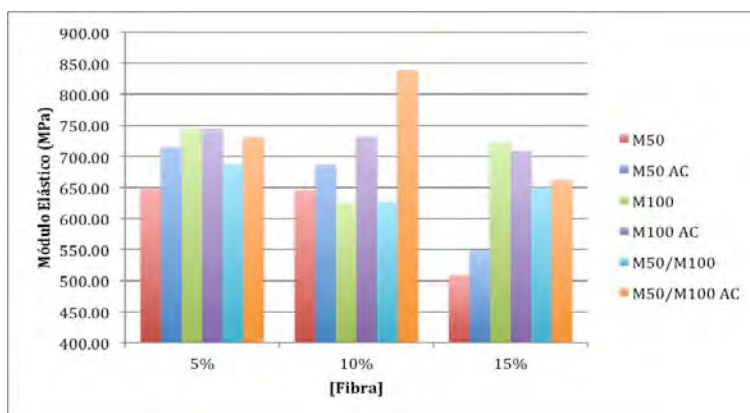


Figura 2. Módulo elástico en tensión como función del contenido de fibra.

Respecto a las propiedades de impacto (figura 3) hubo una significativa disminución de la energía media de falla en el material preparado con fibra tratada químicamente sobretodo en el material que contiene una mayor concentración de fibra dónde hay una disminución de hasta el 45%, también es visible que el material compuesto preparado con fibras cortas es el que presenta los menores cambios. Lo anterior puede explicarse debido a que al mejorar la interfase se tiene un material mas rígido que presentará módulos de elasticidad mayores pero que produce una caída en su resistencia al impacto.

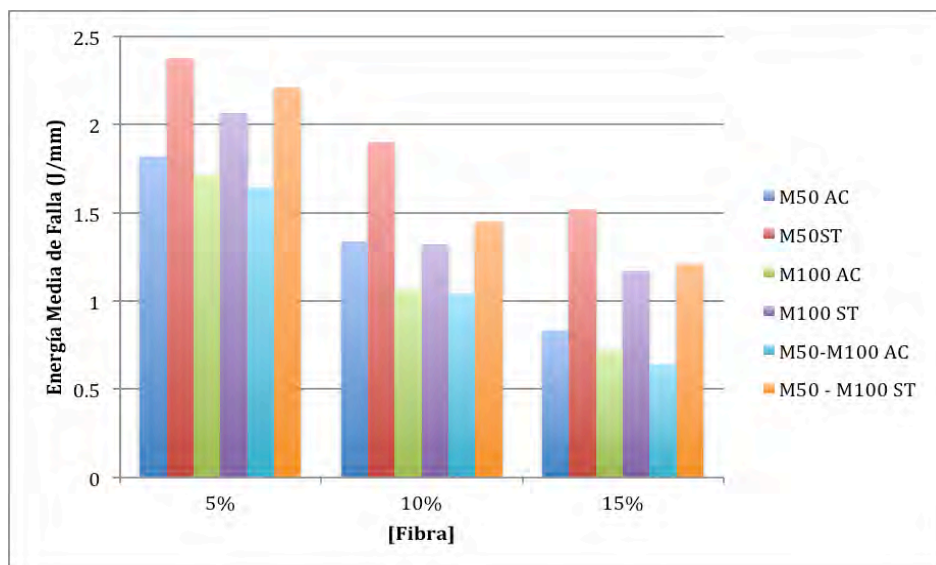
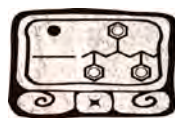


Figura 3. Energía media de falla de los materiales compuestos como función del contenido de fibra.

Los resultados de absorción de agua se presentan en la figura 4. En el caso de la prueba de absorción de agua, existe una disminución en la cantidad de agua absorbida en los materiales compuestos preparados con fibras tratadas respecto de los que utilizaron fibras sin tratar. Dicho decremento se vuelve más visible a medida que aumenta el contenido de fibra. Disminuir la absorción de agua en los materiales tiene como consecuencia una mayor durabilidad y estabilidad de las propiedades mecánicas.

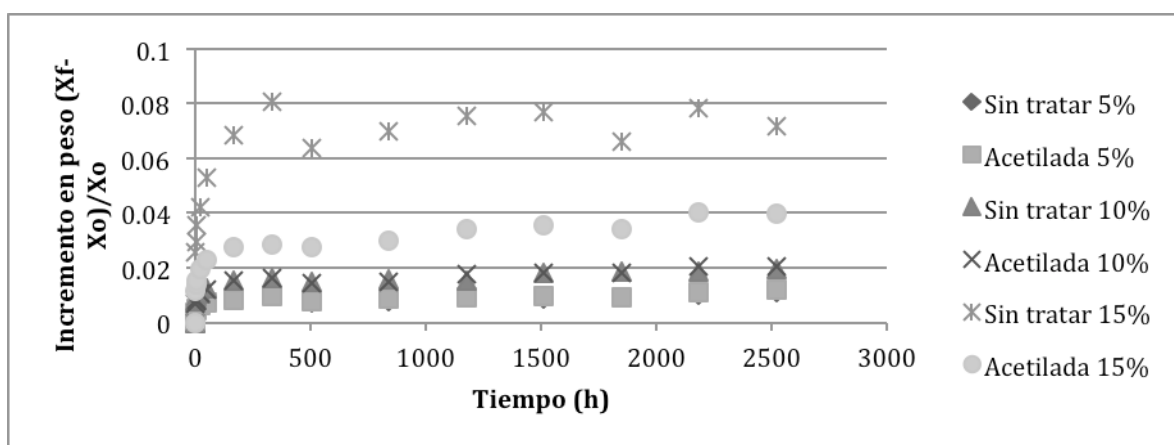


Figura 4. Absorción de agua de los materiales compuestos con fibra tratada y sin tratar.

Conclusiones

La función principal del tratamiento superficial de la fibra con anhídrido acético es la sustitución de grupos funcionales hidrofílicos de la celulosa por grupos funcionales hidrofóbicos para

disminuir la absorción de agua del material, dicho efecto es evidente en el ensayo de absorción de agua realizado; asimismo el tratamiento químico de las fibras muestra efectos positivos en las propiedades de tensión, al aumentar el módulo elástico del material. Sin embargo, se muestra una considerable disminución en la energía media de falla para el ensayo de impacto. A pesar del efecto adverso en la resistencia al impacto el balance en las propiedades resultantes es favorable y la utilidad del tratamiento químico de fibras utilizadas en la elaboración de materiales compuestos es evidente.

Referencias

- [1] LI X., Tabil G., Panigrahi S. J. *Polym. Environ.*, 15, 25 (2007).
- [2] Kim J.K., Pal K., Recent Advances in the Processing of Wood Plastic Composites. 1, 1 (2010).
- [3] Kalia S., Kaith B.S., Kaur I., *Polym. Eng. Sci.* 49, 1253 (2009)
- [4] Rowell R.M., Natural Composites, Fiber Modification. International Encyclopedia of Composites, (1991).
- [5] Matsuda H. Chemical Modification of Solid Wood. Chemical Modification of Lignocellulosic Materials. Ed. Marcel Dekker, New York 159. (1996).
- [6] Wing B. Pretreatment of Flax Fibers for Use in Rotationally Molded Biocomposites. University of Saskatchewan, (2004)
- [7] Torres F.J., Aragón C.L. *Polym. Test.* 25, 568 (2006).
- [8] López-Bañuelos R.H., Moscoso F.J., Ortega-Gudiño P., Mendizabal E., Rodrigue D. González-Núñez R., *Polym. Eng. Sci.*, **in press** (2012).

Reporte de Estudio de Nanotubos de Carbono de Pared Simple en Hule Silicón con Peróxidos.

Y. Vazquez, L. E. Elizalde*; Espinoza J. F.; M.A. Najera-Rivera; A.R.Y. Ruiz-Martinez.

Centro de Investigación en Química Aplica CIQA, Blvd. Enrique Reyna 140, Saltillo, 25253, México.
elizalde@ciqa.mx

RESUMEN

Aquí se reporta la vulcanización de hule silicón con tres diferentes peróxidos (T29, PDC, T1459), adicionando a dichos materiales nanotubos de carbón de pared simple (SWCNT) comparando los resultados obtenidos con materiales formulados con negro de humo (NH). De tales materiales, se analizó su comportamiento en pruebas tensiles tales como cambios en sus módulos, elongación, desgarramiento y dureza. La adición de SWCNTs al material muestra una aceleración en los tiempos de vulcanización cuando se retícula con peróxidos orgánicos. Con respecto a las pruebas mecánicas, se observó un reforzamiento del hule silicón con el agente reticulante T145.

Palabras Clave: Hule silicon, Nanotubos de carbono de pared simple, Nanocompositos, Propiedades Mecánicas.

Introducción.

La propiedad que caracteriza y define a un elastómero es su capacidad de retornar a sus dimensiones originales después de experimentar deformaciones cuando se le aplica un esfuerzo.[1] Para que un material se comporte como un elastómero, es decir que presente elasticidad, se han de cumplir tres requisitos moleculares: a) el material debe estar constituido por macromoléculas, b) la flexibilidad de estas macromoléculas debe ser muy alta, c) las cadenas deben estar enlazadas por uniones estables, formando una red. Para conseguir una elevada elasticidad, y que ésta se conserve en estados deformados retenidos, es necesario unir las cadenas entre sí, y formar un retículo estable, proceso que se denomina vulcanización.[2] En este fenómeno, se transforma un material plástico en otro altamente elástico.

La reticulación de hules silicón se lleva a cabo mediante la vulcanización con peróxidos. En ausencia de otros aditivos, consiste exclusivamente en la creación de un enlace C-C entre las cadenas del polímero. Esta reacción de entrecruzamiento del polímero con peróxido consta básicamente en los siguientes pasos: 1) el peróxido experimenta una rotura homolítica produciendo dos radicales, 2) estos radicales extraen un átomo de hidrógeno del polímero formando un radical polimérico, es la llamada reacción de remoción, 3) dos radicales poliméricos se combinan para formar un entrecruzamiento covalente. Si bien esta reacción en tres pasos es relativamente simple (Figura 1), en general, la reacción real de entrecruzamiento es bastante compleja debido a las numerosas reacciones secundarias que pueden producirse y que compiten con el mecanismo de entrecruzamiento.

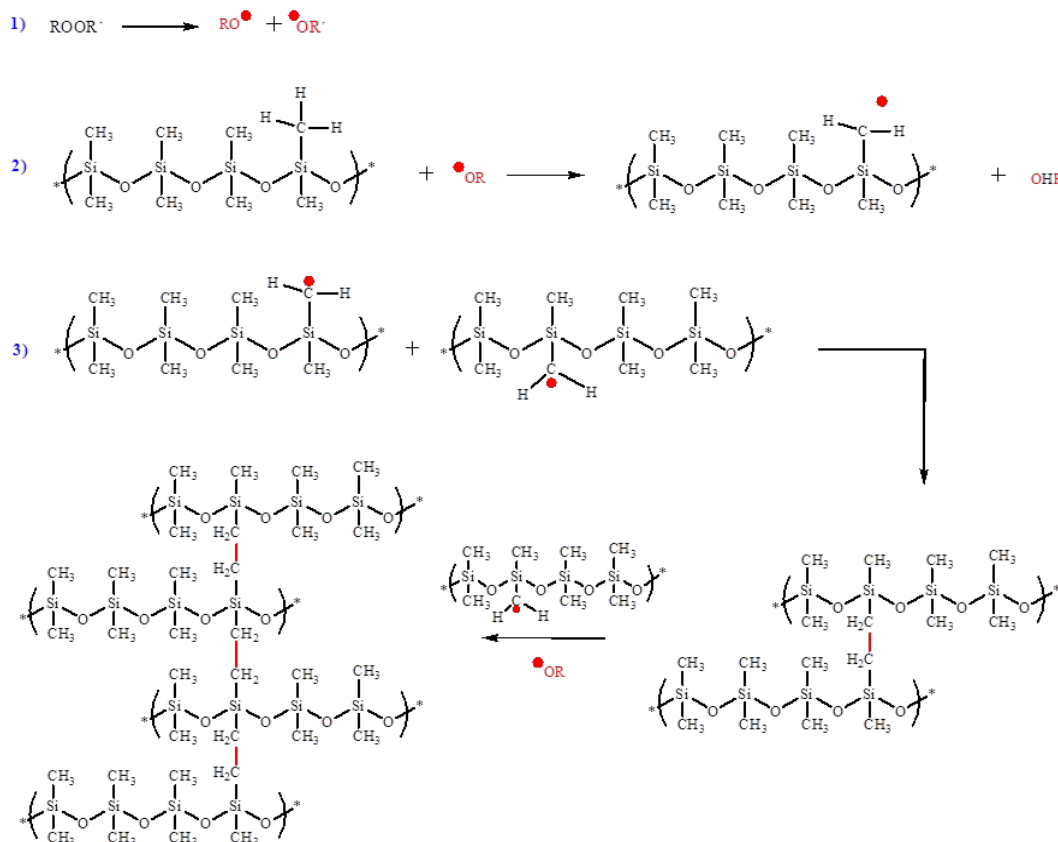


Figura 1. Mecanismo de Entrecruzamiento del Hule Silicón (PDMS) con Peróxido Orgánico.

Entre los peróxidos que se utilizan para la vulcanización de hules silicón se incluyen; peróxido de benzoilo, peróxido de 2,4-dicloro benzoilo, perbenzoato de ter-butilo y peróxido de dicumilo. Los hules silicón tienen de por sí muy baja tensión, por lo tanto es conveniente para muchas aplicaciones incorporar una carga reforzante. En la práctica, la carga más efectiva es la sílica (dioxido de silicio)[3] y se prefieren las sílicas fumantes de tamaño de partícula entre 10 y 40nm. No obstante, esta carga de sílica interacciona fuertemente con el silicón produciendo unaseudovulcanización (“estructura”), que resulta en un incremento de la dureza del compuesto sin vulcanizar, y que se manifiesta ya sea durante el mezclado o durante el almacenamiento. Bajo esta línea, como agente reforzante, los nanotubos de carbono constituyen desde su descubrimiento[4] una buena opción. Por su menor tamaño presentan una enorme área superficial con respecto a su volumen, incrementando la interacción polímero-carga y reduciendo la cantidad necesaria de carga en el compuesto permitiendo alcanzar mejores propiedades mecánicas. [5] Las pruebas tensiles llevadas a cabo en hules de silicón mezclados con SWCNTs también exponen mejoras dramáticas en las propiedades mecánicas como una función del contenido de relleno. El modulo inicial incrementa mostrando ser, aproximadamente, lineal con la fracción en peso. [6] Otro estudio comparativo en nanocompositos basados en silicón con paquetes de SWCNTs y CNFs (nanofibras de carbono) fue reportado por Frogley y col., usando fracciones de relleno (carga) de 1 y 4% evaluando las propiedades mecánicas tensiles en donde un incremento lineal en



la rigidez del compuesto, pero también una reducción en fuerza y deformación a la fractura para ambos tipos de rellenos, se observa con el incremento de este (carga, 4%). Sin embargo, los SCWNT muestran un incremento en el modulo inicial (un comportamiento lineal esfuerzo-deformación al elongarse mas del 10%) comparados a las CNFs. [7] En base a esto y otros estudios, en compositos poliméricos, la dispersión de carga (relleno) así como interacciones interfaciales han mostrado ser parámetros cruciales para realizar las propiedades mecánicas. En efecto, un reto importante en la fabricación de los compuestos CNT/polímero es ceder de manera apropiada las propiedades de los primeros hacia la matriz polimérica.

El objetivo de este trabajo es determinar las condiciones optimas de vulcanizado de hule de silicón, usando tres diferentes peróxidos (T29, PDC, T145) (Figura 2) mediante la evaluación de determinadas pruebas mecánicas. Así como el cambio de estas propiedades al incorporar agentes reforzantes, en este caso los resultados encontrados para compositos de nanotubos de carbono de pared simple (SWCNTs) y hule silicón, se compararon con los resultados de una carga que es común en este tipo de materiales, el negro de humo (NH).

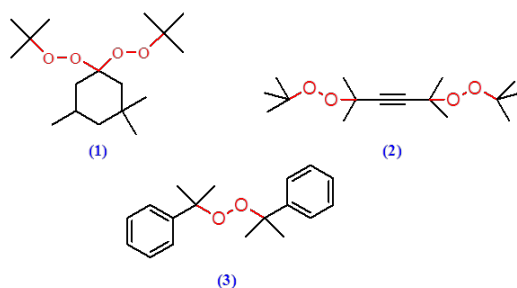


Figura 2. Estructura de Peróxidos Orgánicos
1) T29, 2) T145, 3) PDC

Experimental.

En esta sección se describen de manera consecutiva los pasos a seguir para la obtención tanto de placas como probetas necesarias para evaluar sus propiedades mecánicas. **Dispersión de los Nanotubos.** Las dispersiones fueron preparadas disolviendo el hule silicón en xileno (100mg/10ml), y separadamente tanto SWCNTs como el NH se dispersaron en xileno por ultrasonido (0.7g/ 500ml, 20min, 6W). Entonces las dos dispersiones fueron mezcladas y se sometió a procesos de ultrasonido por 30min. El disolvente fue removido por evaporación a 70°C por tres días con agitación continua. La placa endurecida fue después mezclada mecánicamente en el molino con los demás ingredientes de formulación. **Proceso de Molienda.** Los compósitos fueron preparados en un molino de rodillo. El rotor operaba a una relación de velocidad de 1:1.4, el hule silicón se mezclo con el peróxido y la carga correspondiente, placa endurecida, a temperatura ambiente de manera homogénea. La cantidad de NH y SWCNTs fue de 0.7 phr. La formulación de los compuestos se describe en la Tabla 1 y una vez preparados se determino el tiempo y temperatura de vulcanización.

Tabla 1. Formulación de compuestos elastomericos con peróxidos.

Ingredientes	Cantidad (g)		
Peroxido (T29/PDC/T145)	2.5	2.5	2.5
PDMS	100	100	100
NH	---	0.7	---
SWCNTs	---	---	0.7



Elaboración de placas. Se llevo a cabo mediante moldeo por compresión, utilizando placas de 2mm de espesor, el proceso consiste en introducir los compuestos formulados en dichas placas a una temperatura determinada bajo una presión de 30 Ton/cm². La temperatura y el tiempo varían según sea el caso a vulcanizar. **Pruebas de Tensión y Desgarre.** Los cortes de las placas se realizaron de acuerdo a la norma ASTM D-412 y ASTM D-624. Después de contar con las probetas de adecuadas medidas, se colocan en un cuarto de acondicionamiento, con una temperatura de 25°C ± 1°C y humedad relativa del 50% por 24hr. Una vez transcurrido el tiempo, se utilizó la maquina universal con una velocidad de 8.47 mm/seg y una celda de 453.59 Kg para realizar las pruebas. **Prueba de Dureza.** Se uso un durómetro Shore A (ASTM D-2240). Este parámetro se determinó midiendo la penetración de una indentor (o aguja) en el material bajo una fuerza constante.

Resultados y Discusión.

1.- Determinación de tiempo de vulcanización (t_v) para las formulaciones de Hule Silicón/Agentes Reticulantes. En la presente investigación, se analizó el tiempo de vulcanización para la formulación de hule silicón (PDMS) con dos diferentes cargas, nanotubos de carbón de pared simple (SWCNTs) y negro de humo (NH), utilizando tres peróxidos orgánicos (T29, PDC, T145) como promotores de entrecruzamiento, las composiciones de las formulaciones son mostrada en la Tabla 1, en total se formularon 9 muestras en el molino de rodillos bajo las condiciones descritas en la metodología. Con ayuda del Reómetro de Disco Oscilatorio Monsanto se colocó una porción de las formulaciones para estimar el tiempo de vulcanización, para ello se consideró tres temperaturas de vulcanización, las cuales se indican en la Tabla 2.

Tabla 2. t_v para PDMS reticulado peróxidos orgánicos.

T_v (°C)	Formulación	t_v (min)
129	Calculados	6.37*
	T29	6.4
	T29-NH	5.3
	T29-SWCNTs	4.3
160	Calculados	4.25*
	PDC	4.24
	PDC-NH	4.00
	PDC-SWCNTs	3.8
173	Calculados	6.13*
	T145	6.24
	T145-NH	5.00
	T145-SWCNTs	4.00

*La energía asociada a la descomposición y el tiempo de vida media $t_{1/2}$, se calcula considerando una ecuación cinética de primer orden: $t_{1/2} = \ln 2/k_d$, en donde: k_d = constante cinética de descomposición.

Como regla general, y de acuerdo a los datos, podemos indicar que la vulcanización se acelera al introducir al sistema cargas puesto que funcionan como sitios reactivos[8] ya que generan puntos calientes debido a su conductividad térmica, de esta manera, obtenemos menores tiempos de vulcanizado (t_v) para las formulaciones con negro de humo (NH) y nanotubos de carbón de pared simple (SWCNTs) mostrados en la Tabla 2, en donde estos últimos registran los menores t_v para

cada agente reticulante. La serie de formulaciones reticuladas con PDC muestra los menores tiempos para llevar a cabo la vulcanización ($t_v < 4$ minutos) comparadas con las series de T29 y T145. Esto es debido a la menor estabilidad de este compuesto que provoca que la constante de descomposición sea más alta ocasionando una mayor rapidez de la formación del radical propagante.

2.- Resultados para formulaciones con NH y SWCNTs.

a) **Propiedades mecánicas de Hule Silicón/Agentes Reticulantes.** Una vez establecidos los tiempos y temperaturas necesarias para llevar a cabo la vulcanización de cada una de las formulaciones de hule silicón con sus respectivas variantes y con el fin de evaluar el efecto de los SWCNTs sobre las propiedades mecánicas de los composites de este hule, se fabricaron placas de las formulaciones de 2mm de espesor y 20 cm x 20 cm en sus dimensiones. Las placas obtenidas fueron cortadas con un suaje de acuerdo a la norma ASTM D 412 y sus propiedades mecánicas como esfuerzo tensil, desgarro y dureza se determinaron en una maquina universal bajo las normas ASTM D 624, ASTM D 2240. En las Tablas 3 y 4 se muestran los resultados obtenidos. En las Figura 3, se muestran las graficas del comportamiento de esfuerzo tensil de los materiales obtenidos.

Tabla 3. Resultados para Hule Silicón (PDMS) con agentes reticulantes.

Formulación	Fza (Ns)	Módulo		Tensión (MPa)	Elongación (%)
		100%	300%		
T29	53,4	0.46	1.50	3.57	610
T29-NH	69,9	0,44	1,42	4.88	785
T29-SWCNTs	49,3	0,43	1.48	3.83	635
PDC	90,6	0.63	2.23	5.01	565
PDC-NH	53,4	0.40	1.91	3.88	545
PDC-SWCNTs	62,3	0.55	1.74	3.42	530
T145	96,5	0.68	2.01	5.17	630
T145-NH	72,9	0.69	2.20	4.02	665
T145-SWCNTs	77,4	0.68	2.13	5.99	510

En forma general, y de acuerdo con los resultados obtenidos, podemos mencionar las siguientes generalidades a) El comportamiento en las propiedades mecánicas de los hules sin carga presentan valores de elongaciones, módulo, fuerza tensil, con la siguiente tendencia de acuerdo al tipo de agente reticulante empleado; T145>PDC> T29 b) Esta misma tendencia se sigue para los materiales NH y SWCNT, c) Al introducir cargas (NH y SWCNT) al hule silicón, se observa que disminuyen en estas mismas propiedades. Es necesario hacer notar que el desempeño de los hules con respecto a sus propiedades mecánicas depende fuertemente de la dispersión de la carga en el material, los enlaces formados por los agentes reticulantes, y la inhibición de la propagación del agente reticulante en las cadenas poliméricas. Para mayor comprensión analizaremos primero cada una de las series independientemente con el fin de ver su modificación con respecto a la carga añadida.



En la Figura 3.1 se puede apreciar que los valores más altos de deformación son del vulcanizado de PDMS con negro de humo (T29-NH) superior en un 23% con respecto a T29 así como también del material obtenido con SWCNTs (ambos presentan el 600% de deformación). Con respecto a los resultados obtenidos para el reticulado de SWCNT tiene un esfuerzo tensil inferior en un 27% con respecto al NH y 6% superior a PDMS sin carga, estos resultados nos permiten mencionar que los nanotubos de carbono en SWCNTs no refuerzan la matriz elastomérica en comparación con el NH.

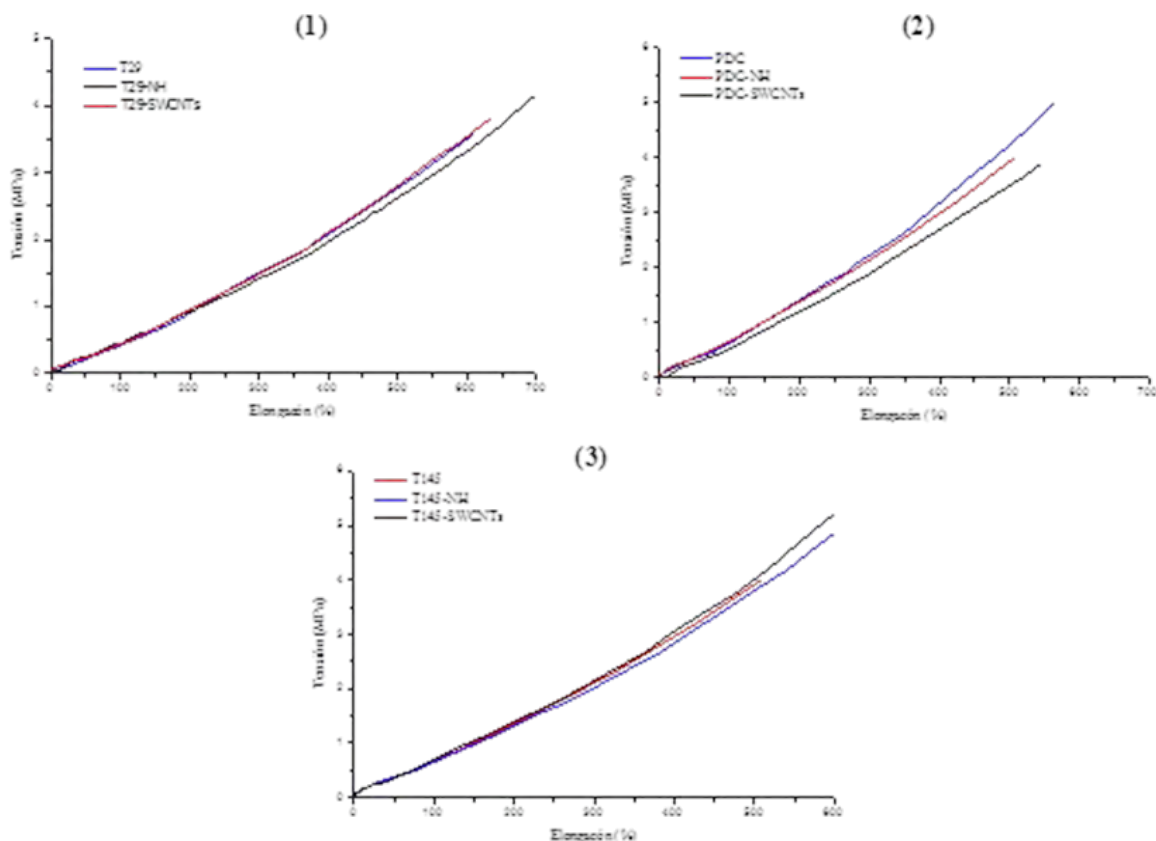


Figura 3. Esfuerzo tensil para los materiales formulados con hule silicón (PDMS) empleando: (1) 1,1-Di(*tert*-butilperoxi)-3,5,5-trimetilciclohexano (T29), como agente de vulcanizado, negro de humo (NH) y nanotubos de carbono de pared simple (SWCNT). (2) peróxido de dicumilo, como agente de vulcanizado, negro de humo (NH) y nanotubos de carbono de pared simple (SWCNTs). (3) 5-Dimetil-2,5-di-(*tert*-butilperoxi)hexine (T145), como agente de vulcanizado, negro de humo (NH) y nanotubos de carbono de pared simple (SWCNT).

En los compuestos vulcanizados con peróxido de dicumilo (PDC), Figura 3.2, se observa que no presentan una diferencia significativa en promedio de 6% en los resultados de elongación, la mayor es para PDC sin carga (565%), y menor para la formulación modificada con nanotubos (PDC-SWCNTs, 530%). La tensión disminuye conforme se le agregan cargas resultando ser la menor para PDC-SWCNTs (3.42MPa), en este sentido el modulo disminuye también al agregar



cargas. Para los materiales obtenidos cuando se emplea T145 como agente de vulcanizado, las elongaciones para el material sin carga (T145) en la Figura 3.3, disminuye dependiendo de la carga utilizada; el material elaborado sin carga (T145) presenta el mayor valor (592%), seguido por los modificados con NH y SWCNTs. Con respecto a los resultados obtenidos para el reticulado de SWCNTs tiene un esfuerzo tensil superior en un 16% con respecto al PDMS sin carga y superior en un 33% con PDMS con NH, el modulo a 300% es inferior en un 8% que PDMS sin carga y superior en un 3% que PDMS con negro de humo. En general se logro un pequeño cambio considerable al introducir cargas al material haciendo pensar que se formo una red mas rígida.

b) Desgarro, Dureza de Hule Silicón/ Agente Reticulantes. La resistencia al desgarro y la dureza es otra de las propiedades evaluadas en los materiales obtenidos, la primera nos indica el grado de fuerza que es necesario para su ruptura y la segunda el grado de rigidez formado en el material. Las determinaciones se realizaron de acuerdo a la norma ASTM D numeros 624 y 2240, los resultados se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3. Resultados de Dureza y Fuerza para PDMS

Formulación	Fza (Nw)	Dureza
T29	26.88	39.6
T29-NH	26.47	44.6
T29-SWCNTs	27.93	45.8
PDC	36.60	41.9
PDC-NH	34.87	46.6
PDC-SWCNTs	35.51	48.6
T145	27.64	42.3
T145-NH	30.03	48.2
T145-SWCNTs	35.32	50.2

De acuerdo a los resultados obtenidos, se puede llegar a las siguientes observaciones; a) Para todas las formulaciones obtenidas (sin carga, NH y SWCNT), en la propiedad de fuerza al desgarro mostró el siguiente comportamiento T145>PDC>T29, b) De acuerdo a los datos obtenidos en forma general para los compositos preparados con SWCNTs mejoran la propiedad de resistencia al desgarro en un 7% cuando se compara con los compositos de NH, c) Los vulcanizados obtenidos adicionados con SWCNTs mejoran en promedio un 8% la propiedad de resistencia al desgarro con respecto al hule silicón sin carga. Sin embargo, a pesar de los cambios observados en la fuerza al desgarro inferiores al 10% de los compuestos silicón al incorporar SWCNTs con respecto a los blancos (PDMS sin carga) y a los tratados con NH, son destacados independientemente los resultados obtenidos de PDMS con el agente reticulante T145. Ya que T145-SWCNTs incrementa un 22% con respecto a PDMS sin carga y un 15% con respecto al silicón con NH. Por lo que podemos afirmar que los nanotubos de carbono (SWCNTs) ayudan al reforzamiento del material puesto que su fuerza de desgarro es mayor con respecto a las formuladas sin carga y con NH. Caso contrario sucede para T29 y PDC en donde los nanotubos



de carbono (SWCNTs) tienen un pobre reforzamiento del material ya que requieren menor fuerza para romperse que las matrices elastoméricas formuladas sin carga y con NH.

Por otro lado, en la propiedad de dureza podemos decir que a) Para las formulaciones obtenidas (sin carga, NH y SWCNT), en esta propiedad mostró el siguiente comportamiento T145>PDC>T29, b) Con respecto a los datos obtenidos y forma general para los composites preparados con SWCNTs se mejora la propiedad en un 4% con relación a los composites de NH, c) Los vulcanizados obtenidos adicionados con SWCNTs mejoran en promedio un 14% con respecto al hule silicón sin carga. La propiedad de dureza cambia considerablemente al adicionar nanotubos de carbono (SWCNTs) o negro de humo (NH) con relación a las matrices poliméricas sin carga mostrando que aumenta el grado de rigidez en las matrices.

Discusión.

Para explicar el pobre efecto de los nanotubos de carbono sobre las propiedades mecánicas del hule silicón, descritas anteriormente, es necesario considerar varios factores en el proceso de vulcanización:

a) el efecto que tiene la dispersión de las cargas en la matriz polimérica, como se ha mencionado en la literatura al hablar de nanotubos de carbono es inevitable que se tenga aglomeración de los SWCNTs, sin embargo aunque es una variable a considerar, en el desarrollo de nuestro trabajo experimental consideramos un tiempo de dispersión de más de media hora en la dispersión de los nanotubos en una solución de hule silicón, con este procedimiento suponemos que aunque no del todo se pudo evitar la aglomeración, esta pudo ser minimizada.

b) Como se ha mencionado anteriormente la vulcanización con peróxidos orgánicos consta principalmente de tres pasos relativamente simples, en general, la reacción real de entrecruzamiento es bastante compleja debido a las numerosas reacciones secundarias que pueden producirse y que compiten con el mecanismo de entrecruzamiento. Durante este proceso los radicales formados (los cuales son muy reactivos) pueden experimentar varios tipos de reacciones como; de escisión del radical polímero, transferencia del radical, oxigenación y adición del radical al doble enlace. Estas reacciones indudablemente darían lugar a una disminución de la eficiencia del peróxido como agente de entrecruzamiento de elastómeros. Inmediatamente después de la ruptura homolítica del peróxido los fragmentos radicales pueden sufrir reagrupaciones que cambian la identidad de los fragmentos iniciales. Esta respuesta puede disminuir la eficiencia de los radicales.

Conclusiones.

En el presente trabajo de investigación, se observó el efecto de los nanotubos de carbono de pared simple cuando son incorporados al hule silicón empleando peróxidos orgánicos como agentes reticulantes, T29, PDC, T145. Uno de los principales efectos de SWCNTs en el proceso de vulcanización con peróxidos orgánicos es que éstos en presencia de radicales libres incrementan el proceso de reticulado debido a que se disminuyen los tiempos de vulcanización. Sin embargo se observa una reducción de las propiedades mecánicas del hule por la incorporación de SWCNT, ha excepción del composite reticulado con el peróxido T145 el cual muestra un aumento del 16% en esfuerzo tensil, un incremento del 22% en la propiedad de resistencia al

desgarro y un 14% en la propiedad de dureza con respecto al hule silicón sin carga. Mientras que las propiedades mecánicas de los composites reticulados con T29 y PDC son inferiores al 10%.

Referencias.

1. Charrier, Jean Michel. Polymer Materials and Processing, Plastic, Elastomers and Composites. New York : Hanser Publishers. pp. 193.
2. Barlow, Fred W. Rubber compounding principles, materials and techniques.
3. Dr. Luis Francisco Ramos de Valle., Dr. Saúl Sánchez Valdes. Vulcanización y formulación de Hules. Ed. Limusa.pp148.
4. S, Iijima.,. Nature., . 1991, Vol. 354, pp. 56.
5. Hull, D. y Clyne, T. W. An Introduction to composite Materials; Cambridge University Press: Cambridge, UK,. 1996.
6. Bokobza, L.,. Polymer., . 2007, Vol. 48, pp. 4907.
7. Sandler, M. S. P. Shaffer and J. K. W. Carbon Nanotube/Nanofibra Polymer.
8. Lopez-Manchado, M.A., Biagiotti, J., Valentini, L., Kenny, J.M.,Journal of Applied Polymer science.,2004;92:3394.



Estudio del efecto de la humedad en la interface de una resina epoxídica modificada con polisulfona y una fibra de carbono

M.A Dzul Cervantes, M.V. Moreno Chulim, A. Valadez González, P.J. Herrera Franco
Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C. 130 No.43, Chuburná de Hidalgo, 97200, Mérida, Yucatán,
México. pherrera@cicy.mx

RESUMEN

Se estudió el efecto de la humedad en la resistencia interfacial de una resina epoxídica modificada con polisulfona y una fibra de carbono. Se realizaron seis combinaciones entre las propiedades superficiales de las fibras y la resina epoxídica: fibra de carbono comercial IM7, fibra de carbono IM7 lavada con ácido nítrico para la remoción del sizing de fábrica y fibra de carbono IM7 tratada con ácido nítrico y posteriormente tratada con un silano tipo 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano como agente de acoplamiento, cada una de éstas reforzando una matriz de resina epoxídica, en un caso la resina diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA), y en un segundo, la misma resina modificada por la inclusión de un polímero termoplástico, específicamente la Polisulfona al 8.75% en relación al peso de la resina. Todas ellas fueron sometidas a dos condiciones de humedad relativa, 25% y 95% y se monitoreó la pérdida y la ganancia en peso por efecto de la humedad. Se realizaron pruebas dinámico-mecánicas para analizar el cambio en las propiedades mecánico dinámicas del material. Para la medición de la resistencia interfacial se utilizó la técnica de la microgota, la cual relaciona la fuerza necesaria para la falla interfacial con la longitud embebida del refuerzo en la matriz. De los resultados obtenidos se notó que el esfuerzo cortante interfacial es afectado de manera negativa por la humedad, sin embargo la inclusión de la polisulfona contribuye a que la adsorción de agua en la resina sea menor y por ende el efecto degradante en las propiedades mecánicas del material sea menor.

Introducción

Dos de los principales materiales utilizados en los sistemas fibra-matriz, son la fibra de carbono y la resina epoxídica, que se caracteriza por su alta resistencia y rigidez. Estas propiedades combinadas con las propiedades mecánicas de las fibras, dan como resultado un material de ingeniería atractivo que puede ser usado en la fabricación de elementos estructurales, recubrimientos y otras aplicaciones de ingeniería. Sin embargo, la resina epoxídica una vez entrecruzada, puede resultar en un material frágil, por lo que es necesario modificarla con materiales termoplásticos, tal como la polisulfona, para contrarrestar este problema. Asimismo, para lograr una mejor adhesión a la matriz, la fibra de carbono debe ser tratada con un agente de acoplamiento. En este caso se utilizó uno de tipo silano. Estas modificaciones tanto a la fibra como a la matriz buscan mejorar las propiedades mecánicas de la interfase, ya que de ella dependerá la adecuada transferencia de cargas de la matriz a la fibra, y con ello la optimización del material para su aplicación final.

Se ha reportado en la literatura técnica que las propiedades mecánicas de un material compuesto a base de fibra de carbono-resina epoxídica disminuyen con su exposición a ambientes húmedos. [1] Por otro lado, también se han realizado estudios de la modificación de una resina epoxídica con diferentes porcentajes de materiales termoplásticos (polisulfona, PSF) que resultan en un incremento de las propiedades mecánicas. Se halló que la PSF en porcentaje de 8.75% en relación al peso de la resina resulta en la mejora de las propiedades de impacto. [2]

En este trabajo, se estudia el efecto de la absorción de humedad en la resistencia cortante interfacial mediante la técnica de la microgota en un material compuesto a base de resina epoxídica modificada con polisulfona y una fibra de carbono utilizando un silano como agente de

acoplamiento. Primeramente, en muestras equilibradas a una humedad relativa del 25% y posteriormente a una humedad relativa del 95% en ambos casos a temperatura constante.

Experimental

Se utilizaron fibras de carbón de alta resistencia y módulo intermedio, tipo IM7 de Excel Corporation, en forma de mecha con 12,000 filamentos,. Se utilizó una resina epoxídica de diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA), Epon 828, de “Shell Corporation” como matriz. Como agente de entrecruzamiento se utilizó la diamina aromática meta-fenilén-diamina (mPDA por sus siglas en inglés) de la empresa Aldrich Chemical Company. Se incorporó un agente de acoplamiento 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano para mejorar la adhesión interfacial. Como material termoplástico para el incremento en las propiedades mecánicas de la resina se utilizó la polisulfona (PSF) P-1700 que es un termoplástico rígido, de alta resistencia.

Para la determinación del módulo de almacenamiento y de la tangente δ se utilizó un Analizador Mecánico Dinámico modelo DMA-7 de la marca Perkin Elmer. Para determinar la compatibilidad entre los materiales se utilizó la prueba de ángulo de contacto, y se empleó un goniómetro marca Tantec, modelo LR92249. Para la prueba de la resistencia cortante interfacial (RCI) se utilizó un marco de cargas modelo Minimat, equipado con una celda de carga de 50 gr, la prueba se realizó a una velocidad de 0.02 mm/min y para monitorear la prueba in situ, se utilizó un lente de amplificación 50x, marca Olympus, Neo Plan 50. Para la medición del efecto de las variables estudiadas sobre la RCI se realizó un análisis de varianza (ANOVA, por sus siglas en inglés)

Se realizaron seis combinaciones entre las propiedades superficiales de las fibras y la resina epoxídica: fibra de carbono comercial IM7 (FST), fibra IM7 lavada con ácido nítrico para la remoción del sizing de fábrica (FCA) y fibra IM7 tratada con ácido nítrico y posteriormente tratada con un silano tipo 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano como agente de acoplamiento (FCT), cada una de éstas reforzando una matriz de resina epoxídica, en un caso (RST), la resina diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA), y en un segundo (RCT), la misma resina con inclusión de un polímero termoplástico, específicamente PSF al 8.75% en relación al peso de la resina, ambas con un catalizador mPDA en relación estequiométrica de 14.5% en base al peso de la resina.

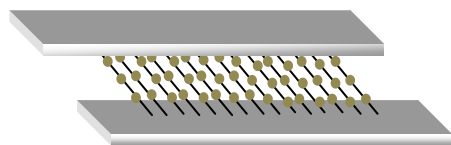


Figura 1. Esquema de los marcos de acero inoxidable con fibras de carbono conteniendo microgotas de resina epoxídica.



Figura 2. Esquema de la fibra de carbono conteniendo microgotas de resina epoxídica fijadas en una base de aluminio

Las muestras para la medición de RCI fueron preparadas colocando en un marco de acero inoxidable fibras individuales de carbono a una distancia aproximada de otra de 5 mm (Figura 1) a las cuales, posteriormente se les depositaron gotas de resina epoxídica con o sin PSF, con ayuda de una jeringa de 3 ml. El proceso de entrecruzamiento se realizó en una estufa a vacío a una temperatura de 75°C durante 2 horas, y después la temperatura fue incrementada a 125°C y se mantuvo durante 2.5 horas. Posteriormente se enfriaron las muestras hasta temperatura ambiente.

Para el análisis del efecto de la humedad en los materiales se adhirieron las muestras de las seis diferentes formulaciones en bases de acero inoxidable (Figura 2), y se expusieron en desecadores al 25% y 95% de H.R, para observar la pérdida y ganancia en peso respectivamente por efecto de la humedad. Primero los especímenes se colocaron en el desecador al 25% de H.R, hasta que el cambio en peso fue constante y posteriormente estas muestras fueron trasladadas a un desecador al 95% de H.R hasta que el peso de la muestra fuera constante.

Resultados y Discusión

La Figura 3 muestra las isotermas de absorción de humedad a 25% y 95% de H.R. para ambas resinas. Puede observarse que en los primeros 8 días la ganancia de humedad aumenta proporcionalmente con respecto al tiempo y es característico de un proceso tipo Fick. [5] A partir del día 10 la rapidez de absorción de humedad empieza a disminuir y se estabiliza a partir del día 30 para ambas resinas. Este comportamiento es muy similar a los reportados en la literatura. [3,4] El porcentaje de ganancia de peso de agua en equilibrio de la RCT es de aproximadamente 1.75% y el porcentaje de equilibrio de la RST esta alrededor de 1.95%. Esta diferencia en la capacidad de absorción de agua de ambos materiales se debe principalmente a la cantidad de resina presente en cada material, debido a que se ha reportado que la polisulfona absorbe menos del 0.3 % en peso de agua. Por otra parte, si se divide el porcentaje de absorción de agua de la resina modificada entre la fracción en peso de resina epoxídica se obtiene $1.75/0.9125 = 1.92\%$ que es semejante a la absorción de la resina sin modificar. Cauich-Cupul [1] y Hernández-Alamilla [6] han reportado valores similares de absorción de agua para esta resina bajo condiciones semejantes de exposición a la humedad. Por otra parte, Pethrick [7] estudió las propiedades dieléctricas y de absorción de agua de una resina epoxídica modificada con una polietersulfona y reporta un comportamiento similar. Por ello se puede decir que la absorción de agua se concentra principalmente en la fase correspondiente a la resina epoxídica y no a la fase termoplástica. Es sabido que el transporte de humedad en sistemas poliméricos está relacionado con la disponibilidad del volumen libre así como con su afinidad al agua. [4]

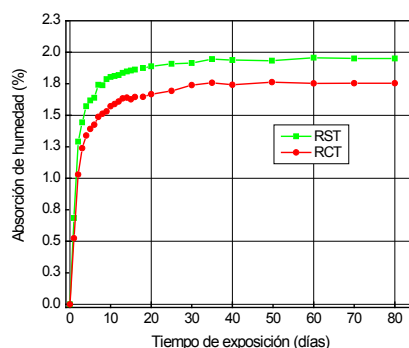
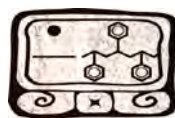


Figura 3. Isotermas de Absorción de agua a 95% H.R y 25°C

Las Figuras 4(a) y 4(b) muestran los módulos de almacenamiento y la $\tan \delta$ obtenidos del análisis dinámico-mecánico para los dos tipos de resina utilizados y equilibradas a 25% y 95% de H.R. En la Figura 4(a) se observa que el módulo a temperatura ambiente de las resinas estabilizadas a



25% de H.R es superior al módulo de las estabilizadas al 95% de H.R. Así la incorporación de la PSF en términos prácticos modifica la estabilidad térmica de la resina, al igual que el contenido de humedad que desplaza hacia temperaturas menores el inicio de la caída del módulo y la temperatura de máxima caída. Colombini [8] concluye que las propiedades de las resinas epoxídicas pueden sufrir pérdidas substanciales debido a la absorción de agua, la cual causa plastificación y disminuye las propiedades mecánicas. La afinidad polímero-agua está relacionada con la presencia de puentes de hidrógeno a lo largo de las cadenas del polímero, las cuales crean fuerzas atractivas entre el polímero y las moléculas de agua. Estudiando la naturaleza de las interacciones de las moléculas resina epoxídica/agua, se han propuesto tres diferentes formas para la absorción de agua en los sistemas epoxídicos: (a) disolución de agua en la red del polímero, (b) absorción de humedad sobre las superficies de los agujeros que definen el exceso de volumen libre de la estructura vítrea y (c) enlaces de hidrógeno entre los grupos hidrofílicos del polímero y el agua. Como resultado de lo anterior se ha reportado que en los compuestos epoxídicos existe agua en dos formas distintas: “libre” agua que llena las microcavidades de la red y “enlazada” con fuertes interacciones en segmentos polares.

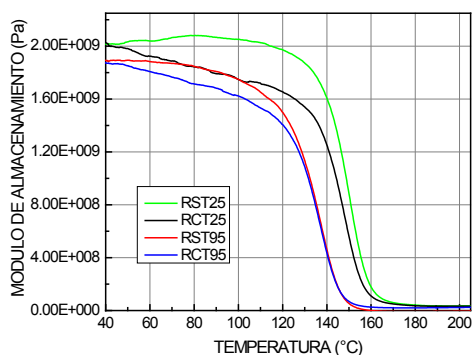


Figura 4(a). Módulos de almacenamiento para los diferentes tratamientos de resina epoxídica estabilizadas a 25 y 95% de H.R.

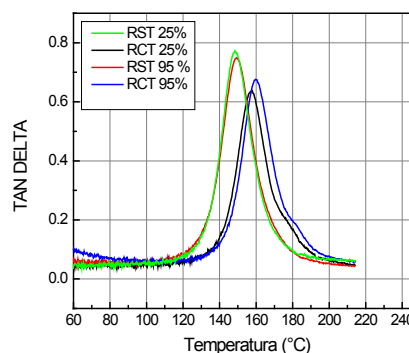


Figura 4(b). Tangente de Delta para los diferentes tratamientos de resina epoxídica estabilizadas a 25 y 95% de H.R.

En la Figura 4(b) se puede observar que el pico máximo de la $\tan \delta$ para la RST se presenta alrededor de 150°C independientemente de la H.R. En el caso de la RCT este pico sufre un corrimiento hacia temperaturas mayores y la aparición de un hombro a 180°C es congruente con la presencia de la PSF ya que ésta posee una T_g mayor a la de la resina que está reportada alrededor de 160°C. El hecho de que la posición del pico de la $\tan \delta$ sea independiente del contenido de humedad obedece a que durante el ensayo la humedad se libera de los especímenes en el intervalo de temperaturas de 40-105°C sin degradar a la resina. Gupta y Drzal [5] realizaron pruebas en las que variaron las concentraciones de catalizador mPDA en relación a la resina y obtuvieron resultados similares para una resina similar. Escalante-Solís [2] realizó pruebas de DMA en las que varió los valores de PSF en relación al peso de la resina y obtuvo valores similares para el polímero modificado con el termoplástico. El agua adsorbida en el volumen libre como se mencionó, no causa ningún cambio en la estructura, sin embargo aquellas moléculas de agua que se unen a las moléculas del polímero vía los puentes de hidrógeno, si

pueden crear una disrupción de los enlaces de hidrógeno inter-cadena, resultando en un aumento en el volumen (hinchamiento), y una plastificación del polímero y una reducción de la T_g . [8] Los valores promedio y las desviaciones estándar de las mediciones de los ángulos de contacto para las distintas combinaciones fibra-matriz estudiadas se presentan en la Tabla 1.

Tabla 1. Ángulo de contacto de los diferentes sistemas fibra-matriz.

TRATAMIENTO	MEDIA	DESV. STD.
FST – RST	43	3.5
FST – RCT	41	2.6
FCA – RST	42	3.2
FCA – RCT	39	3.7
FCT – RST	31.7	4.6
FCT – RCT	31.9	4.3

En dicha tabla puede observarse que todos los ángulos medidos son menores de 90° , lo que es un claro indicativo de que existe una cierta compatibilidad entre la resina epoxídica utilizada y las fibras de carbón IM7. Estos valores también indican que la modificación de la resina epoxídica con la polisulfona no altera de manera negativa esta compatibilidad. Los cambios más significativos se presentan más entre los tratamientos de las fibras, que entre el de las resinas con y sin PSF. Esto significa que los tratamientos superficiales de las fibras incrementan la compatibilidad fibra-matriz, independientemente de si la resina es modificada con la PSF o no. La Figura 5 muestra los resultados de resistencia cortante interfacial (RCI) entre la fibra de carbón y la resina epoxídica, para tres niveles de adherencia (FST, FCA, FCT), dos tipos de resina (RST y RCT) y estabilizados en dos ambientes de humedad relativa (25% y 95%).

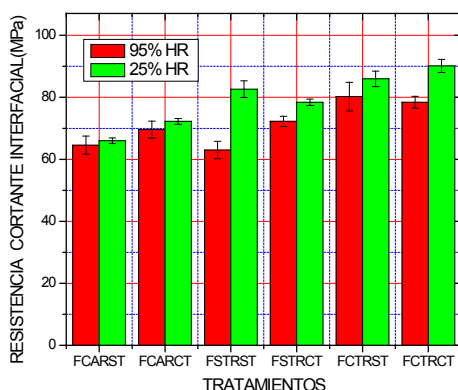


Figura 5. Valores de esfuerzo cortante interfacial (τ) para los diferentes sistemas fibra-matriz, expuestos a ambientes húmedos de 25% y 95%.

Es evidente que la exposición a una H.R resulta en una ligera degradación de la resistencia interfacial en todos los casos. Sin embargo, el efecto de la humedad relativa en las propiedades interfaciales fibra-matriz, deben ser analizadas considerando cuatro aspectos: 1) el cambio de propiedades mecánicas; 2) la modificación del estado de esfuerzos residuales de la matriz por

efecto de las variaciones volumétricas por el efecto hídrico; 3) las interacciones fisico-químicas en la interface fibra-matriz y 4) la presencia de la PSF que también afecta a las propiedades físicas de la matriz. [10]

De acuerdo a la Figura 5, en los sistemas expuestos al 95% de H.R, la diferencia para los sistemas FCA-RST y FCA-RCT se puede deber a que en el primer sistema, el ácido activa a la fibra con grupos OH y C=O que reaccionan con los epoxi de la resina, mientras que en el segundo sistema pueden presentarse además de lo anterior, interacciones mecánicas entre la resina y la fibra. Moreno-Chulim [15], realizó estudios de XPS en donde observó los grupos OH y C=O en la fibra tratada con HNO₃. Para los sistemas FST-RST Y FST-RCT la diferencia de RCI se puede deber a que en el primer sistema existen interacciones químicas entre la resina y la fibra la cual tiene un sizing que se estima es del tipo silano, Moreno-Chulim [12] realizó análisis de XPS y encontró bandas en las que absorben los grupos Si y que se encuentran presentes probablemente en estas fibras. Por otro lado, el incremento para el sistema que tiene la RCT, puede deberse a las interacciones mecánicas que se crean entre la fibra y la resina debido al tratamiento con HNO₃, ya que se han realizado estudios de pruebas de pull-out, [10, 12] en el que se concluye que la mayor parte de la resistencia interfacial se debe en mayor medida al “amarre” mecánico que a los enlaces químicos. Para los materiales FCT-RST y FCT-RCT, se obtuvieron valores de 80 MPa y 78 Mpa pero la diferencia entre estos valores no fue significativa.

También si se comparan los valores del sistema FST-RST y FCT-RCT, se observa que posiblemente se ha creado una interface fuerte y por ello con ayuda del agente de acoplamiento y la PSF, es posible que se contrarreste el efecto que la humedad generara. Moreno-Chulim [12], realizó pruebas de pull-out y presenta para un sistema similar al de FCT-RCT valores de resistencia interfacial más fuertes en comparación con otros sistemas.

Por otro lado, analizando los valores para los sistemas de materiales expuestos a un porcentaje de H.R del 25%, las razones para las diferencias de esfuerzos cortantes interfaciales entre un sistema y otro son similares a las del caso de los materiales expuestos al 95%.

Con todo lo anterior se demuestra que la formulación de materiales con silano conocido para la fibra, la cual primero fue lavada con ácido nítrico, en donde este ácido no solo remueve el sizing, sino también ataca ligeramente a las capas superficiales de la fibra, produciendo en consecuencia un mejor “anclaje” que es reforzado posteriormente con la aplicación del silano, aunado al agregado de PSF en la resina mejora su resistencia a la humedad. Diversos estudios, entre ellos Pérez-Pacheco [10] y Moreno-Chulim [12], concuerdan en que la mayor parte de la resistencia interfacial está involucrada a la adherencia mecánica en un 90 %, mientras que los enlaces químicos forman entre un 4 % y 5 %, y otro tipo de enlaces la diferencia.

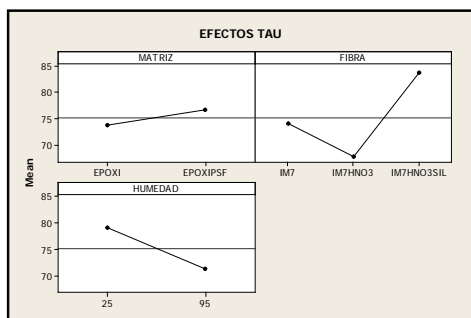
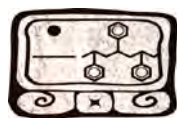


Figura 6. Efectos principales sobre la RCI

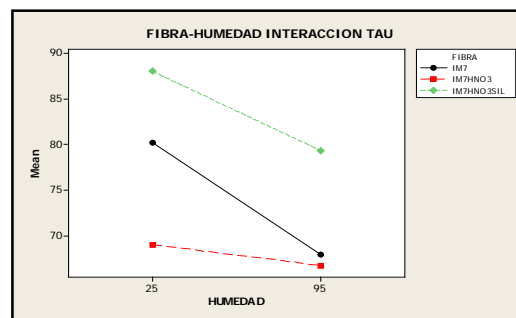


Figura 7. Interacción Fibra-Humedad

La Figura 6 muestra los efectos principales de las variables tipo de matriz, tratamiento superficial de las fibras y contenido de humedad; la Figura 7 muestra sus interacciones sobre la RCI del material y todas ellas son estadísticamente significativas. Ambas figuras son resultado de un análisis de varianza realizado a partir de los datos de la Figura 5.

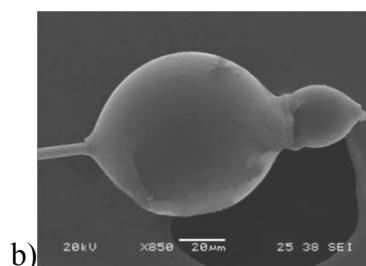
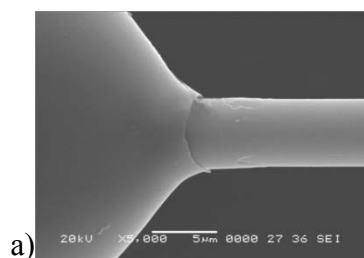


Figura 8. Imágenes de MEB de ensayos realizados para determinar la RCI. a) 25% b) 95%.

Conclusiones

Las principales conclusiones de este trabajo se listan a continuación:

- 1) La modificación de la resina epoxídica EPON 828, curada con mPDA, con el 8.5 % de Polisulfona UDEL P700 no altera de manera significativa la capacidad de absorción de agua de la resina epoxídica.
- 2) La incorporación de la Polisulfona a la resina epoxídica incrementa su estabilidad térmica.
- 3) La presencia de la polisulfona en la resina epoxídica no altera de manera negativa la compatibilidad fibra de carbón-resina epoxídica.
- 4) Para resistencia cortante interfacial fibra-matriz se encontró que:
 - 4.1 Las tres variables estudiadas: tipo de matriz, tratamiento superficial de las fibras y el contenido de humedad, son estadísticamente significativas.
 - 4.2 La interacción tratamiento superficial de las fibras y el contenido de humedad es estadísticamente significativa.
 - 4.3 El tratamiento con el silano incrementa en mayor medida la RCI.
 - 4.4 La incorporación de la polisulfona incrementa levemente la RCI.
 - 4.5 El contenido de humedad disminuye de manera apreciable la RCI.
 - 4.6 La incorporación de la polisulfona mejora levemente la resistencia al deterioro por la humedad de la RCI.

Referencias

- [1] J.I. Cauich-Cupul, “Estudio de la Degradación de la Interfase de un Material Compuesto Fibra de Carbón-Resina por Efectos Higrotérmicos” Tesis de Maestría, Centro de Investigación Científica de Yucatán, México, 2004
- [2] M.A. Escalante-Solís, “Estudio de la Tenacidad al Impacto de una Resina Epóxica Modificada con un Termoplástico”, Tesis de Maestría, Centro de Investigación Científica de Yucatán, México 2010.
- [3] P. Nogueira et al, “Effect of Water Sorption on the Structure and Mechanical Properties of an Epoxy Resin System”, *Journal of Applied Polymer Science*, 80, 71-80, 2001
- [4] M.R. Vanlandingham, R.F. Eduljee, J.W. Gillespie, Jr. “Moisture Diffusion in Epoxy Systems”, *Journal of Applied Polymer Science*, 71, 787 – 798, 1999.
- [5] V.B. Gupta, L.T. Drzal, “The Physical Basis of Moisture Transport in a Cured Epoxy Resin System”, *Journal of Applied Polymer Science*, 30, 4467-4493, 1985.
- [6] M. Hernández Alamilla, “Estudio del Mecanismo de Transporte De Humedad en una Resina Epóxica en Presencia de Fibras de Carbón, Tesis de Maestría, Centro de Investigación Científica de Yucatán, México, 2005
- [7] Pethrick R.A., Hollins E.A., McEwan I., Dielectric, Mechanical and Structural, and Water Absorption Properties of Thermoplastic-Modified Epoxy Resin: poly (ether sulfone)-Amine cured Epoxy Resin., *Macromolecules*, 29, 5208-5214, 1996.
- [8] D. Colombini, J.J. Martinez-Vega, G. Merle, Dynamic Mechanical Investigations of the Effects of Water Sorption and Physical Ageing on an Epoxy Resin System, *Polymer* 43, 4479-4485, 2002).
- [9] M.J. Adamson, “Thermal Expansion and Swelling of Cured Epoxy Resin in Graphite/Epoxy Composite Materials”, *Journal of Materials Science*, 15, 1736-1745, 1980
- [10] E. Pérez-Pacheco, M.V. Moreno-Chulim, A. Valadez-Gonzalez, C.R. Ríos-Soberanis, P.J. Herrera-Franco, “Effect of the Interphase Microstructure on the Behavior of Carbon Fiber/Epoxy Resin Model Composite in a Thermal Environment”, *Journal of Materials Science*, 46, 11, 2011, 4026-4033.
- [11] S. Luo, J. Leisen, C.P. Wong, “Study on Mobility of Water and Polymer Chain in Epoxy and its Influence on Adhesion”, *Journal of Applied Polymer Science*, 85, 1-8, 2002.
- [12] M.V. Moreno-Chulim, “Caracterización Físicoquímica de la Interfase Fibra de Carbon-Resina Epóxica”, Tesis de Maestro en Ciencias, Centro de Investigación Científica de Yucatán, México, 2006, 30-36.



Análisis de probables sitios de inicio de falla en materiales compuestos reforzados con textiles

Minerva Herrera-Sosa*, Pedro J. Herrera-Franco, Rolando Rios-Soberanis

Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C. 130 No.43, Chuburná de Hidalgo
97200, Mérida, Yucatán, México. minervahs@gmail.com

RESUMEN

Debido al incremento en el uso de refuerzos textiles en materiales compuestos estructurales, es necesario contar con métodos de análisis teórico/experimental para poder predecir su comportamiento y lograr un mejor desempeño durante el ciclo de vida del material.

El presente estudio se enfoca en la predicción e identificación de los sitios con concentraciones de esfuerzo en materiales compuestos con refuerzo de tipo textil y se utilizó el método de fotoelasticidad junto el método de elementos finitos mediante el uso de Software comercial, *Ansys Workbench*. Ambos estudios se realizaron para una celda unitaria representativa de un material compuesto de resina epóxica reforzado con textil multiaxial con filamentos orientados a $[0^\circ, +45^\circ, 90^\circ, -45^\circ]$ en cada lámina y sometidos a cargas de tensión. La celda unitaria representativa se construyó utilizando un método propuesto por Cox ^[1]. Los resultados obtenidos experimentalmente indican que el aumento del esfuerzo se encuentra en las vecindades del entramado de fibra de poliéster, debido a su complejidad en el textil multiaxial. Así mismo, el análisis numérico corroboró la presencia de concentraciones de esfuerzo producidas por el entramado de fibra de poliéster, debido a su geometría tridimensional. Se demostró que el arreglo de la geometría del entramado en los materiales que componen al laminado, es un factor importante en los mecanismos de fallas en el material compuesto.

INTRODUCCIÓN

En la actualidad, debido al desarrollo de la tecnología textil para entretejer las fibras con diferente arquitectura y geometría del entramado, se han realizado considerables investigaciones para entender el comportamiento mecánico de materiales compuestos que emplean este tipo de textiles. Este tipo de materiales compuestos, exhiben complejidad en su comportamiento mecánico debido a diferentes factores tales como la geometría/arquitectura de las fibras que conforman el entramado de los textiles, la naturaleza de los componentes, la fracción volumétrica, etc., ya que estos gobiernan los mecanismos de fallas, la generación y propagación de daños. Así, el análisis teórico del comportamiento mecánico se convierte en un tema complejo y las verificaciones experimentales de las predicciones teóricas son críticas en los materiales compuestos de matriz polimérica.

En previos trabajos ^[2-3], se demostró que los materiales compuestos reforzados con textiles, pueden presentar una acumulación y un progreso del daño de grietas en la matriz polimérica bajo carga en diferentes direcciones de acuerdo a la geometría del entramado del tejido. En su investigación, Gagel *et al* ^[3] identificaron diferentes tipos de daño que ocurren e interactúan entre sí en los materiales compuestos laminados con textiles multiaxiales. Sus resultados demostraron que con el incremento de la carga, las grietas se desarrollaban en sus respectivas orientaciones.



Sin embargo, el tramado paralelo a la dirección de la carga ejercida sobre el material, no parecía influir en el desarrollo de las fallas. Pochiraju y Chou ^[4] caracterizaron el comportamiento elástico y los mecanismos de fractura de materiales compuestos reforzados con textiles bajo esfuerzos de tensión, compresión, flexión y de corte. Observaron que las grietas inician con microfallas de la interface de las fibras perpendiculares a la dirección del esfuerzo.

Algunos materiales compuestos presentan defectos, estos se pueden considerar como discontinuidades en el material compuesto, y por lo tanto se deben analizar al ser diseñados, ya que son concentradores de esfuerzos. Así, al aplicar un esfuerzo a un material compuesto, este no se distribuye homogéneamente en el material debido a la presencia de discontinuidades estructurales, lo cual provoca un aumento del esfuerzo localizado en las cercanías de las discontinuidades, indicando la existencia de una concentración de esfuerzos ^[5,6], donde dicho fenómeno juega un papel importante cuando el material falla en su estructura. La concentración de esfuerzos puede ser analizada experimentalmente por medio de la fotoelasticidad, y mediante la utilización de los elementos finitos, entre otras técnicas.

Existen reportes recientes de diversos trabajos de investigación, que han contribuido al desarrollo estudios utilizando el método de elementos finitos de estructuras complejas de los materiales compuestos textiles y, estudiar las tendencias de variación de las propiedades mecánicas con los principales parámetros de arquitectura del textil. Entre Se puede mencionar que Wang y Zhao ^[7], realizaron un análisis de elementos finitos y una prueba experimental para un material compuesto laminado, y para correlacionar los resultados obtenidos, demostraron que los datos de la prueba experimental fueron consistentes con las obtenidas por el análisis de elementos finitos. Cox, y cols. ^[8], desarrollaron un modelo simple de elementos finitos para materiales compuestos con refuerzos de tipo textil. Debido a la complejidad del textil utilizado, se simplificó el modelo dividiendo al material compuesto en los elementos del “filamento” (tomando al conjunto de fibras como una unidad) que representa únicamente las propiedades axiales de estos y al elemento sólido “medio eficaz” que considera las otras propiedades mecánicas. Yang y Cox ^[9], generalizaron el modelo binario para estudiar el efecto producido por un mallado fino. En este modelo, diseñaron el volumen representativo identificando a cada conjunto de filamentos, en las diferentes direcciones que presenta el textil, como una sola fibra sólida en la que cada fibra tiene una ubicación espacial tridimensional. El modelo finalmente consiste en una celda cúbica.

Este trabajo se enfoca en la identificación de los sitios con concentraciones de esfuerzo por medio de una prueba de fotoelasticidad que se comparará con un modelopor medio del método de elementos finitos.

2. ANÁLISIS FOTOELÁSTICO

Procedimientos experimentales

El textil multiaxial utilizado como refuerzo es de fibra de vidrio, con un tipo de configuración $[0^\circ, +45^\circ, 90^\circ, -45^\circ]$, unidos con un entramado fino de fibra poliéster, de un peso total de $972 \pm 5\%$ g/m^2). En la *Tabla 1* se observa la fracción masa de las capas junto con el entramado de fibra poliéster.



Tabla 1. Fracción masa de las capas del textil multiaxial

Orientación de capa	Peso (g/m ²)	Composición
0°	354	Fibra de vidrio E
+ 45°	200	Fibra de vidrio E
90°	207	Fibra de vidrio E
- 45°	200	Fibra de vidrio E
Entramado	11	Poliéster
	972 ± 5%	

La matriz utilizada para preparar los materiales compuestos laminados es el producto obtenido de la mezcla de los siguientes productos: resina epóxica DER 331 y el agente de curado amina DDS. Para la elaboración de los laminados se pesaron 55 g de resina epóxica y 18 g de la amina. El vaso de precipitado con la resina fue puesto a baño de glicerina y de agitación mecanizada, hasta alcanzar la temperatura de 175°C y se le agregó el catalizador. El proceso de impregnación de resina consistió, en verter sobre la superficie de la base el 50% de la resina, luego se colocó el textil y, se presionó el textil para asegurar impregnación de la superficie inferior. Posteriormente, se vació el 50% restante de la mezcla sobre el textil. Luego se procedió a colocarlo en el horno durante 8 h para el proceso de curado a una temperatura de 140°C. Finalmente ya desmoldada la lámina, se cortaron las probetas con las dimensiones 9 x 5 x 0.3 cm de largo, ancho y espesor respectivamente, a las cuales se les hicieron dos agujeros de ½ pulgada separadas 5.5 cm una de otra ^[10].

Las probetas se colocaron en un marco de cargas con una celda de 18 kg de un polariscopio. Para observar las zonas de concentraciones de esfuerzo en los entramados de fibra de poliéster, se utilizó un estereoscopio. A las probetas se les aplicó una fuerza de tensión y se observaron las concentraciones de esfuerzos en los entramados de fibra de poliéster, y son registrados utilizando una cámara de video. La prueba de fotoelasticidad se realizó para varias muestras, las cuales fueron cargadas con una fuerza a tensión y se tomaron fotografías en el momento en el que se alcanzaron las cargas de 3.6, 6.5 y 8.6 kg.

En la figura 1 se muestran imágenes de la actividad de birrefringencia ^[11] indicando un cambio en el estado de esfuerzos en el entramado de fibra de poliéster en el textil multiaxial. Una mayor anisotropía óptica (e.g. birrefringencia del material), indica cambios en el estado de esfuerzos y dado que ocurre en puntos discretos se dice que en estos puntos existe una concentración de esfuerzos y que es esfuerzo es mayor que en otros en los que no se da el cambio de propiedades ópticas y que el esfuerzo es menor. Esta actividad de la birrefringencia se observa en sitios donde se aprecia en puntos donde existe una intersección de las mechas de fibras de refuerzo que forman el entramado. Estas concentraciones pueden ocasionar la formación de grietas y fallas prematuras en el material compuesto dado que ocurren en sitios que son ricos en resina. En la *Figura 1a* se observa a la probeta sin ningún tipo de esfuerzo aplicado, esto es, que son resultado de los esfuerzos residuales del proceso de curado de la resina. En esta figura se aprecian franjas isocromáticas, representadas por los diversos colores, los cuales están localizados en puntos donde existe la costura de fibra de poliéster ^[12].

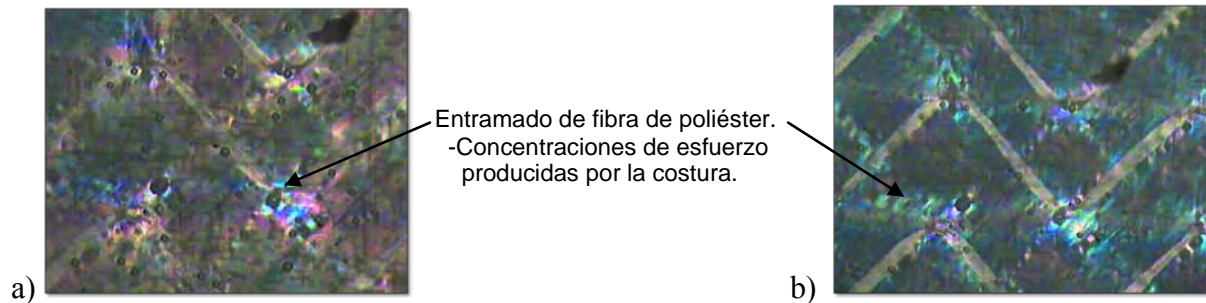


Figura 1. Fotografías estereoscópicas del material compuesto, a) sin estado de tensión, b) cargada a 3.6 kg.

Dicha costura crea una zona de esfuerzos muy compleja, debido a la naturaleza tridimensional del refuerzo y a cierta tensión que ejerce el entramado en el textil multiaxial para mantener unidas las fibras. Los colores en las proximidades del entramado se vuelven más intensos ante la aplicación de cargas, indicando que el entramado, efectivamente sí produce una concentración de esfuerzo. Cada grupo de repetición de los colores del arcoíris son órdenes de franjas que van incrementando y que son determinados mediante una medición de birrefringencia.

En la *Figura 1b* se observa a la probeta sometida a una fuerza de tensión, con una carga de 3.6 kg. Se observó que el entramado de las fibras de poliéster se hace aún más notorio conforme es incrementada la fuerza aplicada con respecto a la probeta sin fuerza de tensión aplicada. Debido a un aumento en la magnitud del esfuerzo, ocurre un aumento en el orden de las franjas, que es visualizado con incremento en las tonalidades de los colores.

Por medio de la prueba de fotoelasticidad se puede observar, que sí existen puntos donde hay un aumento del valor de esfuerzo, esto es, concentraciones de esfuerzos, y se aprecia en las vecindades del entramado de fibra de poliéster. Dicho comportamiento es notorio mediante la aparición de franjas isocromáticas, y el orden de las franjas se manifiesta como la aparición de diversos colores en las muestras; resultados similares fueron obtenidos en otros estudios realizados ^[18].

La anisotropía óptica permite observar las concentraciones de esfuerzos por simple observación óptica y se nota el incremento de los órdenes de franjas en los puntos cercanos a los cruces del entramado de fibra de poliéster. Estos cambios inducen dos índices de refracción n_1 y n_2 , cuya dirección coincide con la de los esfuerzos principales esto es, la dirección de n_1 y n_2 coinciden con las direcciones de los esfuerzos σ_1 y σ_2 , respectivamente. La ecuación de esfuerzo-birrefringencia, $\sigma_1 - \sigma_2 = N f_\sigma / t$, así al aumentar la magnitud del esfuerzo aplicado también cambia el valor de N puesto que f_σ / t es constante. En esta ecuación, $(\sigma_1 - \sigma_2)$ representa un valor igual a dos veces del esfuerzo de corte máximo τ_{max} . Esto es, que las franjas representan el lugar geométrico donde el esfuerzo de corte tiene el mismo valor. Así, dado que el cociente (f_σ / t) es constante el término N , indica la magnitud de esfuerzo de corte. Entonces, las repeticiones de cada uno de los colores significan valores íntegros del esfuerzo, es decir, múltiplos de $(\sigma_1 - \sigma_2)$.

3. MODELADO POR COMPUTADORA Y RESULTADOS

Las principales etapas de este análisis utilizando el método de elementos finitos fueron: 1) definición de la celda unitaria, 2) mallado del modelo geométrico, 3) definición de las

propiedades del material compuesto laminado, 4) definición de las condiciones de frontera y 5) análisis del estado de esfuerzos.

Se definió el volumen representativo del material compuesto de acuerdo a la simetría que presenta el textil multiaxial ^[8,14]. Con la finalidad de simplificar el modelo del material compuesto laminado, se consideró a las mechas de fibra de vidrio del textil multiaxial como una unidad, teniendo las mismas dimensiones en las diferentes orientaciones que presenta el textil. La celda unitaria se discretizó utilizando elementos tridimensionales en forma de tetraedros

Las propiedades mecánicas de la resina se muestran en las *Tablas 2* y las de una mecha de material compuesto en la tabla 3 ^[15].

Tabla 2. *Propiedades mecánicas de la resina epóxica, fibra de vidrio y poliéster*

Materiales / Propiedades Mecánicas	Resina Epóxica	Fibra de Vidrio	Fibra de Poliéster
Módulo elástico (GPa)	4.00	76.0	3.2
Razón de Poisson	0.30	0.3	0.3
Módulo de corte (GPa)	1.65	30.0	1.2

Tabla 3. *Propiedades mecánicas del material compuesto laminado*

Prop. Mecánicas	E ₁ (GPa)	E ₂ (GPa)	E ₃ (GPa)	ν ₁₂	ν ₁₃	ν ₂₃	G ₁₂ (GPa)	G ₁₃ (GPa)	G ₂₃ (GPa)
M.C.	50	15.2	15.2	0.254	0.254	0.428	4.7	4.7	3.28

Dado que las densidades de las fibras del textil multiaxial son diferentes en cada dirección de las fibras, (ver *Tabla 1*), fue necesario realizar correcciones por diferencias de pesos en los módulos para las direcciones principales 1 y 2, y módulo de corte en la dirección G₁₂ ^[1,15] para el material compuesto. Dichas correcciones fueron realizadas en las cuatro orientaciones del textil multiaxial [0°, +45°, 90°, -45°]. Las modificaciones se realizaron siguiendo las bases de la micromecánica. También se realizaron correcciones por rotación de ejes a ±45° ^[1]. Estas correcciones se hicieron escalando la fracción de volumen para una de las direcciones respecto a la de mayor contenido.

En la *Figura 2* se puede notar la geometría reducida ^[16], observándose que se encuentran las 4 orientaciones de las fibras de vidrio y la costura de fibra de poliéster, donde éste es considerado como perpendicular a las superficies de las fibras.

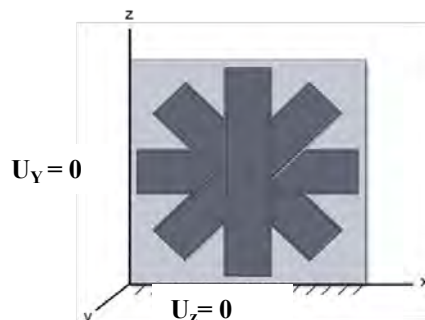


Figura 2. *Representación del volumen representativo.*

El mallado ^[8] resultante fue a base de tetraedros y se observó la secuencia de los nodos en las áreas de contacto entre las diferentes parte del modelo, donde los resultados reportan una cantidad de nodos de 415,711 y de elementos de 265,949.

En la *Tabla 4* se enlistan los resultados capturados referentes a las propiedades mecánicas óptimas, que presenta el material compuesto laminado.

Tabla 4. Propiedades mecánicas capturadas en el Software Ansys Workbench para la celda unitaria.

Propiedades	0°	±45°	90°	Entramado
E_x (GPa)	10.130	9.740	46.09	3.3800
E_y (GPa)	10.130	8.600	8.960	3.5200
E_z (GPa)	50.000	9.740	8.960	3.3800
ν_{xy}	0.300	0.300	0.254	0.3000
ν_{yz}	0.254	0.254	0.300	0.3000
ν_{xz}	0.254	0.254	0.254	0.3000
G_{xy} (GPa)	3.280	3.280	3.680	3.2800
G_{yz} (GPa)	4.160	6.660	3.280	0.8571
G_{xz} (GPa)	4.160	6.660	3.680	0.8571

Las condiciones de frontera se muestran en la figura 2: 1) se restringió el movimiento sobre el eje x para $U_x=0$; 2) se restringió el movimiento horizontal (eje z), es decir $U_z=0$; y, 3) se restringió cualquier movimiento que traslade al cuerpo completo hacia otro punto, el vértice sobre el origen queda fijo.

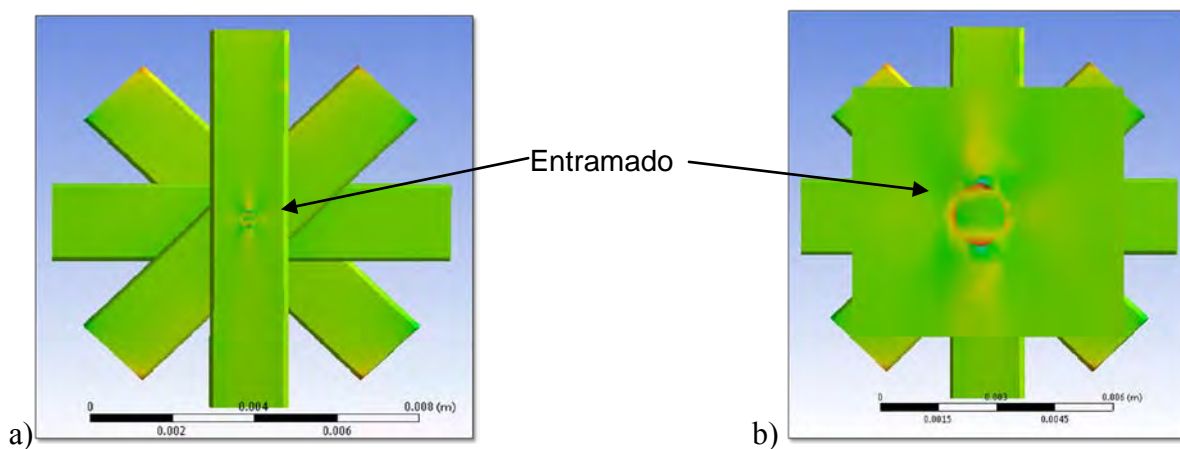


Figura 3. a) Visualización del esfuerzo en las fibras, b) acercamiento

En las *Figura 3*, y su acercamiento en (b) se aprecian diferentes colores cuando la muestra es sometida a una fuerza de tensión. En estas figuras se mantiene oculta la base de resina epóxica, para poder observar lo que sucede en el interior, con el textil multiaxial.

Los resultados sugieren que la mayor concentración de esfuerzo ocurre en los alrededores del entramado y también se observó que esto sucede para las fibras que se encuentran en la dirección de 0°. El valor del máximo esfuerzo (color rojo) fue de 525,450 MPa, es decir, que en los colores

más cálidos representan mayores esfuerzos, tales concentraciones son mayores en las cercanías del entramado ^[18].

Por la complejidad que presenta el textil multiaxial, utilizado en este trabajo, se adoptó el modelo de Cox *et al* ^[8-,14], haciendo uso de la simplificación en la definición de la unidad repetitiva. La unidad repetitiva queda simplificada tomando en cuenta las intersecciones de las cuatro orientaciones de las fibras de vidrio y al entramado de fibra de poliéster perpendicular al plano de las fibras.

4. CONCLUSIONES

En las figuras de los patrones fotoelásticos se pueden hacer las siguientes apreciaciones: (1) existen puntos donde la actividad óptica que se induce por la aplicación de cargas es mayor que en otros. Dicha actividad óptica se muestra en forma de franjas que depende de la fuente de luz.

En las figuras, los sitios donde la actividad óptica es mayor, se aprecia en los puntos de intersección de las fibras y en los manojos de fibras. Sin embargo, en la matriz, la actividad óptica es mucho menos notoria que en las vecindades de los cruces del entramado de fibras y en las suturas que mantienen a las fibras unidas. Por tanto, en estos puntos existe gradientes un valor de esfuerzo de corte ó concentraciones de esfuerzos. El modelo de elementos finitos adoptado (Cox *et al*), permite realizar la simplificación y formulación del modelo. La consideración de dos elementos sólidos fibra (grupo de mechas consideradas como unidad) y matriz, permitió la realización de la simulación por el software *Ansys Workbench* de elementos finitos. Los resultados del modelo adoptado refleja la naturaleza del estado de esfuerzo en las concentraciones producidas en la unidad repetitiva analizada. Elementos finitos, da resultados similares a los obtenidos en las pruebas de fotoelasticidad, como lo reportan otras investigaciones ^[19]. Estas similitudes corroboran la existencia de las concentraciones de esfuerzo, debido a la acción que ejerce el entramado de fibra de poliéster en el material compuesto. La geometría compleja del textil multiaxial, en particular, el entramado de fibra de poliéster, (perpendicular al plano de las fibras de vidrio), es la causante de que estos sitios sean áreas débiles en el material compuesto, tal como sugieren las investigaciones de emisión acústica realizadas por Soberanis *et al* ^[20]. De aquí se tiene la importante de analizar y detectar estos sitios en el material compuesto. Porque son sitios en los cuales se podrían desencadenar fallas en material compuesto.

5 BIBLIOGRAFÍA

1. R.M. Jones, Mechanics of composites materials. 2nd ed., Taylor & Francis Group Publishers.
2. Lee, J. W. and Daniel, I. M. Progressive transverse cracking of cross-ply composite laminates. Journal of Composite Materials. 24 (11), 1990.
3. A. Gagel, D. Lange, K. Schulte, On the relation between crack densities, stiffness degradation and surface temperature distribution of tensile fatigue loaded glass-fibre non-crimp-fabric reinforced epoxy. Composites: Part A 37, 2006.

4. K. Pochiraju, T.W.Chou, Three-dimensionally woven and braided composites I: A model for anisotropic stiffness prediction. *Polymer Composites*, Vol. 20, No. 4, 1999.
5. E.R Beer, J.T DeWolf., D.F. Mazurek, *Mecánica de materiales*. 5ta edición. McGraw-Hill. ISBN-13: 978-607-15-0263-6. pp.24-27.
6. Shackelford J.F. (2005). *Introduction to materials science for engineers*. 6^a Edition, Pearson education, Inc., Upper Saddle River, N.J. ISBN 0131424866, pp.186-241.
7. Youjiang Wang and Dongming Zhao. Fem and experimental analysis of mode iii fracture behavior of composite laminates.
8. B.N. Cox, W.C. Carter and N.A. Fleck. Binary model of textile composites. I. Formulation.
9. Qingda Yang, B.N. Cox. Spatially averaged local strains in textile composites via the binary model formulation.
10. J.M. Paez Sánchez (2008). Estudio de los mecanismos de fractura de materiales compuestos de matriz polimérica. Tesis de Licenciatura, Instituto Tecnológico de Mérida, Yucatán, México.
11. L.M. Sánchez Morales (2006). Laboratorio de fotoelasticidad para los estudiantes de ingeniería mecánica Universidad de San Carlos. Tesis de Licenciatura, Facultad de Ingeniería, Universidad de San Carlos Guatemala.
12. J. W. Dally, W.F. Riley. (1991). *Experimental Stress Analysis*, 3rd Ed. McGraw-Hill, Inc,
13. [13] T.O. Jung and W.K. Seung (2003). Polarization-sensitive optical coherence tomography for photoelasticity testing of glass/epoxy composites. Korea advanced Institute of science and Technology, science town.
14. P.Tan, L.Tong and G.P.Steven. Modelling for predicting the mechanical properties of textile composites- A review.
15. Hyer M.W. (1997). *Stress analysis of fiber-reinforced composite materials*. Ed WCB-McGraw Hill, IBSN-0-07-0167001.
16. Y. Shimamura, A. Todoroki, H. Kobayashi, and H.Nakamura. Inexpensive damage propagation analysis for composite laminates by using fem with plane elements.
17. S .Rangarajul and K. Roy A Three-Dimensional Finite Element Deformation Analysis of plain Weave Woven Composite subjected to Tensile load. Air Force Research Laboratory, Materials and Manufacturing Directorate
18. C. Tovar, M. Cerrolaza y J. Bandayán J. (2002). Diseño y análisis por elementos finitos de placas para fijación interna de fracturas. *Métodos numéricos en ingeniería V*. España
19. Karthick B.P. and Ramesh K. (January 2006). Development of photoelasticity scheme from 3D FE results. Departament of applied mechanichs. Indian institute of Technology Madras.
20. R. Soberanis, J.Cauch y J.Rodríguez (2008). Detección del daño generado en materiales compuestos de matriz polimérica empleando la técnica de emisión acústica. *Ingeniería investigación y tecnología IX.2*. 149-159.

Mérida, Yucatán, 7-10 de Noviembre de 2012

Efecto Del Agente Acoplante Sobre La Resistencia De Impacto De Una Lámina De Pp/Fibra De Coco

S. I. Rosado Sánchez* y J. Guillén Mallette

Centro de Investigación Científica de Yucatán, Unidad de Materiales
Calle 43 Núm. 130 Chuburná de Hidalgo, 97200 Mérida, Yucatán
silvia.rosado@cicy.mx

RESUMEN

Las fibras de coco poseen buenas propiedades mecánicas como resistencia al impacto, durabilidad, resistencia a las bacterias y al agua salada, baja conductividad al calor [1] y elongación a la ruptura de hasta el 30%. [2,3] Estas fibras tienen la ventaja de que no arden bien ni generan humos tóxicos, lo que resulta crucial para pasar las pruebas requeridas en la comercialización de partes del automóvil. Son útiles para crear materiales compuestos reforzados porque son abundantes y baratas, por lo que es viable utilizar sus fibras como refuerzo en combinación de algún polímero termoplástico. [4] Desde hace más de quince años se empezaron a emplear para sustituir materiales que contenían fibra de vidrio en aplicaciones para las partes interiores de las puertas de automóviles. En este trabajo se pretende obtener una lámina isotrópica a partir de una matriz termoplástica de polipropileno (PP) con fibras de coco al 50% en peso. Debido a la inmiscibilidad que presentan estos materiales, es necesario la aplicación de un agente acoplante para obtener una buena interfase entre el PP/fibra de coco, para lo cual se utilizaron dos tipos diferentes, uno de base de anhídrido maleico y otro a base de isocianatos, en concentraciones de hasta 5% en peso. Se realizaron pruebas de resistencia al impacto por caída de dardo y ensayo de impacto Izod para evaluar el desempeño de las láminas, micrografías por microscopía electrónica de barrido (SEM) para observar el efecto del agente de acoplamiento sobre la interfase PP-fibra, y espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) para determinar la posible formación de enlaces covalentes entre la matriz polimérica y las fibras de coco. Los resultados obtenidos permiten observar una mayor resistencia al impacto y una mayor adherencia entre la fibra de coco y el PP cuando contienen agente compatibilizante polimérico del tipo isocianato.

INTRODUCCIÓN

En este trabajo se pretende obtener una lámina a partir de una matriz termoplástica de polipropileno (PP) reforzado con fibras de coco al 50% en peso, utilizando diferentes tipos de agentes de acoplamiento que son de tipo copolímero poliolfínico (AAPO) y de tipo isocianato (AAI). Las fibras de coco poseen buenas propiedades mecánicas como la resistencia al impacto, durabilidad, además cuenta con resistencia a las bacterias, al agua salada y posee baja conductividad al calor [1] y poseen hasta 30% de elongación al rompimiento; [2,3] se pretende sustituir materiales como la fibra de vidrio que son caros y a su vez proporcionar una lámina con buenas propiedades mecánicas que satisfaga las expectativas de un buen material para posible aplicación para interiores laterales de los automóviles aprovechando las características que ofrece la fibra natural del coco. La factibilidad que presenta la fibra de coco como agente de refuerzo de polipropileno, es estudiada utilizando dos tipos de agentes de acoplamiento: AAPO y AAI, con el fin de mejorar la interacción fibra-matriz.

PARTE EXPERIMENTAL

Materiales

Como matriz termoplástica se utilizó el polipropileno Valtec grado extrusión de la marca Indelpro, como agente de reforzamiento se utilizó fibras de coco proveniente de palma de coco del Alto Pacífico 3 de Colima. Dos tipos de agentes de acoplamiento fueron usados, uno del tipo copolímero poliolfínico (AAPO), y el segundo del tipo isocianato (AAI).

Diseño de Experimentos

Con la finalidad de elaborar láminas de polipropileno y fibra de coco se aplicará un diseño experimental factorial multinivel. Para la elaboración de las láminas de PP/Fibra de coco se seleccionaron las siguientes variables:

Variables Independientes

Las concentraciones y tipos del agente acoplante:

- Cantidad de agente de acoplamiento tipo copolímero poliolfínico (AAPO) (%).
- Cantidad de agente de acoplamiento tipo isocianato (AAI) (%).

Variables Dependientes

- Resistencia al impacto.
- Compatibilidad interfacial entre la matriz y el refuerzo.

Combinación de variables

La combinación se realizó por medio de un diseño experimental factorial multinivel, el cual permitirá evaluar el efecto de cada una de las variables individuales sobre las propiedades de resistencia al impacto y la compatibilidad interfacial entre matriz y fibras, con y sin agente de acoplamiento.

Las combinaciones estudiadas son las que se muestran a continuación:

Tabla 1. Porcentajes de agente de acoplamiento que se utilizó para cada lámina.

No. de Probeta	Nomenclatura	Fibra (%)	AAPO (%)	AAI (%)
1	PPv (Polipropileno virgen)	0	0	0
2	PPFC	50	0	0
3	2.5% AAPO (Agente de acoplamiento tipo copolímero poliolfínico)	50	2.5	0
4	5% AAPO	50	5	0
5	2.5% AAI (Agente de acoplamiento tipo isocianato)	50	0	2.5
6	5% AAI	50	0	5

Extrusión de las mezclas de PP

Para la extrusión de filamentos se usó un extrusor monohusillo Brabender, modelo 2503, con tres zonas de calentamiento, de 19 mm de diámetro y una L/D=25 acoplado a una unidad motriz modelo Plasticorder Brabender; se usó un dado para reometría capilar de 1 mm de diámetro dando lugar a la cuarta zona de calentamiento.

Para la obtención de las fibras de polipropileno formulado con los agentes de acoplamiento se adaptó un sistema de estiramiento controlado por un altivar 31 por lo que se usaron velocidades de procesamiento de 4 a 8 rpm, con un perfil de temperatura de 175, 180, 185°C y una cuarta zona de calentamiento de 185°C asignada al dado capilar. Las mezclas se prepararon con diferentes concentraciones y tipos de agente de acoplamiento: de tipo copolímero poliolfínico (AAPO) y de tipo isocianato (AAI) al 0, 2.5 y 5% en peso.

Molido de los filamentos de PP con el agente acoplante

Se molieron en el molino Pagani, modelo 1520, usando una criba de 5 mm.

Molido de la fibra de coco

Las fibras de coco de palma de coco del Alto Pacífico 3 de Colima se molieron en el molino Pagani Dycomet, modelo 2030, usando una criba de 5 mm.

Tamizado de la fibra de coco

Las fibras de coco se tamizaron en un tamizador Rotap RX-29. Se usó la malla No. 20 (850 μ c) para retener las impurezas en malla, así como también se usó la malla No. 50 para retener las fibras de coco y eliminar los finos.

Mezclado de las fibras

Para una mejor distribución y dispersión entre las fibras termoplásticas formuladas y las fibras de coco al 50% en peso, se mezclaron en una mezcladora de cintas durante 3 min.

Moldeo de placas de las mezclas PP/fibra de coco

Con los materiales formulados, se prepararon placas de 3 mm de espesor en una prensa de compresión marca Carver de 4 postes a 190°C y 4 t. Para el moldeo de las láminas de PP/Fibra de coco se utilizó un molde de acero inoxidable de 6 x 6 pulg.

Corte de las probetas para la prueba de resistencia al impacto

A partir de las placas moldeadas se utilizó un cortador eléctrico de sierra pequeña de cinta de 10" de banco, modelo DC-SC10-B marca Silverline para cortar las placas de acuerdo a las dimensiones de cada una de las normas correspondientes. Para las pruebas de impacto Izod, las probetas se cortaron con las dimensiones del ancho y largo de 12.7 mm y 63.5 mm de acuerdo a la norma ASTM D 256.

Ensayo de desprendimiento de fibra a tensión (*Pull-out*)

Primero se hicieron láminas por pares de cada formulación de los termoplásticos con un molde para prensar de 12 x 12 cm² con marco de 1 mm de espesor agregando 9 g del material formulado para cada lámina. Posteriormente se utilizó un molde para pruebas de *Pull-out* que es un molde especial para prensar que cuenta con unas ranuras en su contorno, donde se alinean las fibras quedando entre las dos láminas termoplásticas para posteriormente prensar a 190°C en una prensa Carver C durante 5 min, a una presión necesaria para que las dos láminas reblandecidas se unan, procurando que las fibras de coco no se deformen.

Las probetas se obtuvieron cortando la lámina en rectángulos de 15 x 30 mm² de tal manera que cada una contuviera una fibra en su parte central. Posteriormente, se hizo una perforación con un taladro a distancia entre 4 mm del extremo donde se encuentra la fibra libre. Los diámetros de las fibras dentro del termoplástico se miden con el microscopio

digital Motic, para correr las pruebas se utilizó un marco de cargas modelo Minimat con una celda de carga de 200 N y una velocidad de 1.2 mm/min.

Pruebas de tensión de fibras

Se utilizó un marco de cargas modelo Minimat para realizar las pruebas de tensión de las fibras de coco siguiendo el método de la norma ASTM D3379-75. Primero se seleccionaron las fibras al azar se colocaron individualmente sobre unos marcos de cartulina. La fibra se coloca en línea recta y se fija en la parte central del marco se utilizó un marco de cargas modelo Minimat.

RESULTADOS Y DISCUSIONES

SEM del material compuesto de PP/fibra de coco

El análisis SEM se realizó a muestras de Polipropileno con fibra de coco con y sin agente de acoplamiento. Los agentes de acoplamiento utilizados fueron de tipo copolímero poliolfínico (AAPO) y de tipo isocianato (AAI) con proporciones de 2.5 y 5%. Así mismo, el análisis SEM permitió determinar los modos de falla de las láminas de PP/Fibra de coco después del impacto tipo Izod.

La *Figura 1*. muestra la superficie de la probeta de PP/Fibra de coco sin agente acoplante sometido a impacto tipo Izod, con magnificaciones de 20x y 100x, tomadas en diferentes zonas. Se puede apreciar la distribución de las fibras que están orientadas al azar, es decir es un material isotrópico que presenta exactamente las mismas propiedades en todas las direcciones en cada punto del material.

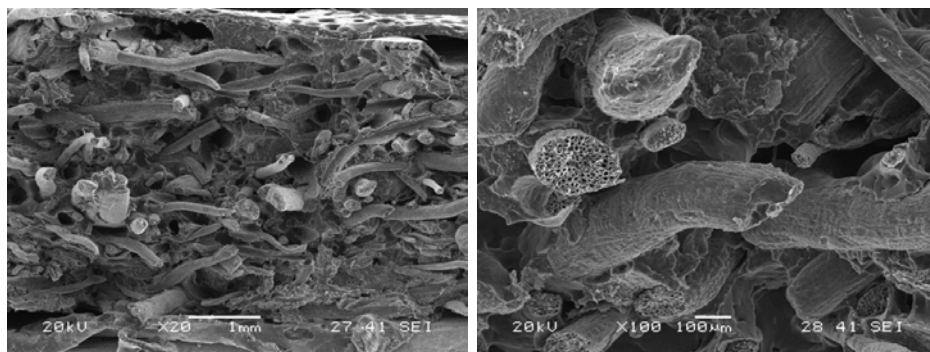


Figura 1. Superficie de la probeta de PP/Fibra de coco sin agente de acoplamiento.

Debido a que al material de PP/Fibra de coco no contiene agente de acoplamiento no hay una buena interacción entre la matriz y la fibra de coco. En la *Figura 2*. se puede apreciar con una magnificación de 500x como la fibra no está bien adherida a la matriz, de tal manera se puede ver un espacio entre el refuerzo y el PP, además de sobresalir la fibra de coco demostrando que no hubo una buena interfase. Esto es debido probablemente a la diferencia de polaridades que tienen, ya que el PP es de naturaleza hidrofóbica y la fibra de coco, al ser una fibra natural contiene celulosa y otros componentes, es hidrofílica. Cabe recalcar que la lignina es un compuesto básicamente hidrófobo, característica frecuente en los compuestos aromáticos.

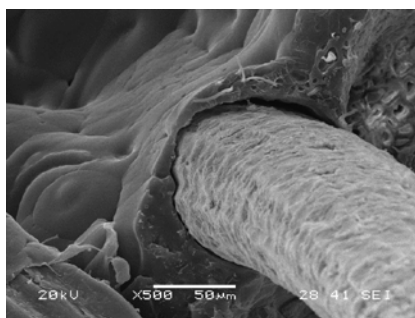


Figura 2. Fibra de coco que no está bien adherida a la matriz de PP.

Así mismo en la *Figura 3* se observa que al no haber buena adherencia entre el PP y la fibra de coco debido a que los materiales son inmiscibles, sin agregarle agente de acoplamiento, hay múltiples desprendimientos de las fibras con la matriz, apreciándose espacios vacíos donde anteriormente los ocupaba las fibras y que fueron arrancadas por el impacto.

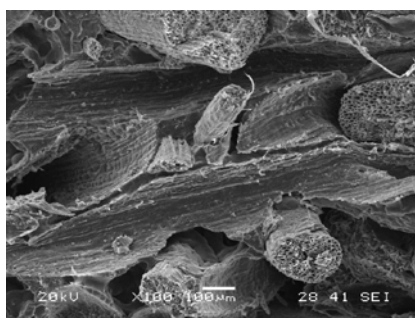


Figura 3. Fibras de coco desprendidas por el impacto

Las mezclas inmiscibles que presentaron menores propiedades mecánicas presentan una baja adhesión interfacial y una elevada tensión interfacial entre las fases dispersa y continua (ver *Figuras 2 y 3*). Estas pueden ser modificadas con la adición de un agente de acoplamiento, el cual mejora la adhesión interfacial y la dispersión de una fase en otra. De tal manera que al material compuesto de PP/Fibra de coco al 50% se le agregó agentes de

acoplamiento con formulaciones de 2.5 y 5% en peso tanto del AAPO como del AAI. Al agregarle agente de acoplamiento a dicho material compuesto la morfología de la superficie cambia mostrando mejorías en la adherencia entre la fibra y la matriz. En la *Figura 4* se puede observar que en las micrografías con magnificaciones de 100x y 400x que al agregarle 2.5% del AAPO hay una mejor interacción de la fibra y la matriz.

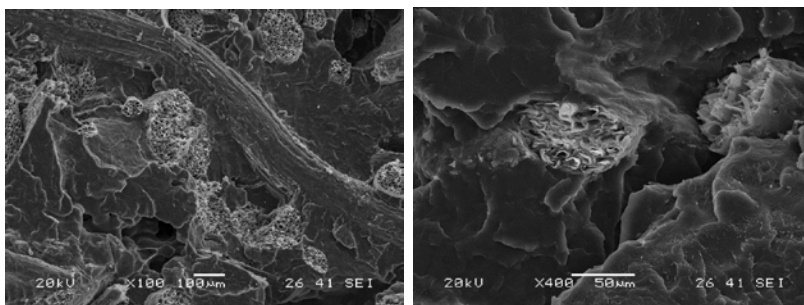


Figura 4. PP/Fibra de coco con 2.5% de AAPO.

Al agregarle mayor cantidad de AAPO con el 5% en peso al material compuesto de PP y Fibra de coco produce una mejor interfase fibra-matriz mostrando menos espacios vacíos por desprendimiento de fibras, así como una disminución de fibras sobresalientes de la matriz. De igual modo se aprecian residuos de la matriz sobre la fibra demostrando una compatibilidad química. Esto se debe al agente compatibilizante que hace que la energía superficial de la fibra aumente hasta un nivel más cercano al de la energía superficial de la matriz dando lugar a una mayor humectabilidad y una buena adherencia interfacial. (ver *Figura 5*).

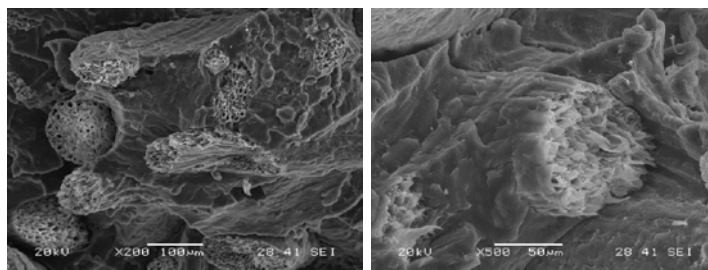


Figura 5. PP/Fibra de coco con 5% de AAPO.

De igual manera con el AAI al 2.5% como promotor de la adhesión entre la matriz polimérica y la fibra de coco como refuerzo hubo una mejora en la adhesión interfacial y la dispersión de una fase en otra (ver *Figura 6*).

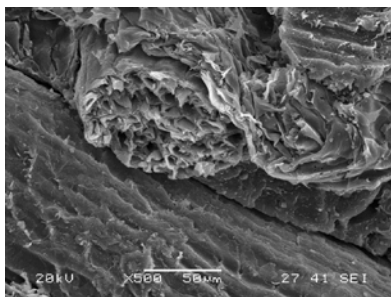


Figura 6. Micrografía de la probeta de PP/Fibra de coco con el 2.5% de AAI sometido a impacto tipo Izod.

Al incrementar la cantidad de AAI a un 5% en peso en la mezcla de PP y fibra de coco se concluye que se mejoró las propiedades interfaciales entre la fase continua y el refuerzo al haber una mayor humectación de la fibra con la matriz como se muestra en la *Figura 7*. El AAI al tener grupos funcionales $-N=C=O$ es susceptible a la reacción con el grupo hidroxilo de la celulosa y lignina de las fibras de coco, formando fuertes enlaces covalentes para que haya una mejor compatibilidad con el PP.

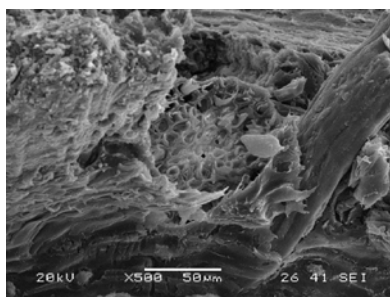
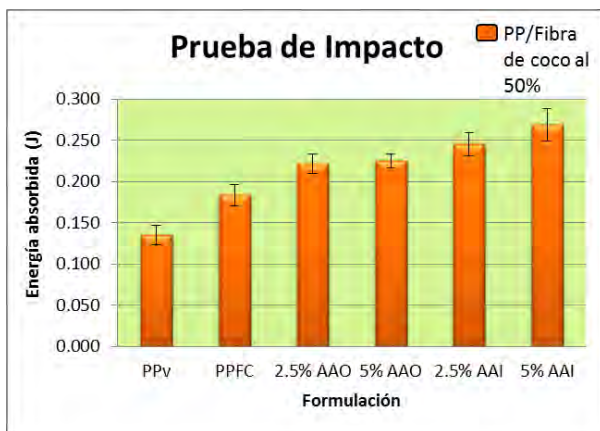


Figura 7. Micrografía de la probeta de PP/Fibra de coco con 5% de AAI después de impacto Izod.

Prueba de impacto Izod

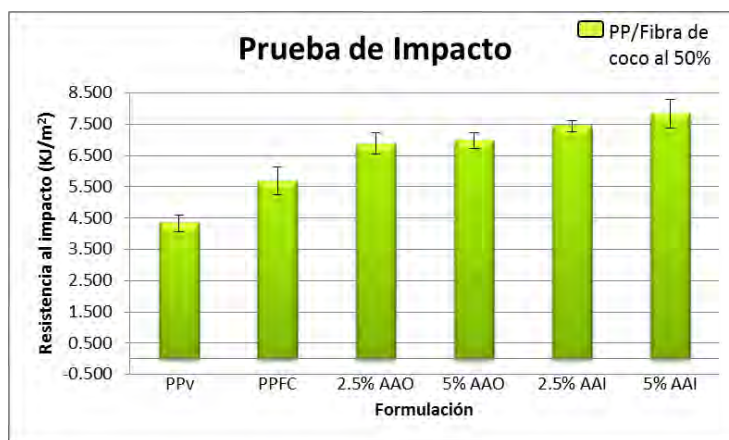
Los materiales compuestos de PP reforzado con fibra de coco al 50% con y sin agente de acoplamiento se sometieron a pruebas de impacto de péndulo tipo Izod con el fin de analizar el comportamiento de cada mezcla del material. En la *Gráfica 1* se muestran los resultados de la energía absorbida para cada uno de los materiales impactados. El material de PP/Fibra de coco con formulación del 5% de AAI presenta un comportamiento con mayor tenacidad, ya que tiene una mayor capacidad en la deformación plástica teniendo mayor cantidad de energía absorbida con un valor de 0.269 J por lo tanto demostró ser el material menos rígido, es decir el menos frágil.

Mérida, Yucatán, 7-10 de Noviembre de 2012



Gráfica 1. Energía absorbida de materiales compuestos de PP/Fibra de coco.

Conforme se aumenta la cantidad del agente acoplante se exhibe una mayor capacidad de energía absorbida por lo que tienen mayor capacidad en la deformación plástica. La resistencia al impacto se caracteriza por la naturaleza rígida o plástica del material; mide la capacidad del material para soportar un choque; el incremento de la energía al rompimiento va acompañado de una reducción de la rigidez, a esta propiedad se le denomina tenacidad. La *Gráfica 2* presenta la resistencia al impacto de los materiales formulados de PP reforzado con fibra de coco al 50%, donde se observa que el material con mayor resistencia al impacto fue el que contiene AAI con formulación del 5% en peso. Este se comportó de manera más tenaz debido a que es un material flexible y con mayor plasticidad, ya que fue mayor la oposición del material a fracturarse.



Gráfica 2. De materiales compuestos de PP/Fibra de coco.

La *Tabla 2* presenta los valores numéricos en promedio del comportamiento mecánico a impacto tipo Izod de los materiales compuestos analizados. Se observa una tendencia a

augmentar las propiedades de impacto al agregarle agente de acoplamiento, siendo mayor cuando se le agregó un 5% de AAI demostrando que es un material con mayor tenacidad.

Tabla 2. Parámetros analizados de materiales de PP/Fibra de coco sometidos a pruebas de impacto tipo Izod.

Probeta	Formulación	Energía absorbida (J)	Resistencia al impacto (KJ/m ²)
1	PPv	0.136	4.338
2	PPFC	0.184	5.687
3	2.5% AAO	0.222	6.877
4	5% AAO	0.225	6.985
5	2.5% AAI	0.245	7.447
6	5% AAI	0.269	7.838

Pruebas de desprendimiento a tensión de una fibra (Pull-out)

Con la carga máxima a tensión se calculó la resistencia cortante interfacial empleando la fórmula 1, como se muestra a continuación.

$$\tau = \frac{F}{\pi dL} \quad (1)$$

donde:

τ = Resistencia Cortante Interfacial.

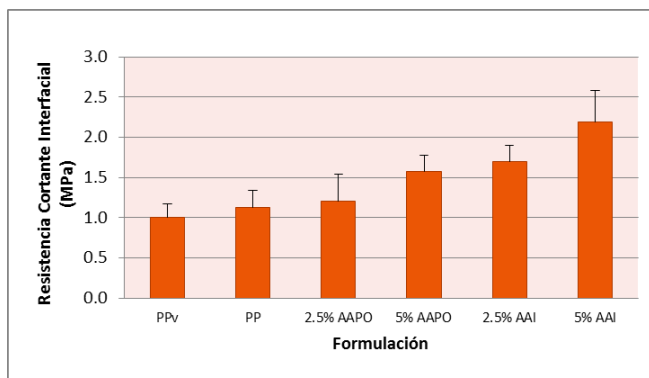
F = Carga máxima medida antes del desprendimiento de la fibra.

d = Diámetro de la fibra

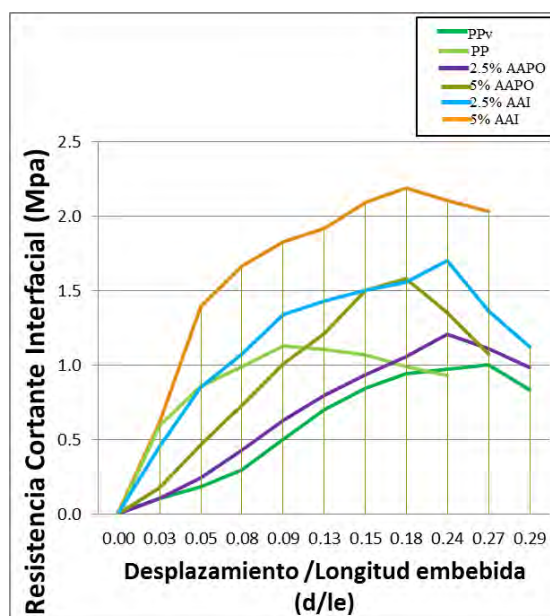
L = Longitud embebida de la fibra en la matriz

Se utilizó una longitud de la fibra embebida en la matriz polimérica de 4 mm. En la *Gráfica 3* se presenta el promedio de la resistencia cortante interfacial para cada una de las formulaciones incluyendo el blanco que es el polipropileno virgen (PPv) y el polipropileno reprocesado sin agente de acoplamiento (PP). Se puede observar que la resistencia cortante es mayor para los compuestos que contienen AAI demostrando una mayor adherencia entre la fibra de coco y la matriz termoplástica.

Mérida, Yucatán, 7-10 de Noviembre de 2012



Gráfica 3. Efecto del agente acoplante sobre el esfuerzo cortante interfacial



Gráfica 4. Curvas de esfuerzo cortante interfacial contra desplazamiento/longitud embebida.

Los valores de resistencia al corte de la interfase fibra-matriz dependen en gran medida de las propiedades de la matriz y de la interfase. Se puede observar que la matriz de tipo isocianato presenta mayor resistencia interfacial, por lo tanto hay mejor adherencia entre la fibra y la matriz.

Los resultados de la resistencia cortante interfacial depende del mojado de la fibra de coco por la matriz, produciendo una buena o pobre adherencia. Así, al utilizar agente de acoplamiento se favorece en el mojado de la fibra al momento de que la matriz esté reblandecida al procesarla dando lugar a un aumento de la fuerza de adhesión interfacial. Al modificar la matriz con los agentes de acoplamiento se ha comprobado como se aumenta la

Mérida, Yucatán, 7-10 de Noviembre de 2012

adhesión interfacial entre la fibra y matriz habiendo una mayor interacción, formando enlaces entre ambos componentes del material compuesto y en consecuencia también aumentan las propiedades mecánicas. Los grupos isocianatos ($-N=C=O$) son capaces de enlazarse de forma covalente con los grupos hidróxilo de la celulosa y de la lignina.

CONCLUSIONES

Conforme se aumentó la cantidad de agente acoplante se exhibió una mayor capacidad de energía absorbida, concluyendo que al 5% del agente acoplante tanto del tipo poliolefinas (AAPO) como el de tipo isocianato (AAI) se obtuvo una mayor capacidad en la deformación plástica.

Con respecto a la resistencia al impacto de los materiales formulados de PP reforzado con fibra de coco al 50%, se observó que el material con mayor resistencia al impacto fue el que contiene como agente compatibilizante tipo isocianato con formulación del 5% en peso. Se comportó de manera más tenaz debido a su flexibilidad y mayor plasticidad, produciendo una mayor oposición a fracturarse ante el impacto del péndulo.

La caracterización mecánica Izod de los materiales compuestos elaborados de PP/Fibra de coco con formulación del 5% de AAI exhibió un comportamiento con mayor tenacidad. Este demostró tener una mayor capacidad en la deformación plástica teniendo mayor cantidad de energía absorbida con un valor de 0.269 J, por lo tanto demostró ser el material menos rígido, es decir menos frágil.

Los materiales compuestos con AAI tuvieron niveles más altos de resistencia cortante interfacial por lo tanto tuvo mayor adherencia entre la fibra y la matriz. Los resultados de la resistencia cortante interfacial dependieron del mojado de la fibra de coco por la matriz, tal que al utilizar agente de acoplamiento tipo isocianato se favoreció el mojado de la fibra por la matriz, dando lugar a un aumento de la fuerza de adhesión interfacial debido a que los grupos isocianatos ($-N=C=O$) son capaces de enlazarse de forma covalente con los grupos hidróxilo de la celulosa y de la lignina.

AGRADECIMIENTOS

Los autores de este trabajo agradecen al CICY por su apoyo al brindar sus instalaciones, así como también al CONACYT por la becas otorgadas a Silvia Isabel Rosado Sánchez para realizar sus estudios de maestría y para inscribirse a este congreso.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Martha Angélica Novoa Carrillo. Elaboración y evaluación de tableros aglomerados a base de fibra de coco y cemento. Universidad de Colima; Coquimatlán, Colima, (2005).
- [2] James Holbery; Dan Houston. Natural-Fiber-Reinforced Polymer Composites in Automotive Applications, (2006).
- [3] Majid Ali. Coconut Fibre- A Versatile Material and its Applications in Engineering. 978-1-4507-1490-7, (2010).
- [4] K. G. Satyanarayana; A. G. Kulkarni; P. K. Rohatgi. Structure and properties of coir fibres, (1981).



Estudio de la Tenacidad de una Resina Epóxica Modificada con un Termoplástico

M. A. Escalante-Solís; M. V. Moreno-Chulim; J. I. Cauich-Cupul; A. Valadez-González; P. J. Herrera-Franco*.

Centro de Investigación Científica de Yucatán, C. 130 No.43, Chuburná de Hidalgo, 97200, Mérida, Yucatán, México

RESUMEN

Las resinas epóxicas han sobresalido por su facilidad de adhesión a varias superficies, su peso ligero, su durabilidad y su alta resistencia química. Son usadas en la industria aeroespacial, automotriz, en transportación marítima y terrestre y en industrias química, eléctrica y electrónica debido a que posee alta rigidez, varias propiedades mecánicas atractivas y excelente facilidad para ser procesadas. Sin embargo, son materiales que por su fragilidad se ven afectados tanto su tiempo de vida como su durabilidad, por tal motivo, numerosos intentos se han hecho para reducir la fragilidad. La adición de polímeros flexibles y elastómeros ha sido el mecanismo seguido para mejorar su tenacidad pero el mejoramiento de estos materiales llamados "modificados" está acompañado de una considerable caída del módulo elástico y de su Tg. Entre los diferentes materiales usados para la modificación de resinas epóxicas, los polímeros termoplásticos son considerados como los más adecuados para mejorar sus propiedades mecánicas.

El presente estudio muestra el efecto obtenido por la adición de polisulfona (PSF) a la resina epóxica (Diglicidil éter de Bisfenol A (DGBA)) y como agente de curado, metafenilendiamina (mPDA). Se realizaron pruebas de impacto tipo Izod, para diferentes porcentajes de termoplástico y de resina epóxica y dos métodos mecánicos de dispersión del termoplástico, uno por agitación y otro usando una sonda ultrasónica. El uso de ultrasonido para dispersar al termoplástico en la resina epóxica permitió lograr una microestructura más homogénea y a reducir el umbral de percolación de manera significativa en un 30%.

Introducción

Las resinas termofijas son generalmente oligómeros de bajo peso molecular, que poseen grupos funcionales para una reacción de entrecruzamiento. La polimerización de estas resinas las convierte en una estructura de red tridimensional altamente entrecruzada la cual es insoluble en la mayoría de los solventes orgánicos [1]. Sin embargo, uno de los más grandes problemas de las resinas termofijas es su fragilidad [2,3], lo que lleva a que tengan una pobre resistencia a la propagación de grietas [1,4]. Dicha fragilidad se debe a la alta densidad de entrecruzamiento y a lo rígido de su estructura molecular [5,6, 7]. Algunos elastómeros y termoplásticos han sido mezclados con las resinas termofijas para mejorar su tenacidad sin afectar significativamente sus propiedades térmicas ni mecánicas [1, 2] tales como la Tg y módulo de Young. La tenacidad está directamente relacionada con la energía necesaria para iniciar y propagar una grieta y para incrementarla en un sistema polimérico, es necesario mejorar la habilidad de este sistema para consumir la energía responsable para la iniciación y propagación de la grieta [4]. Entre la variedad de resinas termofijas existentes en la industria, se encuentran las resinas epóxicas, las cuales han sobresalido por su facilidad de adhesión a varias superficies, su peso ligero, su



durabilidad y su alta resistencia química. Son usadas en la industria aeroespacial, automotriz, en transportación marítima y terrestre y en industrias química, eléctrica y electrónica debido a sus buenas propiedades mecánicas y excelente facilidad para ser procesadas. Sin embargo, por su fragilidad se ven afectados tanto su tiempo de vida como su durabilidad, por tal motivo, numerosos intentos se han hecho para reducirla. La adición de polímeros flexibles y elastómeros ha sido el mecanismo seguido para mejorar su tenacidad pero el mejoramiento de estos materiales llamados "modificados" está acompañado de una considerable caída de su módulo y de su T_g [8,9]. Entre los diferentes materiales usados para la modificación de resinas epóxicas, los polímeros termoplásticos son considerados como los más adecuados para mejorar sus propiedades mecánicas [8]. El diámetro de los materiales modificadores normalmente está en el rango de muchos micrómetros. Estas dimensiones y una inadecuada dispersión, formaría aglomeración de partículas haciendo que actuaran como concentradores de esfuerzos. Adicionalmente, debido a que la interface entre matriz y modificador es el factor más importante en estos materiales compuestos, la reducción del diámetro a escalas nano permitiría incrementar dicha superficie [10,11]. Por lo anterior, las mezclas por medio del ultrasonido, en comparación con los métodos de mezcla estándar, se consideran aptas ya que produce una mejor dispersión y diámetros a escalas nano [12]. El objetivo principal de este trabajo es estudiar el efecto de la incorporación de un polímero termoplástico (Polisulfona, PSF) y el método de mezclado sobre la tenacidad de una resina epóxica (diglicidil éter de bisfenol-A).

Materiales y Método Experimental.

La resina epóxica utilizada fue diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA), Epon 828, de Shell Company. Como agente de curado se utilizó metafenilendiamina (mPDA), de Sigma-Aldrich Química, S.A. de C. V. El polímero termoplástico utilizado fue Polisulfona (PSF) Udel P-1700 de Solvay Advanced Polymers, L.L.C. con peso molecular promedio, M_w , de 56,000 y peso molecular número $M_n = 26,000$ g/mol, en forma de "pellets". Para elaborar las muestras, la concentración de PSF fue de 0, 5, 6.25, 7.5, 8.75, 10 y 12.5 por ciento en peso de la resina epóxica, realizando dos procesos de dispersión de la PSF: por agitación mecánica y por medio de un dispositivo ultrasónico. La mezcla por medio de un dispositivo ultrasónico tuvo como objetivo variar la microestructura mediante una mayor homogeneidad en la dispersión de las partículas de PSF. El ciclo de curado constó de dos etapas [13]: la primera a 75°C durante dos horas y la segunda, a 125°C durante dos horas. (El proceso de enfriamiento desde 125°C hasta la temperatura ambiente se llevó a cabo dentro de la estufa). Las probetas para las pruebas de impacto Izod se obtuvieron de acuerdo a la norma ASTM D-256 [14]. A cada probeta se le formó una muesca de 1 mm en la parte central, por medio de una máquina de ranurado marca CEAST. Las pruebas de impacto Izod se realizaron en un péndulo de impacto marca CEAST, modelo 6545/000, de acuerdo a la norma ASTM D-256, empleando un martillo de 0.5 J. Se rompieron al menos 5 probetas para cada porcentaje de polisulfona y se obtuvieron lecturas de resistencia al impacto dados por el equipo. La lectura obtenida se dividió entre la superficie de la sección transversal de la muestra. El análisis dinámico mecánico (DMA) se desarrolló en un equipo Perkin Elmer DMA 7, a tensión. Las muestras midieron, en promedio, 2.87 mm de ancho, 14 mm de largo y 0.69 mm de espesor y fueron tomadas de las muestras sometidas a la prueba Izod. Las

condiciones de prueba fueron: $T_{\text{inicial}} = 50 \text{ }^\circ\text{C}$; $T_{\text{final}} = 220 \text{ }^\circ\text{C}$; Frecuencia = 1 Hz; velocidad de calentamiento = $3 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$; $\sigma_{\text{Estático}} = 1.6 \times 10^5 \text{ Pa}$; $\sigma_{\text{Dinámico}} = 1.3 \times 10^5 \text{ Pa}$; enfriamiento por nitrógeno. Para el análisis morfológico se utilizó un microscopio electrónico de barrido (SEM) JEOL JSM-6360 LV. De las fotos tomadas se procedió a medir y analizar los diámetros de las partículas de la fase dispersa. Mediante esta técnica se observó la superficie de fractura de las piezas sin ser pulidas, con la finalidad de compararlas según el contenido de PSF y conocer, cualitativamente, su mecanismo de fractura.

Resultados y Discusión

Caracterización Morfológica. Las micrografías indican separación de fase en el material, lo cual era de esperarse [15, 16]. En la figura 1 se observa que las partículas de PSF están distribuidas en forma aleatoria, con forma prácticamente esférica. A medida que aumentó la cantidad del termoplástico, las partículas se aglomeraron, adoptando diversas geometrías. En las muestras sometidas al proceso ultrasónico se aprecia una mayor dispersión de las partículas y en las que no, se observa la presencia de aglomeraciones con mayor cantidad de partículas o con mayor diámetro.

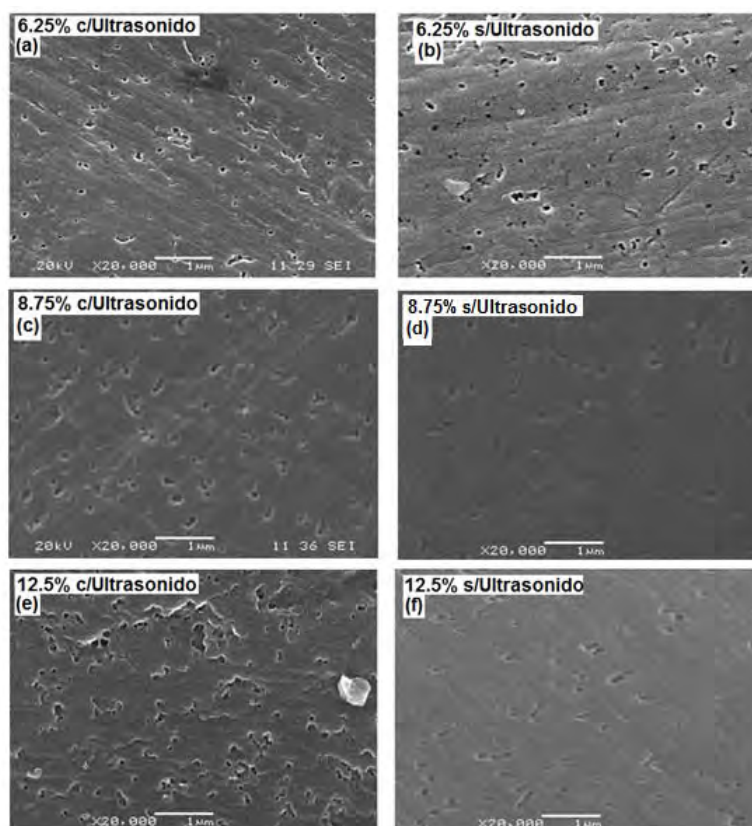


Figura 1. Micrografías de SEM. Los porcentajes indicados corresponden a la PSF.

En las muestras con y sin ultrasonido la concentración máxima se presentó cuando el contenido del termoplástico fue de 8.75%, pero entre uno y otro proceso, las sometidas a ultrasonido tuvieron la mayor concentración en cada una de las diferentes formulaciones como se ve en la tabla 1.

Tabla 1. Concentración y diámetros promedio de las partículas de PSF.

% de PSF	Concentración de partículas		Diámetro (μm)	
	s/Ultrasonido	c/Ultrasonido	s/Ultrasonido	c/Ultrasonido
5%	4.22	5.00	0.072 \pm 0.005	0.060 \pm 0.004
6.25%	5.75	6.75	0.065 \pm 0.003	0.055 \pm 0.005
7.5%	7.00	8.88	0.060 \pm 0.005	0.050 \pm 0.003
8.75%	9.50	12.25	0.050 \pm 0.004	0.040 \pm 0.003
10%	8.00	10.50	0.070 \pm 0.006	0.060 \pm 0.004
12.5%	6.50	8.50	0.075 \pm 0.004	0.065 \pm 0.007

Caracterización térmica por DMA

La figura 2 presenta el comportamiento de la Tg al variar el contenido de Polisulfona para muestras con y sin ultrasonido. La figura 3 muestra las curvas de las pruebas mediante DMA para muestras con contenidos de 0%, 6.25%, 8.75% y 12.5% de PSF, con ambos tratamientos.

A diferencia de lo que sucede en mezclas entre termofijos y elastómeros donde la Tg tiende a disminuir al aumentar la cantidad de este último [17, 18], no hubo un cambio significativo en los valores de Tg sin importar el tratamiento utilizado. Sin embargo, la ligera disminución de la Tg se debe a que al incrementar el contenido del termoplástico, la densidad del entrecruzamiento disminuye [8, 11, 13, 19].

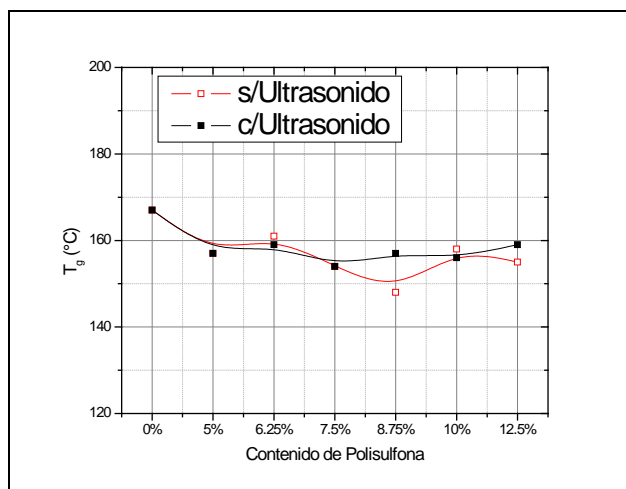


Figura 2. Tg al variar el contenido de PSF.

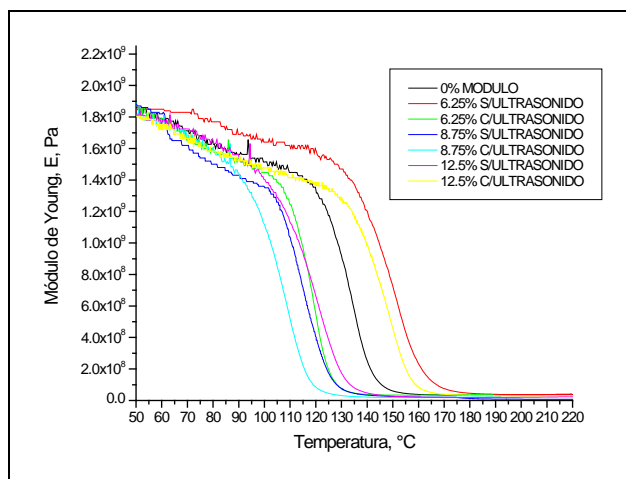


Figura 3. Curvas de DMA.

En la figura 4 se presenta el módulo de la resina pura y los valores de E obtenidos para cada mezcla, con sus respectivas desviaciones estándar. Se puede observar que el módulo de Young no tuvo cambios significativos con el aumento del contenido del termoplástico, lo cual representa una ventaja sobre mecanismos para hacer tenaces a resinas epóxicas mediante el empleo de elastómeros, en las cuales el módulo tiende a disminuir al aumentar su contenido [17, 18, 20]. Asimismo se puede ver que el módulo es estadísticamente igual, independientemente del tratamiento aplicado a las muestras.

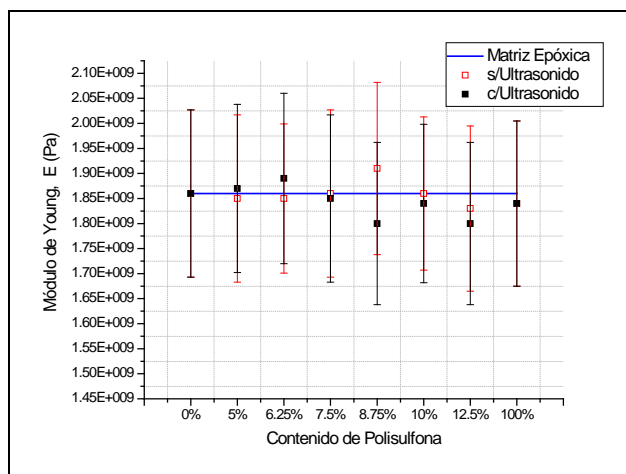


Figura 4. Módulos de Young en relación al contenido de PSF.

Prueba de resistencia al impacto.

Las pruebas de impacto Izod se hicieron con el fin de comprobar si hay una diferencia significativa en la energía de impacto por unidad de área (J/m^2) absorbida por las muestras cuando: a) La dispersión de la PSF fue por medio de agitación mecánica y cuando lo fue por medio de un dispositivo ultrasónico; b) El porcentaje de Polisulfona incrementó desde 0 hasta

12.5%. Los resultados promedio de las pruebas, así como la dispersión entre los resultados obtenidos, se pueden ver en la figura 5.

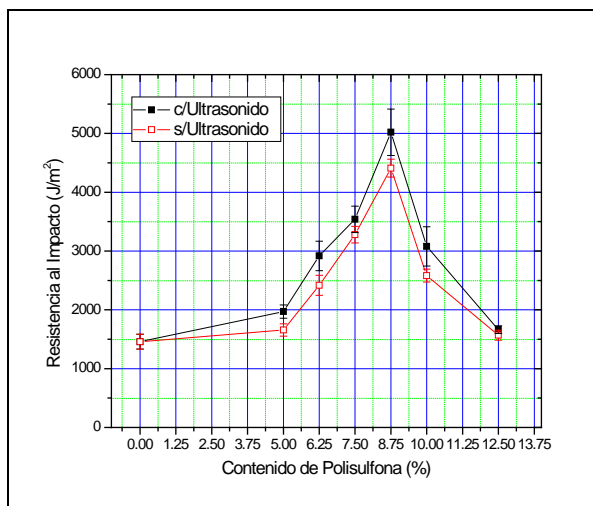


Figura 5. Resultados de las pruebas Izod.

Se observa que sí existe diferencia significativa entre las piezas sujetas a dispersión ultrasónica y las no sujetas a esta forma de dispersión. Las primeras absorbieron mayor energía que las segundas y, para ambos casos, la composición al 8.75% fue la que mayor energía absorbió, lo que indica que el proceso ultrasónico no alteró la interacción físico-química de los materiales. Sin embargo, esto es indicador de que la energía impartida al sistema en forma de ondas de ultrasonido tiene un efecto en la microestructura de la mezcla y en la homogeneidad. Los valores obtenidos pueden apreciarse en la tabla 2.

Tabla 2. Valores obtenidos en la prueba Izod.

% de PSF	Resistencia al impacto (J/m ²)	
	c/Ultrasonido	s/Ultrasonido
0%	---	1459 ± 125
5%	1970 ± 112.	1658 ± 106
6.25%	2917 ± 250	2418 ± 170
7.5%	3540 ± 225	3279 ± 140
8.75%	5020 ± 395	4409 ± 153
10%	3079 ± 335	2581 ± 110
12.5%	1664 ± 65	1569 ± 86

Imágenes de superficies de fractura

La superficie de fractura de la resina sin modificar, figura 6, muestra una superficie lisa, característica de una fractura frágil, con unas líneas paralelas a la dirección del crecimiento de las grietas.

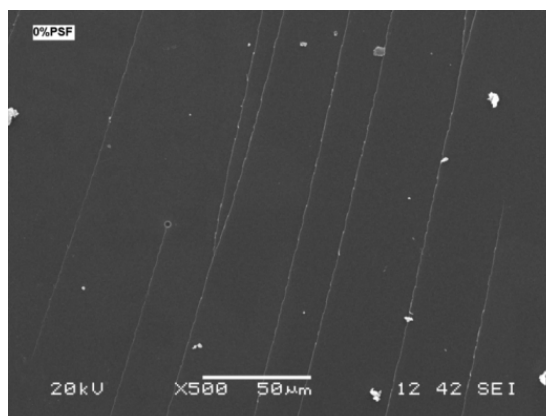


Figura 6. SEM de la resina sin modificar.

La superficie de fractura de la resina con 6.25% de PSF, con o sin tratamiento de ultrasonido, se aprecia en la figura 1(a) y 1(b), respectivamente. A diferencia de la figura 6, en ambas se observa una superficie rugosa con un gran número de desprendimientos de partículas globulares de PSF. Las líneas de dirección de las grietas son más cortas, lo que significa que las partículas de PSF limitaron el crecimiento de las grietas. La superficie de fractura de la resina con 8.75% de PSF, con o sin tratamiento de ultrasonido, se aprecia en la figura 1(c) y 1(d). Se observa una superficie rugosa con mayor número de desprendimientos de partículas globulares de PSF debido a que incrementó la cantidad de PSF. Las líneas de dirección de las grietas son aun más cortas lo que indica que la grieta no tuvo una amplia propagación debido a la presencia de PSF. La superficie de fractura de la resina con 12.5% de PSF, con o sin tratamiento de ultrasonido, se aprecia en la figura 1(e) y 1(f). La cantidad de partículas de PSF, al aumentar y estar más cerca una de otra, permitió el crecimiento de grietas en varias direcciones, aumentando la fragilidad del material.

Conclusiones

1. El uso de ultrasonido permitió que las muestras adquirieran mejores propiedades de tenacidad, aumentando hasta en un 344% la tenacidad en el punto de percolación, en relación a la resina epóxica sin modificar. La comprobación de la presencia de dos fases por medio de las micrografías de SEM fue necesaria debido a que la literatura ha reportado una sola fase, dependiendo del entrecruzante utilizado [20].
2. La fase dispersa fue la PSF, con forma circular y formando aglomeraciones dispersas en forma aleatoria, en donde la tensión superficial de ambos materiales jugó un papel importante para obtener una buena dispersión [21]. La microestructura observada no fue marcadamente diferente con la hallada en sistemas modificados con elastómeros debido a que la microestructura está influenciada por los parámetros del material tales como razón de reacción, concentración, tipo del modificador y condiciones de curado (tiempo, temperatura, postcurado) [22].
3. El tamaño y distribución de la fase dispersa es visiblemente notorio en las fotografías de SEM. Las mezclas sometidas a tratamiento ultrasónico presentaron menor tamaño y mayor densidad que aquéllas que no lo fueron. Se pudo observar por la escala de porcentajes en la mezcla, que del



5% al 12.5% el diámetro de las partículas incrementa pero existe un punto intermedio en el que llega a tener un valor mínimo, es decir, no incrementa el diámetro conforme aumenta la cantidad del termoplástico sino que disminuye hasta un valor crítico e incrementa de nuevo. Lo anterior es debido a que, cuando cesa la formación de nuevos núcleos, el tamaño crítico de los núcleos existentes incrementa debido a que los granos pequeños son “comidos” por los grandes. Dicho tamaño está en función del coeficiente de difusión del soluto, del coeficiente de tensión superficial en la interfaz, del volumen molar del soluto, de la concentración de solución saturada del soluto, de la temperatura y del tiempo [23].

4. El mejoramiento de la tenacidad se obtuvo sin sacrificar otras propiedades útiles tales como la Tg y la rigidez del material. Además, en base a las fotografías de la superficie de fractura, se puede observar que existen diferentes mecanismos de propagación de grietas, dependiendo de la concentración del termoplástico y de la presencia de un sistema ultrasónico de agitación.

5. Durante la elaboración de las muestras se notó que al aumentar la cantidad del termoplástico, el tiempo de curado se redujo. Esto fue debido a que aumentó la viscosidad de la mezcla reduciendo así la movilidad molecular. Dicho aumento de la viscosidad propició la disminución de la densidad de entrecruzamiento aumentando de ese modo la tenacidad [15, 24, 25, 26]. Por este hecho las mezclas que poseen alto contenido de termoplástico no son aptas para obtener materiales compuestos mediante técnicas de impregnación libres de solvente [24].

6. La estructura de las piezas entrecruzadas posiblemente sea del tipo SEMI-IPN (SEMI INTERPENETRATING NETWORK) debido a que un termoplástico de cadena larga se combinó con un termofijo.

Agradecimientos

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT):

Al proyecto CONACYT “Desarrollo de relaciones estructura-propiedad en materiales compuestos de matriz epoxídica modificada para impacto, reforzada con fibra de carbón”, número 48348-R.

Referencias.

- [1] K. Varma, V. B. Gupta, *Comprehensive Composite Materials*, Elsevier Science Ltd., India, 2000, Vol. 2, 2-8.
- [2] S. Bhuniya, B. Adhikari, Toughening of Epoxy Resins by Hydroxy-Terminated, Silicon-Modified Polyurethane Oligomers, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 90, 1497–1506, 2003.
- [3] M. A. Andrés y col., Fracture Toughness of Epoxy Resins Modified with Polyethersulfone: Influence of Stoichiometry on the Morphology of the Mixtures, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 69, 183–191, 1998.
- [4] F. Höfflin, L. Könczöl, L. W. Döll, J. Morawiec, R. Mülhaupt, Toughening of Epoxy Resins Modified with Polyetherester Block Copolymers: The Influence of Modifier Molecular



Architecture on Mechanical Properties, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 76, 623–634, 2000.

[5] R. P. Singh y col., Toughening of a brittle thermosetting polymer: Effects of reinforcement particle size and volume fraction, *Journal of Materials Science*, Vol. 37, 781–788, 2002.

[6] B. J. Cardwell, A. F. Yee, Toughening of epoxies through thermoplastic crack bridging, *Journal of Materials Science*, Vol. 33, 5473–5484, 1998.

[7] M. Sánchez, M. Prolongo, C. Salom, R. Masegosa, Cure kinetics of epoxy resin and thermoplastic polymer, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 86, 699–705, 2006.

[8] R. Rajasekaran y colaboradores, Preparation and Characterization of 3,3'-bis(maleimidophenyl)phenylphosphine Oxide (BMI)/Polysulfone Modified Epoxy Intercrosslinked Matrices, *Polymer Composites*, Vol. 29, 773–781, 2008.

[9] X. Zhang, X. Yi, Y. Xu, Phase separation time/temperature dependence of some thermoplastics-modified thermosetting systems, *Front. Chem. China*, 3(4): 471–479, 2008.

[10] F. Hauptert, B. Wetzel, Reinforcement of Thermosetting Polymers by the Incorporation of Micro and Nanoparticles, Klaus Friedrich, Stoyko Fakirov and Zhong Zhang, *Polymer Composites From Nano to Macro Scale*, Chapter 3, Springer, US, 2005, 45–62.

[11] S. Lee, S. Kim, Morphology and Properties of Polydimethylsiloxane Modified Epoxy Resin, *J Appl Polym Sci*, Vol. 64, 941–955, 1997.

[12] L. Becu, M. Taha, A. Maazouz, Dispersion state and mechanical properties of core-shell particle modified epoxy networks, *Journal of Materials Science*, Vol. 37, 41–49, 2002.

[13] L. Plangsangmas y col., Determination of fracture toughness of epoxy using fractography, *Journal of Applied Polymers Science*, Vol. 72, 257–268, 1999.

[14] ASTM D 256-02. Standard Test Methods for Determining the Izod Pendulum Impact resistance of Plastics.

[15] I.Y. Gorbunova, N. V. Shustov and M.L. Kerber, Influence of thermoplastic modifiers on the properties and the process of curing of epoxy polymers, *Journal of Engineering Physics and Thermoplastics*, Vol. 76, 572–576, 2003.

[16] J. Rodríguez, Efecto de la adición de polisulfona (PSF) sobre las propiedades mecánicas del sistema DGEBA/DDS, Tesis de Maestría, Universidad de Guadalajara, México, 2006.

[17] W. J. Boo y colaboradores, Effect of Nanoplatelet Dispersion on Mechanical Behavior of Polymer Nanocomposites, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, Vol. 45, 1459–1469, 2007.

[18] E. N. Brown, S. R. White, N. R. Sottos, Fatigue crack propagation in microcapsule-toughened epoxy, *J. Mater Sci*, Vol 41, 6266–6273, 2006.

[19] S. I. Lee, B. C. Chun, Mechanical properties and fracture morphologies of poly(phenylene)/nylon66 blends-effect of nylon66 content and testing temperature, *Journal of Materials Science*, Vol 35, 1187–1193, 2000.

[20] S. Argon, R.E. Cohen, Mechanisms of toughening brittle polymers, *Materials Science and Engineering*, A176, 79–90, 1994.

[21] V. S. Mathew y col., Epoxy resin/liquid natural rubber system: secondary phase separation and its impact on mechanical properties, *J Mater Sci*, Vol 45, 1769–1781, 2010.

- [22] B. G. Min, J. H. Hodgkin, Z. H. Stachurski, Reaction Mechanisms, Microstructure, and Fracture Properties of Thermoplastic Polysulfone-Modified Epoxy Resin, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 50, 1065-1073, 1993.
- [23] Y. S. Lipatov, A. E. Nesterov, *Thermodynamics of Polymer Blends* Technomic Publishing Company, Inc., USA 1997, Vol. 1, 276.
- [24] T. V. Brantseva, Y. A. Gorbatkina, V. Dutschk, R. Vogel, K. Grundke y M. L. Kerber, Modification of epoxy resin by polysulfone to improve the interfacial and mechanical properties in glass fibre composites. I. Study of processes during matrix /glass fibre interface formation, *J. Adhesion Sci. Technol.*, Vol. 17, 2047–2063, 2003.
- [25] B. G. Min, Z. H. Stachurski, J. H. Hodgkin, Microstructural Effects and the Toughening of Thermoplastic Epoxy Resins, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol 50, 1511-1518, 1993.
- [26] L. Plangsangmas, J. J. Mecholsky, A. B. Brennan, Determination of Fracture Toughness of Epoxy Using Fractography, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol 72, 257-268, 1999.



Purificación de biodiesel mediante membranas de microfiltración a partir de polisulfona.

*Anahí Arreaga Cancino*¹, *José Luis Santiago García*¹, *Yamile Pérez Padilla*¹, *Alejandra Gutiérrez Mejía*¹, *María Isabel Loría Bastarrachea*¹, *Manuel de Jesús Aguilar Vega**.

¹Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C. 130 No.43, Chuburná de Hidalgo, 97200, Mérida, Yucatán, México. mjav@cicy.mx

RESUMEN

La eliminación tradicional del glicerol en la producción del biodiesel, sintetizado a partir de ácido grasos, genera aguas residuales que contribuyen al deterioro ambiental [1]. Una alternativa para llevar a cabo el proceso de purificación es el uso de membranas poliméricas, las cuales han mostrado eficacia en este proceso de separación [2,3]. En este trabajo, se elaboraron membranas de microfiltración a partir de dos polisulfonas comerciales, Radel[®] y Udel P-3500[®], por el método de inversión de fase. Para determinar los parámetros de porosidad las membranas fueron caracterizadas mediante SEM, termoporometría y el método del punto burbuja. La capacidad de separación de glicerol de las membranas se evaluó utilizando un biodiesel crudo, de *Jatropha*, B100 y de *Jatropha* 3% de glicerol por medio de una celda Sterlitech a 25°C. La concentración de glicerol, tanto en el retenido como en el permeado, se determinó de acuerdo a la ASTM-6584. Las pruebas de separación se compararon con una membrana de ultrafiltración Sterlitech[®]. Los resultados indican que las membranas preparadas a partir de Radel[®] son adecuadas para la separación de biodiesel del glicerol, además de mostrar un comportamiento eficiente en el refinamiento de biodiesel, que puede ser comparado con las membranas comerciales debido a sus propiedades químicas y mecánicas.

1. Introducción

El biodiesel es un combustible extraído de fuentes renovables ya que es producido a partir de aceites vegetales, grasas animales incluso de aceites comestibles reciclados. Su uso en motores de diesel disminuye las emisiones de CO, hidrocarburos no quemados y las emisiones de SOx [1]. Es producido a partir de una reacción de transesterificación, en la cual los ácidos grasos reaccionan con un alcohol (metanol (CH₃OH) comúnmente) y forman ésteres de metilo o etilo en presencia de un catalizador que generalmente es una base (hidróxido de sodio (NaOH) [2]. Una vez realizada la reacción se decanta el producto y se separa en dos fases la parte superior es rica en ésteres de metilo o etilo (FAME, por sus siglas en inglés) y contiene residuos de aceite y metanol sin reaccionar y trazas de catalizador, la parte inferior es glicerol, el cual se obtiene como subproducto de la reacción [3,4].

El método tradicional por medio de lavados con agua permite la extracción de los residuos de catalizador, alcohol, mono y diglicéridos (MG, DG) formados durante la reacción [2]. La principal desventaja de este método son las grandes cantidades de agua desperdiciadas durante este proceso, por cada litro de biodiesel 10 litros de agua residual son obtenidos [5,6,7].

El uso de las membranas en este proceso ha despertado interés ya que trabajos realizados por Saleh et.al., utilizando membranas de poliacrilonitrilo (PAN) en un sistema a 25°C y 552 kPa de



presión de operación, logró disminuir esta cantidad de agua a solo 2gr por litro de FAME, lo cual indica la factibilidad del uso de membranas en este proceso de separación.

2. Experimental

2.1 Materiales y métodos

Polisulfona Udel P-3500[®] y Radel[®] fueron proporcionados por Solvay Advanced Polymers, L.L.C[®], 1-Metil-2-pirrolidinona (NMP), Diclorometano (CH₂Cl₂), metanol (CH₃O), glicerina, monooleína (para MG), dioleína (para DG), trioleína (para TG), N-metil-N-(trimetilsilil)trifluoroacetamida (MSTFA), butanotriol y tricaprín fueron obtenidos de Sigma Aldrich[®], las pruebas de separación fueron realizadas utilizando un sistema de filtración de alta presión (arriba de 1000 Psig) Sterlitech TM HP4750, Sterlitech Corp., WA. Biodiesel de jatropha fue gentilmente proporcionado por la planta "Biodiesel Chiapas" del gobierno del estado de Chiapas.

Las membranas de Udel P-3500[®] y Radel[®] fueron obtenidas disolviendo 15%p/p y 12%p/p de cada polímero respectivamente en NMP a 25°C por 4 horas con agitación constante. Las membranas fueron preparadas por el método de inversión de fase utilizando un aplicador de película tipo cuchilla (Exacolor[®]). Las películas de Udel P-3500[®] y Radel[®] se sumergieron en un baño de coagulación a 23°C por 60 min y lavadas con agua desionizada. Se secaron a 103 °C en una estufa de vacío.

2.2.1 La determinación de los poros superficiales y la estructura de la sección transversal de las membranas obtenidas fueron analizadas utilizando un Microscopio Electrónico de Barrido (SEM), de presión variable marca Jeol[®], modelo JSM-6360 LV. El corte transversal de las membranas se obtuvo sumergiendo las diferentes membranas en nitrógeno líquido por 20 min.

Para la determinación del tamaño máximo de poros activos se realizó la medición por el método de punto burbuja. Para esto, se coloca la membrana sobre un filtro Millipore conectado a una fuente de gas nitrógeno grado industrial (N₂, Praxair), se moja la superficie de la membrana con una columna de 25 ml de agua desionizada y se controla el flujo de nitrógeno. Se aumenta gradualmente el flujo de nitrógeno registrando el incremento de presión por medio de un manómetro cuando aparece la primera burbuja de gas, y se calculan el tamaño y la distribución de poros en micras (r_p) mediante la fórmula de Laplace. En donde γ es la tensión superficial del agua (72×10^{-3} N/m), θ es el ángulo de contacto $\cos \theta = 1$ y ΔP el incremento de presión medido en Psi.

$$r_p = \frac{2\gamma}{\Delta P} \cos \theta \quad (1)$$

La determinación del tamaño de poro y su distribución se realizó por medio de termoporometría usando calorimetría diferencial de barrido [8,9]. Utilizando un calorímetro diferencial de barrido DSC-7 (Perkin Elmer). De 20 a 30 mg de las muestras de membranas microporosas de Udel P-3500[®] y Radel[®] fueron sumergidos durante 3 horas en agua destilada. La muestra húmeda se coloca en una capsula de aluminio. Los termogramas de fusión se obtienen con el siguiente

programa: calentamiento rápido de -30°C hasta 10°C a $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ durante 30 min, seguido por un enfriamiento de 10°C hasta -30°C a una tasa de enfriamiento de $0.2^{\circ}\text{C}/\text{min}$. En presencia de nitrógeno (N_2).

Para determinar la capacidad de purificación de biodiesel mediante las membranas preparadas de las polisulfonas Udel P-3500[®] y Radel[®], las pruebas de permeabilidad fueron realizadas utilizando un sistema de filtración de alta presión (Sterlitech TM HP4750, Sterlitech Corp., WA). El tamaño de la membrana fue de 49 mm de diámetro con un espesor de 100-150 μm y el volumen de la mezcla de biodiesel-glicerol fueron 50 ml. Se coloca la membrana sobre el soporte metálico poroso de la celda de flujo y la mezcla se agita constantemente. Se incrementa gradualmente la presión hasta que el biodiesel logre atravesar la membrana y se mide el volumen obtenido en diferentes tiempos. La permeabilidad del biodiesel (P_b) fue calculada utilizando el flujo volumétrico del biodiesel, V , por unidad de tiempo, t , a través del área de la membrana, A , y espesor, l , dividido por el gradiente de presión Δp [8]:

Determinación del flujo con respecto al tiempo:

$$P_b = \frac{Vl}{At\Delta p} \quad (2)$$

Para la determinación del porcentaje de separación (R %) se tomaran una muestra del retenido (C_f), y del biodiesel permeado (C_p). Las concentraciones de glicéridos en el permeado y retenido fueron obtenidas mediante cromatografía de gases (CG) [10].

$$R (\%) = \left(1 - \frac{C_p}{C_f}\right) \times 100 \quad (3)$$

3. Resultados y Discusión

3.1 Morfología de las membranas.

En la figura 3.1 se observa la estructura compuesta de la membrana comercial Sterlitech[®], debido a la presencia del material de soporte no tejido no es posible realizar el análisis de los tamaños de poro superficiales. En la parte inferior se observa la superficie porosa y transversal de la membrana Udel P-3500[®], la superficie contiene poros menores a $1\mu\text{m}$ de diámetro, en el corte lateral se observa la presencia de los poros tipo “finger”, este tipo de estructuras son inducidas por la rápida precipitación de polímero, la baja o nula compatibilidad entre el polímero y el precipitante (polisulfona-agua), así como un corto tiempo de coagulación [11]. En la parte superior derecha se observa la uniformidad de los poros para Radel[®] esto se debe a la presencia del grupo bifenil lo que tiene como efecto una estructura más rígida comparada con Udel P-3500[®] [12]. En la tabla 3.1 se reportan los diámetros obtenidos por SEM, Punto Burbuja y Termoporometría.

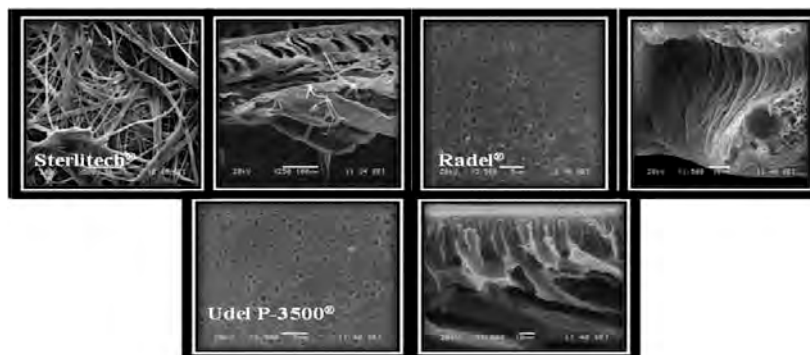
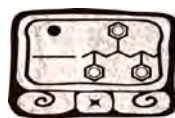


Figura 3.1. Imágenes obtenidas por el microscopio electrónico de barrido (SEM).

Tabla 3.1. Tamaños de poro obtenidos por SEM, Punto Burbuja y Termoporometría.

Membrana	SEM Diámetro de poro superficial (μm)	Punto Burbuja Radio de poro máximo (μm)	Termoporometria Radio de poro interno (μm)
Udel P-3500 [®]	0.90 ± 0.30	10.73	0.019- 0.027
Radel [®]	0.89 ± 0.37	8.05	0.020-0.033
Sterlitech [®]	-----	5.92	0.020-0.022

Los tamaños de poro obtenidos por el método de punto burbuja nos indican la presencia de poros más grandes de $11 \mu\text{m}$ en la membrana Udel P-3500[®] esto se debe a la misma estructura de la membrana, al ser más flexible el polímero que Radel[®] con membranas que presentan poros máximos de $8 \mu\text{m}$, debido a que cuenta con el grupo bifenil que le da rigidez a su estructura. La membrana Sterlitech[®] presenta los poros más pequeños menores a $6 \mu\text{m}$ esto puede deberse a la utilización de un soporte no tejido y al uso de la estructura compuesta (Tabla 3.1).

El radio de poro interno determinado por termoporometría indica que en todos los casos los poros son muy similares en todas las membranas [13].

Para la muestra de Radel[®] se observa una reducción de 0.89 hasta $0.020 \mu\text{m}$, por lo tanto presenta una distribución más amplia que Udel P-3500[®] y Sterlitech[®] con radios de poros mayores a 20 nm .

3.4. Purificación de biodiesel mediante las membranas.

En la tabla 3.2 se presentan los porcentajes de retención de glicerol para cada membrana, se observa que para la prueba de refinación (B100), las membranas Radel[®] y Sterlitech[®] presentaron el mismo porcentaje de separación. Para la prueba de biodiesel crudo sterlitech presentó el porcentaje de separación más alto arriba del 55% , seguido por Radel[®] con 22% . Para la prueba de biodiesel con 3% de glicerol las membranas Udel P-3500[®] y Radel[®] no presentaron un porcentaje de separación significativo ($4-5\%$), efecto causado por la saturación de la membrana.

Tabla 3.2. Porcentajes de separación de glicerol del biodiesel en membranas porosas preparadas de Radel[®] y Udel P-3500[®] comparadas con la membrana comercial de Sterlitech.

Mezcla	Membrana	Separación $\% = \left(1 - \frac{C_p}{C_f}\right) * 100$
Biodiesel jatropha B100	Udel P-3500 [®]	8.3297
	Radel [®]	30.0884
	Sterlitech [®]	30.5810
Biodiesel 1,2,3 s/lavar	Udel P-3500 [®]	14.4987
	Radel [®]	22.3024
	Sterlitech [®]	58.3433
Biodiesel jatropha + 3% glicerol	Udel P-3500 [®]	5.3904
	Radel [®]	4.2891
	Sterlitech [®]	55.1375

Conclusiones

Los resultados de la separación biodiesel-glicerol indicaron que las moléculas de glicerol forman aglomerados que obstruyen los poros superficiales de la membrana, por lo tanto disminuyen el área de filtración lo que da como resultado una disminución en el porcentaje de separación. Así mismo, mostraron una diferencia del porcentaje de separación de acuerdo a la estructura química de la membrana que tienen efecto directo sobre la separación dependiendo, mostrando Radel[®] mejores resultados que Udel P-3500[®], debido a la presencia del grupo bifenil en su estructura. Los resultados obtenidos por GC demostraron que la membrana de polifenilsulfona Radel[®] fue capaz de separar la glicerina con un porcentaje de separación arriba del 30% en sistemas de un solo lote y para una mezcla de refinación, sin presentar saturación aparente, a pesar de una nula recirculación del sistema de alimentación.

Referencias

- [1] V. Camobreco, J. Duffield, M. Graboski, H. Shapouri, J. Sheehan, Life cycle inventory of biodiesel and petroleum diesel for use in an urban bus, *Final report NREL/SR-580-24089 UC category*, (1998).
- [2] J. Saleh; A. Tremblay; M. Dubé, Glycerol removal from biodiesel using membrane separation technology, *Fuel*, 89, 2260–2266 (2010).
- [3] J. Van Gerpen; E.G. Hammond; L.A. Johnson; S. J. Yu, L. Marley, Determining the influence of contaminants on biodiesel properties, Final report prepared for: The Iowa Soybean Promotion Board, Iowa State University, July 31, 1-31(1996).
- [4] T.A. Foglia, HASS, M.J., MACALOON, A.J., YEE, W.C. A process model to estimate biodiesel production costs, *Bioresour Technol*, 97,671–678 (2006).
- [5] K.B. Cigizoglu, S. Ertekin, F. Karaosmanoglu, M. Tuter, investigation of the refining, step of biodiesel production, *Energy Fuels*, 10,890–5 (1996).
- [6] A. Demirbas, Biodiesel fuels from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical alcohol transesterifications and other methods: A survey, *Energy Convers Manage*; 44,2093–109 (2003).

- [7] D. Leung; X. Wu; M. Leung, *A review on biodiesel production using catalyzed transesterification*, *Appl. Ener.* , 87, 1083–1095 (2005).
- [8] L. Sierra; B. López; M. Mesa; C. Bernal; S. Urrego, Caracterización de materiales sólidos porosos mediante termoporometría, *Scientia Et Technica Año XIII*, 36, 561-567 (2007).
- [9]. M. R. Landry, Thermoporometry by differential scanning calorimetry: experimental considerations and applications, *Thermoch. Acta*, 433, 27-50 (2005).
- [10] P. Mou; P. Ho Bum; B. D. Freeman; R. Abhishek; J. E. Mcgrath; J.S. Riffle, Synthesis and crosslinking of partially disulfonated poly(arylene ether sulfone) random copolymers as candidates for chlorine resistant reverse osmosis membranes, *Polymer*, 49, 2243-2252 (2008).
- [11] M. Porter, *Handbook Of Industrial Membrane Technology*, Noyes Publications, California, 27-35 (1990).
- [12] M. M. Dal-Cin; M. D. Guiver; C. M. Tam; T. A Tweddle, *Polysulfone membranes. v. poly (phenyl sulfone) (radel r)–poly(vinyl pyrrolidone) membranes*, *J. Appl. Polym. Sci.*, 54, 783–792 (1994).
- [13] A.P. Broek; D. Bargeman; E.D. Sprengers; C. A. Smolders, Characterization of hemophan hemodialysis membranes by thermoporometry, *International J Art. Organs*, 15, 25-28 (1992).



Síntesis y caracterización de poliuretanos-urea usando como extendedor de cadena diamidas aromáticas

José Luis Santiago García¹, Alejandra Aimeé Gutiérrez Mejía¹, Marisa Bastarrachea Loria¹, Yamile Pérez Padilla, Manuel de Jesús Aguilar Vega¹.

¹Laboratorio de Membranas. Unidad de Materiales. Centro de Investigación Científica de Yucatán A.C. Calle 43 No. 130 Col. Chuburna de Hidalgo C.P. 97200. Mérida, Yucatán, México.
jolusantiago@yahoo.com.mx, aimee@cicy.mx, mjav@cicy.mx

RESUMEN

En el presente trabajo se reporta la síntesis y caracterización de poliuretanos-urea obtenidos a partir de polietilenglicol (PEG) de 1500 g/mol, 4,4- metilbis(ciclohexil) isocianato (HMDI) y utilizando como extendedores de cadena dos diaminas aromáticas, 4,4'-hexafluoroisopropiliden diamina (HFA) y 4,4'-(9-fluoroniliden) dianilina (BFA), a diferentes concentraciones molares con el fin de incrementar la concentración de segmentos rígidos. Los poliuretanos-urea fueron caracterizados por espectroscopía de infrarrojo por transformadas de Fourier (FTIR), cromatografía de permeación en gel (GPC). Los resultados de FTIR confirmaron la síntesis de los poliuretanos-urea mientras que sus pesos moleculares (M_w) determinados por GPC fueron de 8×10^4 hasta 2×10^5 g/mol. Por otra parte, las membranas de los poliuretanos-urea fueron caracterizadas por pruebas mecánicas a tensión, y además, se les determinó su coeficiente de permeabilidad, P , a gases puros. Las propiedades mecánicas mostraron que conforme se aumenta la concentración del extendedor de cadena, el polímero se comporta como un material frágil y su deformación al esfuerzo último disminuye un orden de magnitud. El coeficiente de permeabilidad para gases puros en todas las membranas de poliuretanos-urea mantenía el siguiente comportamiento $PCO_2 > PO_2 > PCH_4 > PN_2$. La membrana HPUHFA-3366 presentó el mayor coeficiente de permeabilidad al CO_2 (47.2 Barrer), así como también, mayor selectividad ideal al par de gases CO_2/CH_4 y CO_2/N_2 . Por otra parte, se observó que al incrementar el segmento rígido el coeficiente de permeabilidad disminuye.

Introducción

El utilizar membranas poliméricas para la separación de gases se ha convertido en una alternativa debido a su gran versatilidad, ventajas económicas, disponibilidad de materiales y seguridad ambiental^[1]. La creciente demanda de crear membranas que mejoren los parámetros de transporte ha ido en aumento; la mejora de estas propiedades se puede lograr a través del entendimiento de la estructura química de los materiales a utilizar^[2]. Los poliuretanos-urea son una clase de polímeros con amplias posibilidades de variar en estructura y propiedades. Los poliuretanos-urea están constituidos 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^[3]. En este trabajo se reporta la síntesis y caracterización de poliuretanos-urea a base de segmentos flexibles de poliéter de 1500 g/mol, debido a la afinidad que existe entre sus enlaces (C-O-C) y el CO_2 ; además, de que este tamaño de segmento presenta menos capacidad de cristalización. Por otra parte, la modificando de los segmentos rígidos utilizando diaminas aromáticas, permite mejorar sus propiedades mecánicas, térmicas y de separación de gases, como ha sido reportado en poliamidas aromáticas y poliimidas^[4, 5].

Parte Experimental

Síntesis de los polímeros

Los poliuretanos-urea fueron sintetizados por el método de poli-condensación de dos pasos utilizando un prepolímero. El esquema de reacción y los acrónimos utilizados se muestran en la Figura 1 y en la tabla 1, respectivamente. Las membranas de poliuretanos-urea se obtuvieron por el método de evaporación de disolvente (Casting); utilizando una solución 0.05 g de polímero/ml, usando como disolvente tetrahidrofurano (THF). La evaporación del disolvente se llevó a cabo a temperatura ambiente durante 12 horas; posteriormente, la membrana se secó a 60°C por 48 horas, con el fin de eliminar por completo el THF.

Caracterizaciones

El análisis de espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR), se realizó utilizando el accesorio de ATR para películas delgadas en un equipo Nicolet modelo Protegé 460 en un intervalo de número de onda de 4000 a 600 cm^{-1} , con 200 barridos y una resolución de 4 cm^{-1} a una velocidad de 0.6329 cm/s . El peso molecular de los poliuretanos-urea se evaluó por cromatografía de permeación en gel (GPC) utilizando un cromatógrafo de permeación de alta presión (HPLC) HP-Agilent 1100 equipado con un detector de índice de refracción, utilizando como fase móvil dimetilformamida (DMF) con una velocidad de flujo de 1 ml/min. El volumen de inyección de muestra fue de 20 μL . La curva de calibración se realizó utilizando estándares de poliestireno. Las propiedades mecánicas de las membranas fueron evaluadas a tensión de acuerdo a la norma ASTM D-882. Dichas pruebas se llevaron a cabo en un microtensómetro Minimat con una celda de carga de 200 N, a una velocidad de 5 mm/min y 50 mm/min. Las dimensiones de las probetas fueron de 5 mm de ancho, 25 mm de largo y de espesor 100 μm . La determinación de las propiedades de transporte de gases puros (O_2 , N_2 , CH_4 y CO_2) de las membranas de poliuretanos-urea se llevó a cabo en una celda de permeación de gases de volumen constante a 35 °C y 2.0 atm de diferencial de presión.

Tabla 1. Nomenclatura y composición de los poliuretanos-urea sintetizados.

Membrana	Composición				Segmentos rígidos* (%)
	HMDI (mmol)	PEG (mmol)	HFA (mmol)	BFA (mmol)	
HPU HFA 3366	9	3	6	---	50.91
HPU HFA 2575	12	3	9	---	65.35
HPU BFA 3366	9	3	---	6	51.26
HPU BFA 2575	12	3	---	9	59.66

Se calculo con la formula
$$\text{wt}(\%)HS = \frac{(n+1)M(\text{HMDI}) + nM(\text{HFA}) + o(\text{BFA})}{(n+1)M(\text{HMDI}) + nM(\text{HFA}) + o(\text{BFA}) + M(\text{PEG})}$$



Mérida, Yucatán, 7-10 de Noviembre de 2012

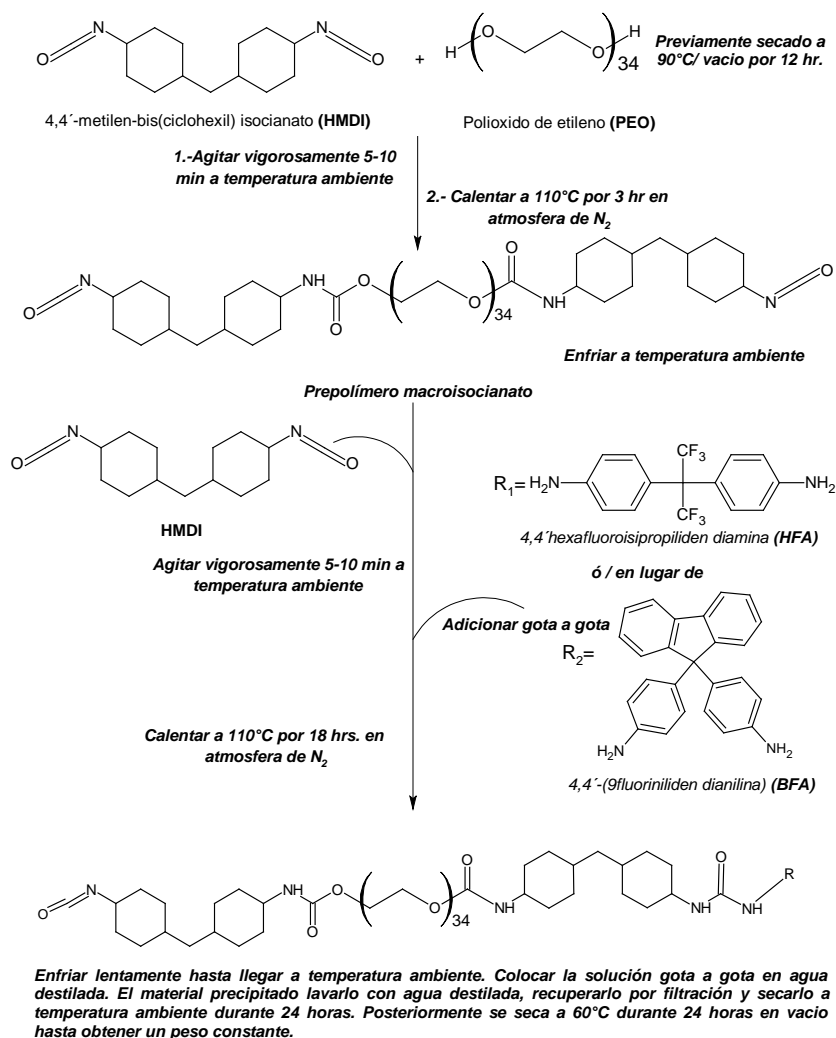


Figura 1. Esquema de reacción para la obtención de poliuretanos-urea

Resultados y Discusiones

Caracterización de los poliuretanos-urea

Los espectros de ATR-FTIR de los poliuretanos-urea se muestran en la figura 2. La reacción de polimerización se confirmó por la ausencia de las vibraciones de estiramiento de los grupos NCO a 2270 cm⁻¹. Además, también se pueden observar las vibraciones de estiramiento de los grupos N-H a 3350 cm⁻¹, y de los carbonilos libres a 1700 cm⁻¹ característicos de los enlaces urea y uretano. Por otra parte, la incorporación de segmento de poliéter se confirmó por la presencia de la banda de absorción a 1100 cm⁻¹ correspondiente al estiramiento del enlace éter (C-O-C). Además, se pudo observar que conforme aumenta la cantidad de extendedor de cadena, indicando un mayor contenido de enlaces urea (NH-CO-NH), incrementa la banda de absorción característica de este enlace 1641-1620 cm⁻¹[6].

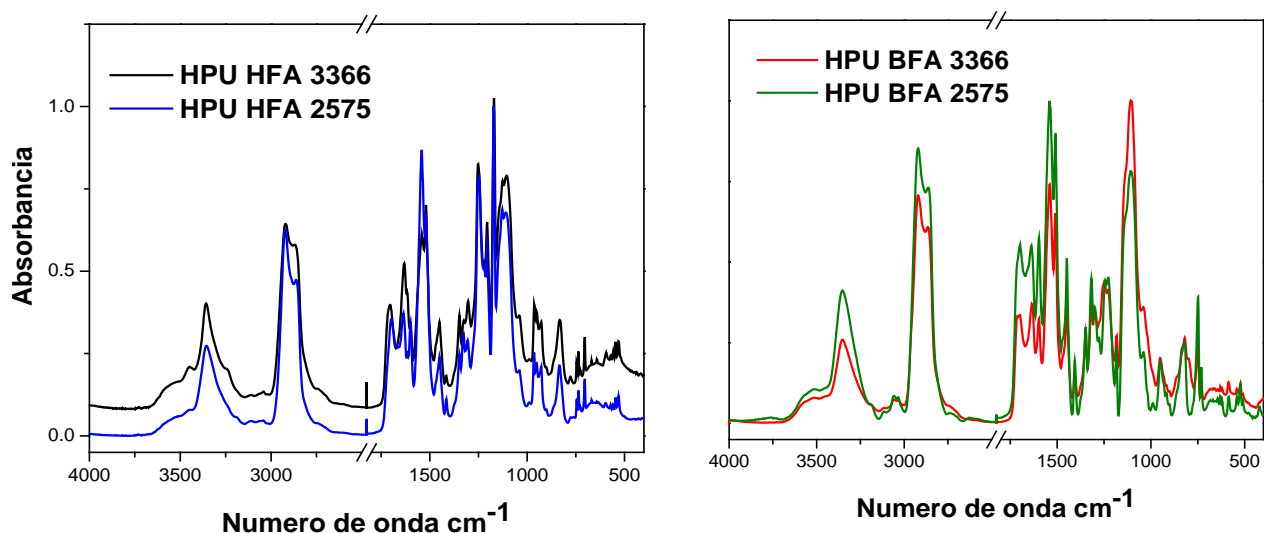
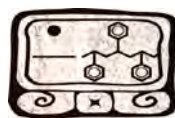


Figura 2. Espectros de ATR-FTIR de las membranas de poliuretano-urea.

Tabla 2. Pesos Moleculares y propiedades mecánicas de las membranas de poliuretano-urea.

Membrana	Mw x10 ⁵ (g/mol)	Mn x 10 ⁴ (g/mol)	IP	E (MPa)	σ _{max} (MPa)	ε al σ _{max} (%)
HPU HFA 3366	2.74	6.65	4.13	11.18±3	4.45±0.14	55.86±3.4
HPU HFA 2575	1.08	1.67	6.48	71.05±5.3	3.42±0.41	8.86±2.2
HPU BFA 3366	8.26	1.93	4.27	21.04±2	3.17±0.35	22.65±1.4
HPU BFA 2575	1.76	3.61	4.87	401.05±45	14.35±1	6.07±0.6

Los pesos moleculares promedio en peso (M_w) y en número (M_n) obtenidos por GPC; se encuentran reportados en la tabla 2. Los valores de índice de polidispersidad, IP, se encuentran alrededor de 4 este valor está por encima del valor convencional de polidispersidad para reacciones de poli-condensación debido a los extendedores de cadena utilizados y al proceso de síntesis del macroisocianato antes de formar los enlace urea [7]. El objetivo de evaluar las propiedades mecánicas a tensión es debido a que las membranas de poliuretanos-ureas estarán sometidas a cargas cíclicas de tensión al momento de realizar las pruebas de permeabilidad. En la tabla 2 se reportan que las propiedades mecánicas a tensión de las membranas de poliuretanos-urea; con una mayor cantidad de segmento rígido de HFA o BFA se obtiene un polímero que soporta mayores esfuerzos pero con una deformación limitada. Los poliuretanos-ureas con extendedor de cadena BFA presentan los valores mas altos de resistencia a la tensión, modulo de elasticidad y máxima deformación [8].

En la tabla 3 se reportan los valores del coeficiente de permeabilidad de las membranas de poliuretano-urea a gases puros (O_2 , N_2 , CH_4 y CO_2) que fue determinado a 35 °C y 2.0 atm de diferencial de presión. El objetivo fue relacionar el coeficiente de permeabilidad con los cambios estructurales, modificando el tipo y el contenido de extendedor de cadena con diaminas aromáticas.



Tabla 3. Coeficiente de Permeabilidad y factor de separación ideal de las membranas de poliuretano-urea.

Membrana	Permeabilidad (Barrer)*				α	
	O ₂	N ₂	CH ₄	CO ₂	CO ₂ /CH ₄	CO ₂ /N ₂
HPU HFA 3366	4.56	1.65	3.32	47.20	14.21	28.60
HPU HFA 2575	1.52	0.85	0.95	8.93	9.40	10.50
HPU BFA 3366	1.51	0.72	0.89	9.75	10.90	13.54
HPU BFA 2575	0.69	0.30	0.33	2.95	8.94	9.83

*1 Barrer: $1 \times 10^{-10} \text{ cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}$

En términos generales, el coeficiente de permeabilidad en todas las membranas decreció en el siguiente orden $PCO_2 \gg PCH_4 > PO_2 > PN_2$. Este comportamiento se atribuye a una mayor interacción entre el CO₂ y los enlaces C-O-C presentes en el segmento flexible de poliéter [4]. Por otra parte, se observó que al incrementar la concentración de segmentos rígidos el coeficiente de permeabilidad del CO₂ disminuyó hasta un 80% en la serie HPU4 HFA, y hasta un 70% para el mismo gas en la serie HPU4 BFA, este comportamiento es debido a que al incrementar la concentración de segmentos rígidos se disminuye la movilidad de las cadenas flexibles y se disminuyen los sitios de interacción entre el CO₂ y los enlaces C-O-C. Por otra parte, la membrana HPU HFA 3366 presenta el mayor coeficiente de permeabilidad a todos los gases, pero también mayor factor de separación ideal para los pares de gases CO₂/CH₄ y CO₂/N₂.

Conclusiones

El efecto del tipo y concentración de diamina aromática presente en membranas de poliuretano-urea sobre las propiedades mecánicas y coeficiente de permeabilidad fue estudiado en el presente trabajo. La serie de poliuretano-urea a base de HFA presentó módulos de elasticidad más bajos que los de la serie de BFA. Por otra parte, las membranas de poliuretano-urea a base de HFA presentaron coeficientes de permeabilidad mayores a los de la serie de BFA. Siendo la membrana HPU HFA 3366, la que presentó mayor coeficiente de permeabilidad al CO₂ (47.2 Barrer a 2 atm y 35°C) y mayor separación ideal a los pares de gases CO₂/CH₄ (14.2) y CO₂/N₂ (28.6).

Referencias.

- [1] A.W. Grabczyk, A. Jankowski, Sep. Purif. Techno. 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] L. S Teo, J. F. Kuo, C.Y. Chen, Polymer, 39, 3355 (1998).
- [7] A. Rudin, The elements of polymer science and Engineering, Ed. 2^{da}, Academic press.
- [8] V.V Tereshatov, M. A. Makarova, V. Y. Senichev, A. I. Slobodinyuk, Colloid. Polym. Sci. 290, 641 (2012).

Efecto del ácido bórico sobre las propiedades antiflama de Nanocompuestos HDPE/MH modificado superficialmente

L.F. Ramos de Valle^{*1}, Edgar Nazareo Cabrera Álvarez¹, S. Sánchez Valdez¹, M. Sánchez Adame¹

¹Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA), Boulevard Enrique Reyna, No. 140, Colonia San José de los Cerritos, 25294, Saltillo, Coahuila, México. devalle@ciqa.mx

RESUMEN

El estudio comprende primeramente la modificación superficial de nanopartículas de hidróxido de magnesio (MH) con trietoxivinil silano (TVS) en la etapa de la conformación del compuesto mediante mezclado en fundido. La conformación del compuesto se realizó en dos etapas, primeramente se realizó la mezcla de MH con TVS en un mezclador de aspas, para posteriormente obtener al compuesto HDPE/MH-TVS mediante mezclado en fundido. Se evaluó el efecto de la modificación superficial de nanopartículas de MH sobre las propiedades mecánicas y de retardación a la flama de compuestos de HDPE/MH, encontrando una mejora en retardación a la flama usando MH modificado con TVS. Por otro lado se evaluó el efecto del ácido bórico con MH modificado superficialmente, se encontró que la velocidad de propagación de la flama es menor cuando se usa ácido bórico que cuando no se usa. Los compuestos fueron caracterizados mediante IR, Pruebas de inflamabilidad UL-94 y pruebas mecánicas.

Introducción

Los polietilenos de baja y alta densidad son ampliamente utilizados en la industria eléctrica como recubrimientos. Sin embargo, como son altamente inflamables por lo que se requiere la adición de aditivos retardantes a la flama que permitan su aplicación en cables y alambres eléctricos. Se han utilizado retardantes de flama de tipo halogenados, pero desafortunadamente estos retardantes se descomponen durante la combustión en gases tóxicos, por lo que en su lugar se utilizan hidróxidos inorgánicos hidratados [1-4]. En este sentido, el hidróxido de magnesio (MH) es uno de los más utilizados, su aplicación sin embargo, está limitada, debido a la necesidad de utilizar altos contenidos para conferir una adecuada protección contra el fuego, este alto contenido de MH afecta negativamente las propiedades reológicas y físico-mecánicas del polímero [5]. Un método para reducir el efecto negativo sobre las propiedades del polímero es modificar superficialmente las partículas inorgánicas del MH con silanos [6] para aumentar la compatibilidad partícula-polímero. Una manera de realizar la modificación superficial del MH con silano es primero mezclar al hidróxido de magnesio con el silano en un mezclador de alta velocidad y luego conformar al polímero por mezclado en fundido [7-9]

Por otro lado la disminución de las propiedades mecánicas del polímero por la adición de alto contenido de agentes retardantes de flama se pudiera abatir utilizando tamaño de partícula del orden de nanómetros para aumentar su relación de aspecto y tratar de disminuir el contenido necesario de retardante de flama para conferir propiedades ignífugas. Con el propósito de mejorar la eficiencia de los retardantes de flama a base de minerales hidratados y poder disminuir la cantidad requerida del mismo, se ha estudiado sobre la sinergia que resulta de utilizar una mezcla de dos diferentes minerales hidratados como agentes antiflama o alternativamente, un mineral hidratado y otro co-agente.

Por ejemplo en un estudio se encontró que la adición del 3 % de borato de zinc en compuestos de EVA con MH aumenta el índice de oxígeno de 39 a 43 % y disminuye significativamente la velocidad de liberación de calor [2]. Un estudio realizado por X. J. Kong et. Al. [10] describe el uso combinado de ácido bórico y MH modificado superficialmente para mejorar las propiedades antífama de LDPE, obteniendo una reducción de la cantidad de MH necesaria para lograr una clasificación V-0 por la norma UL94.

En este estudio se elaboraron compuestos de HDPE/MH/ácido bórico por mezclado en fundido y se estudio el efecto del ácido bórico sobre las propiedades de los compuestos

Experimental

Los materiales utilizados en éste trabajo fueron los siguientes: hidróxido de magnesio (MH) con tamaño nominal de partícula de 15 nm de la empresa nanostructured & amorphous materials Inc. Trietoxivinil silano (TVS) y ácido bórico, todos ellos de Aldrich. Se usó polietileno de alta densidad de Dow Chemical Company (0.7 g/10 min, 0.954 g/cm³, T_m=127 °C).

Modificación superficial.

La modificación superficial del hidróxido de magnesio (MH) se realizó mediante un mezclador de aspas de alta velocidad mediante el siguiente procedimiento. El MH se mezcló con TVS (MHMS) en el mezclador de aspas durante 30 minutos a una velocidad de 1700 rpm y 30 °C de temperatura. El TVS se adicionó en un 3% en peso con respecto a la masa total del MH. Por otro Lado cuando se utilizó ácido bórico (MHMSB), éste se adicionó junto con el TVS en una concentración del 1.5% en peso para ácido bórico y 3% en peso de TVS, todas las concentraciones con respecto a la masa del MH y con las mismas condiciones de mezclado.

Conformación de compuestos HDPE/MH.

El HDPE se mezcló con el hidróxido de magnesio modificado y sin modificar usando un mezclador interno con rotores tipo Roller, a una temperatura de 190°C y 60 rpm durante 10 minutos. La concentración de hidróxido de magnesio usada fue del 55% en peso con respecto a la masa total de la mezcla. Los nanocompuestos de HDPE/MH resultantes se molieron en un molino de cuchillas y mediante moldeo por compresión a 190°C se formaron placas de 150X150X3 mm. En la tabla 1 se muestran los compuestos elaborados mediante mezclado en fundido.

Tabla 1. Mezclas de HDPE y MH obtenidas por mezclado en fundido.

Matriz	Nanopartículas	Nanocompuestos
HDPE	--	--
HDPE	MH	HDPE/MH
HDPE	MHMS	HDPE/MHMS
HDPE	MHMSB	HDPE/MHMSB

A los compuestos obtenidos se les evaluó sus propiedades mecánicas, reológicas y de retardación a la flama como se describe a continuación.

Pruebas de Quemado UL 94.

Se realizaron en una cámara de quemado con extracción de humos. Para las pruebas se cortaron 5 probetas de 125 x 13 x 3 mm para cada muestra. Estas probetas fueron acondicionadas durante 48 hrs a 23°C y 50% de humedad relativa. Se siguió el procedimiento de la norma UL94 para pruebas de quemado horizontal (94HB) y verticalmente (94V) usando 5 especímenes para cada muestra.

Pruebas de Tensión ASTM D638.

Las muestras se evaluaron en una máquina universal de pruebas mecánicas marca Instron 4301 con una celda de carga de 50 Kg. Las pruebas de evaluación en tensión se realizaron con 5 probetas tipo V (63.5 x 13 x 3 mm), maquinadas con las dimensiones descritas en la norma ASTM D 638. Se utilizó una velocidad de prueba de 8 mm/min y una separación entre mordazas de 1 pulgada.

Espectroscopía de Infrarrojo (FTIR).

Para el análisis de espectroscopia de IR, se utilizó un espectrofotómetro de infrarrojo (FTIR) marca Nexus, utilizando una pastilla de KBr con la muestra correspondiente para su análisis en modo transmisión. Se analizó la muestra en un intervalo de 400 a 4000 cm^{-1} , usando 32 barridos y una resolución de 4 cm^{-1} .

Microscopia electrónica de barrido y transmisión (STEM)

Se analizó en un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo marca JEOL JSM-740 IF operado en modo SEM (Scanning electron microscopy) a un voltaje de 30 kv, utilizando un detector LEI (low electron image) a una presión de vacío en la cámara del porta muestras de 9.63 x 10⁻⁵ Pa y con una distancia de trabajo de la muestra de 6 mm. Las muestras de las micrografías de las partículas de MH se realizaron a partir de una suspensión MH/acetona y aplicando ultrasonido durante 1 hora, las muestras se soportaron en una rejilla de cobre con recubrimiento de carbón. Las muestras de los nanocompuestos se prepararon a partir de una fractura criogénica en nitrógeno líquido a una temperatura de -198 °C. Las muestras se recubrieron de Oro-Paladio para su observación.

Resultados y Discusión

Modificación superficial de hidróxido de magnesio (MH)

En la Figura 1 se muestra el análisis de espectroscopía de infrarrojo para el MH sin modificar (MH), MH modificado con TVS (MHMS) y MH modificado con TVS y ácido bórico (MHMSB). Se puede observar que el espectro del MH presenta bandas características en 1424 y 1486 cm^{-1} debidas al enlace Mg-O, así como una señal amplia en los 3449 cm^{-1} y una señal en 3696 cm^{-1} correspondiente al enlace O-H del hidróxido de magnesio [11-13].

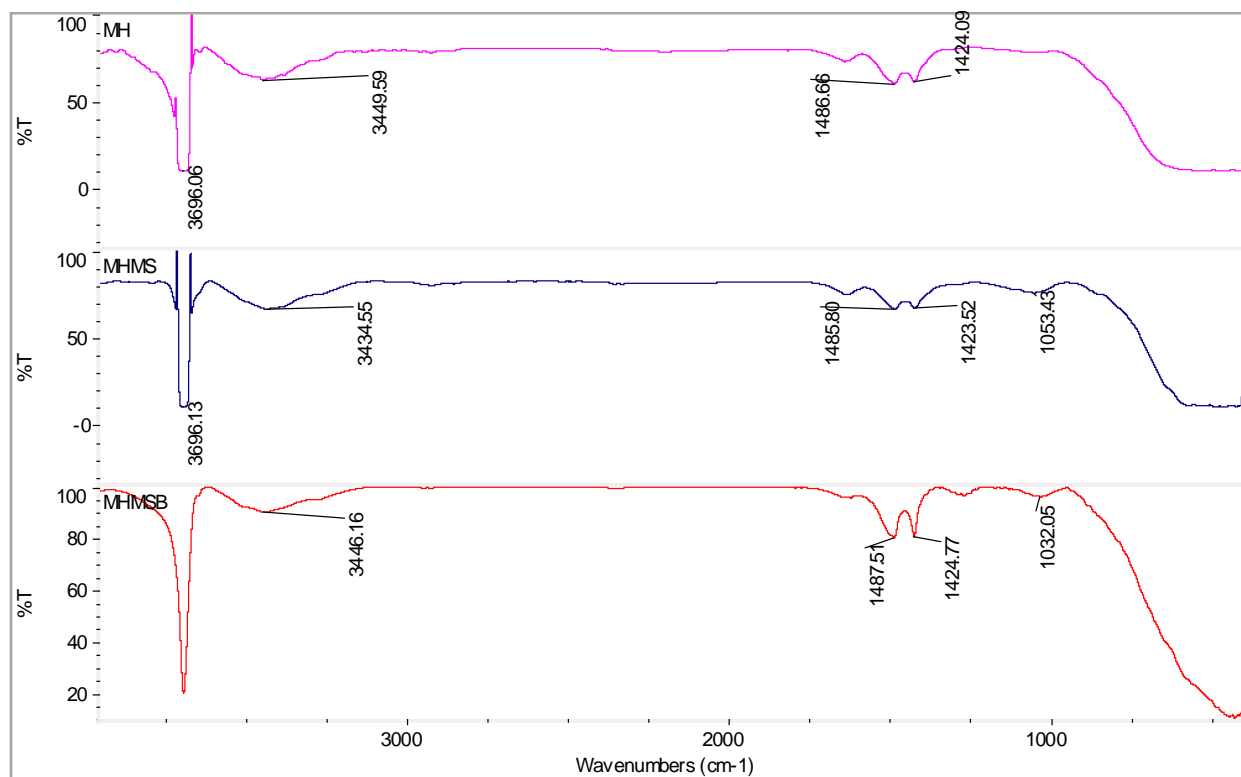
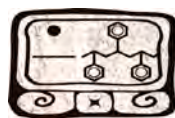


Figura 1. Espectros de IR para compuestos de MH sin modificar y modificados con TVS.

Por otro lado en la figura anterior se observa para el espectro del **MHMS** una señal en 1053 cm^{-1} correspondiente al enlace Si-O [12] debido a la adición del TVS al MH, también se observan las señales del enlace Mg-O en 1423 y 1485 cm^{-1} así como las correspondientes al enlace O-H del MH en 3434 y 3696 cm^{-1} . Por su parte se puede observar para el espectro del **MHMSB** las señales del enlace Si-O en 1032 cm^{-1} así como las señales correspondientes al grupo O-H en 3446 cm^{-1} provenientes del hidróxido de magnesio y del ácido bórico.

Nanocompuestos HDPE/MH

Se evaluó la morfología y distribución de las partículas de MH en la matriz de HDPE cuando el MH está modificado con silano, así como el efecto que tiene el ácido bórico sobre la distribución de las partículas en la matriz polimérica, en la Figura 2 se muestran las micrografías para los compuestos a base de HDPE con MH sin modificar (HDPE/MH), modificado con trietoxivinil silano (HDPE/MHMS) y modificado con TVS y ácido bórico (HDPE/MHMSB).

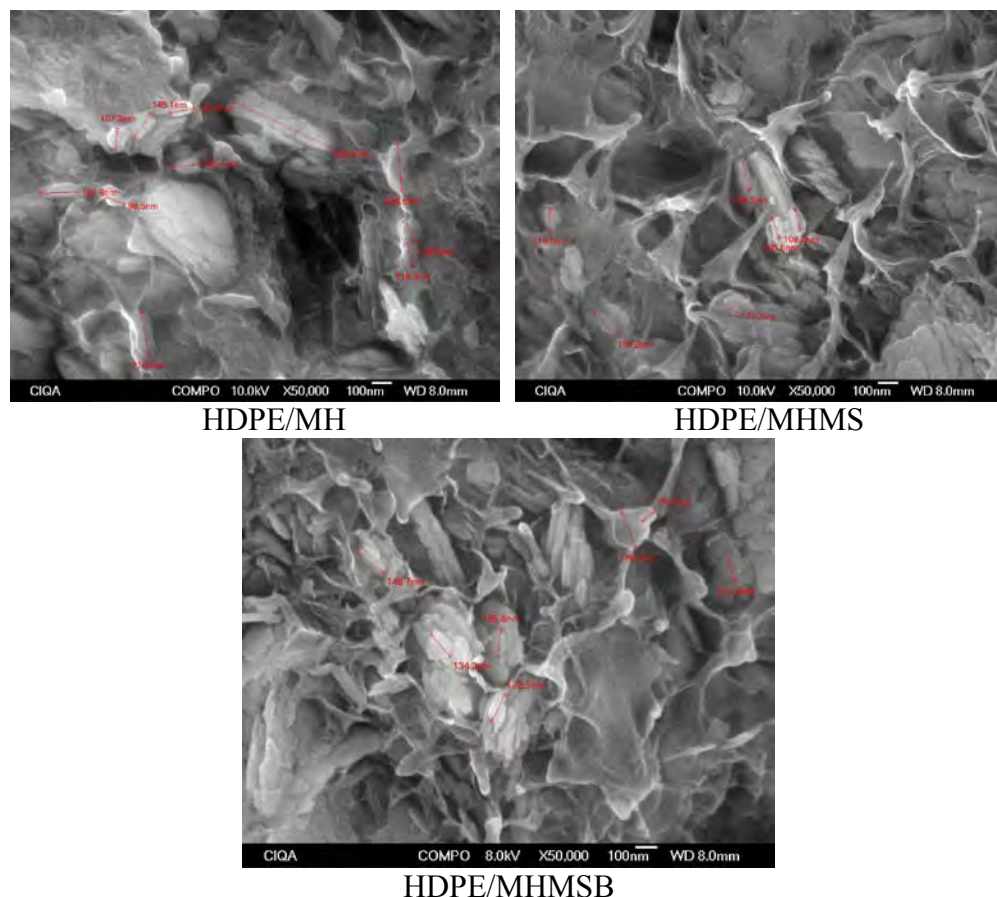
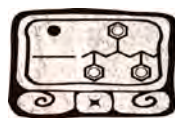


Figura 2. Micrografías de nanocompuestos HDPE/MH, HDPE/MHMS y HDPE/MHMSB.

En la Figura 2 se observa para el compuesto HDPE/MH que las partículas de hidróxido de magnesio se aglomeran en la matriz polimérica alcanzando tamaños de aglomerado de hasta 528 nm y estos aglomerados no se encuentran del todo embebidos en la matriz, ya que debido a la fractura criogénica hay espacios huecos que estuvieron ocupados por partículas de MH que no tuvieron adhesión con el polímero. Para el compuesto de HDPE/MHMS se observa que las partículas de MH también se encuentran aglomeradas pero con mayor distribución comparado al MH que no está modificado con TVS. También se logra observar que las partículas se encuentran embebidas en la matriz polimérica, ya que las partículas se encuentran recubiertas de polietileno. Para la micrografía del compuesto HDPE/MHMSB también se logra observar que las partículas de MH se encuentran distribuidas y embebidas en la matriz de polietileno, pero aparentemente se observa una mejor dispersión de las partículas en el polietileno.

Pruebas de inflamabilidad.

Se realizaron pruebas de inflamabilidad en modo horizontal según la norma UL94 para los compuestos descritos en la Tabla 2. Se encontró que todos los nanocompuestos HDPE/MH, HDPE/MHMS, HDPE/MHMSB obtienen una clasificación 94HB por la norma UL94, es decir

todos los materiales son auto-extinguibles a excepción del polietileno, el cual se quema en su totalidad con una velocidad de quemado del 26.57 mm/min. En la tabla 2 se muestran los resultados de esta prueba.

Tabla 2. Pruebas de inflamabilidad UL94 modo horizontal

Nanocompuestos	Clasificación
HDPE	26.67 mm/min
HDPE/MH	94HB
HDPE/MHMS	94HB
HDPE/MHMSB	94HB

Como se observa en la tabla anterior el HDPE es un material inflamable que al adicionarle hidróxido de magnesio modificado superficialmente y sin modificar se le otorgan propiedades de retardación a la flama logrando volverlo auto-extinguible y con una clasificación 94HB por la norma UL94. Durante esta prueba se logra observar una diferencia significativa en el comportamiento de auto-extinción de la flama de los nanocompuestos obtenidos. Éste comportamiento se muestra en la Figura 3.

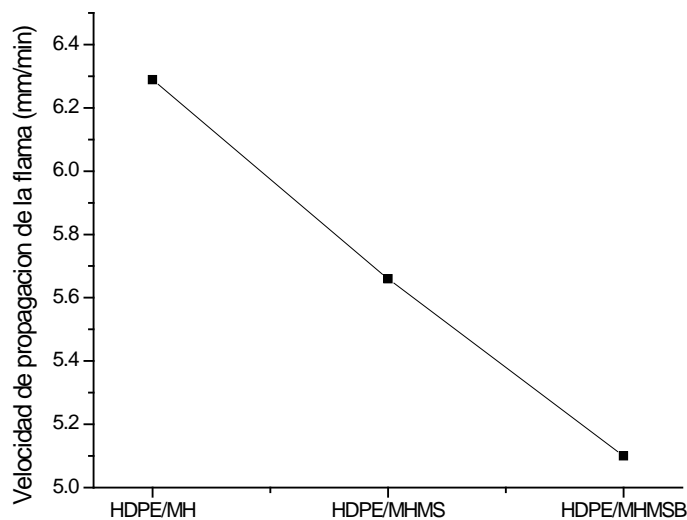


Figura 3. Velocidad de propagación de la flama de nanocompuestos de HDPE/MH.

Como se observa en la Figura 3 los compuestos de polietileno que usaron MH modificado con trietoxivinil silano tuvieron menor velocidad de propagación de la flama que cuando se utiliza MH sin modificar. También se logra observar que la adición de ácido bórico mejora la

retardación de la flama, es decir el compuesto HDPE/MHMS al cual no se le adicionó ácido bórico tiene una velocidad de propagación de la flama de 5.7 mm/min mientras que para el compuesto HDPE/MHMSB al cual se le adicionó ácido bórico tiene una velocidad de propagación de la flama de 5.1 mm/min, es decir, el ácido bórico actúo como un agente sinérgico mejorando las propiedades de retardación de la flama en los compuestos, esto puede deberse a que los grupos OH del ácido bórico pueden descomponerse en agua retrasando la reacción de combustión y a su vez generando residuo que sirve como una barrera a gases de combustión. Cabe señalar que el compuesto que utiliza ácido bórico genera menor cantidad de humos en la prueba horizontal de inflamabilidad por la norma UL 94.

Pruebas mecánicas.

Las pruebas mecánicas se realizaron en base a la norma ASTM D638 en modo de tensión. En la Figura 4 se observa el modulo de Young para los compuestos obtenidos. En esta figura se puede observar que el módulo de Young para el compuesto HDPE/MH es de 603 MPa mientras que para los compuestos HDPE/MHMS y HDPE/MHMSB el módulo es de 685 y 659 MPa respectivamente.

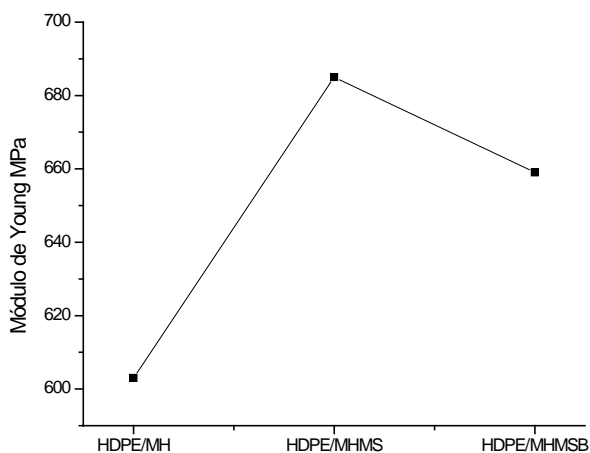


Figura 4. Módulo de Young para compuestos HDPE/MH, HDPE/MHMS Y HDPE/MHMSB.

Por lo anterior se puede decir que el uso de hidróxido de sodio modificado con TVS aumenta el módulo con respecto al uso de hidróxido de sodio sin modificación, y el uso de ácido bórico vuelve menos rígido al material en comparación con el compuesto HDPE/MHMS el cual no usa ácido bórico.

Conclusiones.

Mediante el análisis de IR se pueden observar las señales de un enlace Si-O, debido a la adición de TVS al hidróxido de sodio, y mediante análisis de STEM se logra observar que el uso de TVS y ácido Bórico mejora la distribución de las partículas en la matriz polimérica, aunque hay presencia de partículas aglomeradas debido a la alta cantidad de MH utilizado. Pero se logra observar por STEM que el tamaño de las partículas es del orden de nanómetros.

Por otro lado el uso de ácido bórico y TVS en las partículas de MH mejoran las propiedades de retardación a la flama del HDPE en el compuesto HDPE/MHMSB, con respecto al compuesto HDPE/MHMS, es decir el ácido bórico tiene efecto sinérgico con el MH para mejorar las propiedades de inflamabilidad del HDPE.

Mediante las pruebas mecánicas se puede observar que los materiales son de comportamiento rígido, pero que el uso de TVS en el MH genera mayor valor en el módulo de los compuestos y que el uso de ácido bórico le otorga ligeramente menor módulo a los compuestos que si no se usara.

Agradecimientos

Se agradece a Concepción García, Francisco Zendejo, José López Rivera, Mario Palacios, Rodrigo Cedillo, Jesús A. Cepeda Garza y Jesús García por su apoyo técnico.

Referencias

- [1] Sen, A.K., B. Mukherjee, A.S. Bhattacharya, L.K. Sanghi, P.P. De, and A.K. Bhowmick, Preparation and characterization of low-halogen and non halogen fire-resistant low-smoke (FRLS) cable sheathing compound from blends of functionalized polyolefin and PVC. *Journal of Applied Polymer Science*, 43(9): p. 1673-1684. (1991)
- [2] Carpentier, F., S. Bourbigot, M. Le Bras, R. Delobel, and M. Foulon, Charring of fire retarded ethylene vinyl acetate copolymer -- magnesium hydroxide/zinc borate formulations. *Polymer Degradation and Stability*, 69(1): p. 83-92. (2000)
- [3] Wang, Z., B. Qu, W. Fan, and P. Huang, Combustion characteristics of halogen-free flame-retarded polyethylene containing magnesium hydroxide and some synergists. *Journal of Applied Polymer Science*, 81(1): p. 206-214. (2001)
- [4] Li, Z. and B. Qu, Flammability characterization and synergistic effects of expandable graphite with magnesium hydroxide in halogen-free flame-retardant EVA blends. *Polymer Degradation and Stability*, 81(3): p. 401-408. (2003)
- [5] Rothon, R.N. and P.R. Hornsby, Flame retardant effects of magnesium hydroxide. *Polymer Degradation and Stability*, 54(2-3): p. 383-385. (1996)
- [6] Chan X., Jie Y., Shaoyun G., Shengjun L., Zhu L., Min H. "Surface modification of magnesium hydroxide and its application in flame retardant polypropylene composites", *J Mater Sci*. 44: p.1324-1332. (2009)
- [7] H. Rong, X. Man, Z. Lisheng, X. Darong, T. Xinlu, W. Jingxuan, "Effect of Stearic Acid and Epoxy Silane on the Structure and Flame-Retardant Properties of Magnesium

Hydroxide/Ethylene Vinyl Acetate Copolymer/Very Low Density Polyethylene Composites”, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 126, 13–20. (2012)

[8] Chan X., Jie Y., Shaoyun G., Shengjun L., Zhu L., Min H. “Surface modification of magnesium hydroxide and its application in flame retardant polypropylene composites”, *J Mater Sci.* 44: p.1324-1332. (2009)

[9] Chen, X., J. Yu, and S. Guo, “Structure and properties of polypropylene composites filled with magnesium hydroxide”. *Journal of Applied Polymer Science*, 102(5): p. 4943-4951. (2006)

[10] X.J. Kong, S.M. Liu, J.Q. Zhao, “Flame retardancy effect of surface-modified metal hydroxides on linear low density polyethylene”, *J. Cent. South Univ. Technol.* 15: 779–785. (2008)

[11] R.A. Nyquist and R.O. Kagel, “Infrared spectra of inorganic compounds”, academic press, p.234-235. (2000)

[12] B. Smith, “Infrared spectral interpretation, a systematic approach”, CRC press, p.158-168. N.Y., (2000)

[13] F. Zhang, H. Zhang and Z. Su “Surface treatment of magnesium hydroxide to improve its dispersion in organic phase by the ultrasonic technique”, *Applied Surface Science*, 253, 7393–7397, (2007).



Efecto de nanoarcillas organomodificadas sobre la dispersión, el desempeño físico-mecánico y de barrera a gases de mezclas de polietileno lineal de baja densidad y poliolefinas cíclicas (LLDPE/COC)

E. Ramírez-Vargas¹, S. Sánchez-Valdes¹, Ilenia Rodríguez-Calvillo¹

¹Centro de Investigación en Química Aplicada, Blvd. Enrique Reyna Hermosillo No. 140 CP 25294 Saltillo, Coahuila México. Email: evargas@ciqua.mx

RESUMEN

En el presente trabajo, se estudió el efecto de la relación LLDPE/COC, el tipo de ciclo olefina, el tipo y concentración de arcillas órgano-modificadas, así como la presencia y contenido de agente compatibilizante sobre el grado de dispersión (intercalación-exfoliación) en la matriz y sobre las propiedades mecánicas, térmicas y de barrera a gases de materiales nanoestructurados a base de mezclas de LLDPE/COC. Se utilizaron dos tipos de COC (COC 8008T, COC 6509T), tres tipos de nanorcasillas (I28E, 20A y 10A) y un agente compatibilizante (LLDPE-MA). Los resultados indicaron propiedades mecánicas balanceadas para el sistema LLDPE/COC (6509T) en una relación 80/20. Los nanocompuestos con arcillas 20A y I28E compatibilizadas con PE-g-MA, presentaron la formación de un nanocompuesto intarcalado-exfoliado, resultado de la mejor interacción entre los grupos hidroxilo del PE-g-MA y de la arcilla. Las formulaciones F1 y F2, presentaron mejor desempeño, respecto a las formulaciones sin agente compatibilizante y a la matriz polimérica, en todas las propiedades físico-mecánicas y de barrera a gases evaluadas, esto atribuido igualmente, a las interacciones promovidas por el compatibilizante.

Introducción

Las poliolefinas como el polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) poseen buenas propiedades para aplicaciones en películas utilizadas para el empaqueo, entre las que se encuentran las propiedades ópticas, de sello, de barrera al vapor de agua, además de su bajo costo. Sin embargo una gran desventaja es su bajo módulo, muy fácil propagación de la flama y sus pobres características de barrera a gases como al oxígeno y el dióxido de carbono, al igual que a aromas y sabores lo que los vuelve inapropiados para aplicaciones de empaques donde se requieran largos tiempos de vida en anaquel (1). Mientras que las ciclo olefinas (COC) representan un nuevo tipo de polímero que presentan excelentes propiedades; como una relativa alta temperatura de transición vítrea (Tg), alta estabilidad térmica, química, baja absorción de humedad, excelente barrera a gases y a la humedad, transparencia, bajo encogimiento y excelentes propiedades mecánicas, lo que las hace ideales para aplicaciones ingenieriles de mayor requerimiento físico-mecánico como en películas especiales para empaque (4-6). Por otro lado, los nanocompuestos poliméricos a base de partículas inorgánicas de tamaño nanométrico y una matriz polimérica han alcanzado un alto interés, tanto científico como tecnológico (7-12), debido a la considerable mejora en propiedades físico-mecánicas comparado con los materiales compuestos. Las nanopartículas de arcilla tienen un gran potencial para incrementar el módulo y proveer altas propiedades de barrera a gases al ofrecer un laberinto de laminillas exfoliadas en la matriz polimérica y así una disminución en la velocidad de difusión de gases. Lo cual contribuiría además a mejorar sus características de resistencia a la flama.

Experimental

Se utilizó un polietileno de baja densidad (LDPE) PX 20020-P de Pémex y dos Ciclolefinas; COC8008T ($T_g=70^\circ\text{C}$, $\text{MFI}=1.02 \text{ g}/10\text{min}$) y COC6509T ($T_g=80^\circ\text{C}$, $\text{MFI}=1.54 \text{ g}/10\text{min}$) de APEL. Un compatibilizante PEGMA Fusabond E MB-226DE de DuPont. Las Nanoarcillas organomodificadas empleadas en el estudio fueron la Cloisite 20A (N-di-methyl dihydro-ditallow amonia chloride), la Cloisite 10A (N-dimethyl, benzyl, hydrogenated tallow amonia chloride) proporcionadas por Southern Clay Products Inc. y la Nanomer I28E (N-octadecyl trimetyl amine chloride) proporcionada por Nanocor Inc. Se elaboraron mezclas LLDPE/COC en relaciones 90/10, 70/30 y 80/20. La incorporación de las nanoarcillas órgano modificadas y compatibilizante en la matriz LDPE/COC, se realizó mediante mezclado en fundido en un extrusor doble husillo con una configuración de esfuerzo de corte medio para preparar los nanocompuestos poliméricos, en concentraciones de 3 y 5 % de nanoarcilla y compatibilizante en relación de 2 a 1 y 3 a 1 respecto al PEGMA, Tabla 1.

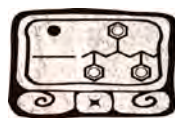
Tabla 1. Composiciones de Formulaciones de Nanocompuestos

FORMULACION Nanocompuestos	Ref.	F1	F2	F3	F4	F5	F6
LLDPE 92020C	80	72.56	67.76	72.56	67.76	72.56	67.76
COC 6509T	20	18.14	16.94	18.14	16.94	18.14	16.94
Fusabon PE-g-MA	0	6	10	6	10	6	10
20A	0	3	5	0	0	0	0
I28E	0	0	0	3	5	0	0
10A	80	0	0	0	0	3	5

Resultados y Discusión

La evaluación de las mezclas de LDPE/COC, realizada en las propiedades fisicomecánicas de tensión, elongación, resistencia al rasgado y punción, mostró en general un aumento en tensión y punción, mientras una disminución en la resistencia al rasgado y elongación en función del aumento del contenido de la COC en la mezcla. Sin embargo la relación 80/20 presentó un desempeño más balanceado, por lo que esta relación fue utilizada en todos los nanocompuestos estudiados.

Difracción de rayos-X (WAXD). En la Figura 1 se presentan los patrones de difracción de la nanoarcilla 20A y los nanocompuestos con de la mezcla LLDPE/COC/PE-g-MA, utilizando dos concentraciones de arcilla, y una relación 2 a 1 del agente compatibilizante. Se observa la señal d_{001} de la arcilla original (señal roja) y las curvas de difracción de las formulaciones F1 y F2 en las cuales la señal se desplaza y se abate, lo cual indica la formación de un nanocompuesto intarcalado-exfoliado, resultado de la mejor interacción entre los grupos hidroxilo del PE-g-MA y de la arcilla. Un comportamiento similar presentó la arcilla I28E, mientras que las formulaciones con arcilla 10A, Figura 2, presentaron un corrimiento de la señal d_{001} a mayores ángulo, lo que sugiere una disminución en el espaciamento intercapa de las galerías de la arcilla. Lo anterior indica una mala dispersión de esta arcilla en la matriz polimérica. Por lo anterior podemos decir



que para la arcilla 20A, el compatibilizante PE-g-MA promovió la formación de nanocompuestos exfoliados con mayor facilidad.

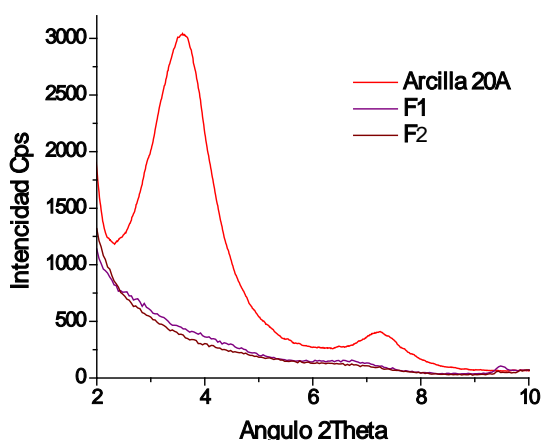


Figura 1. Patrones de WAXD de Nanocompuestos LLDPE/COC con Arcilla 20A y PE-g-MA.

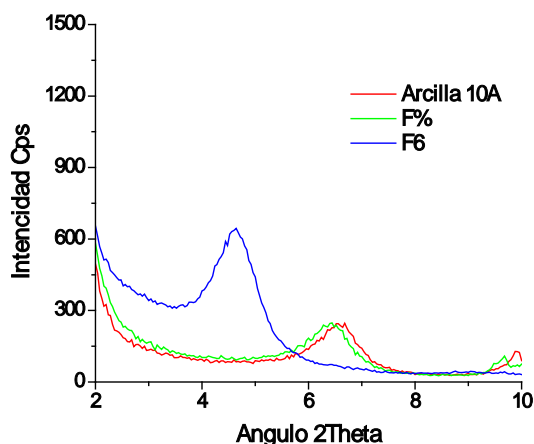


Figura 2. Patrones de WAXD de Nanocompuestos LLDPE/COC con Arcilla 10A y PE-g-MA.

Propiedades Mecánicas

En la Tabla 6 se muestran los valores de resistencia a la tensión y elongación a la ruptura (%), esfuerzo de cedencia y módulo (MPa) para el material de referencia y los nanocompuestos formulados con diferentes tipos y contenidos de arcilla y agente compatibilizante. Al comparar los resultados de tensión, podemos observar que las muestras compatibilizadas mostraron valores ligeramente mayores que las muestras de referencia, indicando mejor interacción entre el sistema polimérico y las nanoarcillas, principalmente las formulaciones F1 y F2, f con la arcilla 20A. En la propiedad de elongación y cedencia, se aprecian valores similares en general, esto sugiere buena dispersión de las nanopartículas y que el aumento en la rigidez no causa caída significativa en estas propiedades. En cuanto al módulo, se observa mayores valores para las muestras compatibilizadas, esto se puede atribuir a mayor interacción en la mezcla, lo que ocasiona mayor rigidez, principalmente en las muestras F1 y F2.

Tabla 6. Propiedades Fisicomecánicas de los PE/COC/Comp/Nanoarcilla

CLAVE	TENSION EN RUPTURA (MPa)		ELONGACION EN RUPTURA (%)		ESFUERZO DE CEDENCIA (MPa)		MODULO DE YOUNG (MPa)	
	DM	DT	DM	DT	DM	DT	DM	DT
R1	27.47	25.80	180	600	16.45	14.17	3663	2750
F1	26.26	17.35	190	520	14.74	13.23	3551	3211
F2	28.35	26.29	190	600	17.31	15.89	4573	3308
F3	19.52	15.88	150	480	13.05	10.26	3090	2467
F4	21.71	16.52	200	590	14.25	10.25	3721	2049
F5	27.31	20.82	160	630	16.07	12.18	3018	2719
F6	21.73	14.62	200	550	12.84	9.53	3011	2098

Permeabilidad al Vapor de Agua (WVTR).

Los resultados de la permeabilidad al vapor de agua de la muestra de referencia y de las formulaciones de nanocompuestos se muestran en la Tabla 8, en donde se puede apreciar que los valores son similares para todas las películas. Además que son valores relativamente bajos, comparables con materiales de alta barrera a la humedad. Estos valores son del orden de polímeros de alta barrera al agua, como el HDPE y el BOPP, que van de 0.25 a 0.7 g/100pulg²/d. Por otra parte, algunas muestras presentan valores ligeramente mayores, debido probablemente a la presencia de la nanoarcilla que tiene características higroscópicas.

Tabla 8. Propiedades de Permeabilidad al Vapor de Agua (WVTR)

CLAVE	g/m ² /d	g/100pulg ² /d
R1	6.967	0.449
F1	6.210	0.4006
F2	6.832	0.4408
F3	8.857	0.5714
F4	8.941	0.5768
F5	7.270	0.4690
F6	6.256	0.4036

Permeabilidad al Oxígeno (O2TR).

Los resultados de la evaluación a la permeabilidad al oxígeno de la muestra de referencia y de los nanocompuestos se presentan en la Tabla 9. En donde se puede apreciar que los valores de permeabilidad son menores para las formulaciones de nanocompuestos con las arcillas 20A y I28E en relación a la mezcla de referencia, lo que indica un aumento en la barrera al oxígeno por la presencia de las arcillas organomodificadas. Las formulaciones con la Arcilla10A presentó valores mayores, lo que se atribuye a la mala dispersión y la formación de tactoides en la matriz polimérica. Al comparar los diferentes nanocompuestos, se puede apreciar que la Formulación F1 presenta el valor menor, lo que concuerda con los resultados anteriores.

Tabla 9. Propiedades de Permeabilidad al Oxígeno (O2TR)

CLAVE	cc/m ² -d	cc /100pulg ² -d
R1	4546.8	293.3
F1	3133.9	202.2
F2	3962.5	255.6
F3	4037.5	260.5
F4	3893.3	251.2
F5	4573.7	295.1
F6	4668.3	301.2

Conclusiones

- Las mezclas LLDPE/CIOC mostraron en general valores similares en las propiedades físico-mecánicas evaluadas, sin embargo, la mezcla LLDPE/COC 6509T en una relación 80/20 presentó un mejor balance en estas propiedades.
- Los nanocompuestos con arcillas 20A y I28E compatibilizadas con PE-g-MA, presentaron la formación de un nanocompuesto intarcalado-exfoliado, resultado de la mejor interacción entre los grupos hidroxilo del PE-g-MA y de la arcilla. Las formulaciones F1 y F2, presentaron el mejor desempeño. La arcilla 10^a no presentó buena dispersión.
- Los valores en la permeabilidad al vapor de agua WVTR, fueron relativamente bajos para todas las formulaciones estudiadas, no se detectó efecto de la presencia del agente compatibilizante. Al comparar los valores de WVTR entre las formulaciones y matriz polimérica, no se apreciaron diferencias significativas.
- Los valores de permeabilidad al oxígeno fueron menores para las formulaciones con arcillas 20A y I28E, presentando el mejor comportamiento la F1.

Agradecimientos

Marcelina Sánchez A., Sandra Ramos R., Ma. Concepción González C., Jesus Rodriguez V., Alejandro Espinoza M., Jose L. Saucedo M., Rodrigo Cedillo G., Francisco Zendejo.

Referencias

- [1] Risch, S. J. J. *Agr Food Chem*, 57, 8089, (2009)
- [2] K. Thorshaug, R. Mendichi, L. Boggioni, I. Tritto, S. Trinkle, C. Friedrich, and R. Muelhaupt, *Macromolecules*, 35, 2903 (2002).
- [3] L. Tritto, L. Boggioni, J.C. Jansen, K. Thorshaug, M.C. Sacchi and D.R. Ferro, *Macromolecules*, 35, 616 (2002).
- [4] J. Kolarik, Z. Krulis, M. Slouf, *Polymer Engineering and Science*, 45, 817, (2005).
- [5] K. Lamnawar, F. Vion-Loisel, A. Maazouz, *J of Applied Polym Science*, 116, 4, 2015, (2010).
- [6] S.T. Scafati, L. Boragno, S. Losio, S. Limbo, M. Castellano, M.C. Sacchi and P. Stagnaro. *J of Applied Polym Science*, 121, 5, 3020, (2011).
- [7] M. L. López-Quintanilla, S. Sánchez-Valdés, L. F. Ramos de Valle *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 100, 4748 (2006)
- [8] S. Sánchez-Valdés, J. G. Martínez Colunga, *Polymer Bulletin* 60, 829 (2008).
- [9] S. Sánchez-Valdes, J. Méndez-Nonell, L. F. Ramos de Valle, *e-Polymers* 126 (2009)
- [10] Valera-Zaragoza, M.; Ramírez-Vargas. *Polym. Deg. Stab.*, 2006.
- [11] E. Ramírez-Vargas, M. Valera-Zaragoza, S. Sánchez-Valdes, *Polymer Bulletin* 62, 391 (2009)
- [12] M. Valera-Zaragoza, E. Ramírez-Vargas, F. J. Medellín-Rodríguez. *Journal of Applied Polymer Science*. 108, 1986, (2008)



Estudio de la Incorporación de Arcillas y del Entrecruzamiento por Radiación en el Desempeño Mecánico y Térmico de un Compuesto de PVC Rígido.

Juan Guillermo Martínez-Colunga¹, Saul Sanchez-Valdés¹, Fernando de Jesus Ramirez-Arévalo¹

¹Centro de Investigación en Química Aplicada Blvd Enrique Reyna H. No. 140 Saltillo, Coahuila Mexico 25253.

RESUMEN

En este trabajo se estudio la incorporación de nanoarcillas de distinto tipo como la Cloisite A20 y Nanomer i28E en PVC rígido en presencia de un agente de entrecruzamiento como el Trimetilolpropano Trimetacrilato (TMPTMA) y su efecto en las propiedades mecánicas y de estabilidad térmica antes y después de irradiación en un acelerador de electrones. Los resultados obtenidos en rayos X y STEM antes de la irradiación mostraron una buena dispersión exfoliación de la arcilla en el nanocompuesto de PVC con el contenido de TMPTMA, obteniéndose mejores grados de dispersión exfoliación con la arcilla i28E, así como un reforzamiento con el contenido de las arcillas y TMPTMA al incrementar la resistencia a la tensión, donde los nanocompuestos con arcilla 20A mostraron los menores valores, también la rigidez fue determinada por el modulo de flexión del nanocompuesto de PVC donde se aumentó por la arcilla sin mostrar efecto por la presencia del TMPTMA. La Tg de los nanocompuestos presento un incremento por la el contenido de arcilla y TMPTMA. Lo nanocompuestos irradiados a 65KGy y 90KGy mostraron un aumento en la resistencia a la tensión y una disminución del modulo en función del TMPTMA este último contrario a los esperado debido a que la arcilla disminuye el número de enlaces de entrecruzamiento. La tan delta mostro un incremento al igual que la Tg de hasta 10°C, lo cual corrobora la mayor estabilidad dimensional del PVC a mayores temperaturas.

Introducción

El PVC es uno de los termoplásticos más ampliamente utilizados a nivel mundial por lo que a principios de los 2000's se presento un interés creciente sobre los nanocompuestos de PVC/montmorillonite observando que las arcilla organomodificadas afectan y facilitan la degradación térmica del PVC [1-8]. Recientemente los esfuerzos para disminuir la degradación del PVC en la presencia de arcilla organomodificada han estado enfocados en la evaluación de diferentes tipos de surfactantes, así como en la introducción de un segundo polímero para minimizar la degradación del PVC [4-8]. Chaoying Wan y colaboradores [4] reportan la comparación de nanocompuestos de PVC y con una arcilla organomodificada (OMMT) (PVC/OMMT) con una sal cuaternaria de amonio (surfactante) y con una nanoarcilla de sodio (PVC/MMT) obtenidos estos nanocompuestos bajo condiciones de procesamiento de fusión idénticos, observando en los nanocompuestos de PVC/OMMT un cambio de color desde amarillo claro a rosa con mayor contenido de OMMT mientras los compuestos de PVC/MMT



mantuvieron una buena estabilidad y buen procesamiento. Por lo que se sugiere que la descomposición de alquil amonio cuaternario (surfactante) presente en la OMMT y los siguientes efectos catalíticos en la dehidroclorinación de PVC fueron las principales razones del cambio de color de los compuestos de PVC/OMMT. Otros estudios han comprobado la degradación del surfactante a temperaturas por debajo de la temperatura de procesamiento de los polímeros termoplásticos, así como el efecto del exceso de surfactante en la degradación del PVC y otros polímeros [9-12]. En este sentido se han reportado estudios sobre la purificación de las arcillas donde se realizar un procedimiento de extracción del excedente del surfactante y su efecto en la degradación de polímeros [13]. El entrecruzamiento del polímero ha sido otra alternativa para el incremento de las propiedades mecánicas, térmicas y de resistencia a los disolventes. En la actualidad el uso de radiación ionizante (de alta energía) es empleado para muchos procesos químicos industriales, tales como reacciones de polimerización y de injerto, sin embargo desde un punto de vista práctico la reacción más importante que ocurre al irradiar polímeros es el entrecruzamiento de las cadenas del mismo [14]. Uno de los métodos para obtener un PVC entrecruzado es por radiación el cual utiliza una radiación de alta energía que induce la aparición de radicales a lo largo de las cadenas del polímero, que se recombinan entre sí para dar lugar a la formación de una red. Considerando el efecto de la incorporación de nanopartículas y del entrecruzamiento por radiación sobre la Tg de un polímero, se espera mediante la combinación de ambas estrategias, incrementar la Tg del PVC y con esto su estabilidad dimensional elevadas temperaturas así como su desempeño físico mecánico lo que repercutiría en su mejor desempeño en aplicaciones para sustitución de tubería metálica tradicional.

Experimental

Se utilizó PVC en suspensión de la empresa POLICID con valor K=68, estearato de calcio de Chemical Aditives de México SA de CV, estabilizador térmico de estaño (Sn) Thermolite 140 de Arkema, Cera de polietileno 629A y cera parafínica Rheolub 165 de Honeywell, carbonato de calcio (CaCO₃) tratado de Omya, Oxido de titanio (TiO₂) de Nanostructured and Amorphous Materiales Inc., Trimetilolpropano Trimetacrilato TMPTMA SR350 de Sartomer. Para la preparación de los nanocompuestos se utilizaron dos tipos de nanoarcillas, la Cloisite® 20A de Southern Clay Products Co. y la N-i28E de Nanomer. A una formulación base se le gargararon 2 diferentes tipos de arcilla y coagente de entrecruzamiento TMPTMA. Los nanocompuestos fueron preparados mediante la utilización de un compuesto base y la incorporación de nanarcilla y tmptma de acuerdo a la tabla 1.

Tabla 1. Formulaciones de PVC con la nanoarcilla y TMPTMA

formulaciones	1	2	3	4	5	6	7	8	9
nanoarcilla (phr)	2	2	2	3	3	3	5	5	5
TMPTMA (phr)	5	10	15	5	10	15	5	10	15

El mezclado se llevo a cabo en un mezclador intensivo henschel modelo ZS 332- 11Y a 1800 rpm, la secuencia de mezclado utilizada fue la siguiente: primero se agrego el PVC y se mezclo

durante 2 minutos, segundo se agrego el estabilizador térmico y se mezclo por dos minutos, tercero se agrego el coagente de entrecruzamiento TMPTMA y se mezclo por 2 minutos, cuarto se agrego el sistema de lubricación (ceras) y se mezclo por dos minutos, quinto se agregaron las cargas y pigmentos (CaCo_3 , TiO_2 y Arcilla) y se mezclo por dos minutos, obteniendo una mezcla seca con todos sus componente homogéneamente mezclados. Una parte de los nanocompuestos de PVC fueron enviados a las instalaciones de NeoBeam de la Universidad de Kent State University (Ohio, USA) donde fueron irradiados a las dosis de 65KGy y 90 KGy.

Resultados y Discusión

La difracción de rayos X de los nanocompuestos sin irradiación de PVC presentados en la figura 1 no muestran ausencia del pico de la arcilla tanto 20A como N-i28E indicando la exfoliación de las arcillas en el compuestos de PVC y la figura 2 muestra las micrografías de nanocompuestos con arcillas donde se puede observar una mejor exfoliación para los nanocompuestos sin irradiación de la arcilla N-i28E.

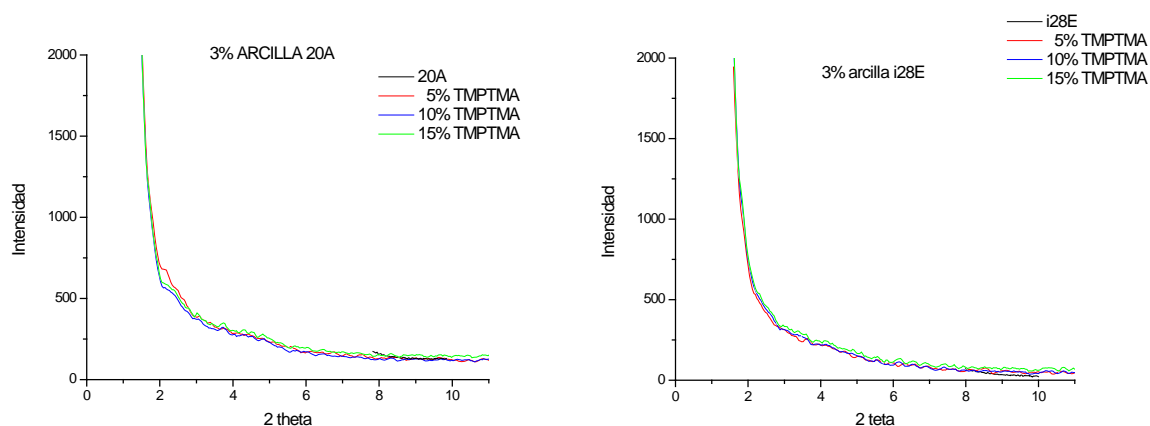


Figura 1. Patrón de difracción de rayos-X obtenido para las arcillas 20A y N-i28E para nanocompuestos con 2% en peso de esta arcilla y 5, 10 y 15% de TMPTMA.

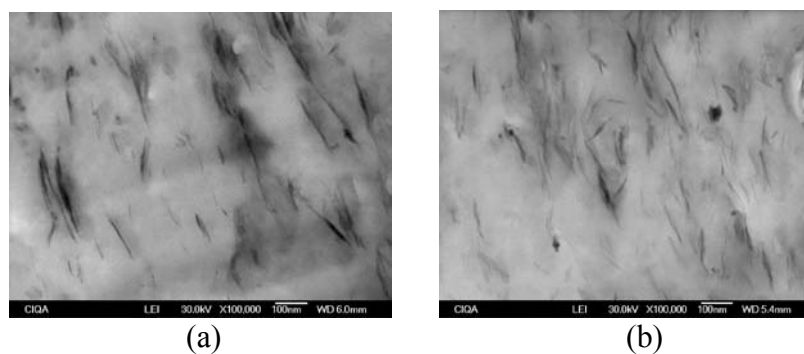


Figura 2 Micrografías por STEM de los Nanocompuestos con 10% de TMPTMA y 3 % de arcilla: (a) 20A, (b) N-i28E.



La figura 3 muestra el comportamiento del modulo de flexión para nanocompuestos sin irradiación con diferentes contenido de arcilla y TMPTMA arcillas donde los nanocompuestos con la arcilla N-i28E presenta los mayores incrementos. Los compuestos con irradiación presenta una disminución atribuida a la presencia de la arcilla.

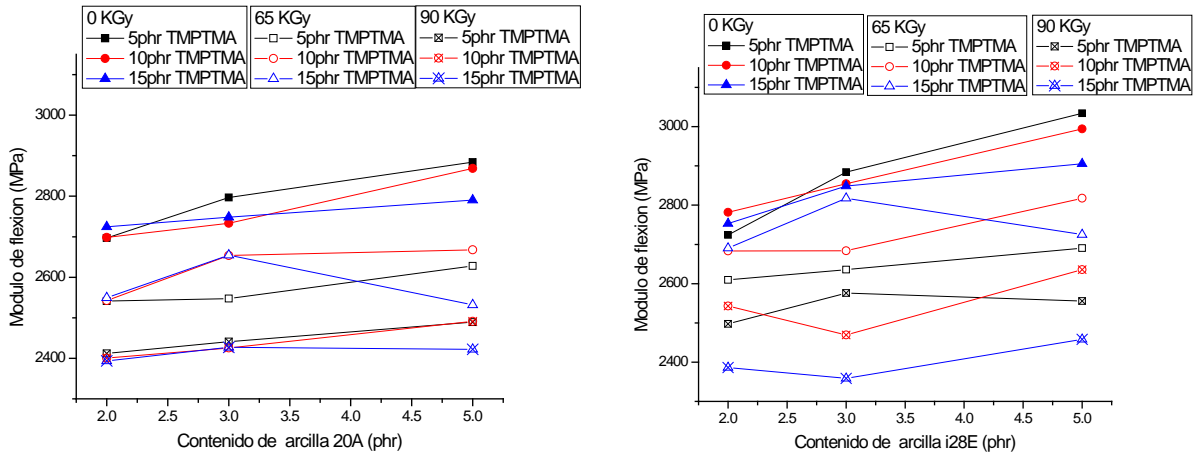


Figura 3. Modulo de flexión con diferentes contenidos de arcilla 20A y N- i28E y TMPTMA sin y con irradiación (65 y 90 kGy).

La figura 4 presenta la Tan delta de nanocompuestos con arcilla 20 y N-i28E con y sin radiación (65 KGy) donde se puede observar un mayor desplazamiento de la Tan delta para los nanocompuestos con la arcilla Ni28E con y sin irradiación. Lo cual corrobora la mayor estabilidad dimensional a mayores temperaturas.

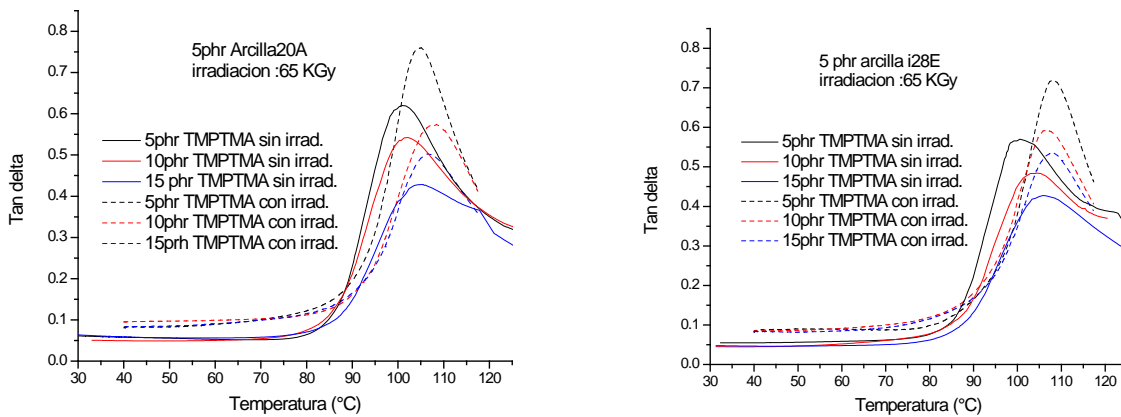


Figura 4 Tan delta de nanocompuestos de PVC con 5 phr de arcilla 20A y N-i28E y diferentes contenidos de TMPTMA sin y con irradiación (65KGy).

La figura 5 muestra los termogramas de TGA de nanocompuestos diferentes contenidos de arcilla, TMPTMA y dosis de radiación.

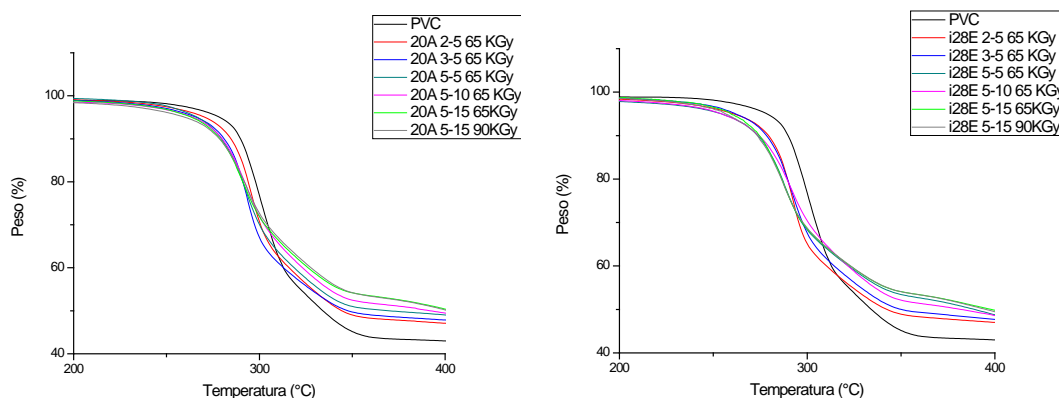
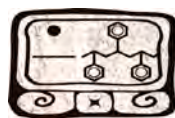


Figura 5. Termogramas de TGA de Nanocompuestos sometidos a radiación con arcillas 20A y N-i28E con diferentes contenido de arcilla y TMPTMA y radiación.

Conclusiones

- El TMPTMA ayuda a la dispersión, intercalación y exfoliación de las nanoarcillas como se observó en los difractogramas de rayos X y micrografías de STEM. También incrementaron tanto el modulo de flexión y la tan delta.
- Los materiales irradiados mostraron incrementos significativos en la tan delta de hasta cerca de 10°C indicando que la estructura después de la radiación requiere de mayor energía térmica para pasar de un estado vítreo a un estado huloso debido al entrecruzamiento alcanzado.

Agradecimientos

Al personal técnico como J. Rodriguez Velazquez, R. Cedillo Garcia, Ma. C. Gonzalez Cantu, Ma. Gpe Mendez Padilla, F. Zamora Rodriguez. B.M. Hurta Martínez. se le agradece por su alto desempeño y colaboración en el presente trabajo.

Referencias

1. Chaoying W, Yong Z, Yinxi ,” Polymer Testing 2004, 23(3); 299–306.
2. Chaoying W, Guohua T, Ning C, Yinxi Z, J. Appl. Polym. Sci. 2004, 92(3); 1521-1526.
3. Chaoying W, Xiuying Q, Yong Z, Yinxi Z Polymer Testing 2003, 22(4); 453-461.
4. Chaoying W, Yong Z, Yinxi Z, “Polymer Testing 2004, 23(3), , Pages 299–306.
5. Chaoying W, Guohua T, Ning C, Yinxi Z, J. Appl. Polym. Sci. 2004, 92(3), 1521–1526.
6. Zhu-Mei L., Chao-Ying, Yong Z, Ping W, Jie Y* 2004 J Appl Polymer Sci 92(1), 567–575.
7. Karin S, Thomas H, Harald , 2009, 94(9), 1564–1570.
8. Mojtaba S, Ismaeil G, and Mohammad K, Iranian Polymer Journal 2011, 20 (5); 423-432.
9. X. Zheng*, M. Gilbert 2011, J. Vinyl Additive Tech., 17(2); 77–84.
10. Lili Cui, D.L. Hunter, P.J. Yoon, D.R. Polymer 2008, 49; 3762–3769.
11. Lili C, Dimitri M. Khramovb, Christopher W. Bielawski, Polymer , 49; 3751–3761.
12. Alexander B Morgana, Joseph D Harrisb, Polymer 2003, 44(8); 2313–2320.
13. Bhattacharya A. ; Radiation and industrial polymers, Prog Polym Sci, (2000), 25(3), 371-401.



Síntesis verde y caracterización de nanopartículas de oro empleando un copolímero de bloque F127

N. Tepale, A. Vázquez-Martínez, C. Tecuapetla, D. Cruz-González, V. González-Coronel.

Facultad de Ingeniería Química, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla
ntepale@hotmail.com,

RESUMEN

Las nanopartículas de oro han llamado la atención debido a su capacidad de biofuncionalizarse, por lo cual han sido utilizadas con fines médicos y biológicos [1]. El método de un solo paso desarrollado por Sakai *et al.*, utiliza como reductor-estabilizador un copolímero tribloque PEO-PPO-PEO o pluronics, el cual ha sido aprobado en la industria farmacéutica ya que no es tóxico, es económico y de fácil reacción [2,3]. Estos copolímeros disueltos en agua, en función de la temperatura y la concentración forman agregados, desde micelas hasta estructuras líquido- cristalinas, por lo cual resulta atractivo su uso en la síntesis de nanopartículas [3]. En este trabajo se presenta la síntesis en un solo paso de nanopartículas de oro, estos nanomateriales se obtuvieron mezclando una solución acuosa de HAuCl_4 , 2mM, con una solución acuosa de Pluronic F127, este copolímero actúa como reductor y estabilizador coloidal. La reacción se llevó a cabo diferentes concentraciones de F127 (desde 0.1% hasta 15% en peso) a diferentes temperaturas de reacción (30, 40, 50 y 70 °C) durante cierto intervalo de tiempo hasta completar la reacción. La formación de nanopartículas, se monitoreo con la ayuda de un espectrómetro UV-VIS (Genesys 10S, Thermo Scientific), mediante el cual se detectaron cambios en los espectros de absorción; una vez concluida la reacción se observo el pico característico de las nanopartículas de oro a ~540 nm, demostrando así la formación de las mismas; mediante esta técnica se pudo observar que a bajas concentraciones de F127 no hay formación de nanopartículas; sin embargo, con el aumento de la temperatura se promueve la formación de éstas. El tamaño de los nanomateriales se obtuvo a partir de un dispersor de luz, DLS (Zetasizer Nano ZS90, Malvern), donde se observó que a bajas concentraciones la temperatura de reacción produce partículas de mayor tamaño. Además, se realizaron pruebas reológicas en estado transitorio y estacionario empleando un reómetro rotacional (Anton Paar, Rheolab QC), donde se comprobó que de forma general el copolímero de bloque F127 y los nanofluidos tienen un comportamiento newtoniano independiente de la temperatura de reacción y la temperatura de medición del reómetro.

Introducción

La nanotecnología es el estudio, diseño, creación, síntesis, manipulación y aplicación de materiales, aparatos y sistemas funcionales a través del control de materia a nanoescala [5], con aplicaciones en la física, la química y la biología; junto con la biotecnología, informática y ciencias cognitivas forman parte de las llamadas tecnologías convergentes y su propósito es la creación de nuevas estructuras [6]. En los últimos tiempos se han desarrollado distintas técnicas de preparación de nanopartículas que tienden a controlar las características morfológicas del producto obtenido; estas incluyen métodos físicos y químicos [7].

Las nanopartículas de metales nobles, especialmente las de oro, han despertado un gran interés debido a las interesantes propiedades estructurales, electrónicas, magnéticas, ópticas y catalíticas de estos materiales. Estas propiedades dependen en gran medida de su tamaño y de su forma, los cuales vienen determinados por las condiciones experimentales empleadas en su obtención.

Los sistemas nanoestructurados se benefician de los fenómenos de la nanoescala y muestran unas características especialmente relevantes para la catálisis, por lo cual el oro se ha convertido en

uno de los metales con mayor interés científico por su fácil funcionalización, resistencia y oxidación que está abriendo vía a múltiples aplicaciones en el entorno tecnológico e industrial [8]. Recientemente Sakai *et al.* [2,4] reportaron la síntesis y estabilización de nanopartículas de oro en un solo paso a partir de una solución acuosa de ácido tetracloro-áurico hidratado ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), con una solución acuosa de copolímero de bloque (pluronic) a temperatura ambiente. El copolímero de bloque fue eficiente como reductor y estabilizador coloidal. El procedimiento es simple, benigno al medio ambiente y económico. Este método promete suministrar nanopartículas de oro como “bloques de construcción” en la fabricación de diferentes tipos de nanomateriales. Este método contribuye en gran medida al concepto de la “Química Verde” y a su vez a la “Ingeniería Verde” [9, 10]. En este trabajo se presenta la síntesis de nanopartículas de oro empleando el copolímero de bloque F127 a diferentes concentraciones y diferentes temperaturas de reacción, por lo que se obtienen diferentes estructuras y tamaños de los materiales.

Sección experimental

Las nanopartículas de oro se preparan mezclando una solución acuosa de ácido tetracloro-áurico hidratado ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), 2×10^{-3} mol/L, con una solución acuosa de copolímero de bloque F127 a diferentes concentraciones, en una proporción de 1/9 respectivamente. La síntesis se llevó a cabo a diferentes temperaturas de reacción (30, 40, 50 y 70°C) con agitación continua durante el tiempo necesario hasta completar la reacción. La reducción de iones AuCl_4^- (~ 220 nm) y la formación de las nanopartículas (~ 540 nm) se siguieron a través de los cambios en los espectros de absorción usando un espectrómetro UV-VIS (Pekin Elmer, Lambda 35). El tamaño de los nanomateriales se obtuvo a partir de un dispersor de luz, DLS (Zetasizer Nano ZS90, Malvern). Las pruebas reológicas de los nanofluidos así como de la solución acuosa del Pluronic F127, se realizaron en un reómetro rotacional usando una geometría tipo cilindros de doble pared (Anton Paar, Rheolab QC) a dos diferentes temperaturas (25 y 37°C), bajo condiciones de esfuerzo controlado.

Resultados y discusión

La formación de nanopartículas de oro se puede describir en 3 pasos principales: (1) agrupación de iones AuCl_4^- , donde el copolímero de bloque facilita la reducción de los mismos. (2) absorción del copolímero de bloque sobre la superficie de estos grupos de iones, lo que conlleva a la formación de la nanopartícula y (3) crecimiento y estabilización coloidal de las nanopartículas de oro. En la figura 1, se presenta la comparación de la evolución de la absorbancia en función de la longitud de onda de las partículas coloidales sintetizadas con 0.5 % en peso de F127 a dos temperaturas de reacción, 50 y 70°C . Lo más importante de estas soluciones coloidales es el aumento de la intensidad de la banda asociada a las nanopartículas de oro (561 y 527 nm). De acuerdo al mecanismo de formación propuesto por Sakai y colaboradores se observan tres regiones de importancia en la síntesis de nanopartículas de oro cuando se emplean copolímeros de bloque: Región I: Se nota para ambas temperaturas (50 y 70°C) una banda de intensidad elevada, ubicada entre 205 y 230 nm aproximadamente, esta banda se atribuye a la presencia de iones de oro. Región II: Se observa que para 50°C la banda de absorción se encuentra ubicada en



320 nm aproximadamente, mientras que para 70 °C se observa una banda entre 270 y 300 nm aproximadamente, la cual se relaciona con la existencia de aglomerados constituidos por copolímero y algunos átomos de oro. Probablemente la presencia de estas bandas a diferente longitud de onda, se debe al diferente tamaño de los aglomerados. Región III: Banda característica de la resonancia del plasmón superficial o SPR (de sus siglas en inglés *Surface Plasmon Resonance*) resultado de la oscilación colectiva de los electrones de conducción del oro en las nanopartículas. Conforme transcurre el tiempo de reacción se ve la aparición de la banda, para 50 °C se observa en 560 nm aproximadamente y a 70 °C se afina la banda a 525 nm aproximadamente, notándose para ambas que conforme transcurre el tiempo de reacción crece la banda en intensidad. Esta banda se relaciona con la formación de nanopartículas de oro por lo que el comportamiento de esta indica la formación y estabilización de nanopartículas de oro. Observe que el tiempo de reacción es mayor para 50 °C, ya que ocurre en 420 min, mientras que a 70 °C el tiempo de reacción es de 210 min (ambas disminuyen sin desaparecer por completo). Estas tres regiones son características de la síntesis de nanopartículas de oro cuando se emplean copolímeros de bloque.

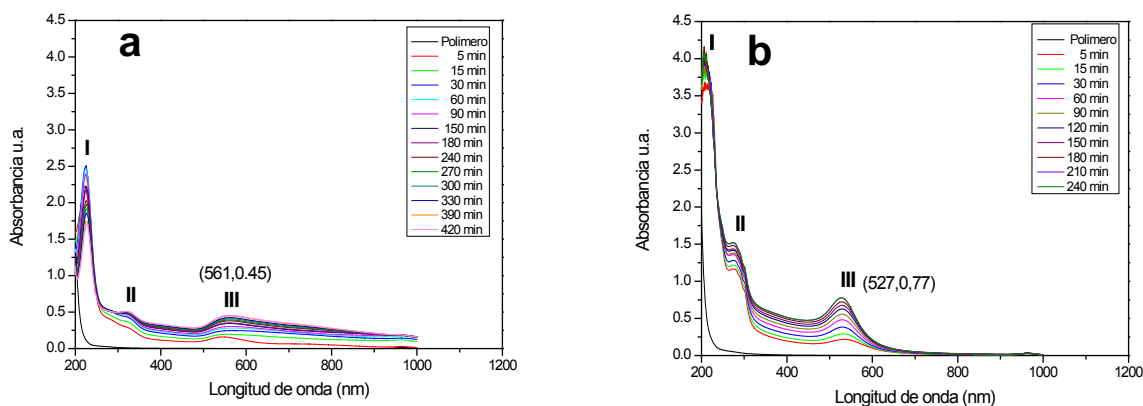


Figura 1 Espectro de absorción de una solución coloidal acuosa sintetizada a una concentración de 0.5 % en peso: a) 50°C y b) 70°C en función del tiempo de reacción.

En la figura 2 se muestra la variación de la absorbancia ubicada en ~540 nm al aumentar la concentración de F127, para diferentes temperaturas de reacción. Es claro que hay un efecto importante con el aumento de la concentración para todas las temperaturas de síntesis empleadas, a mayor concentración mayor absorbancia. Por otra parte, el efecto que ejerce la temperatura es mínimo, note que a concentraciones de 0.1 hasta 5% en peso hay un ligero aumento de absorbancia cuando se incrementa la temperatura de reacción. Por arriba del 5% en peso para la muestra preparada a 30°C la concentración llega a un punto de equilibrio y se mantiene constante su absorbancia; mientras que para 40, 50 y 70 °C la absorbancia va en aumento a la par que aumenta la concentración y la temperatura. De forma general, podemos decir que hay un aumento en la intensidad de absorbancia conforme se incrementa la concentración de 0.1 % a 15 % en peso, indicando que a mayor concentración del copolímero de bloque se favorece la formación de nanopartículas.

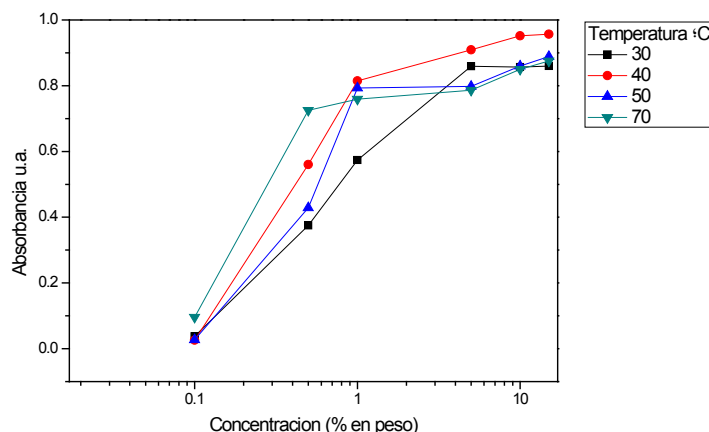


Figura 2 Absorbancia de nanopartículas en función de la concentración de copolímero de bloque F127 en la síntesis de nanopartículas de oro a diferentes temperaturas de reacción.

El tamaño de los nanomateriales se obtuvo a partir de un dispersor de luz (DLS) donde se observó que un incremento en la temperatura promueve la formación de nanopartículas (ver figura 3). A 30 °C se observa un solo pico indicando la presencia de partículas de tamaños mayores a 100 nm (a través del UV-Vis no es posible observar el plasmón). A 50°C se notan dos picos, uno a 20 nm y otro a 110 nm, por lo cual se suponen dos grupos de partículas de tamaños diferentes. Finalmente a 70 °C se ven dos picos cuya intensidad disminuye, si se compara con la intensidad observada a 50°C, lo cual significa que hubo un aumento en las partículas de menor tamaño (50nm). Para las muestras preparadas con 1% en peso de F127, la respuesta del DLS es similar, indicando que los tamaños de las nanopartículas son muy aproximadas (no mostrado aquí).

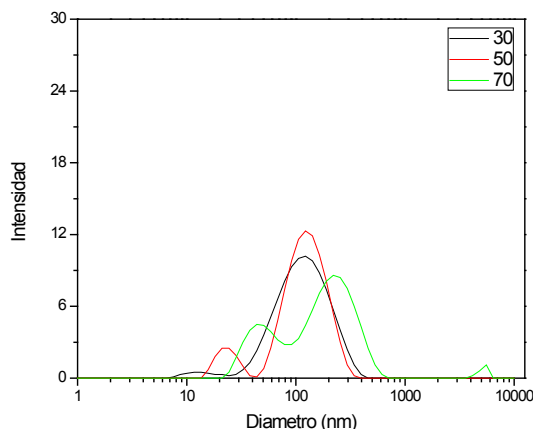


Figura 3 Distribución del tamaño de las partículas por intensidad de luz dispersada a las diferentes temperaturas de reacción: 30, 50 y 70 °C



Mérida, Yucatán, 7-10 de Noviembre de 2012

Una de las aplicaciones de las nanopartículas de oro en suspensión es en el diagnóstico y tratamiento de cáncer, por ejemplo, se pueden inyectar estas nanopartículas a células cancerígenas; sin embargo, un inadecuado manejo puede conducir a un daño en la célula [11]. También se han utilizado nanopartículas de oro para parchar vasos sanguíneos (estructura hueca y tubular que conduce la sangre, análogo a una tubería) [12]. Note que en estas aplicaciones un factor importante es el transporte de cantidad de movimiento, por lo cual es interesante realizar un estudio reológico en los nanofluidos para clasificar su comportamiento y en un futuro modificarlo de acuerdo a las necesidades de la aplicación médica. La figura 4, muestra el cambio de viscosidad en función de la concentración del copolímero F127 empleado en la síntesis de nanopartículas. La temperatura de medición reológica es de 37 °C, aquí se observa que el aumento de concentración de F127 incrementa la viscosidad en el polímero (Blanco) así como en las soluciones coloidales que contienen a las nanopartículas de oro obtenidas a diferentes temperaturas de reacción. Es importante señalar que la viscosidad de las soluciones coloidales disminuye respecto al blanco, probablemente se debe a la presencia de las nanopartículas, este efecto se nota más claramente a la concentración de 10 % en peso (este comportamiento es similar cuando se realiza la medición reológica a 25°C).

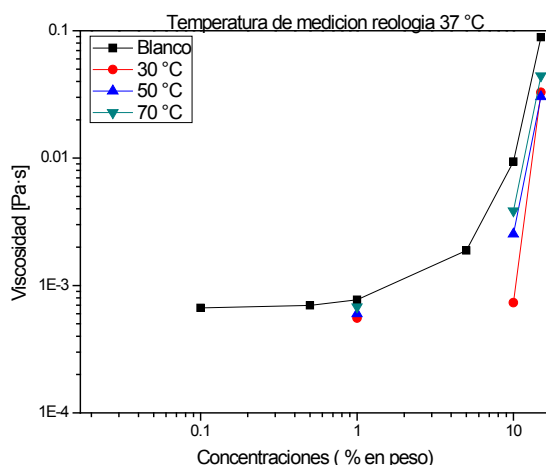


Figura 4. Cambio de viscosidad en función de la concentración del copolímero F127 a una temperatura de medición reológica de 37 °C

Conclusiones

Se logró sintetizar nanopartículas de oro, a diferentes temperaturas, empleando un copolímero de bloque a diferentes concentraciones como agente reductor y estabilizador. El aumento de la concentración favorece la formación de nanopartículas. La formación de estos nanomateriales se logra en menor tiempo conforme se incrementa la temperatura de reacción. Los resultados muestran que las nanopartículas sintetizadas a 70 °C se formaron en menor tiempo con una absorbancia aproximada de 0.85 u.a. El tamaño de las nanopartículas está en función de la temperatura y concentración, no se aprecia una tendencia. Finalmente, las mediciones reológicas reportan de manera general que el copolímero de bloque F127 y los nanofluidos tienen un

comportamiento newtoniano independiente de la temperatura de reacción y la temperatura de medición del reómetro. El aumento de concentración de F127 incrementa la viscosidad del polímero así como de las soluciones coloidales con nanopartículas de oro, la viscosidad éstas disminuye respecto al blanco, quizá se debe a la presencia de las nanopartículas.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido realizado gracias al proyecto VIEP-BUAP (TEON-ING11-I)

Referencias

- [1].Rebufat, F., *Research Eu*, 52, 32-34, (2007).
- [2].Sakai, T., Alexandridis, P., *Langmuir*, 220, 8426-8430, (2004).
- [3].Pasquali, R., Chiappetta, D., *Acta Farmaceutica Bonerense*, 24, 4, 610-618, (2005).
- [4] http://www.euroresidentes.com/futuro/nanotecnologia/nanotecnologia_que_es.htm
- [5] Marzán, L.; Lado, T., I., *Langmuir*, 12, 3585-3589, (1996).
- [6] Belloni, J., *Radiation Physical chemistry*. 67, 291-296, (2003).
- [7] Marie C. D.; Didier A., *Chem. Rev.* 104, 293-346 293, (2004).
- [8] Rodríguez, T. T., BUAP, Mexico, (2010).
- [9] Clark, J.; Macquarrie, D., Uk, Blackwell Publishing. (2002).
- [10] Bennecke, J. F., *Green Chem.*, 6, 362, (2004).
- [11] Lévy R.; Shaheen U.; Cesbron Y.; Sée V., 1:4889, (2010).
- [12] Al-Qadi, S.; Remuñán C., *Monografías de la Real Academia Nacional de Farmacia. Nanotecnología Farmaceutica*. 18, 224-248, (2009).



Estructura de partículas compuestas de Polipirrol y Oxido de Titanio Sintetizadas por plasma

G.J. Cruz¹, M.G. Olayo^{*1}, G. García-Rosales², L.M. Gómez^{1,3}, M. González-Torres^{1,3}, O.G. López-Gracia^{1,4}

¹Departamento de Física, Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Carretera México-Toluca, Km. 36.5. Ocoyoacac, Edo. Mex., CP 52750, México. guadalupe.olayo@inin.gob.mx

²Departamento de Posgrado y Química, Instituto Tecnológico de Toluca, Av. Tecnológico s/n, La Virgen, Metepec, Mex., CP 52140, México

³Posgrado en Ciencia de Materiales, ⁴Posgrado en Ciencias Químicas, Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México, Paseo Tollocan esq. Paseo Colón, Toluca, Mex., CP 52000, México.

RESUMEN

Las síntesis por plasma de materiales permiten obtener polímeros diferentes ya que están formados con mecanismos de reacción que se basan en el rompimiento de los enlaces de menor energía y mayor exposición a colisiones en el monómero y en sus descendientes. En estas condiciones se forman nuevas estructuras uniendo monómeros y eventualmente algunos de sus fragmentos. Este proceso puede ser ajustado con otros tipos de moléculas de tal forma que se creen materiales híbridos con monómeros y óxidos metálicos. En este trabajo se estudian las condiciones de síntesis por plasma para formar polipirroles con óxidos de titanio (PPy-TiO) a partir de pirrol y tetrapropóxido de titanio. Los resultados indican que se pueden obtener partículas organometálicas de PPy-TiO con diámetro promedio en el intervalo de 200 a 1800 nm, donde el principal estado químico de Ti es O-TiO₂-O (titanio rodeado de oxígenos) y el del C es C=CH-C que tiene su origen en uno de los carbonos del anillo pirrólico. Las partículas muestran estructura amorfa posiblemente debido a su naturaleza organometálica.

Introducción

El polipirrol (PPy) es un polímero semiconductor que se puede sintetizar en forma química, electroquímica y por plasma y ha sido muy estudiado por sus propiedades eléctricas, ópticas, fotoeléctricas y biológicas. [1-5] El óxido de titanio (TiO) por su parte también ha sido sintetizado por diferentes técnicas, plasma incluido, y tiene propiedades eléctricas y ópticas con aplicaciones en fotocatalisis, sensores de gas, remoción de contaminantes en aguas residuales, fabricación de celdas solares y baterías. [6]

Ambos compuestos, PPy y TiO, se han unido en diferentes combinaciones polímero-metal [7], sin embargo, la mayoría de las combinaciones han sido en fibras o películas delgadas y no hay mucha información sobre la evolución de este tipo de partículas. En este trabajo se estudian las condiciones de síntesis por plasma para formar compuestos de polipirrol con óxido de titanio (PPy-TiO) partiendo de pirrol y tetrapropóxido de titanio (TTP).

Experimental

La síntesis por plasma del PPy-TiO se realizó en un reactor tubular de vidrio de 750 cm³ con bridas y electrodos de 21.5 cm de longitud y 7 cm de diámetro respectivamente, tanto bridas como electrodos son de acero inoxidable. El plasma de las descargas de resplandor se formó con un generador de radio frecuencia Cesar Dressler de 13.56 MHz haciendo vacío con una bomba Alcatel Pascal 2015C1 y un condensador de gases Alcatel LNT25S.

En este proceso se hicieron mezclas de TTP (Sigma Aldrich) y pirrol (Sigma Aldrich al 98%) en porcentajes de 50/50 y 75/25 respectivamente que se colocaron en cubreobjetos y congelaron con N₂ líquido. A continuación se aplicaron descargas eléctricas RF de resplandor con vapor de agua durante 120, 180 y 240 min, a 100 o 150 W y 7×10^{-1} mbar.

Resultados y Discusión

Morfología

La síntesis de PPy/TiO en general forma partículas esféricas con diámetros entre 200 y 1200 nm durante las primeras 2 hr de tiempo de reacción, ver Figura 1(a). Cuando se incrementa el tiempo a 3 hr, el diámetro y la forma se conservan, ver Figura 1(b). Sin embargo, a 4 hr, las partículas ya no presentan forma definida, algunas son esféricas y otras son amorfas. El diámetro aparente de estas partículas se estima entre 200 y 1800 nm, ver Figura 1(c).

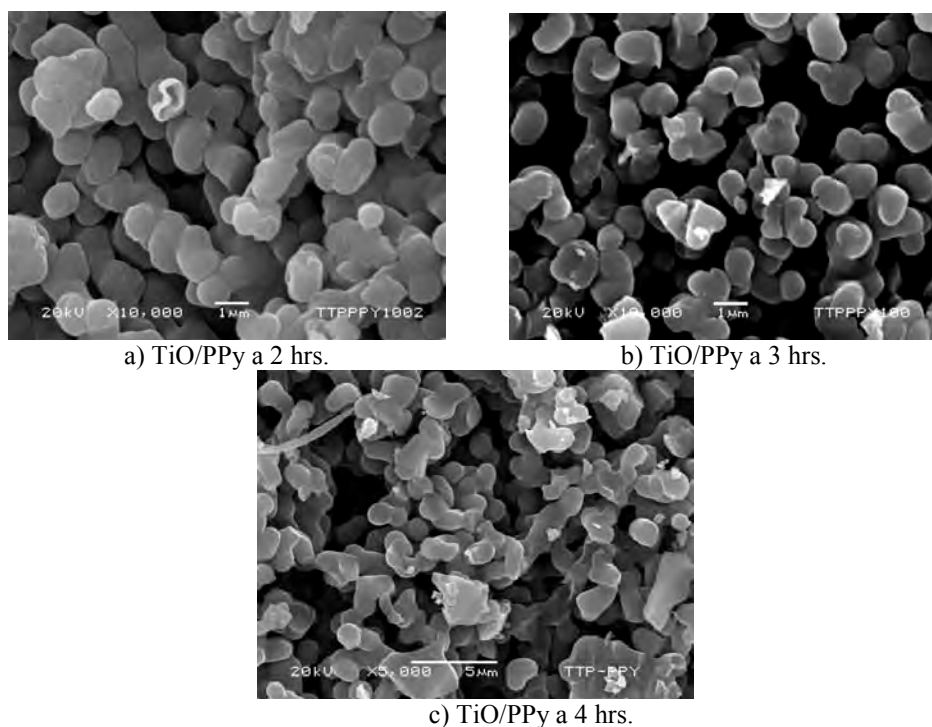


Figura 1. Morfología del TiO/PPy a 100 W y tiempo de síntesis de 2, 3 y 4 hrs.

La Figura 2 presenta la distribución del diámetro de las partículas de PPy/TiO a partir de las partículas observadas en las micrografías tomadas para cada tiempo de síntesis. Los datos tuvieron un tratamiento estadístico utilizando las funciones de desviación estándar y media armónica de los diámetros. Se obtuvieron diámetros promedio de 571, 571 y 753 nm para tiempos de síntesis de 2, 3 y 4 hrs, respectivamente. Se observa que el diámetro de partícula no presenta grandes cambios entre 2 y 3 hrs, aunque la frecuencia es menor en 2 hrs. En 4 hrs, los valores de los diámetros son muy dispersos.

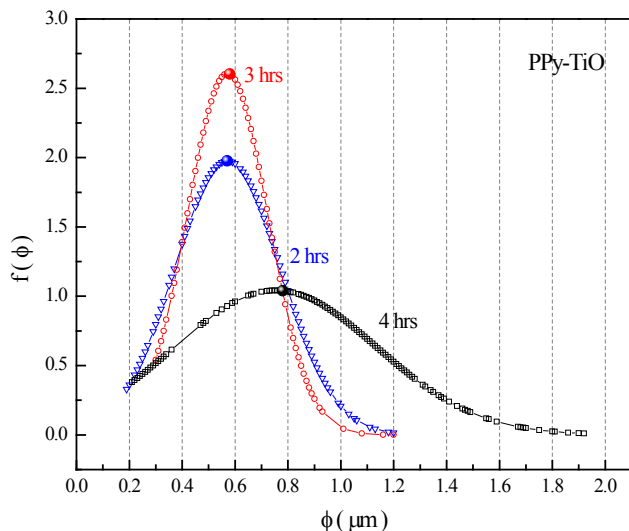


Figura 2. Distribución de diámetro de partícula de TiO/PPy.

Estructura

La estructura del material se estudió por FT-IR. En la Figura 1 se muestra el espectro del TiO/PPy sintetizado a 100W. Se observa una banda ancha predominante alrededor de 3421 cm^{-1} que corresponde a la fracción orgánica con la superposición de enlaces N-H del pirrol y O-H de la oxidación general del material. Alrededor de 463 cm^{-1} se observan los enlaces Ti-O de la fracción inorgánica del TTP. Esta última señal aparece incompleta debido a que está en el límite de operación del equipo, $400\text{ a }4000\text{ cm}^{-1}$. Las 2 bandas sugieren la participación del TiO y PPy en el material compuesto. La posición centrada en 2923 cm^{-1} muestra los enlaces C-H alifáticos del precursor y de algunos fragmentos de anillos de pirrol rotos por la energía de la descarga. La posición de dobles enlaces no consecutivos, C=C y C=O, se presenta en 1627 cm^{-1} .

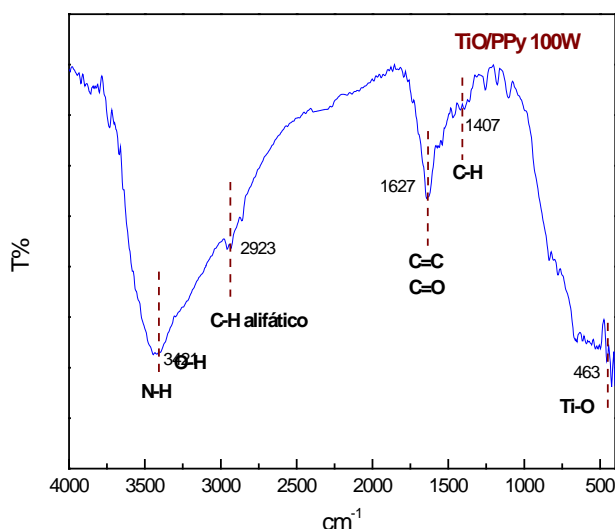


Figura 1. Espectro IR de TiO/PPy



XXV
Congreso Nacional
de la Sociedad
Polimérica de México

Mérida, Yucatán, 7-10 de Noviembre de 2012

Conclusiones

Se sintetizaron compuestos híbridos PPy/TiO en acoplamiento resistivo a 100 W y 7×10^{-1} mbar durante 2, 3 y 4 hrs para estudiar la evolución morfológica del material. Los resultados indican que en la combinación simultánea de PPy/TiO se presenta formación de partículas con tendencia esférica con diámetros entre 200 y 1200 nm. La distribución del diámetro aparente de partícula mostró que conforme aumenta el tiempo de síntesis, el diámetro disminuye pero la frecuencia aumenta. Los diámetros promedio son de 621, 538 y 426 nm para tiempos de síntesis de 2, 3 y 4 hrs, respectivamente. La estructura química del compuesto está formada por enlaces Ti-O y enlaces característicos de PPy oxidado indicando que el material está formado por óxidos de titanio y pirrol en compuestos cerámico-poliméricos.

Agradecimientos

Los autores agradecen al C. Jorge Pérez por el apoyo en los análisis de microscopía electrónica de barrido y a CONACyT por el apoyo financiero a este trabajo con los proyectos 130190 y 154757.

Referencias

- [1] G. J. Cruz, J. Morales, R. Olayo, Thin Solids Films, 342, 119 (1999).
- [2] Y. Eichen, G. Nakhmanovich, O. Epshtein, E. Ehrenfreund, J. Phys. Chem. B, 104, 770 (2000).
- [3] E. Colín, M.G. Olayo, G.J. Cruz, L. Carapia, J. Morales, R. Olayo, Progress in Organic Coatings. 64, 322 (2009).
- [4] T.F. Otero, M.T. Cortéz, Adv. Mater., 15(3), 279 (2003).
- [5] R. Olayo, C. Rios, H. Salgado, G.J. Cruz, J. Morales, M.G. Olayo, M. Alcaraz, L. Alvarez, R. Lozano, C. Morales, A. Diaz, J. Mater. Sci. : Materials in Medicine, 19(2), 817 (2008).
- [6] A. Folli, I. Pochard, A. Nonat, U.H. Jakobsen, A.M. Shepherd, D.E. Macphee, J. Am. Ceram. Soc., 93(10), 3360 (2010).
- [7] S. Wei, P. Mavinakuli, Q. Wang, D. Chen, R. Asapu, Y. Mao, N. Haldolaarachchige, D.P. Young, A. Guo, J. Electrochem. Soc., 158(11), 205 (2011).



Sociedad Polimérica de México, A.C.



Centro de Investigación
Científica de Yucatán, A.C.



XXV
Congreso Nacional
de la Sociedad
Polimérica de México

Mérida, Yucatán, 7-10 de Noviembre de 2012

Cinética de la polimerización de pirrol en heterofase asistida por ultrasonido

Víctor M. Ovando-Medina^{1*}; Ma. Elizabeth Castillo-López¹; Miguel Angel Corona-Rivera¹; Alfredo Marquez-Herrera¹; José C. González-Iñiguez²

¹Departamento de Ingeniería Química, Coordinación Académica Región Altiplano (COARA) Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Carretera a Cedral KM 5+600, San José de las Trojes, Matehuala, SLP, México
78700 – ovandomedina@yahoo.com.mx

²Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingeniería, Departamento de Química, Universidad de Guadalajara, Guadalajara, Jal.

RESUMEN

En este trabajo, se realizó la polimerización de pirrol en régimen semicontinuo en presencia de ultrasonido, empleando dodecil sulfato de sodio como surfactante y persulfato de amonio como agente oxidante. Se empleó una velocidad constante de adición de monómero. Las reacciones se llevaron a cabo a 50 °C. Se observaron altas velocidades de polimerización con conversiones finales de 97% determinadas por gravimetría. Mediante este proceso se obtuvieron nanopartículas de polipirrol mucho más estables y de menor tamaño con distribuciones de tamaño más estrechas que las que se obtienen cuando no se utiliza ultrasonido.

Introducción

Los polímeros conductores están teniendo gran importancia debido a las posibilidades de aprovechamiento de sus propiedades funcionales. Entre los polímeros semiconductores, el polipirrol (PPy) es uno de los materiales más prometedores ya que posee buena estabilidad ambiental y elevada conductividad y podría ser utilizado en diferentes tipos de fuentes de poder, sensores, membranas funcionales, entre otros. Usualmente, el PPy se prepara mediante polimerización por oxidación química o electroquímica. La síntesis podría ser tanto en soluciones acuosas (agua y soluciones de ácidos) como en disolventes orgánicos, usando sales de hierro o de cobre, así como persulfatos.

La combinación de polímeros y nanopartículas abre el camino a la ingeniería de compósitos flexibles que exhiben propiedades eléctricas, ópticas y mecánicas ventajosas. Durante las últimas dos décadas se ha observado un incremento importante en el desarrollo de películas delgadas conductoras con transparencia óptica debido a sus diversas aplicaciones en tecnologías novedosas tales como pantallas de cristal – líquido, celdas fotovoltaicas, espejos de calor y, escudos de interferencia – electromagnética. A la fecha, la preparación de películas delgadas conductoras ha sido ampliamente dependiente de materiales metálicos e inorgánicos. Por ejemplo, se ha reportado la implementación de óxidos conductores transparentes como diodos orgánicos emisores de luz, los cuales exhiben altas conductividades eléctricas (1000 a 3300 S/cm) y transparencias ópticas mayores a 90%. Sin embargo, se ha comenzado a poner atención a la aplicación de materiales orgánicos.

Para obtener películas altamente transparentes, las partículas conductoras que se dispersarán en la matriz deben tener como máximo un diámetro promedio de 200 nm, esto es, menos de la mitad





de la longitud de onda más corta de la luz visible. Además, las partículas conductoras deberán formar redes ultra-delgadas en la matriz en la que son dispersadas [1]. En la síntesis de nanopartículas de polímero es muy difícil reducir el tamaño de partícula empleando técnicas convencionales de polimerización (emulsión, dispersión o suspensión) debido que las partículas son cinética y termodinámicamente inestables, lo cual propicia la coagulación (agregación partícula – partícula). Una técnica alternativa para la obtención *in situ* de partículas conductoras recubiertas compatibles con la matriz en la que serán dispersadas, con D_p pequeños y mono-dispersas es la obtención de partículas tipo núcleo – coraza mediante polimerización en microemulsión.

En este trabajo se realizó la síntesis de nanopartículas de PPy por oxidación química del monómero en heterofase en presencia de ultrasonido y se determinó la cinética de la polimerización, así como las propiedades resultantes y se compararon los resultados con los obtenidos cuando no se utiliza ultrasonido.

Experimental

Las polimerizaciones se llevaron a cabo en un reactor esférico de vidrio con dos bocas, válvula de muestreo y chaqueta de calentamiento con agitación magnética. El agua bi-distilada (140.5 g) y el surfactante (4.5 g) fueron cargados al reactor y se procedió a burbujear argón de ultra alta pureza (Infra®) durante 1 hora. Posteriormente se adaptó la punta de un procesador ultrasónico (Cole-Parmer), operando a 40% de amplitud y la mezcla de reacción fue calentada a 50 °C. El monómero pirrol (2.0 g) mezclado con 5.0 g de agua fue puesto en una jeringa de vidrio (Gas Tight®) y el persulfato de amonio (2.36 g) disuelto en 4.63 g de agua fue puesto en otra jeringa de vidrio. Ambas jeringas fueron montadas en una bomba de dosificación (Kd Scientific) y se programó una velocidad de adición de 0.0555 ml/min durante 90 minutos. Las jeringas fueron pesadas antes y después de la adición y las velocidades de adición de cada mezcla resultaron ser de 0.066 g/min (mezcla pirrol-agua) y de 0.069 g/min (mezcla persulfato de amonio-agua). Después de la adición se dejó reaccionar la mezcla durante 60 minutos. Se tomaron muestras a diferentes intervalos de tiempo para determinar las conversiones por gravimetría: las muestras fueron congeladas para inhibir la reacción y se secaron en un horno de vacío a 50 °C durante 48 horas; el contenido de polímero en cada muestra se calculó restando los pesos conocidos de surfactante e iniciador en cada muestra. El procedimiento anterior fue repetido pero sin la presencia de ultrasonido para comparar resultados.

Resultados y Discusión

En este trabajo por polimerización en heterofase (también llamada polimerización sin semilla), nos referimos a una polimerización que comienza con una solución de surfactante cuya concentración es mayor a la concentración micelar crítica (CMC) y sin nada de monómero, por lo que solamente existen micelas vacías antes de iniciar la reacción. Para iniciar la polimerización, el monómero es adicionado continuamente a una velocidad constante. La Figura 1 muestra la cinética de la polimerización de pirrol en heterofase tanto en presencia de ultrasonido como sin ultrasonido. Puede verse que se obtienen mayores velocidades de reacción cuando se utiliza ultrasonido y por tanto menor cantidad de monómero acumulado, propiciando que la polimerización se de en condiciones de aivez de monómero. Lo anterior podría deberse a que las

partículas que se obtienen son de menor tamaño, generando una mayor área interfacial e incrementando la probabilidad de captura de radicales de iniciador de la fase acuosa.

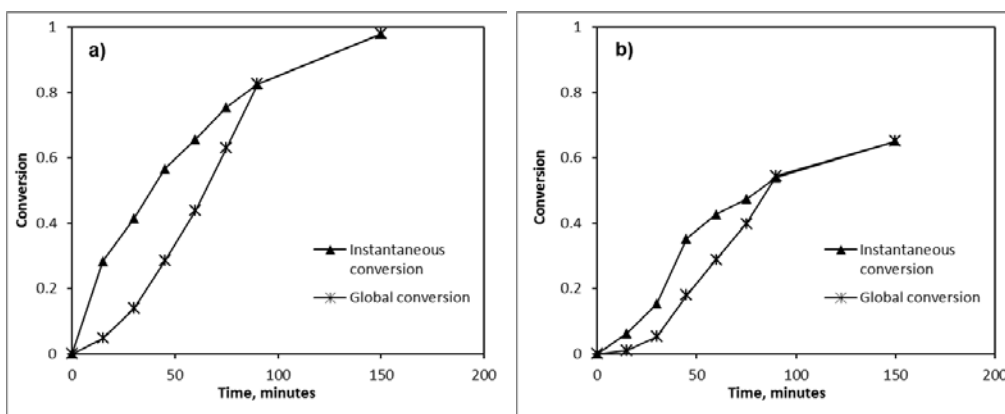


Figura 1. Cinética de la polimerización de pirrol en heterofase con ultrasonido (a) y sin ultrasonido (b).

La Figura 2a y 2b muestran los espectros de UV/Vis y de FTIR del polímero obtenido, respectivamente. En la Figura 2a puede verse una banda de absorción entre 400 y 500 nm, la cual es característica del polipirrol y está relacionada con la longitud de conjugación de enlaces π (interacciones π de enlace - π de antienlace), es decir, con la obtención de una mayor linealidad en la cadena. En la Figura 2b, pueden observarse los picos característicos del polipirrol. La señal a 1690 corresponde a la formación de grupos carbonilos debido al ataque nucleofílico de moléculas de agua sobre pirrol. La señal a 1560 está asociada a vibraciones de estiramiento principalmente debidas a enlaces C-C y C=C en el anillo de pirrol; la señal a 1460 corresponde a la combinación de estiramientos de enlaces C-N y C=C mientras que la señal a 1049 es característica de la deformación C-H en el polipirrol.

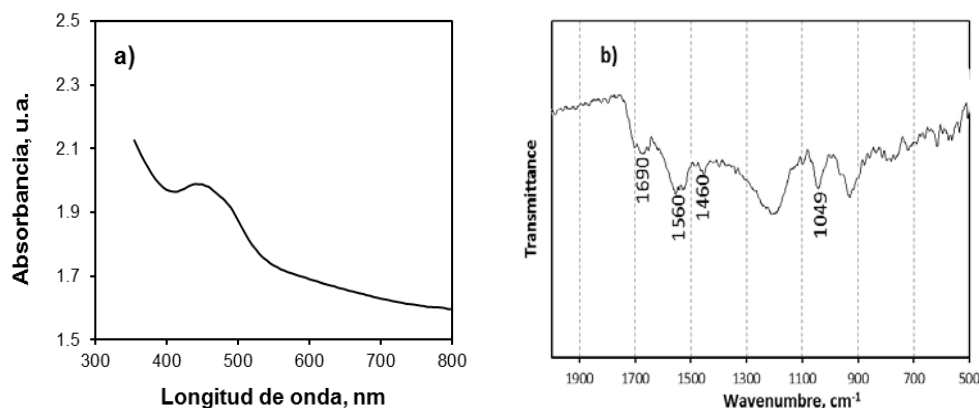


Figura 2. Espectros de UV/Vis (a) y de Infrarrojo (b) de los polímeros obtenidos.

Conclusiones

Se observó que la polimerización de pirrol en heterofase asistida por ultrasonido es mucho más rápida que cuando no es utilizado ultrasonido, lo cual puede deberse a que se forman partículas de menor tamaño, incrementando el área interfacial partículas/fase acuosa, permitiendo una mayor velocidad de captura de radicales de iniciador.

Agradecimientos

Este trabajo fue desarrollado con financiamiento del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CB-80843).

Referencias

[1] J. Jang y J.H. Oh, Adv. Funct. Mater. 15:494 (2005)

Obtención y caracterización de materiales compuestos de polipropileno (PP) y nanotubos de carbono (CNT)

Otilio Zetina-Hernández, Gonzalo Canché-Escamilla*, [Santiago Duarte-Aranda](#)

Centro de Investigación Científica de Yucatán, C. 130 No.43, Chuburná de Hidalgo, 97200, Mérida, Yucatán, México. gcanche@cicy.mx

RESUMEN

En este trabajo se obtuvieron materiales compuestos de PP y nanotubos de carbono (CNT) provenientes de dos fuentes comerciales. Los materiales compuestos se obtuvieron usando una cámara de mezclado, se prensaron para la obtención de probetas para su caracterización mediante la determinación de sus propiedades mecánicas a tensión y conductividad eléctrica. Se observó que los CNT con mayor relación de aspecto (L/D) mantuvieron la resistencia a la tensión del material compuesto similar al de la matriz, en tanto que aquellos con menor L/D la redujeron. El módulo incrementó proporcionalmente con el aumento en el contenido de CNT, hasta casi el doble del de la matriz. Se registró un incremento en la conductividad eléctrica de los materiales compuestos de 7 órdenes de magnitud para los CNT de menor L/D y de 9 órdenes para los de mayor L/D.

Introducción

El descubrimiento de los nanotubos de carbono (CNT), ha abierto un amplio espectro de aplicaciones que van desde dispositivos electrónicos para medicina hasta la fabricación de materiales compuestos con propiedades eléctricas [1], sin embargo, el procesamiento de estas nanoestructuras es complicado debido a su alta rigidez que impide fluya, por lo que es necesario técnicas alternativas como la incorporación en una matriz polimérica que sirva de soporte [2]. Así, podemos obtener materiales compuestos con mejoras en algunas propiedades tales como la resistencia mecánica, conductividad eléctrica y calorífica, así como mayor estabilidad térmico-oxidativa [1-3]. En algunos casos, los cambios en las propiedades mecánicas no son notorios debido a la pobre adhesión interfacial, formación de aglomerados y mala distribución en la matriz. Otro factor que puede afectar el desempeño de los materiales compuestos obtenidos es la calidad y características de los nanotubos, ya que esto se obtienen mediante diferentes procesos y calidades.

En este estudio se evaluó el efecto de las características de dos nanotubos comerciales sobre las propiedades de los materiales compuestos de matriz de PP y nanotubos de carbono (CNT) como refuerzo. Los nanotubos se caracterizaron mediante la determinación de su composición química y morfología, mientras que en los materiales compuestos se determinó su resistencia mecánica a tensión y conductividad eléctrica. Los materiales compuestos de PP y CNT se obtuvieron por mezclado en fundido sin tratamiento previo de sus constituyentes con el interés de conocer la influencia del tipo de nanotubo sobre una misma matriz.

Experimental

MATERIALES

Se utilizaron nanotubos de carbono de pared múltiple procedentes de dos marcas comerciales: Baytubes C150P marca *Bayer* con diámetros promedio externo de 13 nm e interno de 4 nm con una longitud de 1-4 mm. CheapTubes030106 con pureza del 95%, diámetro externo de 30-50 nm y longitud de 10-20 μm . Se usó como matriz de polipropileno (PP) grado extrusión de la marca Indelpro S.A. de C.V, código HP-423M con índice de fluidez de 3.8 dg/min.

CARACTERIZACION DE LOS NANOTUBOS.

Los CNT se caracterizaron por FTIR en un espectroscopio Nicolet Protege modo transmitancia, haciendo 100 barridos con resolución de 4 cm^{-1} . También se estudió la descomposición térmica de los nanotubos empleando una balanza termogravimétrica TGA-7 de Perkin Elmer, haciendo un barrido de temperatura de 50 a 700°C a $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ en atmósfera de nitrógeno.

OBTENCIÓN Y CARACTERIZACION DE MATERIALES COMPUESTOS

El PP se redujo en tamaño en un molino Pagani con una criba de 2mm y se secó en una estufa de convección a $80^{\circ}\text{C}/24$ horas previas al procesamiento. Los materiales compuestos PP-CNT se obtuvieron en una cámara de mezclado Brabender acoplada a un Plasticorder de la misma marca, a una temperatura de 190°C y a una velocidad de mezclado de 40 rpm durante 10 minutos. Los materiales obtenidos se moldearon en una prensa hidráulica marca Carver, a 190°C y una carga de 5 toneladas, obteniendo láminas de $120 \times 120 \times 1\text{ mm}$, de las que se obtuvieron probetas para ensayos mecánicos y eléctricos. Los ensayos mecánicos se realizaron en una máquina de pruebas Universales Instron 1125, con celda de carga de 500 N, a 25°C y 70% de humedad de acuerdo a la norma ASTM D-638. La conductividad eléctrica de los materiales compuestos se determinó empleando un electrómetro Agilent U1252, con muestras rectangulares de $5 \times 30 \times 1\text{ mm}$ cuyos extremos se recubrieron con pintura de plata para mejorar el contacto con los electrodos. Los materiales compuestos se fracturaron criogénicamente con nitrógeno líquido y la superficie de fractura fue recubierta con una capa de oro para mejorar el contraste y se observaron usando un microscopio electrónico de barrido marca JEOL JSM-6360LV.

Resultados y discusión

CARACTERIZACIÓN DE LOS NANOTUBOS DE CARBÓN.

Por FTIR se observaron los picos característicos absorción de OH a 3400 cm^{-1} posiblemente por impurezas y humedad en la superficie. Por TGA se observa que la estabilidad térmica está por arriba

de 500°C y no se observó pérdida de humedad superficial, lo que nos corrobora la presencia de impurezas detectadas por FTIR.

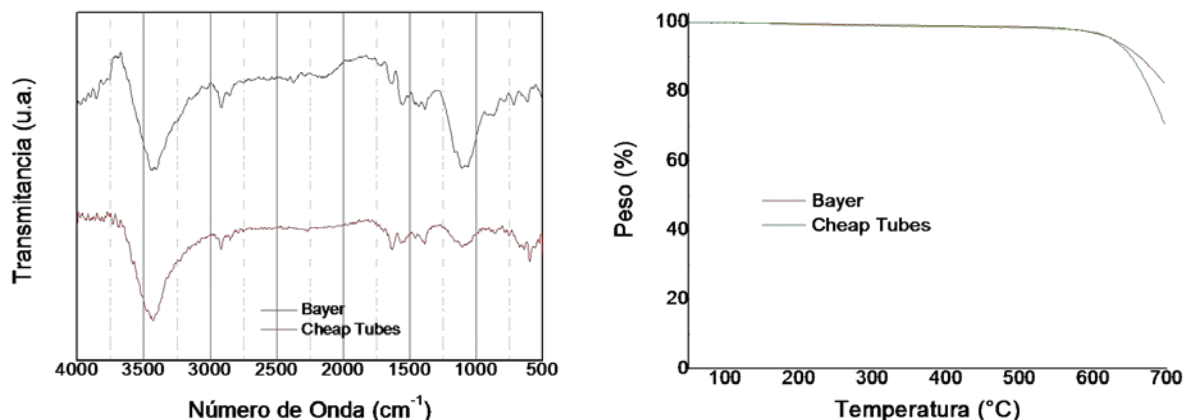


Figura 1. FTIR y TGA de nanotubos de carbono.

En la Figura 2 se muestran las microfografías de SEM de los CNT tal cual fueron recibidos. Se puede observar que los CNT de Bayer presentaron las menores dimensiones (longitud y diámetro) que los Cheap Tube, lo que concuerda con las hojas técnicas que reportan L/D de 230 y 750 para los Bayer y Cheap Tubes, respectivamente.

La pureza de los CNT puede tener un efecto sobre las propiedades de los materiales compuestos, por lo que se determinó la composición de los NTC usando la técnica de energía dispersiva de rayos X (EDX). En la Tabla 1 se aprecia que en ambos casos se tienen un contenido del carbono mayor del 92% y de 6% de oxígeno. Los NTC Cheap Tubes solamente contuvieron trazas de níquel mientras que NTC de Bayer presentaron trazas de aluminio, Magnesio, manganeso y cobalto.

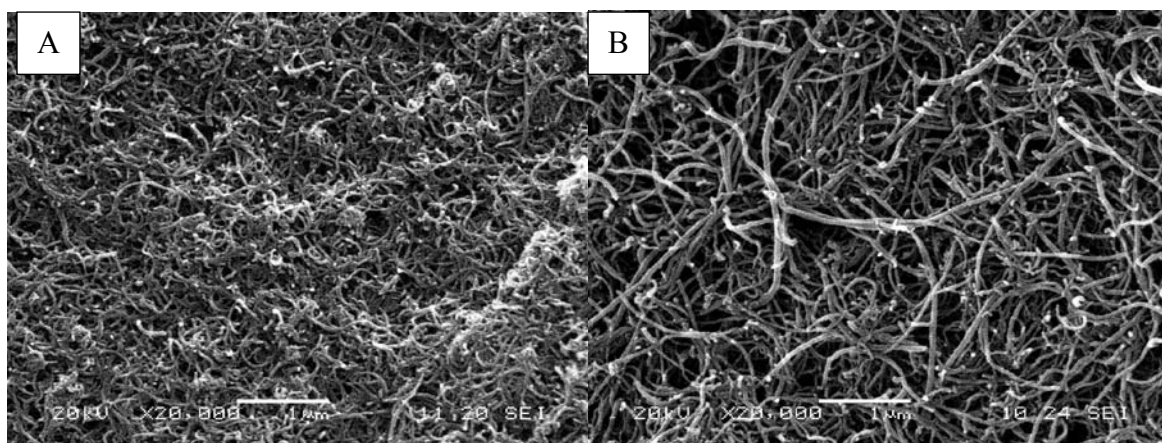


Figura 2. Microfotografías de NTC: A) Bayer, B) Cheap Tubes



Mérida, Yucatán, 7-10 de Noviembre de 2012

Tabla 1. Composición química elemental de CNT comerciales.

Marca	Elemento (% peso)							
	C	O	Al	Fe	Ni	Mg	Mn	Co
CheapTubes	92.9 ± 1.26	6.14 ± 1.47	--	--	0.87 ± 0.31	--	--	--
Bayer	92.3 ± 0.75	6.83 ± 0.67	0.19 ± 0.02	--	--	0.20 ± 0.05	0.22 ± 0.08	0.19 ± 0.04

CARACTERIZACION DE LOS MATERIALES COMPUESTOS

En la Tabla 2 se puede observar un aumento del módulo del material compuesto al incrementar el contenido de CNT lo que se atribuye a la mayor rigidez de los nanotubos en comparación con la matriz de PP. Los materiales compuestos con CNT Cheap Tubes tuvieron valores de módulo mayores que cuando se usaron CNT de Bayer, lo cual se puede atribuir a la mayor relación de aspecto (relación L/D) de los primeros, con lo que se transfiere una mejor transferencia de esfuerzo de la fibra a la matriz. Se observó que la resistencia a la tensión de los materiales compuestos disminuyó hasta un 18% cuando se usaron los CNT Bayer, mientras que cuando se usaron Cheap Tubes la resistencia a tensión se mantuvo constante para porcentajes de nanotubos de hasta el 10%, lo cual concuerda con lo reportado por otros autores [7]. La disminución en la resistencia con los CNT Bayer se puede deber a la formación de aglomerados de nanotubos que originaron sitios de nucleación e iniciación de fallas [6] y por tanto mala distribución [4]. La deformación disminuyó de manera más drástica al emplear los CNT Bayer y esto se debe a la mala dispersión en la matriz durante el procesamiento, como se puede apreciar en la figura 3.

Tabla 2. Propiedades mecánicas y eléctricas de materiales compuestos PP-CNT.

Relación PP/CNT	Resistencia (MPa)	Módulo (MPa)	Deformación (%)	Conductividad (S/m)	
Bayer L/D: 230*	100/0	32.5 ± 0.9	592 ± 16	---	1.91 E-08 ± 0.20 E-08
	96/4	25.2 ± 2.0	768 ± 42	6.63 ± 1.21	1.74 E-08 ± 0.08 E-08
	94/6	25.1 ± 1.8	792 ± 38	6.25 ± 1.13	1.20 E-05 ± 1.54 E-05
	92/8	26.6 ± 1.7	932 ± 36	5.31 ± 0.70	5.12 E-01 ± 5.31 E-01
Cheap L/D: 750*	96/4	31.2 ± 1.6	785 ± 24	9.75 ± 1.00	7.77 E-01 ± 5.27 E-01
	94/6	35.8 ± 2.08	830 ± 81	9.67 ± 0.50	5.16 ± 1.65
	92/8	33.7 ± 3.2	922 ± 85	8.03 ± 1.53	8.67 ± 2.04
	90/10	32.4 ± 2.6	975 ± 41	6.95 ± 1.58	15.0 ± 4.32

*Reportados en la hojas técnicas.

La conductividad eléctrica de los materiales compuestos CNT Bayer incrementó 3 y 7 órdenes de magnitud con respecto a la matriz de PP al contener 6 y 8% de nanotubos respectivamente. Los CNT Cheap Tubes incrementaron la conductividad 7 órdenes de magnitud con el 4% de CNT y de 8 órdenes a partir del 6% de CNT. Esta diferencia se atribuye a la mayor relación L/D de los Cheap, que como se observa en la figura 3 poseen además una mejor dispersión facilitando la percolación.

La superficie de fractura criogénica de los materiales compuestos (figura 3), mostró una mejor dispersión de los CNT Cheap Tubes en comparación con los Bayer para una misma concentración de nanotubos, ya que en el primero se observa una distribución de los nanotubos en toda la superficie observada mientras que los segundos mostraban zonas de aglomeración de los CNT.

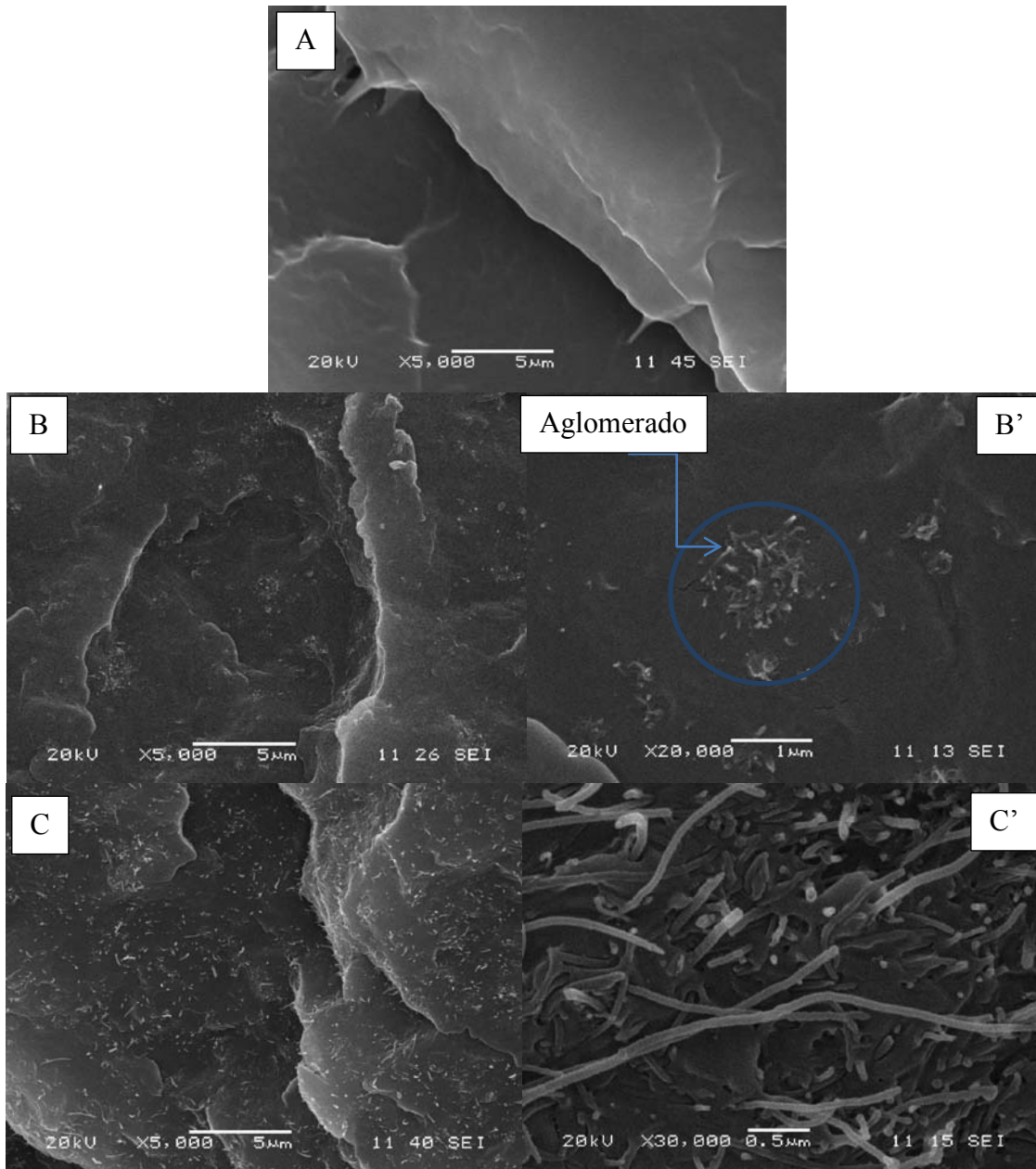


Figura 3. Microfotografías de SEM de superficie de fractura de materiales compuestos PP-MWCNT. A) Matriz de PP; B y B') material compuesto con 8% de Bayer; C y C') material compuesto con 8% de Cheap Tubes.

Conclusiones

Se obtuvieron materiales compuestos de PP y nanotubos de carbono mediante mezclado en fundido. La resistencia mecánica a tensión de los materiales compuestos con CNT Cheap Tubes se mantuvo constante en tanto en tanto que con los Bayer se redujo lo que se atribuye a la mala dispersión de estos últimos en la matriz. El módulo elástico se incrementó notablemente con ambos nanotubos debido a la mayor rigidez de los CNT con respecto a la matriz de PP, aunque los materiales compuestos con CNT Cheap Tubes tuvieron valores más altos de módulo ya que tienen la mayor relación de aspecto. La conductividad eléctrica incrementó 7 órdenes de magnitud al emplear Cheap Tubes al 4%, en tanto que los Bayer no tuvo ningún efecto esa misma cantidad de NTC en el material compuesto, debido a no lograrse la percolación por la mala dispersión de los CNT.

Bibliografía

- [1] Matru Prasad Dash, Minaketan Tripathy, Abhisek Sasmal, Gourang C. Mohanty, P. L. Nayak. *J Mater Sci* 45:3858–3865 (2010).
- [2] Josef Z. Kovacs, Kjer Andresen, Jan Roman Pauls, Claudia Pardo Garcia, Michael Schossig, Karl Schulte, Wolfgang Bauhofer. *Carbon*, 45, 1279-1298 (2007).
- [3] X.Q. Feng, D.L. Shi, Y.G. Huang, K.C. Hwang. *Multiscaling in Molecular and Continuum Mechanics: Interaction of Time and Size from Macro to Nano*, 103–139 (2007).
- [4] Sang-Do Lee, Oh-Jin Kwon, ByoungChul Chun¹, Jae Whan Cho², and Jong-Shin Park. *Fibers and Polymers*, 10, 1 71-76 (2009).
- [5] A. G. Bannov, et al., *Nanotechnologies in Russia*, 7, 3, 169-177 (2012).
- [6] Christopher S Grimmer, C K H Dharan. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.* Apr. (2009).
- [7] A. M. Adámné, K. Belina. *Int J Mater Form Suppl* 1:591–594(2008).



Estudio Fotodegradativo de Nanocompuestos de Hule Natural/Arcilla/Dióxido de Titanio sobre Azul de Metileno

Beatriz Castro-Hilario¹, M. Valera-Zaragoza^{*1}, L. P. Rivas-Vazquez¹, A. Aparicio-Saguilán¹, E. Ramírez-Vargas²

¹Instituto de Química Aplicada, Universidad del Papaloapan (UNPA), Circuito central 200, Col. Parque Industrial, 68301, Tuxtepec, Oaxaca, México. mvalera@unpa.edu.mx

²Centro de Investigación en Química Aplicada, Blvd. Enrique Reyna 140, 25100, Saltillo, Coahuila, México.

RESUMEN

El presente trabajo muestra resultados del comportamiento fotodegradativo del nanocompuesto hule natural/arcilla/TiO₂ sobre la degradación de azul de metileno (AM). Se llevaron a cabo dos estudios. El primero utilizando una lámpara de luz ultravioleta para irradiar soluciones de azul de metileno y el segundo utilizando una cámara de envejecimiento. Se estudiaron diferentes contenidos de TiO₂ en el nanocompuesto y diferentes tiempos de irradiación. Los resultados por espectroscopia UV-Vis mostraron que la degradación del AM ocurre en función del contenido de TiO₂ y del tiempo de irradiación. El análisis termogravimétrico (TGA) mostró que la matriz de hule natural no sufre efectos de degradación, al menos hasta un tiempo máximo de la prueba de irradiación (5 horas). Los materiales envejecidos mostraron la efectiva degradación del azul de metileno por efecto del tiempo de envejecimiento y las condiciones de condensación. Los componentes nanodispersados (arcilla y TiO₂) permanecieron incrustados sobre el hule natural después del envejecimiento.

Introducción

El dióxido de titanio (TiO₂) es un semiconductor utilizado ampliamente por sus características fotocatalíticas, se ha utilizado para la fotodegradación de microorganismos y pigmentos, siendo el azul de metileno uno de los pigmentos utilizados como modelo para el estudio de la fotodegradación del semiconductor [1]. Generalmente, se reportan estudios sobre la fotodegradación por TiO₂ del azul de metileno en un sistema acuoso. No obstante, Algunos polímeros han sido utilizados como soportes o matrices para la dispersión del TiO₂, siendo el hule natural uno de ellos [2]. Es sabido que el comportamiento fotodegradativo del TiO₂ es diferente si las partículas están aglomeradas o dispersadas nanométricamente [3]. Por lo tanto, la intención del presente trabajo es mostrar los efectos fotodegradativos de un nuevo nanocompuesto de hule natural/arcilla/TiO₂ obtenido en previas investigaciones sobre un pigmento modelo como lo es el azul de metileno. El nuevo nanocompuesto contiene nanopartículas de TiO₂ depositadas sobre una arcilla organomodificada y a su vez, ambos componentes dispersados en una matriz de hule natural.

Experimental

Se prepararon muestras sólidas circulares del nanocompuesto HN/Arcilla/TiO₂, a partir de un trabajo previo sobre la obtención de este nanocompuesto, donde la arcilla utilizada fue una montmorillonita organomodificada comercial denominada Cloisite 30B, la cual tiene el surfactante cloruro de metil tallow bis-2-hidroxiethyl amonio. Las muestras sólidas del nanocompuesto fueron sumergidas en una solución de AM, para después ser irradiadas en una

cámara oscura con luz ultravioleta. Se consideraron tres nanocompuestos con diferente contenido de TiO_2 (5, 7 y 9 % en peso) y diferentes tiempos de irradiación 1, 2, 3, 4 y 5 h y de envejecimiento 1, 5, 10, 15 y 25 h.

Resultados y Discusión

Los resultados por espectroscopía UV-Vis (Figura 1) mostraron que la degradación del AM en solución ocurre en función del tiempo de irradiación. En la Figura 1a se observa además que a 5 h de irradiación aparece un nuevo pico a 264 nm o que la señal de 293 nm del AM se desplaza a menores longitudes de onda. Esto indica la destrucción de la mayor parte de la molécula de AM. El comportamiento de absorbancias con respecto al tiempo de irradiación se puntualiza en la Figura 1b. A partir de una hora ocurre una disminución de las señales mayor al 40 %. La tendencia que describe de mejor forma la degradación del AM es la absorción a 612 nm. De acuerdo a este resultado el color del pigmento disminuye en intensidad por la degradación de los grupos metilo y/o metilaminas [4]. Se aprecia también una estabilidad de degradación de AM a 3 y 4 h por efecto de un equilibrio en la actividad fotodegradativa del nanocompuesto, debido a que las moléculas degradadas se quedan adsorbidas sobre el nanocompuesto impidiendo que la irradiación UV tenga contacto con las nanopartículas de TiO_2 . A 5 h de irradiación las bandas de absorbancia decrecen en un 90 % con un desplazamiento a mayor longitud de onda en la región visible (efecto batocrómico).

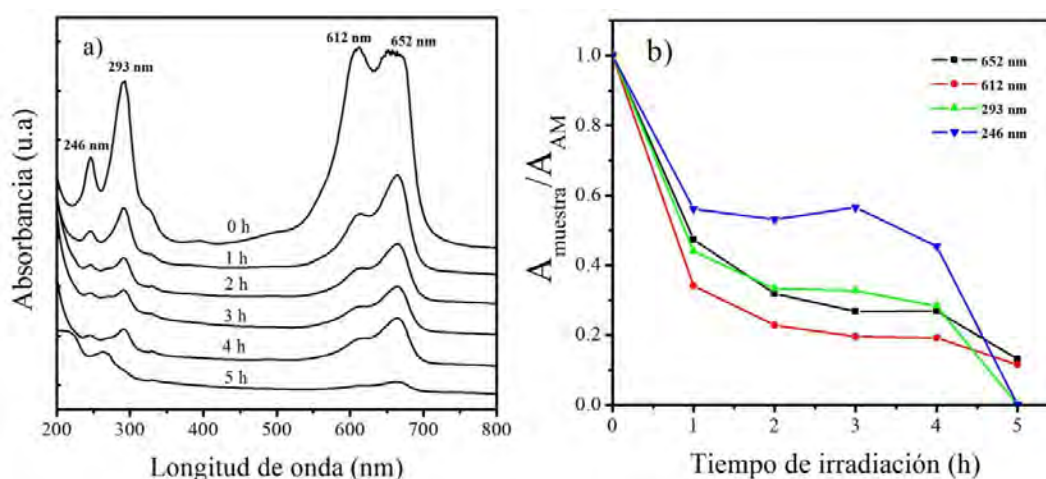
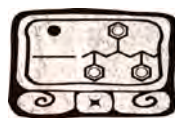


Figura 1. Espectros de absorción por espectroscopia UV-Vis. (a) Señales de absorción en función del tiempo de irradiación y (b) Relación de los máximos en absorbancia en función del tiempo de irradiación.

En la Figura 2 se muestra la morfología obtenida por SEM de la degradación por envejecimiento acelerado del nanocompuesto sin azul de metileno. La Figura 2a muestra que la matriz de hule se distorsiona por las condiciones de envejecimiento a partir de las 5 horas de prueba. No obstante, es claro observar que las nanopartículas de TiO_2 , las cuales se encuentran depositadas sobre la arcilla y a su vez dispersadas sobre el hule natural permanecen incrustadas



aún después de la degradación por envejecimiento. Este resultado confirma la buena interacción y dispersión nanométrica del TiO_2 con la arcilla y el hule natural (previos resultados). La Figura 2b muestra la formación de huecos en el sistema debido a la fotodegradación causada por las nanopartículas del TiO_2 .

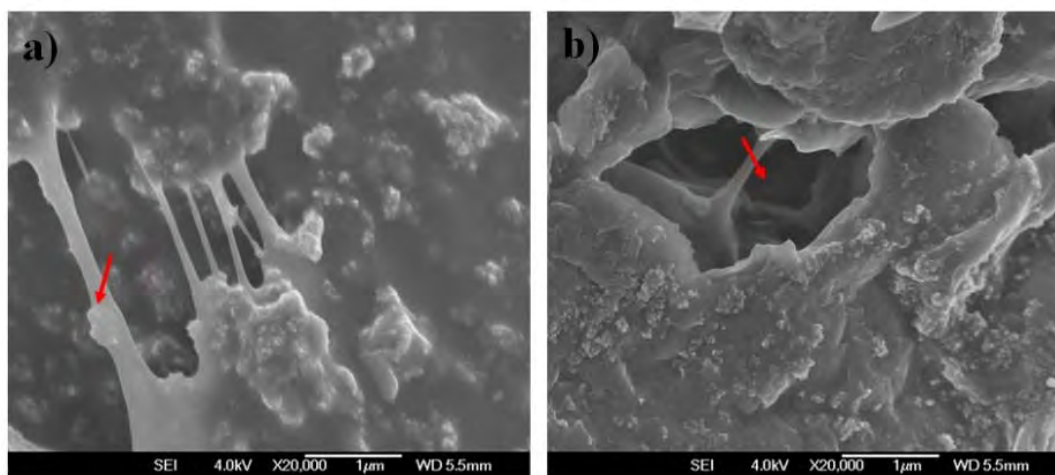


Figura 2. Micrografías obtenidas por SEM de las muestras envejecidas: a) inmovilización del TiO_2 en la matriz de hule natural después de la irradiación y b) formación de huecos por efecto de la fotodegradación.

La Figura 3 muestra la evolución de grupos carbonilos por efecto del envejecimiento del material a diferentes tiempos (0, 1, 5, 10 y 25 h) y formado por consecuencia del proceso fotodegradativo de las cadenas poliméricas y de las moléculas de AM, estas últimas adsorbidas en la superficie del material nanoestructurado.

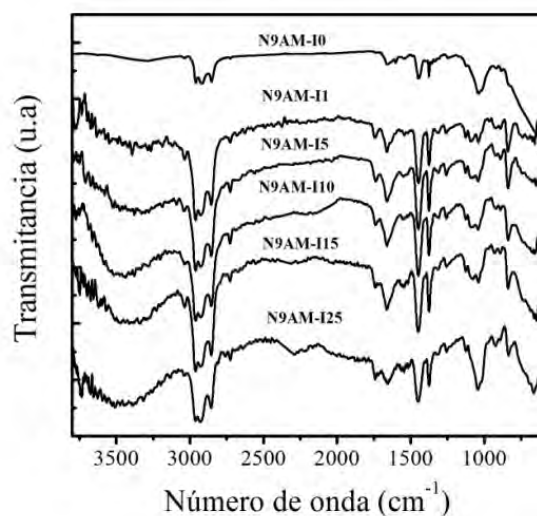


Figura 3. Espectros por FTIR del nanocompuesto (N9) impregnado con AM y sometido a la cámara de envejecimiento a diferentes tiempos.

Conclusiones

Los nanocompuestos con 5, 7 y 9 % de TiO_2 mostraron tener actividad fotodegradativa sobre AM a cortos tiempos de irradiación (menores de 5 h) y tiempos de envejecimiento acelerado desde 1h. Los resultados por SEM de las muestras envejecidas confirman la buena interacción de las nanopartículas de TiO_2 con la arcilla y con la matriz polimérica.

Agradecimientos

Se agradece al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) y al Programa de Mejoramiento del Profesorado (PROMEP) por el apoyo económico para la realización de este trabajo, brindado a través de los proyectos CB-82726 y 103.5/10/0524 respectivamente. También se le agradece al Dr. Omar Viñas Bravo de la Universidad del Papaloapan por su colaboración en los estudios de fotodegradación de las soluciones y a la M. C. María Concepción González Cantú del CIQA por su apoyo en los estudios de envejecimiento acelerado.

Referencias

- [1]. A. Fujishima, T.N. Rao, D.A. Tryk. *J. Photoch. Photobio. C.* 1, 1 (2000).
- [2]. C. Sriwong S. Wongnawa, O. Patarapaiboolchai, *Catal. Commun.* 9, 213 (2008).
- [3]. G.Lin, M. Tian, Y. Lai Lu, X.J. Zhang and L.Q. Zhang. *Polym. J.* 5, 489 (2006).
- [4]. T. Zhang, T. Oyama, A. Aoshima, H. Hidaka, J. Zhao, N. Serpone. *J. Photoch. Photobio. A. Chemistry.* 140, 163 (2001).

Síntesis y caracterización de las propiedades estructurales, térmicas y morfológicas de nanocompuestos de PMMA-Hf_xZr_{1-x}O₂

R. Sierra-Avila¹; B.A. Puente-Urbina¹; A. Ponce-Pedraza²; L.A. García-Cerda^{1,*}

¹Centro de Investigación en Química Aplicada. Blvd. Enrique Reyna Hermosillo #140. C.P. 25294. Saltillo, Coahuila. México. lagarcia@ciqa.mx

²University of Texas at San Antonio. One UTSA Circle, San Antonio TX 78249

RESUMEN

En este trabajo se prepararon nanocompuestos de PMMA-Hf_xZr_{1-x}O₂ y se estudiaron sus propiedades estructurales, térmicas y morfológicas. Las nanopartículas de Hf_xZr_{1-x}O₂ se obtuvieron por el método de Pechini. Con el fin de conocer las fases cristalinas y morfología de las nanopartículas se usó difracción de rayos X (XRD) y microscopía electrónica de transmisión (TEM). El tamaño de las partículas obtenidas para las muestras estudiadas fue menor a 20 nm. Los nanocompuestos de PMMA-Hf_xZr_{1-x}O₂ se obtuvieron mediante moldeo estático, se prepararon muestras con diferentes concentraciones de carga y se estudió su estabilidad térmica y transparencia óptica por TGA y UV-Vis. La estabilidad térmica de los nanocompuestos se incrementó, debido a la presencia de las nanopartículas en la matriz de PMMA. La transparencia óptica de los nanocompuestos disminuyó como función del contenido de nanopartículas adicionadas a cada muestra.

Introducción

El diseño de nuevos materiales nanocompuestos orgánicos-inorgánicos de base polimérica es uno de los retos principales en el campo de la ciencia de materiales avanzados. La combinación sinérgica de componentes orgánicos e inorgánicos en un nivel molecular puede generar materiales con propiedades mecánicas, térmicas, ópticas, eléctricas o magnéticas mejoradas y con esto lograr un mejor y mayor desempeño estructural y funcional de los nanomateriales en aplicaciones específicas [1, 2]. Los nanocompuestos de base polimérica con nanopartículas inorgánicas tienen ventajas importantes dentro de las que se citan materiales ligeros, buena flexibilidad mecánica y su fabricación de bajo costo [3]. Otro factor por el cual estos materiales están teniendo tanto éxito es por su baja temperatura de procesamiento. Algunas de las aplicaciones potenciales de estos nanomateriales contemplan la fabricación de pantallas flexibles [4], etiquetas de identificación por radiofrecuencia (RFID) [5], tarjetas inteligentes y otros dispositivos electrónicos [6, 7]. La facilidad de procesabilidad de estos nanocompuestos por debajo de temperaturas de proceso (<150 °C) promueven una compatibilidad con un amplio intervalo de materiales de sustrato como láminas plásticas, ropa, o incluso papel [8].

En este trabajo de investigación se reporta la preparación y caracterización de nanocompuestos de PMMA-Hf_xZr_{1-x}O₂. Las nanopartículas de Hf_xZr_{1-x}O₂ se obtuvieron mediante el método de Pechini usando diferentes precursores. Las nanopartículas fueron modificadas superficialmente con ácido oleico (AO) para ayudar a la compatibilización y dispersión de éstas en el PMMA. Una vez modificadas se mezclaron con una solución de PMMA en diferentes concentraciones en peso, para después obtener los nanocompuestos de PMMA-Hf_xZr_{1-x}O₂ por moldeo estático. Las

características estructurales, morfológicas, estabilidad térmica y transparencia óptica de los materiales obtenidos se estudiaron por XRD, TEM, TGA y UV-Vis.

Experimental

Síntesis de las nanopartículas de $Hf_xZr_{1-x}O_2$

Se prepararon materiales precursores de acuerdo a las concentraciones mostradas en la tabla 1. El procedimiento fue el siguiente: la cantidad necesaria de ácido cítrico se disolvió en 60 ml de agua destilada. Se agregaron las sales de hafnio y zirconio en las cantidades apropiadas de acuerdo al material a sintetizar (dictadas por el valor de x), la solución se agitó hasta obtener una mezcla homogénea, se adicionó el etilenglicol y se dejó agitando por 30 min. La solución precursora de cada uno de los sistemas se colocó en cajas de teflón y se seco en una estufa a 130 °C por 24 h hasta obtener un material seco. Este se molió y se pesaron aproximadamente 2 g de cada muestra y se sometió a un tratamiento de calcinación a 700 °C por 2 h en una atmósfera de aire para obtener las nanopartículas de $Hf_xZr_{1-x}O_2$ en polvo.

Tabla 1. Composiciones utilizadas para la preparación de los materiales precursores.

Muestra	Cloruro de hafnio (moles)	Acetato hidróxido de zirconio (moles)	Ácido cítrico (moles)	Etilenglicol (moles)
HfO_2	0.00625	----	1	4
$Hf_{0.7}Zr_{0.3}O_2$	0.004375	0.001875	1	4
$Hf_{0.5}Zr_{0.5}O_2$	0.003125	0.003125	1	4
$Hf_{0.3}Zr_{0.7}O_2$	0.001875	0.004375	1	4
ZrO_2	----	0.002387	1	4

Modificación superficial de las nanopartículas de $Hf_xZr_{1-x}O_2$

Para la modificación superficial de las nanopartículas se utilizaron relaciones en peso de nanopartículas:AO de 1:1, 1:0.65 y 1:0.3. La modificación se hizo de la siguiente manera: se pesaron las cantidades requeridas de las nanopartículas y AO. Ambos materiales se colocaron dentro de un matraz bola 250 ml, se le adicionaron 50 ml de hexano. El sistema se calentó hasta 70 °C y se mantuvo en agitación con reflujo por 6 h. Al finalizar el tiempo de la agitación, se decantó el solvente. El material modificado se lavó 3 veces con metanol y agua desionizada (relación en volumen de 3:1) con el propósito de eliminar el remanente del AO y se centrifugó. El material modificado se secó a una temperatura de 80 °C por 24 h.

Preparación de nanocompuestos de PMMA- $Hf_xZr_{1-x}O_2$

Para obtener los compósitos, se prepararon 100 ml de una solución de PMMA al 6% en peso en tolueno. Se tomaron 5 ml de esta solución y se colocaron en un vial de vidrio, posteriormente se añadió la cantidad requerida de nanopartículas modificadas. Se prepararon soluciones con 5, 10 y 20% en peso de las nanopartículas en relación a la cantidad de PMMA. Cada solución fue sonificada en un homogeneizador ultrasónico por un tiempo de 1 h. Después de sonificar las



soluciones de PMMA-nanopartículas, estas se depositaron en una caja petri y se dejaron evaporar al aire, posteriormente se secaron en una estufa de vacío a una temperatura de 80 °C por 24 h.

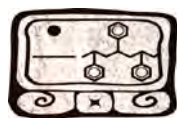
Caracterización

Las nanopartículas de $\text{Hf}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ fueron estudiadas por XRD, usando un difractómetro Siemens D-5000, usando un barrido de 10 a 80° con pasos de 0.02°. La morfología y el tamaño de las nanopartículas se estudiaron por TEM (FEI Titan). La modificación superficial se estudio por FTIR usando un espectrómetro Nicolet Magna-IR 550. Los nanocompuestos de PMMA- $\text{Hf}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ se caracterizaron por TGA, usando una termobalanza TA Instruments modelo Q-500 a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. La transparencia óptica de los nanocompuestos fue medida en espectrofotómetro UV-Vis Shimadzu modelo UV-2401 PC.

Resultados y Discusión

En la Figura 1a se presentan los patrones de XRD de las partículas de $\text{Hf}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ obtenidas a 700 °C por 2 h. Se observa la presencia de picos de difracción localizados a 26°, 29°, 32°, 35°, 39°, 41°, 46°, que corresponden la fase cristalina de tipo monoclinica del HfO_2 [9]. Para la muestra $\text{Hf}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_2$ con menor contenido de Hf, se presenta una mezcla de fases cristalinas correspondientes al HfO_2 monoclinico y adicionalmente aparece la fase tetragonal correspondiente al ZrO_2 , cuyos picos están localizados a 30°, 35°, 51°, y 60° [10]. A medida que aumenta la concentración de cationes Zr^{4+} , los picos de la fase de ZrO_2 dominan el patrón de difracción y los del HfO_2 disminuyen. Los tamaños de partícula de cada una de las muestras calculados de los patrones de XRD y utilizando la ecuación de Scherrer [11] están insertados en la figura 2, se observan que estos presentan valores en el rango de 11.5 a 15.8 nm.

Los grupos presentes en las nanopartículas sin y modificadas con AO se estudiaron mediante FTIR (Figura 1). El espectro correspondiente al HfO_2 (a) muestra dos bandas localizadas a 517 y 770 cm^{-1} , atribuidas al estiramiento metal-oxígeno del HfO_2 [12]. A 3426 cm^{-1} se presenta una banda asignada a la vibración de estiramiento de los grupos OH de moléculas de agua absorbidas en la superficie. En los espectros de las partículas modificadas (b, c y d) con 0.3, 0.65 y 1% en peso de AO, aparecen bandas localizadas a ~2920 y ~2851 cm^{-1} correspondientes a las vibraciones de estiramiento asimétrico y simétrico del grupo alifático $-\text{CH}_2-$, respectivamente [13], esto significa que la cadena alquílica del AO está presente sobre la superficie de las nanopartículas modificadas. El espectro del AO (e) tiene una banda situada ~1720 cm^{-1} la cual se atribuye a la vibración del estiramiento asimétrico del grupo carbonilo $\text{C}=\text{O}$ [14], esta banda desaparece en las muestras modificadas (espectros b-d) y surge una nueva señal a ~1541 cm^{-1} correspondiente a la vibración de estiramiento asimétrico del grupo carboxilato (COO^-) [14]. La aparición de esta nueva señal implica que el grupo carboxílico terminal COOH característico del AO reacciona químicamente con el grupo hidroxilo OH presente en la superficie de las nanopartículas, llevándose a cabo la modificación superficial de estas. En las muestras modificadas se presentan bandas localizadas a ~1420 cm^{-1} asignadas a la vibración de flexión de la unión $\text{HC}=\text{CH}$ correspondiente al AO y también se observa que la intensidad de los picos localizados a 2920, 2851, 1541 y 1433 cm^{-1} , se incrementa relativamente al aumentar la cantidad de AO utilizado para la modificación superficial. La banda a 3426 cm^{-1} asignada a la vibración de



estiramiento del grupo OH de las nanopartículas disminuye en intensidad debido a la modificación superficial de éstas.

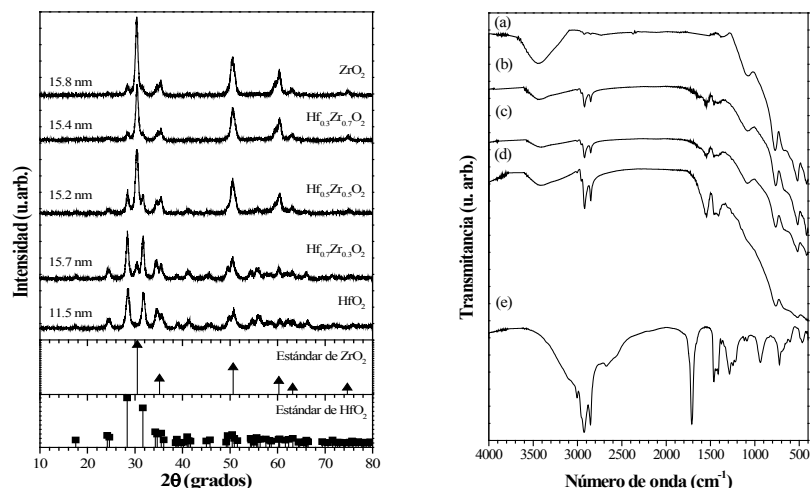


Figura 1. Patrones de difracción de rayos-X de nanopartículas de $Hf_xZr_{1-x}O_2$ y espectros de FTIR de HfO_2 sin modificación (a), modificado con 0.3, 0.65 y 1% en peso de AO (b, c y d) y AO (e).

En la Figura 2 se muestran las micrografías de TEM de las nanopartículas sin y con modificación superficial con AO. Estas presentan una morfología semiesférica-elipsoidal con un tamaño menor a 20 nm. Este valor concuerda con los calculados a partir ecuación de Scherrer. En las nanopartículas modificadas con AO, se observa una capa amorfa que las está recubriendo con un espesor de aproximadamente 1 a 1.5 nm (delimitada por líneas rojas), esta capa es consecuencia de la reacción química que se lleva a cabo entre los grupos hidroxílicos presentes en la superficie de las nanopartículas y grupos carboxílicos del ácido oleico.

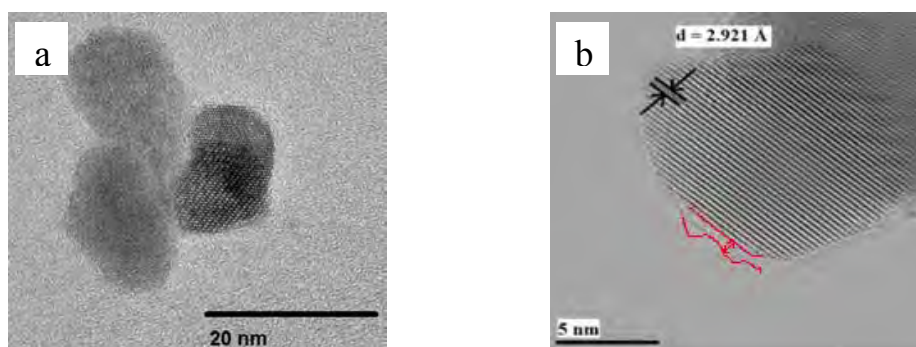


Figura 2. Micrografías de TEM de nanopartículas sin modificar (a) y modificadas con AO (b).

De manera general la estabilidad térmica de los nanocompósitos se incrementó a medida que se incorporó más cantidad de nanopartículas dentro del PMMA. Esto permite deducir que tanto la fase orgánica como la carga inorgánica tienen fuertes interacciones y de esta manera se ve

favorecida la temperatura de degradación térmica del polímero desplazándose a valores más altos. Este comportamiento está asociado a la restricción de la movilidad de las cadenas poliméricas debido a la presencia de las nanopartículas [15]. Estos resultados se muestran en la figura 3a correspondiente al análisis térmico de los nanocompuestos.

En los espectros de Uv-Vis (Figura 3, derecha) se observa las muestras empiezan a transmitir luz a ~ 270 nm. En la región del espectro de 400 - 800 nm, la transparencia óptica presentan un comportamiento lineal a medida que la longitud de onda aumenta. Para el caso del PMMA puro, la transmitancia es aproximadamente 90% a partir de una longitud de onda de 350 nm. Este valor de transmitancia para el caso de los nanocompuestos disminuye con la adición de nanopartículas, a medida que se incrementa el porcentaje de carga de 5 al 20% en peso. Este fenómeno físico se debe a factores tales como la dispersión de Rayleigh, así como al tamaño de partícula o la presencia de aglomerados como función del incremento del contenido de nanopartículas en el nanocompuesto [16].

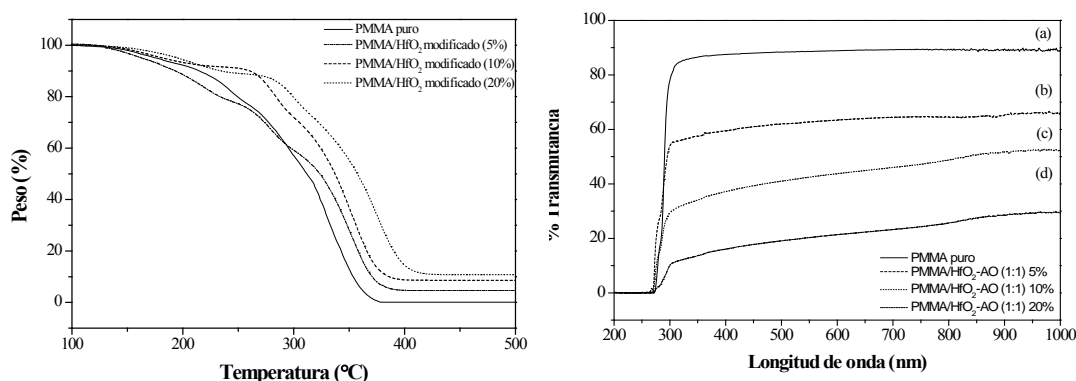


Figura 3. Termogramas de TGA y espectros de transmitancia de Uv-Vis de nanocompuestos de $\text{PMMA-Hf}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$.

Conclusiones

En este trabajo se obtuvieron nanopartículas del tipo $\text{Hf}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ con una morfología semiesférica y un tamaño menor a 20 nm. Estas fueron modificadas superficialmente con ácido oleico y de acuerdo a los estudios de FTIR y TEM que sugiere la formación de una capa del mismo en superficie de las nanopartículas. Se prepararon nanocompuestos de $\text{PMMA-Hf}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$, los cuales presentaron una transparencia óptica máxima de 60%, la cual disminuye al aumentar la concentración de partículas. La temperatura de descomposición térmica de los nanocompuestos se desplazó a temperaturas más altas respecto al PMMA puro a causa de la restricción de movilidad de la cadena del polímero como consecuencia de la presencia de nanopartículas en los nanocompuestos.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por apoyo económico otorgado mediante el proyecto 133991. R. Sierra-Avila agradece a CONACYT por la

beca para estudios de maestría No. 234151. También agradecen a Esmeralda Saucedo y Enrique Díaz por las imágenes de HRTEM

Referencias

- [1] L. Armelao, S. Gross, K. Muller, G. Pace, E. Tondello, O. Tsetsgee, A. Zattin, *Chem Mater.*, 18 (25) (2006).
- [2] Mittal V. *Polymer Nanocomposites by Emulsion and Suspension Polymerization*. 1st ed., RSC Publishing Germany, (2010).
- [3] M. Shtein, J. Mapel, J.B. Benziger, S.R. Forrest. *Appl. Phys. Lett.* 81, 268 (2002).
- [4] C.D. Sheraw, L. Zhou, J.R. Huang, D.J. Gundlach, T.N. Jackson, M.G. Kane, I.G. Hill, M.S. Hammond, J. Campi, B.K. Greening, J. Francl, J. West, *Appl. Phys. Lett.* 80, 1088 (2002).
- [5] T.W. Kelley, P.F. Baude, C. Gerlach, D.E. Ender, D. Muyres, M.A. Haase, D.E. Vogel, S. D. Theiss, *Chem Mater.*, 16 (23) (2004).
- [6] A. Facchetti, M.H. Yoon, T.J. Marks. *Advan. Mater.*, 17 (14) (2005).
- [7] H. Sirringhaus, *Advan. Mater.*, 17 (20) (2005).
- [8] A. Fian, A. Haase, B. Stadlober, G. Jakopic, N. Matsko, W. Grogger, G. Leising, *Anal. Bioanal. Chem.*, 390 (6) (2008).
- [9] JCPDS, International Center for Powder Diffraction Data: Swarthmore, PA, 1989. Card. No. 06-0318.
- [10] JCPDS, International Center for Powder Diffraction Data: Swarthmore, PA, 1989. Card. No. 80-0965.
- [11] B.D. Cullity, S.R. Stock, *Elements of X-ray diffraction*, 3rd ed. Prentice Hall, London, UK., (2001).
- [12] W. Zheng, K.H. Bowen, J. Li, I. Dabkowska, M. Gutowski. *J. Phys. Chem. A.*, 109, 50 (2005).
- [13] H. Yan, X.H. Zhang, L.Q. Wei, X.G. Liu, B.S. Xu, *Powder Tech.*, 193 (2009).
- [14] Z. Li, Y. Zhu, *Appl. Surf. Sci.*, 211 (2003).
- [15] H. Wang, P. Xu, S. Meng, W. Zhong, W. Du, Q. Du, *Polym. Degrad. Stab.*, 91 (7) (2006).
- [16] S. Schlabach, R. Ochs, T. Hanemann, D.V. Szabó, *Microsyst. Tech.* 17(2) (2011).

Efecto antibacterial en compósitos poliméricos utilizando aluminosilicatos como soporte de nanopartículas de plata

Tania E. Lara-Ceniceros¹; Guillermo Acosta-González¹; José Bonilla-Cruz¹; Fátima Pérez-Rodríguez¹; Gregorio Vargas-Gutiérrez²; Ana C. Lara-Ceniceros³

¹Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C.-Unidad Monterrey, Alianza Norte 202, Parque PIIT, 66600, Apodaca, Nuevo León, México

²CINVESTAV-Salttillo, Carretera Saltillo-Monterrey Km 13, 25900, Ramos Arizpe, Coahuila, México

³Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Coahuila, Blvd. V. Carranza S/N, República Oriente, Saltillo, Coahuila, México

RESUMEN

En el presente trabajo se utilizaron aluminosilicatos (Zeolitas) que poseen la capacidad de intercambio iónico como soporte en la síntesis de nanopartículas de plata y se obtuvieron compósitos poliméricos con propiedades antibacteriales. Los aluminosilicatos resultaron ser una excelente herramienta para intercambio catiónico de iones K^+ por iones Ag^+ durante la síntesis de AgNP's en medio acuoso. Se analizó la morfología de las AgNP's final por SEM, donde se observó que las AgNP's se encuentran decorando tanto superficies como cavidades de las zeolitas. Una caracterización más detallada se llevó a cabo utilizando SAXS. Espectros de UV-Vis y RAMAN soportan estos resultados. Aunado al soporte de las AgNP's en la Zeolita, se obtuvieron compósitos de polipropileno utilizando un extrusor doble husillo co-rotatorio. Finalmente, se realizaron probetas por moldeo por inyección y sobre estas superficies se realizaron evaluaciones antibacteriales para E.Coli y S. Aureus utilizando el método de prueba JIS-Z2801, mostrando una efectividad de moderada a alta dependiendo de la concentración del soporte en la matriz polimérica.

Introducción

El desarrollo de materiales con propiedades antibacteriales ha tomado un interés científico y tecnológico de gran interés debido a las aplicaciones potenciales de estos materiales en la industria de empaques alimenticios y en sistemas para aplicaciones biomédicas. Recientemente se han desarrollado materiales híbridos orgánicos/inorgánicos basados en matrices poliméricas termoplásticas con la finalidad de obtener efectos antibacteriales utilizando nanopartículas de plata (AgNP's)[1]. Estos esfuerzos han presentado ciertos retos importantes, entre los que destaca la incorporación de nanopartículas metálicas en el medio orgánico (polimérico), para este fin se ha recurrido a la utilización de soportes inorgánicos porosos que presenten la cualidad de actuar como acarreadores de nanopartículas.

Las Zeolitas, son una clase de aluminosilicatos que poseen la capacidad de intercambio iónico, especialmente la sustitución catiónica [2].

Experimental

Síntesis de Zeolita@AgNP's

El procedimiento para la síntesis de Zeolita decorada con nanopartículas de plata (Zeolite@AgNP's) se muestra en la Figura 1. Básicamente una solución acuosa de Zeolita es inmersa en una solución de iones plata bajo diferentes condiciones de agitación y tiempo

(agitación mecánica y sonicación), finalmente los iones plata son reducidos a Ag^0 en una solución acuosa de $NaBH_4$.

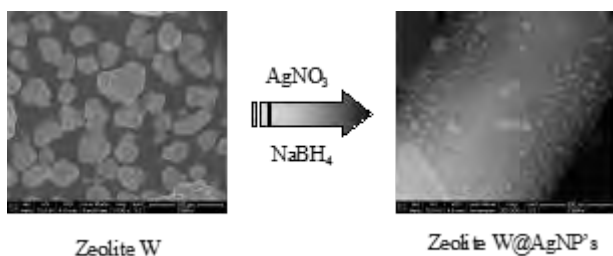


Figura 1. Síntesis de Zeolita@AgNP's por reducción química de iones plata.

Moldeo por Extrusión e inyección: Obtención de nanocompuestos

Con la finalidad de obtener nanocompuestos base polipropileno (PP), se realizó extrusión usando un Micro-Extruder (doble husillo co-rotatorio) con 5 zonas de temperaturas (en la Figura 2 se muestra el diagrama). Los nanocompuestos obtenidos fueron moldeados por inyección para la obtención de probetas que fueron cortadas a dimensiones de $1 \times 1 \text{ cm}^2$ para su posterior evaluación antibacterial.

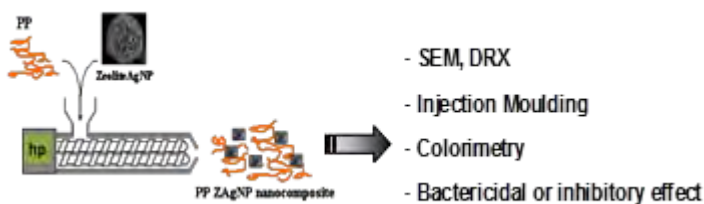


Figura 2. Obtención de nanocompuestos por extrusión e inyección (PP-Zeolita@AgNP's).

Evaluación bactericida

La concentración mínima inhibitoria (MIC) fué determinada usando una solución acuosa de Zeolita@AgNP's a una concentración 0.005M de plata. La concentración bacteriostática fue determinada por microdiluciones basado en el método M7-A7 [3]. *S. aureus* (resistant) and *E. coli* (ATCC95922) fueron usados para esta evaluación.

Para la determinación de la actividad antibacterial de la superficie del nanocompuesto PP-Zeolita@Ag, se utilizó la norma JIS Z 2801 [4] utilizando probetas de 1 cm^2 para los microorganismos ya mencionados. El porcentaje de actividad bactericida se obtuvo mediante la relación de las células viables colocadas en la muestra, realizando un conteo al tiempo $t=0$, con las células recuperadas después de $t=24 \text{ hrs}$ mediante la fórmula:

$$\text{Efectividad antibacterial (\%)} = \{ \text{UFC}(t=0) - \text{UFC}(t=24) \} / \text{UFC}(t=0) * 100.$$

Se utilizó una concentración de 1.5×10^5 cells/ml en el inóculo, colocando 25 microlitros sobre la superficie de la muestra. La recuperación de los microorganismos se llevó a cabo en una solución

de buffer de fosfatos realizando diluciones decimales, colocando las muestras en agar líquido a $45^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ incubando por 24 Hrs a $37^{\circ}\text{C} \pm 0.5$.

Resultados y Discusión

En la Figura 3 se muestran micrografías obtenidas por TEM, en donde se pueden apreciar las nanopartículas de plata soportadas en la Zeolita. Se puede observar que la síntesis de las AgNP's fué llevada a cabo satisfactoriamente, y que el tamaño de las mismas son de tamaño nanométrico. Simultáneamente se realizó análisis de EDAX y se observó una distribución homogénea de AgNP's en la matriz de zeolita.

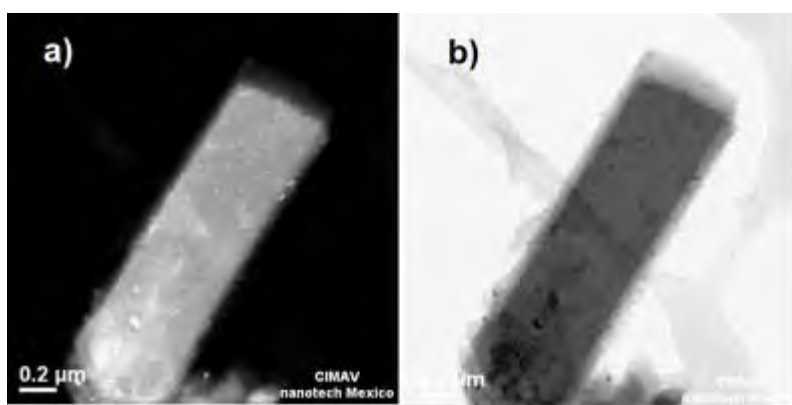


Figura 3. Micrografías de TEM de Zeolita@AgNP's: a) Campo oscuro y b) campo claro.

En la Figura 4 se muestra el patrón de difracción de Rayos X de la Zeolita virgen y la soportada con AgNP's, aún y cuando se observan solapamiento de picos, es importante notar un incremento en el pico a 38.2° asociado al plano (111) de la cara cúbica centrada (fcc) de las nanopartículas de plata.

Figura 4. Patrón de XRD de Zeolita virgen y Zeolita@AgNP's.

Resultados de caracterización UV-Vis y RAMAN, serán presentados en el Congreso.

Conclusiones

Las zeolitas resultaron ser un excelente candidato para el soporte de AgNP's debido a su capacidad de intercambio iónico (principalmente por la presencia de cationes K^+). Los nanocompositos PP/ZAgNP's preparados por extrusión y moldeo por inyección fueron moderadamente efectivos contra el crecimiento de *E.Coli* y *S.Aureus* en sus superficies.

Agradecimientos

Tania Lara-Ceniceros agradece al Proyecto de Ciencia Básica No.169629 CONACyT por el soporte económico para la realización de este trabajo.

Referencias

- [1]. Zapata, P.A., Tamayo, L., Paez, M., Cerda, E., Azocar, I., Rabagliati, F.M., European Polymer Journal, 2011.
- [2]. Gurin, V.S., Petranovskii, V.P., Materials Science and Engineering C, 2002, 19, 327.
- [3]. M7-A7 Vol 23 No. 2 CLSI, 2006, Methods for Dilution Antimicrobial Susceptibility Test for Bacteria That Grow Aerobically.
- [4]. Antimicrobial products-Test for antimicrobial activity and efficacy, (2001), JIS Z 2801, 2000.



Comparación de las propiedades mecánicas de dos membranas hechas de pla y reforzadas con nanocelulosa de henequén, utilizando la técnica de electrohilado con diferentes colectores

G. Kauil Castillo¹; P.J. Herrera Franco¹, V. Moreno Chulim¹; M. Castillo Ortega²

1 Centro de Investigación Científica de Yucatán A.C, calle 43#130 Col. Chuburná de Hidalgo, Mérida Yucatán-
gener.kauil@cicy.mx, pherrera@cicy.mx, veromor@cicy.mx.

2 Universidad de Sonora, Blvd. Luis Encinas y Rosales S/N, Col. Centro, Hermosillo, Sonora, México,
monicac@guaymas.uson.mx.

RESUMEN

En la actualidad el uso de los materiales compuestos se ha extendido a diversas aplicaciones que requieren características muy específicas en sus propiedades. La posibilidad de lograr propiedades controladas a nivel nanométrico abre toda una gama de posibilidades de desarrollo de nuevos materiales. En este trabajo se estudió la factibilidad de desarrollar un material compuesto en forma de membrana, a base de nanofibras de Ácido poliláctico (PLA), con inclusiones de nanofibras de celulosa obtenidas de henequén (NC), así como también, se estudió el efecto que causa, en las propiedades mecánicas la orientación preferencial de las nanofibras del material compuesto, depositado en un hilador cilíndrico. Las nanofibras de celulosa se utilizaron con la finalidad de aumentar las propiedades mecánicas de la fibra de PLA y consecuentemente las del material compuesto. En la elaboración del nanocompuesto se utilizó la técnica de electrohilado. Para la caracterización de las membranas del material compuesto, se utilizaron las siguientes técnicas: SEM para determinar el diámetro de las nanofibras, y pruebas de tensión con la finalidad de cuantificar las propiedades mecánicas.

Introducción.

La técnica de electrohilado actualmente permite la creación de fibras poliméricas con diámetros desde 3 nm hasta 6 μm , debido a estos tamaños las nanofibras tienen una área superficial y porosidades grandes, lo cual permite interacciones favorables a nivel celular y por lo tanto las hacen candidatas potenciales para aplicaciones en ingeniería de tejidos, membranas de filtración, catálisis y sensores, etc.

Los componentes básicos del equipo de electrohilado consisten en una bomba de inyección, una fuente de alto voltaje y un colector (ver Figura 1). El proceso consiste primordialmente en la aplicación de un potencial eléctrico alto (10-20 kV) dirigido a un conductor que sirve como tierra, esta acción forma un campo eléctrico externo, que aplicado produce un esfuerzo en dirección tangencial sobre la solución del polímero, formando una deformación en la gota del polímero llamada "cono de Taylor". Al vencerse la tensión superficial del cono de Taylor por acción del campo eléctrico, el líquido conductor es dirigido desde el cono hacia el colector, lo que permite la formación de un chorro fibroso. Durante el trayecto, el disolvente se evapora y las fibras secas se depositan en el colector. La alta productividad, sencillez y el bajo costo del equipo de electrohilado lo hacen altamente atractivo tanto para la academia como para la industria.

Las nanofibras resultantes pueden ser alineadas o no alineadas dependiendo del tipo de colector. Las que no se encuentran alineadas se caracterizan por tener grandes poros interconectados, la cual asemeja a la matriz extracelular. Por otra parte, las fibras alineadas pueden promover las conformaciones celulares y direccionalidad (1).

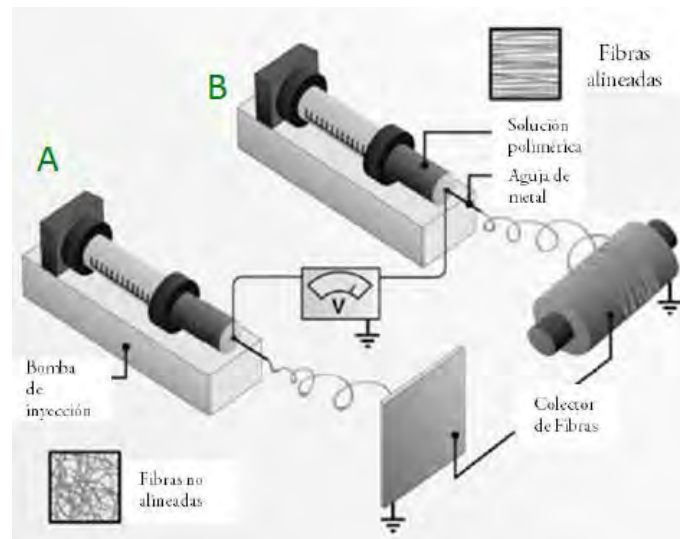
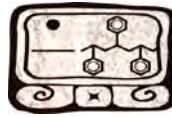


Figura 1. Sistema de electrohilado con diferentes formas de colectores (A plano y B cilíndrico o hilador).

En trabajos previos se ha logrado reforzar el ácido poliláctico adicionándole fibras de algodón, con ayuda de la técnica de compresión, con el cual se mejoraron sus propiedades mecánicas (2). Por otra parte, la nanocelulosa de henequén ha servido satisfactoriamente para mejorar las propiedades mecánicas tanto del polietileno como del polipropileno con ayuda de la técnica de termoformado (3). Asimismo, la técnica de electrohilado ha sido utilizada con éxito para la introducción de nanopartículas de plata en una membrana fibrosa de PLA con la finalidad de aumentar sus propiedades eléctricas (4).

El objetivo de este trabajo, es comparar las propiedades mecánicas, de dos membranas hechas por la técnica de electrohilado, variando el tipo de colector utilizado (plano y cilíndrico) en cada una de ellas. El material compuesto electrohilado es PLA reforzado con nanocelulosa de henequén.

Materiales y métodos.

Para poder hacer las membranas fibrosas de PLA con inclusión de fibras de nanocelulosa de henequén por la técnica de electrohilado, primero se obtuvo la celulosa de la fibra natural, posteriormente se trató, para convertirla a nanocelulosa. En el proceso de obtención de nanocelulosa, se utilizó una doble hidrólisis ácida controlada, la cual incluyó procedimientos químicos, tales como cloración, extracción alcalina y blanqueamiento, además de un proceso mecánico que utiliza una sonda de ultrasonido, comúnmente denominado sonificación, para finalmente obtener la nanocelulosa ver figura 2.

Para la preparación de la solución polimérica se utilizó ácido poliláctico (PLA) en forma de pellets, para posteriormente ser disuelto en trifluoroetanol (TFE) con agitación constante. Finalmente se mezcla la solución polimérica (PLA) con la nanocelulosa, en una relación de 5 ml por 1% en peso de NC, y se agita mecánicamente durante 3 horas.

El proceso de electrohilado se realizó con dos tipos de colectores, uno plano y otro cilíndrico, y con condiciones similares de gasto volumétrico, voltaje, distancia entre la gota y colector, humedad y temperatura, para cada membrana.



Resultados y análisis.

La doble hidrólisis ácida controlada aplicada a la fibra de henequén dio como resultado, la obtención de nanocelulosa (NC) con diámetros en un rango de 90 a 350nm, de color amarillo paja, y con una textura parecida a la harina de maíz. Cabe destacar que para el proceso de obtención de NC de henequén, se utilizaron 40 gr de celulosa de henequén de los cuales se obtuvo 2.44gr de NC, con un rendimiento aproximado de 6.1 %, mejorando el rendimiento de 2.2 % reportado en trabajos previos (5).

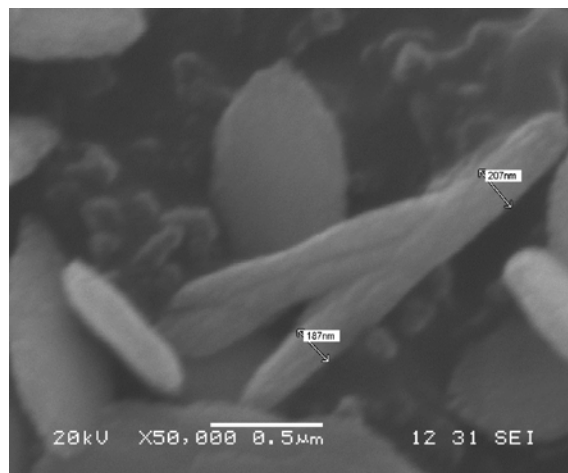
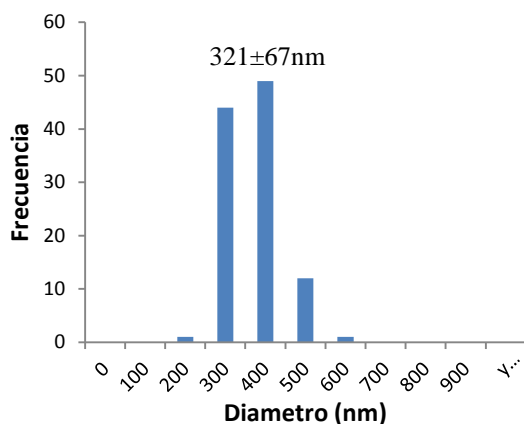


Figura 2. Micrografía de la nanocelulosa de henequén obtenida.

Después de obtener las membranas de PLA a 1%NC, con ambos colectores, se realizó un histograma de distribución de diámetros de las fibras que conforman a cada membrana. En la figura 3, se observa la morfología de las fibras presentes en la membrana hecha con el colector plano, las cuales se encuentran completamente al azar, debido a la falta de algún medio que realice la orientación, el gráfico 1, nos muestra la distribución de los diámetros de las fibras presentes en las membranas, el promedio en el diámetro de las fibras es de 321 ± 67 nm, la dispersión en diámetros es de aproximadamente del 21 %.



Gráfica 1. Distribución de diámetros de la membrana PLA + 1 %NC hecha con colector plano.

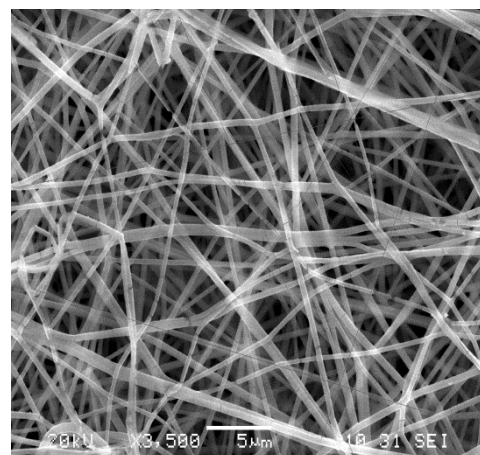
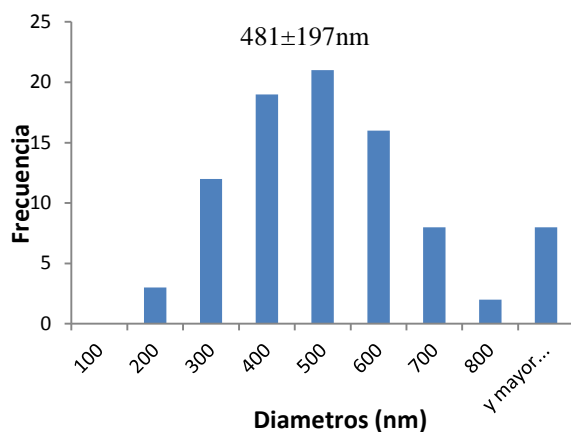


Figura 3. SEM de la membrana de PLA + 1%NC hecha con un colector plano.

En la figura 4, observamos la membrana hecha con el colector cilíndrico, en la cual se nota la orientación axial preferencial de las fibras del material compuesto, esta orientación se debe, a que al salir el chorro de fibras del cono de Taylor por acción del alto voltaje aplicado, estas se depositaron perpendicularmente en un hilador, el cual se encontraba rotando a una velocidad constante a 2036 rpm. Este efecto de orientación mecánica, se ve reflejado en el modulo elástico de la membrana. En la gráfica 2, observamos la distribución de los diámetros de las fibras, el cual es de aproximadamente 41%, y un promedio de $481 \pm 197 \text{ nm}$. La relación de forma de estas fibras (L/D) es de aproximadamente 104, este factor nos indica que estamos las nanofibras se pueden considerar continuas.



Gráfica 2. Distribución de diámetros de la membrana PLA + 1 %NC cilíndrico.

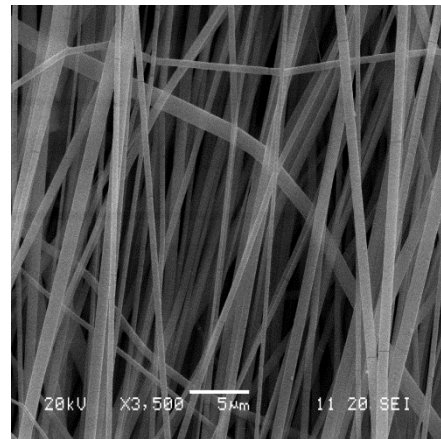
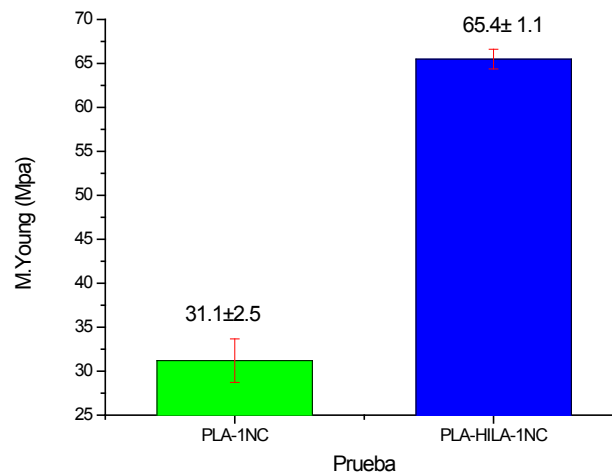


Figura 4. SEM de la membrana de PLA + 1%NC hecha con un colector cilíndrico.

Se realizaron pruebas mecánicas de simple tensión a ambas membranas, utilizando la norma ASTM-D1708, y se obtuvieron los siguientes resultados.



Gráfica 3. Pruebas mecánicas de membranas de PLA + 1%NC con colectores plano y cilíndrico.

El modulo de elasticidad de la membrana hecha con el hilador es 110% mayor, que la realizada con el colector plano, esto se debe en gran medida a la orientación preferencial que sufren las fibras del material compuesto al momento ser depositadas en el hilador.

Conclusiones.

Se logró la obtención de NC de henequén, con un rendimiento superior de aproximadamente 3 veces a lo reportado en trabajos previos, las nanofibras de celulosa de henequén tenían un rango de diámetros de 90-350nm. Se consiguieron membranas fibrosas con ambos colectores (plano y cilíndrico), con diámetros $321\pm 67\text{nm}$ y $481\pm 187\text{nm}$ respectivamente. Se logró la orientación mecánica de las fibras electro hiladas con el colector cilíndrico, mejorando el modulo de elasticidad en más de 100 %. Las nanofibras de las membranas son continuas debido a su relación de forma.

Referencias

1. Alida Ospina Orejarena; “Obtención y Caracterización de nanofibras de poli (ácido láctico) modificado con colágeno mediante la técnica de electrohilado”, tesis en maestría en ciencias de los materiales, UNISON, 2011.
2. Maria D. Sanchez-Garcia, Jose M. Lagaron; “On the use of plant cellulose nanowhiskers to enhance the barrier properties of polylactic acid”; Springer Science, Vol 17, pg. 987-1004; año 2010.
3. Materiales reforzados de poliolefinas recicladas y nanofibras de celulosa de henequén, Ana B. Morales Cepeda, David Victoria , Revista Iberoamericana de Polímeros , Volumen 12(5), Octubre de 2011
4. Eun seon Kim, Seon Hun Kim , “Electrospinning of Polylactide Fibers Containing Silver Nanoparticles”; Springer- Macromolecular; Vol. 18, No. 3; pg. 215-221; año 2010.
5. Bolio López, Valadez González, “Whiskers de celulosa a partir de residuos agroindustriales de banano obtención y caracterización, Revista Mexicana de Ingeniería Química, vol. 10, no. 2 (2011) 291-299.



Obtención y Caracterización de Nanotubos Estructurados de Polipirrol/Polimetilmetacrilato

Elda A. López Ek, G. Canché Escamilla*, S. Duarte Aranda

Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C. 130 No.43, Chuburná de Hidalgo, 97200, Mérida, Yucatán, México. *gcanche@cicy.mx

RESUMEN

En este trabajo se presenta la síntesis de nanoestructuras tubulares de polipirrol (PPy)/polimetacrilato de metilo (PMMA) mediante polimerización en microemulsión en dos etapas. En la primera etapa se obtuvieron los nanotubos de pirrol usando una microemulsión inversa y en la segunda etapa los nanotubos se dispersaron en una microemulsión directa y se polimerizó una capa de PMMA. Los nanotubos de PPy/PMMA obtenidos fueron caracterizados por espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR), Análisis Termogravimétrico (TGA), microscopía electrónica de barrido (MEB) y pruebas de conductividad. Las dimensiones geométricas de los nanotubos se determinaron mediante el análisis de las imágenes obtenidas por MEB. Se obtuvieron nanotubos con diámetros de 160 nm y conductividades de 3.24 S/m. El espectro de FTIR de los nanotubos de PPy presentó picos en 3453, 1545 y 1461 cm^{-1} correspondientes a las vibraciones N-H de estiramiento, a los grupos N-H de las vibraciones típicas de estiramiento del anillo pirrol y al estiramiento de C-N conjugado, respectivamente. En los nanotubos de PPy/PMMA se observó además de los picos de pirrol, un pico intenso a 1729 cm^{-1} del grupo carbonilo (C=O) y otro a 1100 cm^{-1} debido a los enlaces C-O, ambos correspondientes a la cadena de PMMA con lo que se confirma el recubrimiento de los nanotubos de PPy por el PMMA. En el análisis de TGA la degradación térmica de los nanotubos de PPy/PMMA ocurrió entre 160 a 420 °C, se observó un aumento en la degradación térmica de los nanotubos de PPy al incorporar el PMMA.

Introducción

En los últimos años ha surgido un gran interés en la producción de materiales novedosos, debido a la demanda de materiales más eficientes. Así, la elaboración de nanomateriales poliméricos conductores ha atraído una creciente atención debido a sus potenciales aplicaciones y llegado a ser una rama importante de investigación científica e industrial [1]. De entre los polímeros intrínsecamente conductores el polipirrol (PPy), es uno de los más importantes debido a su buena estabilidad en el medio ambiente, fácil preparación y su alta conductividad eléctrica [2]. El PPy se puede preparar por métodos de polimerización químicos o electroquímicos mediante la oxidación de monómeros de pirrol [3]. La polimerización química del pirrol es particularmente importante porque esta ruta es más factible para la producción a gran escala de PPy. Estudios anteriores han mostrado que los nanotubos de PPy exhiben propiedades peculiares, evidenciándose que, cuando disminuye el diámetro exterior de los nanotubos, la conductividad eléctrica aumenta en más de un orden de magnitud [4]. Sin embargo, al igual que la mayoría de los polímeros conductores presenta propiedades mecánicas pobres, por ejemplo, es muy frágil y tienen una mala procesabilidad. Estas desventajas pueden ser superadas mediante la formación de



mezclas o compósitos con otras matrices poliméricas de mejores características mecánicas y de proceso. Los problemas de dispersión de las partículas conductoras en las matrices se han solucionado elaborando estructuras núcleo-coraza, donde las partículas conductoras son recubiertas con materiales compatibles con la matriz en la que serán dispersadas. Una técnica para la obtención de estructuras núcleo-coraza es la polimerización en microemulsión de dos etapas [2,5].

En este trabajo se presenta la síntesis de nanoestructuras tubulares de (PPy)/(PMMA) mediante polimerización en microemulsión en dos etapas. Los nanotubos de PPy/PMMA obtenidos fueron caracterizados por espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR), Análisis Termogravimétrico (TGA), microscopía electrónica de barrido (MEB) y pruebas de conductividad.

Experimental

Materiales

El monómero de pirrol grado reactivo de Aldrich se destiló a vacío antes de su uso. En la microemulsión inversa se usó bis (2-etilhexil) sulfosuccinato de sodio (AOT-98%) como surfactante, cloruro férrico (FeCl_3 -98%) como agente oxidante e iniciador, el hexano (95%) y el etanol fueron grado reactivo. Para la microemulsión directa se utilizó agua desionizada, monómero metacrilato de metilo (MMA-99%) libre de iniciador, bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB-99%) como surfactante, azobis (2-metil propionamida) dihlorado como iniciador (AMPAD-97%) y metanol, todos los reactivos de la marca Aldrich.

Obtención de nanotubos de polipirrol por microemulsión inversa.

Se disolvieron 9 g de AOT en 40 mL de hexano a una temperatura de 25 °C, se añadió 1 mL de solución acuosa de FeCl_3 9 M a la mezcla AOT/hexano y después 0.5 mL del monómero de pirrol. El sistema se mantuvo con agitación constante durante 3 h mientras se lleva a cabo la polimerización. El producto resultante se precipitó con un exceso de etanol (100 mL) para eliminar el surfactante, después de 2 h el sobrenadante se descartó por decantación. Los nanotubos se lavaron con agua desionizada para eliminar el surfactante restante, el precipitado se secó en la estufa a una temperatura de 60°C durante 3 h. En la figura 1 se muestra un esquema del proceso de obtención de los nanotubos de PPy. Se estudió el efecto de la temperatura (15 y 25°C) y de la concentración del FeCl_3 (7 y 9 M) sobre las propiedades de los nanotubos.

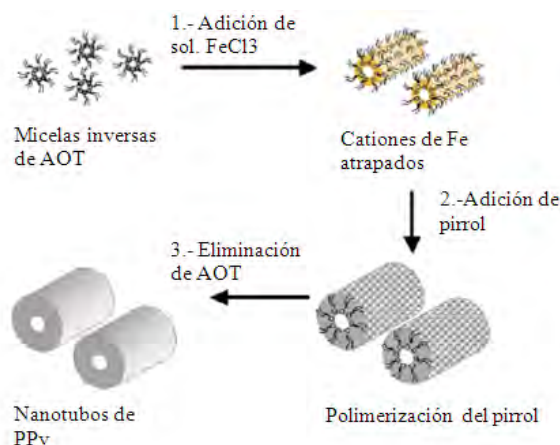


Figura 1. Diagrama esquemático de la obtención de nanotubos PPy por microemulsión inversa [6]

Obtención de nanotubos estructurados de PPy/PMMA por microemulsión directa

Los nanotubos de PPy obtenidos en la etapa anterior fueron dispersados por ultrasonificación durante 1 h y a una temperatura de 25 °C en una solución formada por 40 mL de agua desionizada y 3.35 g de CTAB, y finalmente se añadió gota a gota 0.5 mL de metacrilato de metilo al matraz de reacción. El matraz se colocó en un baño de agua a 70 °C. Se disolvió el iniciador AMPAD (1.5 % en peso con respecto al monómero) en 3 mL de agua desionizada y se añadió al matraz. La polimerización del metacrilato de metil se llevó a cabo durante 2 h con agitación constante. La precipitación de los nanotubos de PPy/PMMA realizó mediante la adición de una pequeña cantidad de isooctano y metanol en exceso para eliminar el surfactante. El líquido sobrenadante que contiene el surfactante es descartado y el precipitado se secó a temperatura ambiente.

Caracterización de las nanoestructuras

Se determinó la morfología y los diámetros promedio de las nanotubos de PPy y de los nanotubos estructurados mediante Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) en un equipo JEOL modelo LV5400 del CICY. Las pruebas de conductividad se llevaron a cabo con un detector de voltaje y corriente FLuke 280 true RMS utilizando el método de prueba de dos puntos. Para esta prueba se elaboraron pastillas con el PPy utilizando una prensa hidráulica a 7000 psi de presión a temperatura ambiente, las dimensiones de las pastillas fueron 13 y 1 mm de diámetro y espesor, respectivamente. Sobre cada una de las caras de las pastillas fueron pintados dos electrodos de plata, como se muestra en la figura 2, y se midió la resistencia eléctrica superficial (R).

Los espectros de FTIR fueron obtenidos en un espectrofotómetro de infrarrojo modelo Protege 460 Magna de NICOLET, en un intervalo de longitud de onda de 4000 a 500 cm⁻¹ y una resolución de 4 cm⁻¹, para determinar los grupos químicos característicos de los materiales. Los termogramas de descomposición fueron obtenidas en una balanza termogravimétrica marca Perkin Elmer modelo TGA-7, en un intervalo de temperatura de 50 a 600 °C, bajo una atmósfera de nitrógeno y una velocidad de calentamiento de 10 °C /min.

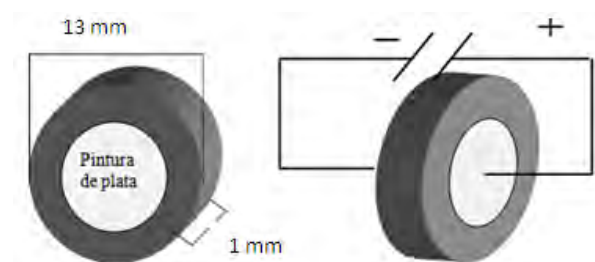


Figura 2. Muestras para ensayos de conductividad eléctrica

Resultados y Discusión

Morfología de las nanoestructuras

En la figura 3 se muestra la estructura de los nanotubos de PPy obtenidos mediante polimerización en microemulsión inversa. Se puede observar que se obtuvieron cilindros huecos con longitudes mayores de 10 micras de longitud, debido a que la polimerización se llevó a cabo en el interior de micelas cilíndricas. Se ha reportado que las micelas inversas formadas en un sistema de microemulsión con AOT como surfactante, pueden convertirse en micelas cilíndricas inversas en presencia de iones férricos [6]. En general e independientemente de la concentración de cloruro férrico o de la temperatura de reacción, se obtuvieron estructuras tubulares largas, pero los diámetros y superficies de los nanotubos dependen de las condiciones de reacción como se puede apreciar en la figura 4, en donde se observa que los diámetros menores (160-235 nm) se obtuvieron cuando se usó una concentración de cloruro férrico 9 M y la temperatura de 15 °C. La temperatura de polimerización se considera también como un factor importante ya que el número de agregación micelar es sensible a la variación de la temperatura. Es importante destacar que estos parámetros pueden controlar el tipo de nanoestructura cilíndrica elaborada, ya sea hueca (nanotubo) o rellena (nanovarilla) y la conductividad [7].

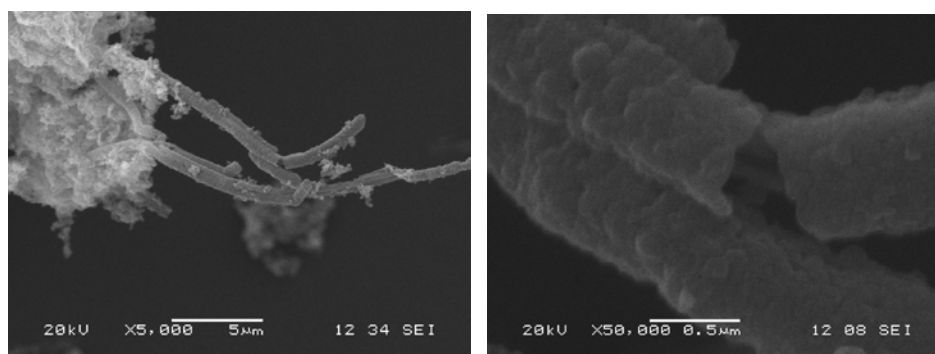


Figura 3. Microfotografías de las nanoestructuras tubulares de PPy obtenidas por microemulsión inversa..

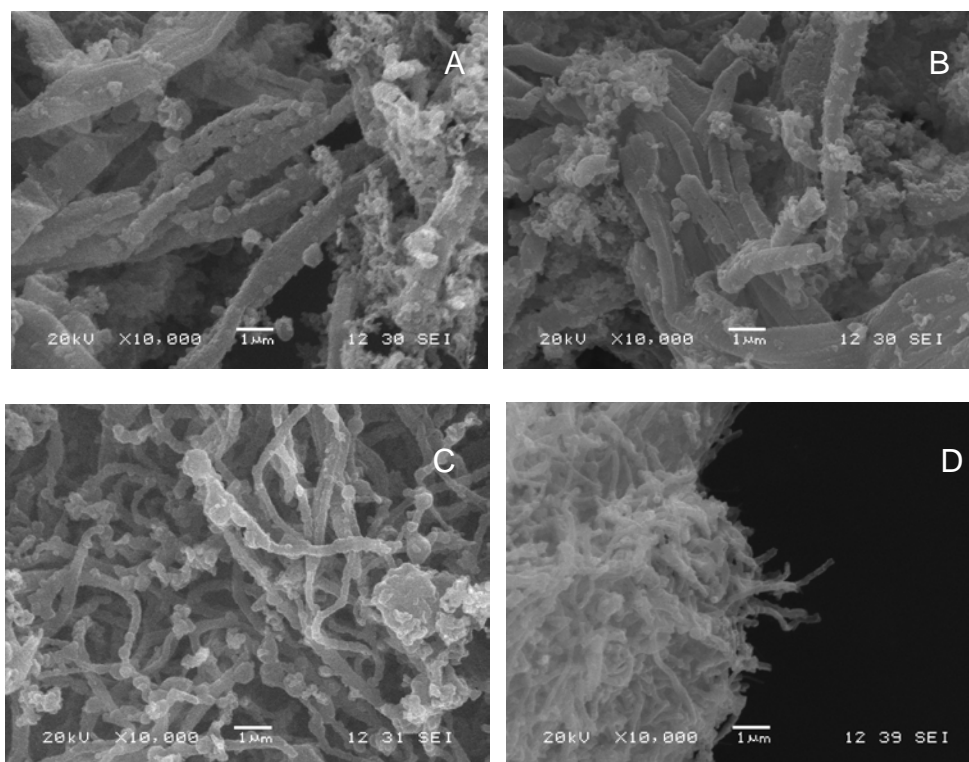
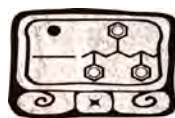


Figura 4. Efecto de la concentración de cloruro férrico y de la temperatura en las dimensiones de los nanotubos de PPy. A) FeCl_3 7M y $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$; B) FeCl_3 7M y $T = 15\text{ }^\circ\text{C}$; C) FeCl_3 9M y $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$; D) FeCl_3 9M y $T = 15\text{ }^\circ\text{C}$.

En la figura 5 se muestran las microfotografías de MEB de los nanotubos de PPy antes y después de la reacción del MMA. Se puede observar que los nanotubos presentan una superficie irregular debido a la formación de una coraza de acrílico sobre los nanotubos así como una mayor aglomeración de los mismos.

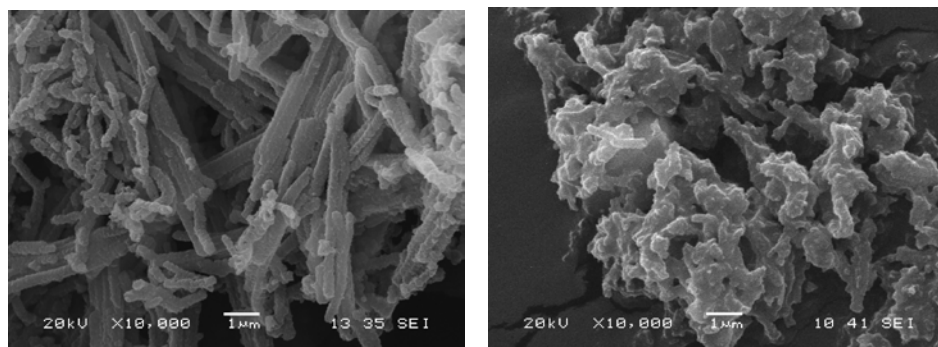
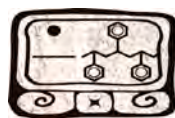


Figura 5. Microfografía de nanotubos de PPy y PPy/PMMA

Propiedades de las nanoestructuras obtenidas

En la tabla 1 se presentan los valores de conductividad obtenidos al variar la concentración de la solución de cloruro férrico y la temperatura. Se obtuvieron conductividades en el rango de 3.24 a 0.584 S/m de los nanotubos de PPy por lo que el material se encuentra en el rango de los semiconductores. La conductividad de los polímeros conductores es comúnmente dependiente de la concentración del agente oxidante, el tipo de disolvente, tiempo de reacción, y la temperatura. En el caso de los la realización de nanoestructuras poliméricas, adicionalmente, la conductividad es susceptible a la variación de tamaño. En la parte interior de los nanotubos de PPy, las cadenas de polímero son altamente orientadas por las micelas de AOT, y por tanto, pueden poseer una conjugación extendida (alternancia de enlaces simples y dobles). Las cadenas de PPy ordenadas disminuye en los nanotubos de PPy conforme el espesor de la pared aumenta. En consecuencia se observó que en los diámetros menores hay un ligero incremento en la conductividad [7].

Tabla 1. Valores de conductividad de los nanotubos de PPy a diferentes condiciones de reacción.

Condiciones de reacción		Conductividad (S/m)	Diámetros promedio (nm)
Concentración FeCl ₃	Temperatura (°C)		
7M	25	0.584	720
7M	15	2.164	525
9M	25	2.782	235
9M	15	3.241	160

En la figura 6 se muestra el espectro de FTIR de los nanotubos de PPy y de los nanotubos PPy/PMMA. Se observa en el espectro de los nanotubos de polipirrol picos característicos de este polímero; se observa una banda ancha en la región de 3400 a 3000 cm^{-1} con un máximo a en 3453 cm^{-1} relacionado con las vibraciones de estiramiento de enlaces N-H; los picos en 1545 y 1461 cm^{-1} corresponden a las vibraciones típicas de estiramiento del anillo pirrol y al

estiramiento de C-N conjugado, respectivamente; las bandas a 1050 y 786 cm^{-1} se deben a las vibraciones C-H dentro del plano y fuera del plano de flexión y por último el enlace C-C presenta un pico a 896 debido a la vibración fuera del plano. En los nanotubos de PPy/PMMA se observan además de los picos característicos del PPy los picos debido al PMMA, ya que se observan picos a 1729 y 1100 cm^{-1} , que se deben a las vibraciones de estrechamiento de los enlaces de los grupos carbonilo (C=O) y a los enlaces C-O, respectivamente y que son característicos de los grupos ésteres [5, 6, 8].

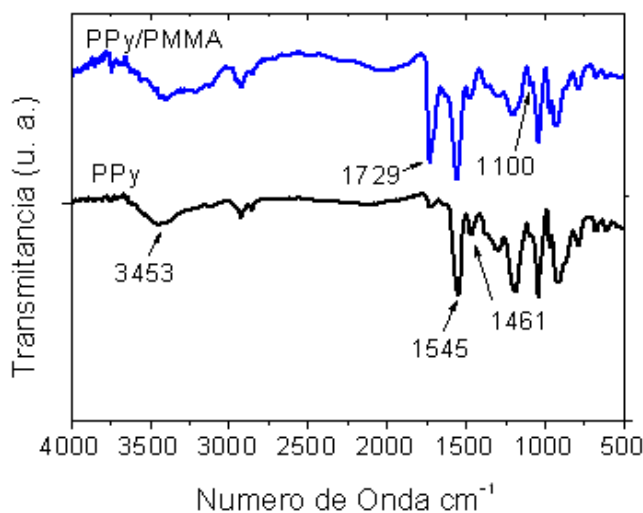


Figura 6. Espectros de FTIR de los nanotubos de PPy y PPy/PMMA

Para evaluar la estabilidad térmica de los nanotubos de PPy y PPy/PMMA se realizó un análisis termogravimétrico el cual se observa en la figura 7. Los termogramas de TGA muestran tres pérdidas de peso en el intervalo de 50 a 600 $^{\circ}\text{C}$. La primera pérdida de peso de 2% a una temperatura de 50 a 100 $^{\circ}\text{C}$ se puede atribuir a la pérdida de agua, solventes residuales, moléculas de dopante en exceso y oligómeros de polímero del sistema [9,10]. La segunda pérdida de peso se observó en el intervalo de temperaturas de 160 a 420 $^{\circ}\text{C}$, con una pérdida de 34% y 56% en los nanotubos de PPy y PPy/PMMA respectivamente. A temperaturas superiores a 160 $^{\circ}\text{C}$ se produce la descomposición térmica de PPy, se puede considerar que la degradación térmica de la coraza de PMMA se produce principalmente en este intervalo de temperatura. La degradación térmica de los nanotubos estructurados aumentó al aumentar el contenido de PMMA. Los termogramas de DTGA muestran una degradación máxima de entre 200 a 400 $^{\circ}\text{C}$. La tercera corresponde a la pérdida de nitrógeno que se produce de 400 a 600 $^{\circ}\text{C}$, las especies de grafito policondensados son generados durante el proceso de carbonización del PPy dopado quedando como residuo de la masa un total entre 20 a 30 % en peso [5,11].

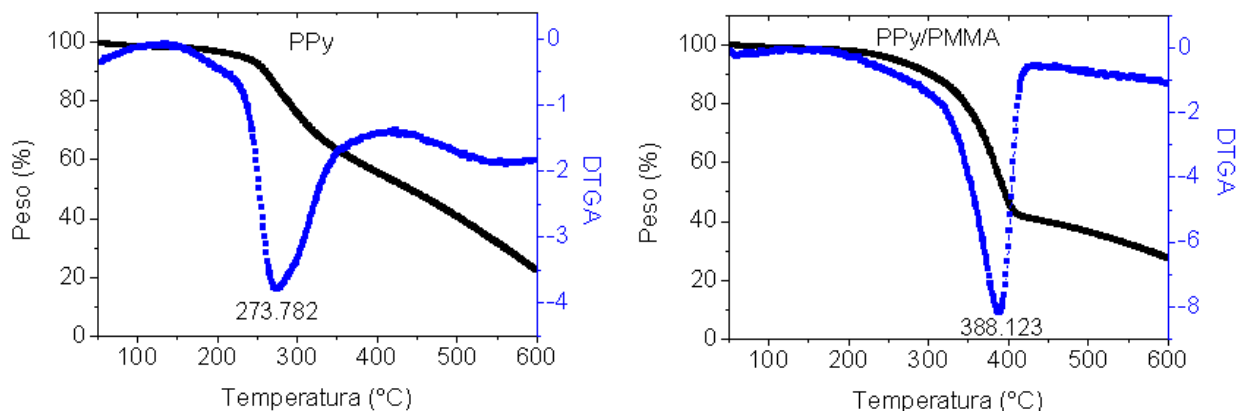


Figura 7. Termogramas de TGA y DTGA de los nanotubos de PPy y PPy/PMMA

Conclusiones

Se obtuvieron nanotubos de PPy y los nanotubos estructurados de PPy/PMMA, las microfotografías de MEB corroboraron la formación de estructuras tubulares huecas. Mediante la variación de la temperatura de reacción y concentración de la solución de FeCl_3 se puede controlar tanto el diámetro de los nanotubos como la obtención de estructuras huecas. Los nanotubos de menor diámetro presentaron las conductividades más altas, obteniéndose diámetros de 160 nm y conductividades de 3.24 S/m. Con el análisis de TGA se demostró un aumento en la degradación térmica de los nanotubos de PPy al incorporar el PMMA.

Agradecimientos

López Ek agradece al Consejo Mexicano de Ciencia y Tecnología (CONACyT) para el apoyo financiero durante sus estudios de maestría y por el apoyo al proyecto 102030.

Referencias

- [1]. J. Huang, Pure Appl. Chem. 78, (2006)
- [2]. V. M. Ovando-Medina; R. D. Peralta; E. Mendizábal; H. Martínez-Gutiérrez; T. E. Lara-Ceniceros & R. Ledezma-Rodríguez, Colloid Polym Sci, (2011)
- [3]. J. Feng; W. Yan; L. Zhang, Microchimica Acta, (2009)
- [4]. S. Cuenot; S. Demoustier-Champagne; B. Nysten, Elastic Physical Review Letters 85, (2000)
- [5]. J. Jang, J. Hak, Advanced functional materials, (2005)
- [6]. J. Jang and H. Yoon, Chem. Commun., (2003)
- [7]. J. Jang, J. Hak, Langmuir 21, (2005)
- [8]. J. Shen; X. Zheng; H. Ruana; L. Wu, J. Qiu; C. Gaob, Journal of Membrane Science 304, (2007)
- [9]. R. Gangopadhyay, Amitabha De, Synthetic Metals 132, (2002)
- [10]. A. Lodha, S. Kilbey, P. Ramamurthy, R. Gregory, Journal of applied Polymer Science 82, (2001)
- [11]. M. Chougulea, S. Pawara, P. Godsea, R. Mulika, S. Senb, V. Patila, Nanoscience Letters, (2011)



Polietileno funcionalizado con ácido itacónico y amino alcohol como agente compatibilizantes en Nano-compuestos de polietileno/arcilla/plata.

M.C. Ibarra-Alonso^{*1}, S. Sánchez-Valdes¹, E. Ramírez-Vargas¹.

¹Centro de Investigación en Química Aplicada, Blvd. Enrique Reyna 140, C.P. 25253 Saltillo Coahuila, México.

*mcibarra@posgrado.ciqa.mx

RESUMEN

En este trabajo se realizó como etapa uno, la funcionalización del Polietileno (PE), con dos diferentes monómeros polares; el ácido itacónico (IA) y 2-[2-(dimetil-amino)-etoxi] etanol (DMAE). El ácido itacónico se injertó en el PE en estado fundido para obtener PE-g-AI (agente de acoplamiento 1), después, se hizo reaccionar el DMAE con PE-g-AI, también en estado fundido para obtener PA-g-AIDMAE (agente de acoplamiento 2). Se comparó el desempeño de estos polietilenos modificados con un PE modificados con anhídrido maleico (PE-g-AM), que existe comercialmente, al cual también se modificó con DMAE, para obtener PE-g-AMDMAE (agente de acoplamiento 3). La modificación química del PE, se llevo a cabo en mezclado en fundido mediante extrusión reactiva, en dos extrusores conectados entre sí, es decir, en un extrusor mono-husillo, se obtiene el agente de acoplamiento 1, aún estando en fundido pasa a otro extrusor doble husillo donde se lleva a cabo la siguiente modificación para obtener el agente de acoplamiento 2. En la etapa dos, mediante el empleo de la técnica sonoquímica, se realizó la síntesis y deposición de las nanopartículas de plata (NP-Ag), en la matriz polimérica. Esta deposición o el recubrimiento con NP-Ag, se realizó en los diferentes agentes de acoplamiento, en forma de granulo se sumergieron en una disolución acuosa de nitrato de plata (AgNO_3) y etilenglicol y se irradió la solución con ultrasonido de alta intensidad, finalmente se añade una disolución de Hidróxido de Amonio (NH_4OH), al 24% en una relación $\text{NH}_4\text{OH}:\text{AgNO}_3$ de 2:1, para obtener las NP-Ag incrustadas en el agente de acoplamiento, finalmente mediante extrusión se agregó la órgano-arcilla. Los diferentes nanocompuestos que se prepararon se caracterizaron por diferentes técnicas. La presencia de nanopartículas de plata en estos nanocompuestos mostró actividad antimicrobiana. Los resultados mostraron que estos nano-compuestos pueden ser utilizados como materiales multifuncionales

Introducción

Los nanocompuestos híbridos formados a base de arcilla, partículas de plata de tamaño nanométrico y materiales poliméricos, como materiales multifuncionales, han alcanzado un alto interés, tanto científico como tecnológico, debido principalmente a las propiedades bactericidas y fungicidas, además de buenas propiedades físico-mecánicas como; resistencia a la tensión, mejora sus propiedades de barrera gas, estabilidad térmica y resistencia al fuego [1-4], particularmente en la industria del envasado y almacenamiento de alimentos. Sin embargo, un importante reto técnico es la incorporación efectiva de las nanopartículas metálicas y de las partículas de arcilla, en los materiales poliméricos ya que una desventaja de estas partículas es su tendencia a aglomerarse. Una de las soluciones más eficaces para vencer la formación de aglomerados y para mejorar su procesabilidad en sistemas híbridos, es la utilización de agentes de acoplamiento, es decir, polímeros funcionalizados con grupos polares que actúan como anclaje entre la matriz, la arcilla y las nanopartículas de metal [3-6]. Las Poliolefinas modificadas con grupos polares se han venido usando extensivamente como agentes compatibilizantes las cuales normalmente se obtienen mediante el injerto de monómeros con funcionalidades polares, tales



como el anhídrido maleico (AM), ácido Itacónico (AI), glicil metacrilato (GMA) entre otros [7-12]. Actualmente se ha publicado el uso de poliolefinas injertadas con el 2-[2-(Dimetil amino)-etoxy] etanol, (DMAE) [13, 14], para obtener nuevos agentes de acoplamiento. Es decir el PE injertado con AI, se modifica químicamente con el DMAEE (PE-g-AIDMAE) y así formar un innovador agente de acoplamiento. El agente de acoplamiento PE-g-AMDMAE, es el resultado de la modificación química del PE injertado con el AM, más la adición del DMAE. Estos agentes de acoplamiento (PE-g-AIDMAE y PE-g-AMDMAE) se han obtenido aprovechando la rápida reactividad de los grupos hidroxilo del DMAE con los grupos carboxílicos provenientes del AI y de AM dejando disponible los grupos de amina terciaria para interaccionar con los grupos polares de la superficie de la arcilla. En base a lo anterior expuesto, se plantea en este estudio, el explorar el uso de dos tipos de agentes de acoplamientos (PE-g-AIDMAE y PE-g-AMDMAE), que pudieran ofrecer un mejor grado de compatibilidad entre la matriz polimérica, la arcilla y las nanopartículas de plata, con el fin de usarlas para obtener un nanocompuesto híbrido polímero-arcilla-plata y determinar su actividad antimicrobiana además de las propiedades físico mecánicas y de barrera a gases.

Experimental

La resina que se utilizó en este trabajo de investigación es el Polietileno de Baja Densidad Grado 22004 de PEMEX, con un índice de fluidez de 0.35 – 0.45g/10 min y con una densidad de 0.9210 – 0.9230g/cm³. El PE-g-AI se obtuvo en nuestro laboratorio, mediante mezclado en fundido del PE utilizando ácido itacónico de sigma-aldrich y peróxido de dicumilo (PDC), de sigma-aldrich como iniciador. El PE-g-AI obtenido contiene 0.9% en peso de AI. También se utiliza un amino alcohol terciario, DMAE, 2-[2-(dimetil amino)-etoxi] etanol de sigma-aldrich.

El Polietileno con injerto de anhídrido maleico (PE-g-AM), fue adquirido con nombre comercial de Fusabond® E226 de DuPont™, con un índice de fluidez de 1.75 g/10 min y una densidad de 0.93 g/cm³. El Nitrato de Plata (AgNO₃), Se usó como el precursor de plata, de Scientific. Además otros productos químicos como el Hidróxido de Amonio (NH₄OH) de sigma-aldrich. Todos los reactivos fueron de grado reactivo y se usaron sin purificación adicional.

La parte experimental de este trabajo se desarrolló en diferentes etapas. En la etapa uno se realizó la formación de los agentes compatibilizantes por mezclado en fundido. Este método se describe a continuación. Para obtener el agente compatibilizante Polietileno injertado con ácido itacónico mediante el método 1 (PE-g-AI M1), se elaboró previamente, una mezcla física, es decir, los gránulos del LDPE fueron cubiertos con 1% en peso del AI en polvo y a continuación, el granulado se hace pasar por la extrusor de un solo paso (mono-husillo), a 135-155° C y con un L/D=24 donde se obtuvo el material en forma de gránulos, después se añade el Peróxido de Dicumilo al 0.3% en peso, a los gránulos anteriormente obtenidos se disuelven en acetona, proporcionando una distribución uniforme del peróxido, debido a la continua agitación hasta que se evapore la acetona [7].



Una vez que se obtuvo el granulado cubierto con al 1% en peso del AI y con una distribución uniforme del peróxido de dicumilo al 0.3% en peso. Este granulado se alimento en una extrusor de un solo paso, el tiempo medio de residencia fue de 4 minutos. Finalmente se obtuvo filamentos de los agentes compatibilizantes (PE-g-AI M1), estos filamentos pasan a través de un baño de enfriamiento y se deshumedecen con aire para retirar el exceso de agua de enfriamiento, por ultimo estos filamentos se cortaron en forma de gránulos..

Para obtener el PE-g-AIDMAE M2, es indispensable partir del compuesto PE-g-AI, por esta razón, se conecto el extrusor de un solo paso a un extrusor doble husillo, de tal forma que el compatibilizante PE-g-AI, realizado previamente se alimentara al doble husillo a un estado en fundido, enseguida se adapto una zona en el doble husillo, donde se le podría gotear amino alcohol a una temperatura de 2° C, mediante una bomba peristáltica, esto para asegurarnos de alimentar el 2% en peso de amino alcohol, el tiempo medio de residencia fue de 5 minutos, dando un total de 9 minutos de ciclo.

Para obtener el agente compatibilizante PE-g-AMDMAE M2, mediante extrusión, se repite los pasos anteriores, es decir, el mono-husillo es alimentado con los gránulos de PE-g-AM que existe comercialmente, con el objetivo de fundir el material y alimentarlo al doble husillo.

En la etapa dos, mediante el empleo de la técnica sonoquímica, se realizo la síntesis y deposición de las nanopartículas de palta (NP-Ag), esta síntesis, se llevo acabó en presencia de radiación ultrasónica. Se utilizó un sonificador marca Misonix, modelo s-4000, con una frecuencia de operación de 30 kHz, una intensidad de 750 Watts, un cuerno ultrasónico de geometría escalonada (step horn) de ½ de pulgada de diámetro y una punta reemplazable de aleación de titanio. Las reacciones se llevaron a cabo dentro de un reactor de vidrio de 100ml, bajo un flujo constante de argón. El tiempo total de sonificación fue de 2 hrs 5 min y la concentración que se utilizo del AgNO₄, fue de 0.04 molar. Con el propósito de controlar la temperatura se utilizo un sistema de enfriamiento. Se pesaron 7 gr de PE funcionalizado y se introdujeron dentro del reactor, posteriormente se vertieron 80 ml de la solución acuosa de nitrato de plata y etilenglicol. Después de los primeros 5 min de radiación ultrasónica, se adicionó hidróxido de amonio al 24% en una relación de 2:1 molar. Al final de la reacción, la resina se lavó y se dejo secar a 80° C por 24 hrs.

Resultados y Discusión

Se confirmó la formación de las nanopartículas Ag, mediante la técnica de absorción UV-visible, donde las bandas de absorción características de la plata aparecen en 406-420 nm. Los espectros de UV-visible, para los agentes de acoplamiento PE-g-IA, PE-g-AIDMAE y PE-g-AMDE, mostraron las bandas de absorción características de la plata. Sin embargo para PE-g-AM y el PE de referencia, no había una significativa banda de absorción correspondiente a la plata lo que indica una baja concentración de nanopartículas de plata. En la Tabla 1, se observa con la

incorporación del los agentes compatibilizantes, un aumento en la intensidad de la banda, lo que sugiere un incremento en la concentración de las nanopartículas de plata [15, 16].

Tabla 1. Valores de absorción de las diferentes muestras.

Compuesto	λ_{Max}	Absorbencia
PE-g-AI/Ag	454	1.53
PE-g-AIDMAE/Ag	487	2.24
PE-g-AMDMAE/Ag	477	1.11

Con el propósito de determinar el efecto que tienen los diferentes agentes de acoplamiento respecto al tamaño de las nanopartículas de plata depositadas en estos agentes de acoplamiento, se obtuvieron micrografías de barrido electrónico.

Como resultado no se obtuvo, una diferencia significativa en el diámetro promedio de partícula, respecto a la diferencia de los agentes de acoplamiento utilizados, por lo que el tamaño depende solo de la técnica sonoquímica utilizada en este trabajo. En la Tabla 2, se observa las concentraciones de plata que se obtuvo mediante la técnica de absorción atómica. Se observa que las concentraciones de plata obtenidas varían de 10.56 % y 15.53 % para los diferentes agentes de acoplamiento que se sintetizaron en este trabajo. Cabe mencionar que se utilizó las misma condiciones de reacción para los diferentes compuestos por lo que el mayor contenido de plata, se obtuvo con el agente de acoplamiento 2 (PE-g-AIDMAE).

Por lo que la utilización de los diferentes agentes de acoplamiento durante la síntesis y deposición sonoquímica de nanopartículas de plata, afecta drásticamente el contenido de plata depositado, comparado con el contenido de plata que muestra el PE sin modificar. Siendo el compatibilizante 2, el que presento un mayor contenido de plata, como se esperaba estos PE modificados actuaron como agentes de acoplamiento entre el PE y los iones de plata.

Tabla 2. Contenido de plata en los diferentes compuestos

Compuestos	Contenido de Plata (ppm)	Contenido de plata (%)
PE	0	0
PE/Ag	560.67	0.56
PE-g-AI/Ag	10233.29	10.23
PE-g-AIDMAE/Ag	15535.52	15.53
PE-g-AM/Ag	9672.62	0.97
PE-g-AMDMAE/Ag	11293.74	12.29

También se estudio la actividad microbiana de los diferentes agentes de acoplamiento y del PE no modificado. El microorganismo evaluado fue *Aspergillus niger*. Este hongo se sembró sobre un

medio de PDA, contenido en una caja Petri. Las diferentes muestras a analizar se colocaron por triplicado, dentro de la superficie del agar y se dejaron incubar durante 72 horas a una temperatura de 28° C. Al término de este periodo se examinaron, los cultivos para ver si existía un halo de inhibición.

Se puede observar la presencia de halos de inhibición alrededor de las películas de los distintos agentes de acoplamiento e incluso en el PE recubierto con plata, solo para el PE sin modificar y sin recubrimiento de plata se observa crecimiento del hongo sobre la película. Sin embargo no se encuentra diferencia significativa en el crecimiento del halo de inhibición, respecto al contenido de plata como se esperaba, este hecho se debe a la pobre difusión de agua que presenta el polietileno, delimitando así la liberación de iones. Los diámetros de inhibición del hongo *Aspergillus Niger* se presentan en la Tabla 3.

Tabla 3. Diámetro de inhibición del hongo *Aspergillus Niger*.

Compuestos	Contenido de plata (%).	Diámetro promedio de las NP- Ag (nm).	Diámetro de inhibición del hongo <i>Aspergillus niger</i> (cm).
PE-g-AI/Ag	10.23	11.15	0.50
PE-g-AIDMAE/Ag	15.53	11.28	0.90
PE-g-AMDMAE/Ag	12.29	11.22	0.60

Conclusiones

Se logro la síntesis de NP-Ag e incrustarlas sobre la superficie de los diferentes agentes de acoplamiento, mediante la técnica sonoquímica.

Los espectros de absorción UV-visible mostraron la señal característica de las PN-Ag, que son detectados en los 406-420 nm siendo para el agente de acoplamiento Pe-g-AIDMAE el que presentó el mayor aumento de intensidad lo que corresponde a una alta concentración de NP-Ag, comparado con los otros compuestos. Respecto al diámetro de partícula se encontró que no existe una variación significativa al usar diferentes agentes de acoplamiento, siendo que el tamaño de partícula depende solo de la técnica utilizada. Sin embargo el tipo de agente compatibilizante si afecta la cantidad de nanopartículas de plata depositadas sobre los diferentes agentes compatibilizantes, debido quizás a las interacciones químicas que pudieras existir entre las partículas de plata y el agente de acoplamiento. En cuanto a la actividad antimicrobiana de los agentes de acoplamiento, se encontró valores muy similares de inhibición, no haciendo distinción en la utilización entre estos PE modificadas, sin embargo todos ellos presentaron actividad antimicrobiana comparados con el blanco.

Agradecimientos

Se agradece a R. Cedillo, J. Rodríguez, F. Zendejo, F. Chávez y C. García. Por su ayuda en el soporte técnico, y a R. Rangel por su ayuda en la interpretación de espectroscopia.



XXV
Congreso Nacional
de la Sociedad
Polimérica de México

Mérida, Yucatán, 7-10 de Noviembre de 2012

Referencias

- [1] Manias E, Touny A, et al. Polym Mater Sci Eng 2000. 82 p. 282.
- [2] Lopez-Quintanilla ML, Sanchez-Valdes S, Ramos-de Valle LF, Guedea-Miranda R. Polym Bull 2006, 57 p. 385.
- [3] Garcia-Lopez D, Picazo O, Merino JC, Pastor JM. Eur Polym J 2003, 39 p. 945.
- [4] Zanetti M, Lomakin S, Camino G. Macromol Mater Eng 2000. 1 p. 279.
- [5] Dennis HR, Hunter DL, Chang D, Kim S, White JL, J Cho W, et al. Polymer 2001, 42 p. 9513.
- [6] Nam PH, Maiti P, Okamoto M, Kotaka T, Hasegawa N, Usuki A. Polymer 2001, 42 p. 9633.
- [7] Vande-Velde K, Kiekens P. Macromol Mater Eng 2001. 286 p. 237.
- [8] Yazdani-Pedram M, Vega H, Quijada R. Polymer 2001. 42 p. 4751.
- [9] Cui L, Paul DR. Polymer 2007. 48 p.1632.
- [10] Lu WW, Macoscko CW, Horrion J. J Polym Sci Part A, Polym Chem. 2005. 43 p. 4217.
- [11] Sánchez-Valdes S, Méndez-Nonell J, Medellín-Rodríguez FJ, Ramírez-Vargas E, Martínez-Colunga JG, Ramos de Valle LF, et al. Polym Int 2010. 59 p.704.
- [12] Chisholm BJ, Moore RB, Barber G, et al. Macromolecules 2002. 35 p.5508.
- [13] Parent JS, Liskova A, Resendes R. Polymer 2004. 45 p. 8091.
- [14]S. Sánchez-Valdes, E. Ramírez-Vargas, M.C. Ibarra-Alonso, L.F. Ramos de Valle, J. Méndez-Nonell. Compositesb. **2011**, p. 497-502.
- [15] Khanna PK, Singh N, Charan S, et al. Synthesis and characterization of Ag/PVA nanocomposite by chemical reduction method. Mater Chem Phys. 2005;93:117–121.
- [16] Song KC, Lee SM, Park TS, et al. Preparation of colloidal silver nanoparticles by chemical reduction method. Korean J Chem Eng. 2009; 26(1):153–155.

Liberación de Ampicilina Sódica Desde Hidrogeles de Copolímeros de N-isopropilacrilamida. Efecto del pH.

E. Mendizábal^{1*}, O. Arias¹, A. Peregrina², J. E. Puig¹, R. Torres Vitela¹, J. Cortés¹, N. Rios-Donato¹ y I. Katime³

¹ Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías, Universidad de Guadalajara, , Guadalajara, Jalisco, México.

²Dpto. de Química Física, Universidad del País Vasco, Campus de Lejona, España

RESUMEN

Los hidrogeles son redes poliméricas que son insolubles en agua pero que pueden absorber grandes cantidades de agua aumentando considerablemente su volumen, pero manteniendo su forma hasta alcanzar un equilibrio termodinámico; en este estado, los hidrogeles son blandos y elásticos. Cuando se utilizan monómeros ionizables se puede obtener hidrogeles sensibles al pH, los cuales cambian su capacidad de hinchamiento con el pH. Esta característica los hace materiales interesantes para diferentes usos. Una aplicación de los hidrogeles por la que existe un gran interés en utilizarlos para dosificar fármacos. En este trabajo se presenta una comparación del comportamiento de liberación de ampicilina sódica como función del pH del medio de hidrogeles basados en N-isopropilacrilamida copolimerizada con ácido itáconico o con monoitacónato de 2-etoxietilo. Los pH seleccionados para este estudio corresponden a los del tracto intestinal. Además se reporta un estudio *in vitro* de su capacidad antibacteriana.

Introducción.

En los últimos años la utilización de hidrogeles en biomedicina se ha incrementado ya que han demostrado tener muy buenas características de biocompatibilidad con el organismo humano, debido principalmente a sus propiedades físicas, que los hacen semejantes a los tejidos vivos, especialmente por su alto contenido en agua, su consistencia blanda y elástica y su baja tensión interfacial que no permite absorber proteínas de los fluidos corporales [1]. Una de las aplicaciones de los hidrogeles es como vehículos para liberar fármacos ya que ofrecen la posibilidad de dosificar una infinidad de sustancias activas [2].

Dependiendo de los monómeros utilizados, las transiciones de fase de los hidrogeles poliméricos pueden ser ocasionadas por cambios en temperatura, pH, composición del solvente entre otros [3-5]. Los hidrogeles sintetizados utilizando N-isopropilacrilamida (NIPA) al aumentar la temperatura disminuyen de forma gradual la capacidad de absorción de agua, hasta que se llega a una temperatura donde se presenta una drástica disminución en su capacidad de absorber agua (hidrogel termocolapsable) [6,7]. Esta transición de fase es resultado de la disminución de las interacciones entre los grupos amida de la PoliNIPA y el agua y el incremento de las interacciones hidrofóbicas, la cual se conoce como temperatura de transición de volumen de fase [T_{VPT}].

La velocidad de liberación de la sustancia deseada está controlada por las características del hidrogel y por otros factores, tales como el pH y la temperatura del medio en el que se va a realizar la liberación. Teniendo en cuenta estos factores, es posible sintetizar sistemas de liberación que actúen lentamente y de forma continua durante largos periodos de tiempo. Debido

a que el pH sufre variaciones en el tracto gastrointestinal se pueden utilizar hidrogeles sensitivos a diferentes pH para dosificar fármacos. Entre los hidrogeles que responden al pH, se encuentran los que tienen entre sus componentes poli(ácido acrílico), poli(ácido metacrílico), poli(metacrilato de dimetilaminoetilo), poli(n-isopropilamina) (Lowman, A.M et al, 1999). En soluciones acuosas, estos hidrogeles se ionizan a un pH dado. Los grupos aniónicos se ionizan arriba de su pK_a y los catiónicos debajo de su pK_a y debido a la presión osmótica que se desarrolla se hinchan

En este trabajo se reporta la síntesis de hidrogeles de poli(NIPA-co-ácido itacónico) y poli(NIPA-co-monoitaconato de etilo) con composición 85/15, los cuales se cargaron en soluciones de ampicilina sódica y el efecto del pH en la liberación de esta sustancia activa. También se realizaron pruebas in vitro sobre su capacidad antibacteriana.

Experimental

Síntesis. Los monómeros, ácido itacónico (AI) y la N-isopropilacrilamida (NIPA) con una pureza de 99% fueron adquiridos de TCI; el monoitaconato de etilo fue preparado en nuestro laboratorio. Los hidrogeles fueron preparados utilizando 2.0 g de una mezcla de los monómeros NIPA/AI y NIPA/MAI en una proporción en peso de 85/15 y 0.02 g de agente entrecruzante. Esta mezcla se disolvió en 18 de agua, a la cual se burbujeó nitrógeno por dos minutos para eliminar el oxígeno disuelto. Para iniciar la reacción se adicionan disueltos en 1 ml de agua 1% del iniciador y 1% de acelerador con respecto al peso de los monómeros y la mezcla se dejó reaccionar por un día a 25 °C. Una vez terminadas las reacciones, las muestras se secan hasta peso constante colocándolas en una estufa de vacío a 45°C. Para eliminar los reactivos que no reaccionaron el hidrogel se coloca en agua bidestilada a 25°C durante tres días (tiempo necesario para alcanzar el hinchamiento de equilibrio). Posteriormente las muestras se pasan a un baño de agua destilada a 45 °C donde el hidrogel colapsa y expulsa agua; este proceso se repite por cuatro veces y luego se secan a peso constante en una estufa de vacío a 45°C.

Carga del fármaco. Una vez secos los hidrogeles se pesaron, luego se colocaron en 20 mL de solución acuosa de ampicilina sódica a 23 °C con una concentración de 12.5 mg/mL, dejándose en la solución por 24 horas. Una vez cargados los hidrogeles se extraen de la solución y se secan a peso constante para determinar la cantidad de ampicilina cargada.

Liberación del fármaco. a) los hidrogeles cargados se colocaron en 900 ml de agua destilada a 37 °C a diferentes pH's (1.2, 4.5 y 6.5). Para obtener el pH deseado se siguieron los lineamientos de la Farmacopea Mexicana. Acido clorhídrico fue utilizado para establecer el pH 1.2, citratos para el pH 4.5 y los fosfatos para el pH 6.5. Los tiempos de muestreo fueron: 5, 15, 20, 30 minutos, 1, 2, 4, 8, 12, 24 horas. Las alícuotas (5 ml) tomadas se leyeron en un espectrofotómetro UV/V a una longitud de onda de 240 nm.

Efecto antimicrobiano. Se utilizó la técnica de difusión en placa, siguiendo el método recomendado por Clinical and Laboratory Standards Institute (CLSI) por sus siglas en inglés. La interpretación de los resultados se realiza mediante diámetros de zonas de inhibición, de acuerdo al CLSI (2008). Los resultados se reportan como positivos o negativos con los respectivos controles.

Resultados y Discusión.

La Figura 1 muestra el hinchamiento en el equilibrio para los hidrogeles de NIPA/AI (a) y NIPA/MAI (b) con una composición de 85/15, en función del pH y la temperatura. En el caso del hidrogel NIPA/AI al aumentar el pH, el hidrogel incrementa de forma notable su capacidad de absorber agua debido a que al aumentar el pH se forma la sal del poli(ácido itacónico), la cual es mucho más higroscópica que la forma ácida. En el caso del hidrogel NIPA/MAI se observa en que la capacidad de absorber agua es mucho menor a todos los pH's examinados y que además, se presenta el efecto opuesto al observados en el hidrogel de NIPA/AI, esto es, al aumentar el pH de la solución la cantidad de agua que absorbe el hidrogel disminuye bastante. Este comportamiento se debe a que al disminuir el pH, el grupo amida de la NIPA se protona incrementándose la solubilidad del hidrogel, a pesar de que el monoitaconato tiene un grupo ácido, el cual se vuelve más soluble al aumentar el pH. Sin embargo, el balance de estas dos tendencias da como resultado un mayor incremento de capacidad de hinchamiento a pH ácido. También se observa en la Figura 1 que al aumentar la temperatura los hidrogeles se colapsan debido a la presencia de la poliNIPA.

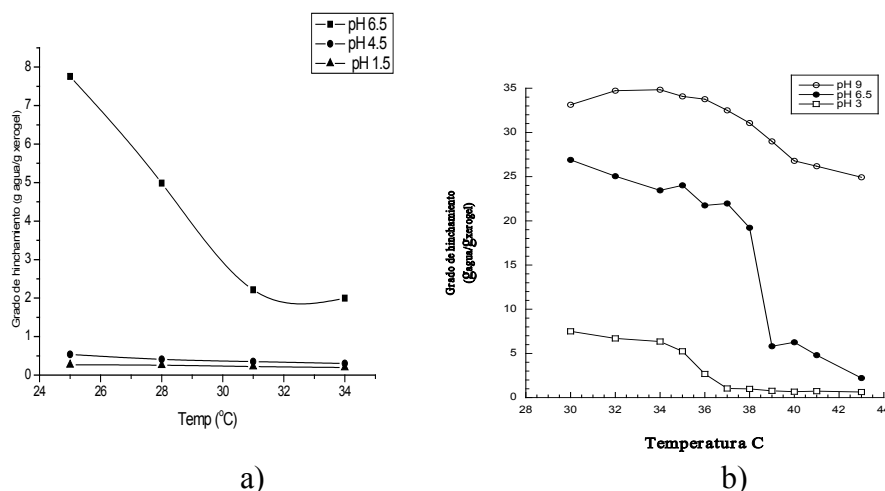


Figura 1. Hinchamiento en función de la temperatura y el pH; a) poli(NIPA-co-MAI); b) poli(NIPA-co-MAI)

La Figura 2 presenta la liberación de penicilina sódica desde hidrogeles de NIPA/AI y NIPA/MAI cuando las muestras fueron cargadas a 25 °C, secadas y colocadas a liberar en soluciones acuosas a tres valores de pH (1.2, 4.5 y 6.5). Se seleccionaron estos pH para simular las condiciones prevalcientes en el tracto intestinal (estomago, intestino delgado e intestino grueso). Se puede observar que al aumentar el pH los hidrogeles liberan mayor cantidad de medicamento a un tiempo dado. El hidrogel de NIPA/MAI libera mas rápidamente y una mayor proporción de medicamento que el hidrogel de NIPA/AI. Sin embargo, el hidrogel de NIPA/AI libera mayor cantidad pues su capacidad de carga es alrededor de 10 veces mayor que el hidrogel de NIPA/MAI debido a que tienen una mayor capacidad de absorber agua (Figura 1) y por lo tanto la red se abre en mayor grado permitiendo una mayor difusión del medicamento.

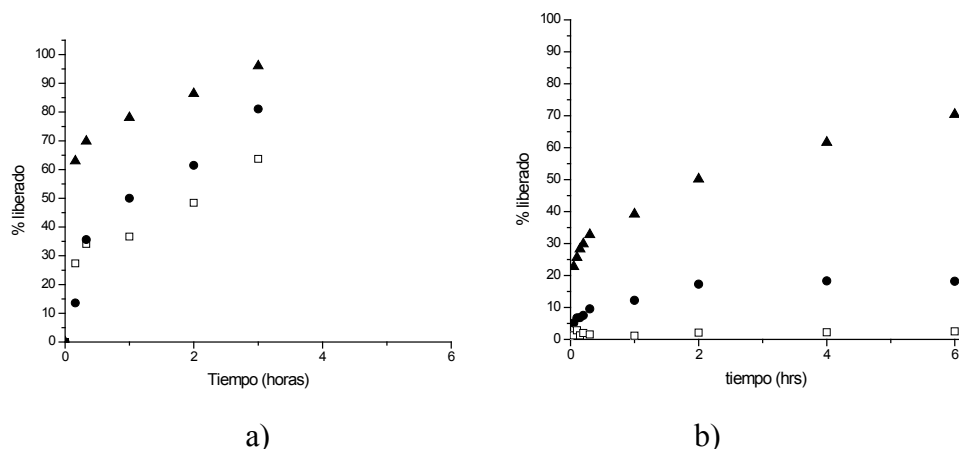


Figura 2. Cinética de liberación de ampicilina sódica desde hidrogeles de poli(NIPA/comonomero) (85/15) cargados a 25°C, secados y colocados en agua destilada: a) NIPA/MAI; b) NIPA/IA; pH: 6.5 (▲); 4.5 (●); 1.2 (□)

A un pH de 1.2 (condiciones del estomago), la cantidad liberada del medicamento es muy pequeña; a las condiciones del intestino delgado (pH = 4.5), la cantidad liberada se incrementa; y a pH de 6.5 (intestino grueso), se presenta la mayor cantidad de medicamento liberado. Las condiciones fisiológicas permiten la manipulación de la composición del hidrogel para que éste libere el medicamento en el sitio de absorción, en donde es el más adecuado para que el fármaco ingrese al organismo. Esto es debido a que es importante considerar la relación pK_a del fármaco-pH del medio (jugo gástrico o intestinal), ya que sólo se absorbe la fracción de fármaco que no está ionizado, el cual es considerado como la fracción biodisponible.

Las pruebas antibacteriológicas dieron resultados positivos

Conclusiones.

Los hidrogeles de poli(NIPA-co-IA) y poli(NIPA-co-MAI) son sensibles al pH y a la temperatura. El hidrogel de poli(NIPA-co-IA) tiene mayor capacidad de hinchamiento y de carga de ampicilina que el hidrogel de poli(NIPA-co-MAI). La mayor parte de la ampicilina sódica se libera a un pH de 6.5 que corresponde a las condiciones que prevalecen en el intestino grueso. Estas condiciones permiten tener una gran fracción biodisponible, la cual es la cantidad de medicamento en sangre con relación a la dosis contenida en el hidrogel. Las nanopartículas demostraron ser un buen agente antibacteriano.

Agradecimientos.

Se agradece el apoyo dado por el COECYTJAL y la UDG para el desarrollo de este trabajo. FONDO COECYTJAL-UDEG 2009-1, convenio PS-2009-831.

Referencias

[1] V. Saez, E. Hernae and L.S. Angulo, Revista iberoamericana de Polímeros, vol 4(1), 21 (2003)



Mérida, Yucatán, 7-10 de Noviembre de 2012

- [2] M. Hamidi, A. Azadi, P. Rafiei, *Advanced Drug Delivery Reviews*, vol 60, 1638-1649 (2008).
- [3] Y. Qiu and K. Park.. *Advanced Drug Delivery Reviews*, Volume 53, Issue 3, Pages 321-339, (2001)
- [4] I. Katime, J.L. Velada, R. Novoa, E. Díaz de Apodaca , J.E. Puig , E. Mendizábal, *Polymer Internacional* 40, 281,(1996).
- [5] S. I.Kang and Y. H.Bae. *Macromolecules*, 34 (23), pp 8173–8178, (2001).
- [6] L. Yan, J. L. Velada, M. B. Huglin, *Polymer*, Volume 40, Issue 15, Pages 4299-4306, (1999)
- [7] S. Sasaki, S. Okabe, *Journal Physical Chemistry*, vol. 14, no 46, 14995-15002, (2010)



Sociedad Polimérica de México, A.C.



Centro de Investigación
Científica de Yucatán, A.C.

Síntesis de Nanopartículas de Plata; Efecto de la Agitación y Velocidad de Adición del Agente Precipitante

E. Mendizábal¹; J.A. Ruvalcaba¹; Jorge E. Puig¹; H. Saade²; M. Rabelero¹, R.G. López-Campos²

¹Departamento de Ingeniería Química del Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías, Universidad de Guadalajara, Guadalajara, Jalisco, México.

²Centro de Investigación en Química Aplicada, Saltillo Coahuila, México.

RESUMEN

Existe un creciente interés en la obtención de nanopartículas metálicas entre ellas destaca la obtención de nanopartículas de plata debido a sus múltiples aplicaciones (en catálisis, en la tecnología óptica lineal como agente bactericida, entre otros). La síntesis de nanopartículas de plata empleando microemulsiones bicontinuas permite obtener un mejor rendimiento y productividad comparado con el método en microemulsiones inversas. Se ha reportado que al utilizar microemulsiones bicontinuas usando como tensoactivo mezclas de AOT/SDS y como agente precipitante, el borohidruro de sodio, se obtienen dos poblaciones de partículas: una—de ellas consiste de partículas de forma esférica con diámetros entre 2 y 20 nm y otra—en forma de gusanos con una longitud entre 60 y 350 nm y diámetros promedios entre 40 y 50 nm, respectivamente. Las partículas esféricas representan arriba del 97% de la población en número pero sólo representan menos del 6.5% en peso. En este trabajo se estudia el efecto de la agitación y velocidad de adición del agente precipitante sobre la relación de partículas esféricas y tipo gusano que se obtiene. Las partículas obtenidas se caracterizaron por microscopía electrónica de transmisión (TEM), difracción de rayos X y espectroscopia de absorción atómica

Introducción

Desde hace varios años se han usado las microemulsiones inversas como medios en reacciones de precipitación para obtener nanopartículas inorgánicas [1]. Para esta síntesis los precursores de las partículas típicamente se disuelven en la fase acuosa de una microemulsión inversa, luego se adiciona una microemulsión inversa que contiene el agente precipitante o una solución acuosa del agente precipitante [2]. Una forma novedosa de obtener las nanopartículas es utilizando microemulsiones bicontinuas como medio para efectuar las reacciones de precipitación de nanopartículas [3].

La demanda actual y potencial de nanopartículas de plata para aplicación en la manufactura de productos de alta tecnología ha motivado la búsqueda de mejores métodos de obtención de estas nanopartículas. Entre las aplicaciones de las nanopartículas de plata se tiene la impregnación de materiales para tomar ventaja de sus propiedades germicidas, en catálisis, en la tecnología de óptica lineal—y la litografía de nano-esferas [1,4]. Se conoce que las nanopartículas con diámetros menores que 15 nm son más activas debido al gran incremento en su relación área superficial/volumen y a la mayor facilidad con que interactúan con los gérmenes, interrumpiendo sus mecanismos para metabolizar oxígeno y matándolos por sofocación.

Se ha reportado la obtención de nanopartículas de plata con un diámetro promedio menor que 10 nm y con estrechas distribuciones de tamaño de las partículas mediante precipitación en microemulsiones inversas; sin embargo, el rendimiento es bajo [5].

En este trabajo se reporta la obtención de nanopartículas de plata empleando microemulsiones bicontinuas lo que permite obtener un mejor rendimiento y productividad que

cuando se utilizan microemulsiones inversas. Se determinó el efecto de la velocidad de adición del agente precipitante y de la agitación.

Experimental

Obtención de las Nanopartículas de Plata. La composición de la microemulsión bicontinua que se utilizó fue la reportada por Pedroza M.A *et al* [6]. La tabla 1 muestra las condiciones utilizadas para preparar las nanopartículas.

Tabla 1. Condiciones a las que se llevaron las reacciones

Agitado			No agitado		
Prueba	F(g/min)	AOT/SDS	Prueba	F(g/min)	AOT/SDS
1A	0.04	2/1	1B	0.04	2/1
2A	0.025	2/1	2B	0.025	2/1

Se prepararon 100 g de una microemulsión con una relación tensoactivo (AOT/SDS 2/1 p/p)/tolueno 40/60 y una concentración de 31.5% en peso de solución acuosa 0.3 M de AgNO_3 . Para obtener las nanopartículas de Ag, la reacción de precipitación se llevó a cabo por duplicado en un reactor de vidrio de 250 ml equipado con un condensador de reflujo y una boca para la alimentación de la solución acuosa de borohidruro de sodio (agente precipitante). La precipitación de la plata se realizó a 50 °C mediante la dosificación de 5.3 g de una solución de borohidruro de sodio 1.8 M a dos velocidades de alimentación (0.04 y 0.025 g/min) con agitación y sin agitación. Luego se dejó reposar el sistema durante 30 min. Después se desestabilizó el sistema agregando una solución 80:20 de agua-acetona y se dejó reposar hasta el día siguiente, lo cual permitió que se sedimentaran todas las nanopartículas de plata. Una vez sedimentadas las partículas se retiró la solución compuesta por agua-acetona y residuos de la reacción mediante una pipeta teniendo cuidado no llegar al nivel de donde se encuentran las nanopartículas. Las partículas obtenidas por el método descrito anteriormente son lavadas con una solución de agua/acetona (81/19 p/p) a temperatura ambiente. Los lavados consistieron en mezclar la solución con el sólido en un baño ultrasónico para extraer el surfactante residual y los subproductos de la reacción. Luego se centrifugó la solución conteniendo las nanopartículas a 10,000 rpm durante 10 min, para recuperar el sólido húmedo y continuar con el siguiente lavado. El procedimiento anterior se efectúa diez veces para asegurar que las partículas queden limpias.

Una vez que se considera que ya se tienen limpias las nanopartículas de plata, el remanente de la solución agua/acetona se evapora en una estufa a 70 °C hasta peso constante. Una vez que ya están secas las nanopartículas se pesan y se calcula el rendimiento.

Para observar las partículas mediante TEM, se agrega una mínima cantidad de muestra en polvo y acetona a un vial de 10 mL. El vial se pone en un baño de ultrasonido por 5 minutos para que las partículas precursoras se dispersen; después se toma una gota y se deposita en una rejilla de cobre y se deja secar para examinarla en el TEM. La distribución de tamaños se realizó midiendo los diámetros de las partículas que aparecen en las micrografías por medio del programa computacional *Image-Pro Plus*, midiendo entre 400 y 2500 partículas en cada muestra.

La caracterización de rayos X se llevó a cabo en un difractómetro de rayos X de la marca Siemens modelo D-5000; se usó una cantidad de 0.20 g de muestra seca, la cual fue depositada en el porta-muestras del difractómetro para realizar el análisis.

Resultados y Discusión

En la Figura 1 se puede que se obtuvieron dos poblaciones de tamaño y forma diferentes una población consiste de partículas esféricas muy pequeñas y otra de partículas mucho mayores y en forma de gusano. Las nanopartículas esféricas el diámetro promedio fue entre 3 y 8 nm.

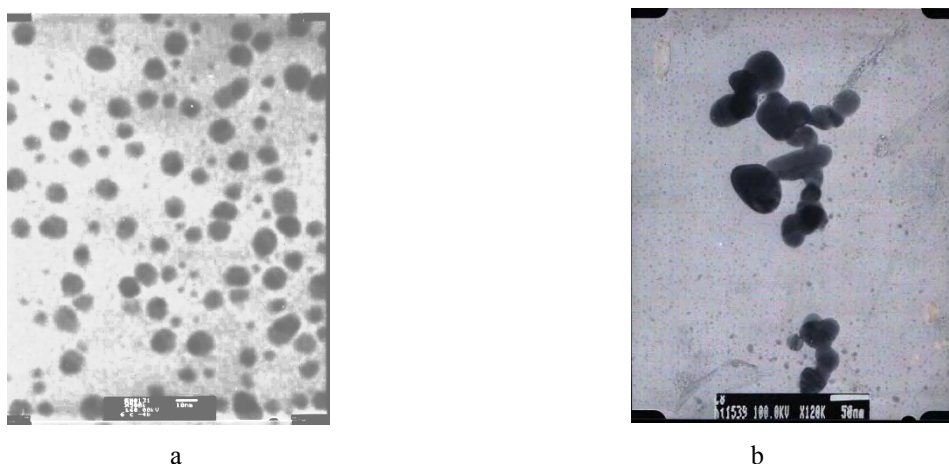


Figura 3. Microfotografías representativa de las nanopartículas de plata obtenidas por precipitación. a) escala 10nm; b) escala 50nm

En la Tabla 2 se observa que cuando se utiliza agitación se obtiene una mayor proporción de esferas y de menor tamaño que cuando no se agita el sistema.

Tabla2. Características de las nanopartículas y porcentajes obtenidos.

Prueba	Rendimiento %	Diámetro Esferas nm	Diámetro Gusanos nm	Long. gusano	% No. esferas	% No. gusanos	% peso esferas	% peso gusanos
1A	97	3.8	50	229	99.3	0.7	0.50	99.50
1B	96	8.0	55	110	96.6	3.4	0.1	99.90
2A	96	3.3	28	101	99.7%	0.3%	6.67	93.33
2B	97	7.5	30	74	92.3%	7.6%	0.17	96.10

En el caso de la prueba 1A se obtiene una relación en número de nanosferas /gusanos de 141/1 comparado con la prueba 1B donde se obtiene una relación 28/1 y en el caso de la prueba 2A se obtiene una relación de 323/1 comparado con la prueba 2B donde la relación es 12/1. Cuando se utilizó una velocidad menor de adición del agente precipitante, se obtuvieron partículas de menor tamaño (tanto las partículas esféricas como los nanogusanos). Es importante

hacer notar que a pesar de que el número de las nanopartículas esféricas es mucho mayor representan sólo una fracción en peso pequeña

La Figura 2 muestra el resultado de la difracción de rayos X de las muestras de Ag que se obtuvieron y la de un estándar de plata. Aquí se puede observar que el difractograma de las nanopartículas de Ag es similar a las del estándar de Ag.

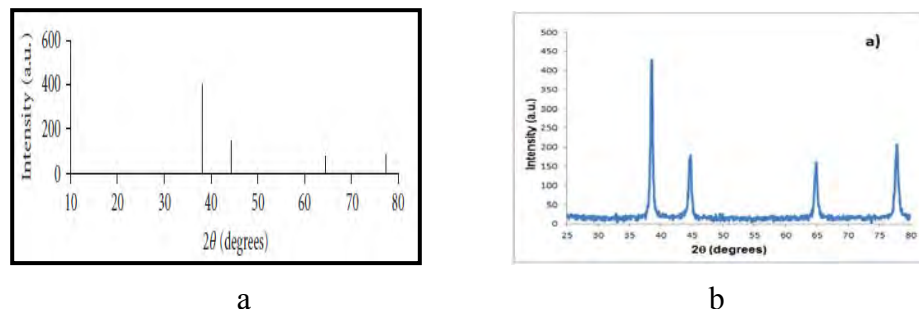


Figura 2. Difracción de Rayos X del estándar de plata (a) y de las nanopartículas de Ag obtenidas en este trabajo (b)

Mediante este proceso fue posible obtener nanopartículas de plata con un rendimiento mayor al 95% y de alta pureza (de acuerdo a la determinación por rayos X).

Conclusiones. Mediante la utilización de microemulsiones bicontinuas fue posible obtener una mezcla de nanopartículas de plata (con diámetros promedio entre 3 y 8 nm) y nanogusanos con (diámetro promedio entre 28 y 55 nm y longitudes entre 74 y 229 nm) con una alta productividad y pureza. Cuando se utiliza agitación se obtiene una mayor proporción de esferas y de menor tamaño que cuando no se agita el sistema.

Agradecimientos. Este trabajo fue apoyado por FOMIXJAL (2009-05-124211).

Referencias

- [1] N. Pradhan, A. Pal, and T. Pal, Colloids and Surfaces A, vol. 196, no. 2-3, 247–257, (2002).
- [2] W. Zhang, X. Qiao, and J. Chen, Chemical Physics, vol. 330, no. 3, pp. 495-500, (2006)
- [3] P.Y. Reyes, J.A. Espinoza, M.E. Treviño, H. Saade and R.G. López, Journal of Nanomaterials vol. 2010, article ID948941 (2010)
- [4] Q. L. Feng, J. Wu, G. Q. Chen, F.Z. Cui, T. N. Kim, and J. O. Kim, Journal of Biomedical Materials Research, vol. 52, no. 4, pp. 662-668, (2000)
- [5] L.A. Pavlyukhina, T.O. Zaikova, G.V. Odegova, S.A. Savintseva and V.V. Boldyrev, Inorganic materials, vol. 34, No 2, pp 159'164, (1998)
- [6] M. A. Pedroza-Toscano, R. G. Lopez, M. Rabelero-Velasco, E. Mendizábal and J. E. Puig Journal of Nanomaterials. vol 2012, 7 pages, doi:10.1155/2012/975106 (2012).



XXV
Congreso Nacional
de la Sociedad
Polimérica de México

Mérida, Yucatán, 7-10 de Noviembre de 2012

Synthesis of Polyurethanes from Chemical Modification of Fatty Acids of Cottonseed Oil

Ilse C. Novoa de León¹, E. Flores-Loyola^{1*},

¹Escuela de Ciencias Biológicas, Universidad Autónoma de Coahuila. Carr. Torreón-Matamoros Km 7.5. Ciudad Universitaria s/n, Torreón, Coah. CP 27400.

*erika-flores@uadec.edu.mx

ABSTRACT

Polyurethanes (PU) are polymers with multiple industrial uses, these are synthesized from petroleum derivatives as ethylene oxide and propylene oxide, therefore it is necessary to find new and renewables raw materials for the synthesis of PU. Cottonseed oil is composed of insaturated fatty acids such as oleic and linoleic, which can be chemically modified to obtain polyols, precursors of polyurethanes. In this work, the fatty acids of cottonseed oil were modified by a simple and fast method, using H₂O₂, acetic acid, and H₂SO₄ as catalyst. Obtained polyols were reacted with metylenediphenylenediisocyanate (MDI) and toluene diisocyanate (TDI) with different ratios of isocyanate for the preparation of polyurethane films. Polyols from cotton seed oil showed hydroxyl values of 284.57 mg KOH g⁻¹. The FTIR spectroscopic analysis of PU showed the typical structure for these type of polymers. Thermal behavior of PU was determined by differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (TGA), all PU shown to be thermally stable below 200 ± 2 °C, the results of DSC indicated elastomeric type properties with T_g around 4 °C. All polyurethane films showed physical and structural characteristics comparable to those prepared from petroleum derivatives, and from vegetable oils, which indicate that cottonseed oil can be used as a renewable raw material for PU obtaining.

Introduction

Chemical modification of vegetable oils has been studied in recent decades because of the commercial importance of these compounds as additives in lubricants, detergents and polymers such as polyurethanes [1]. Polyurethanes are synthetic copolymers product of the reaction between a diisocyanate group (-NCO) and a hydroxyl group (OH). PUs are synthesized from ethylene oxide and propylene oxide [2]. Some technologies have been developed for obtaining polyols from vegetable oils for use in PU formulations in which the oil is epoxidized by oxidization of the double bonds of the unsaturated fatty acids forming an oxirane ring, which is subsequently hydrolyzed to form a simple alcohol [3]. On the other hand double bonds can be converted to aldehydes and subsequently hydroformylated [4]. The epoxidation of vegetable oils is often carried out in the presence of acetic and formic acids [5] using homogeneous and heterogeneous catalysts such as strong inorganic acids and ion exchange resins [6], respectively. However, these catalysts have serious disadvantages for industrial application due to mechanical, swelling, formation of hot spots (given the difficulty in removing heat) and its rapid deactivation because of the production of a peracid [7]. Catalysts such as homogeneous strong acids H₂SO₄ or HSbF₆ [8]. The hydrolysis of epoxides to form polyols are carried out by alcoholysis reactions



[9], as well as by nucleophilic substitution reactions using a strong acid and a nucleophilic agent [10]. The oils studied were rapeseed, castor, sunflower and soy bean oils, because of its high unsaturation degree, which is the first factor to evaluate in the selection of an oil for this purpose [11]. Cottonseed oil contains 75% of unsaturated fatty acids (oleic and linoleic), which makes it a good polyol precursor [12]. In the present work, cottonseed oil was chemically modified in order to obtain polyols using a process of epoxidation and hydrolysis in one single step. The obtained polyols were used in the synthesis of polyurethane films, which were subsequently characterized by FTIR, TGA and DSC.

Experimental

The raw materials were cottonseed oil Lirio SA trademark with a iodine value of 113 mg hydrogen peroxide 30% (Faga Lab), acetic acid 99% (Faga Lab), sulfuric acid 99% (Faga Lab), sodium bicarbonate, , sodium chloride (Faga Lab), calcium chloride (Faga Lab), potassium hydroxide (Faga Lab), Toluene diisocyanate (TDI) (Sigma Aldrich) and methylenediphenylene diisocyanate (MDI) (Sigma Aldrich).

Synthesis of polyols

Chemical modification of cotton seed oil was performed according to the following methodology, for polyols obtaining an epoxidation and acidic hydrolysis was carried out in a single step reaction using 100 g of cottonseed oil, 35 g of acetic acid with stirring and heating in reflux at 85 °C, subsequently 110 g of H₂O₂ were slowly added and finally 0.2 ml of H₂SO₄ as catalyst were added. The mixture was reacted for 4 h., The organic phase was recovered and washed with a saturated NaHCO₃ solution, then several times with a hot solution of NaCl until neutral pH. The remaining acid was eliminated in a vacuum oven at 60 °C and the residual water was removed by adding CaCl₂. As a control another reaction mixture was prepared in the absence of sulfuric acid.

The characterization of polyols by FTIR spectroscopy was carried out using a Nicolet spectrophotometer IR100. the hydroxyl value of polyols were determined by titration with standard alcoholic solution of KOH according to the official method of AOAC 965.32 [14].

Synthesis of PU films

The polyol from cotton seed oil was used to the prepare films of polyurethanes using two isocyanates TDI and MDI. The isocyanate index used were: 1.2, 1.3 and 1.4 in order to evaluate the effect of this ratio on the properties of polyurethanes. The preparation of PUs were performed by triplicate using the methodology described by Javni *et al* [15].



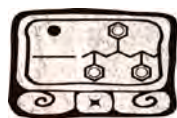
Characterization of PUs

The PU films were characterized by FTIR spectroscopy by the method of KBr pellet. PU samples were analyzed using a differential scanning calorimeter Perkin Elmer DSC 8000 using samples of between 5 and 10 mg, which were placed in an aluminum sample holder and subjected to cooling from room temperature to $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$ followed by slow heating from $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$ to $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ at a rate of $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, maintained for one minute at $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ and then recooled to $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$ to record the glass PU transition temperature (T_g). Thermogravimetric analysis (TGA) was performed in a thermobalance SDT (Simultaneous DSC and TGA) Q600 T.A Instruments, using a heating rate of $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ in a temperature range between $25\text{-}600\text{ }^{\circ}\text{C}$ under nitrogen.

Results and discussion.

Characterization of Polyols

The synthesized polyol shown a hydroxyl index of $284.9\text{ mg KOH g}^{-1}$, which is considerably higher than those reported by Guo *et al.* [16] for the epoxidation and alcoholysis of soybean oil, where they report a hydroxyl index of 212 mg KOH g^{-1} . The same happened for those polyols obtained by ozonolysis of soybean oil and canola with hydroxyl numbers of 260 and 228 mg KOH g^{-1} respectively [15]., This result show that the proposed modified route of epoxidation and hydrolysis is more efficient than ozonolysis and hydroformylation routes reported by the aforementioned authors. Besides the polyols derived from cottonseed oil shown hydroxyl the oil polyols with higher percentages of fatty acids such as soybean oil and canola cited in the literature [15, 16, 17]. The epoxidation and hydrolysis of the oxirane ring is carried out in the same reaction medium obtaining the modification of the double bonds into the corresponding OH groups of polyols. This is due to the specific attack on the oxirane ring by the peracetic acid responsible of the epoxidation, which is ten times more high than that attack presented by acetic acid, besides, the latter is constantly regenerated during the epoxidation process, so its concentration is always much higher than that of the acetic acid, however, even when there is oxirane degradation by the action of hydrogen peroxide this is minimal due to the low solubility of the epoxidized species in water. It is assumed that the reaction occurs in the aqueous phase, but in fact the reaction take place at the interface, that is the reason that the control reaction, in absence of catalyst, generates a polyol with a hydroxyl index of $36.63\text{ mg KOH g}^{-1}$ which has an FTIR spectrum (not shown) with a very weak signal around 3470 cm^{-1} , corresponding to the stretching vibration of the OH bond indicating that this reaction could have given rise to the formation of a polyol. However, in this spectrum the presence of a signal at 3005 cm^{-1} corresponding to $\text{C}=\text{CH}$ tension indicated that in this sample the double bonds of the unsaturated fatty acids of cottonseed oil remain unchanged, so the hydrolysis of the epoxide by



the acetic acid occurs at an extremely slow rate and therefore requires the presence of an acid catalyst to carry out the acidic hydrolysis of the epoxide.

On the other hand, the reaction temperature used in this method is higher than the reported by Hongai *et al* [13] for epoxidation of soybean oil at 70 °C. They reported that epoxide rings suffer acid hydrolysis but at minimal rate, so to assure the complete hydrolysis we established a 85 °C reaction temperature ensuring the generation of proper reaction conditions for the hydrolysis of the epoxide without compromising the structure of the polyol formed.

Figure 1 shows the FTIR spectra of pure cottonseed oil (Figure 1a), at 3005 and 1653 cm^{-1} signals corresponding to the stretching of C-H bonds and the stretching of HC=C bond, respectively, are shown. Those signals are due to the presence of unsaturated fatty acids of this type of oil [18]. In figure 1b the FTIR spectrum of the polyol obtained from cotton seed oil shows the disappearing of the C=C stretching signal as well as the C=CH given place to de appearing of the O-H stretching signal characteristic of polyols. This indicates that the double bonds of the unsaturated fatty acids of the cottonseed oil were transformed to OH groups under the reaction conditions used in this study.

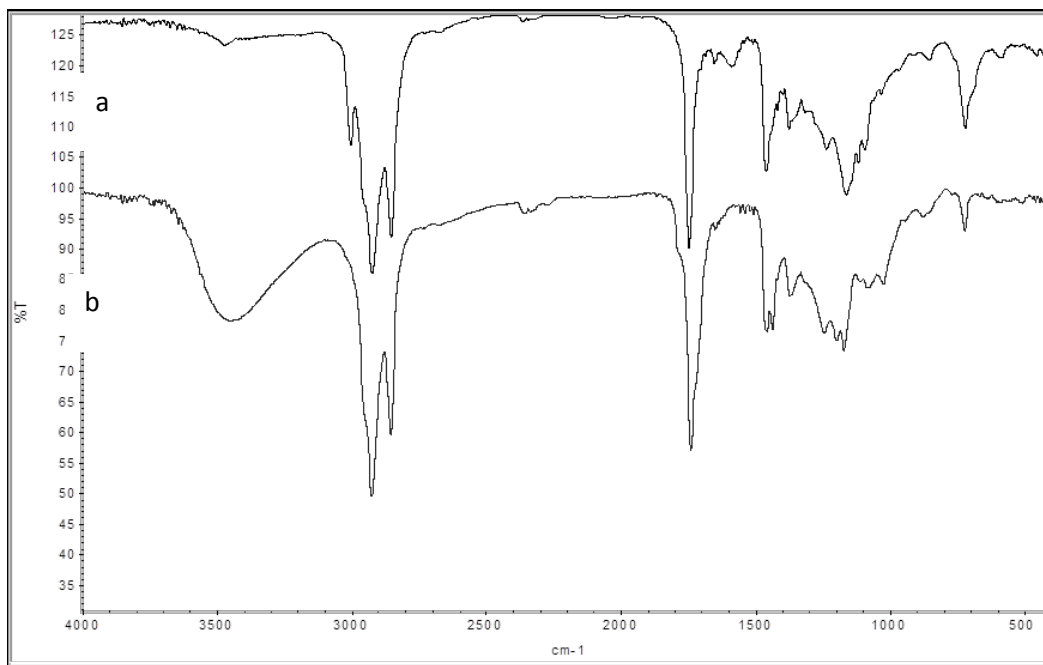
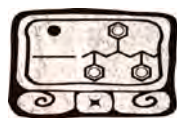


Figure 1. FTIR spectrum of cottonseed oil (a) and cottonseed oil polyol (b).

Characterization of polyurethanes

All polyurethanes synthesized from polyols cottonseed oil showed the same pattern of FTIR absorption signals reported for this type of polymers [19]. [20] For polyurethanes synthesized



from petroleum derivatives the characteristic FTIR signals are shown in Table 1. In Figure 2 the FTIR spectra for PU films prepared with TDI show at 3416 and 1595 cm^{-1} the tensile and bending vibration of N-H bond, respectively. At 2850 and 2925 cm^{-1} the vibration signals for C-H bond, there are two C=O stretching signal at 1744 and 1690 cm^{-1} indicating that carbonyl groups are linked by hydrogen bonds. Furthermore, in the spectrum it can be appreciated the signals corresponding to the aromatic isocyanates: at 1539 cm^{-1} . Stretching signal of the C=C bond of the aromatic ring, at 1450 cm^{-1} is observed the bending of $-\text{CH}_3$, at 1218 cm^{-1} the stretching of C-N bond and at 1165 cm^{-1} the stretching of C-O bond, the weak signals between 760 and 820 cm^{-1} are stretching bands of C-H of the aromatic rings.

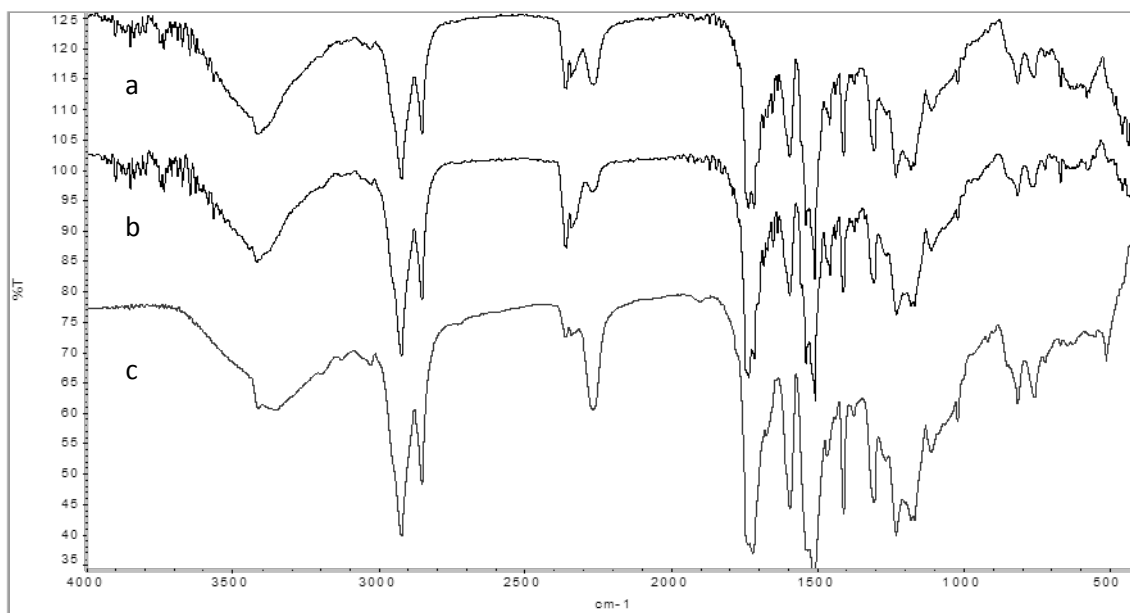


Figure 2. FTIR spectrum of polyurethanes prepared with MDI isocyanate index: a) 1.2 b) 1.3 c) 1.4

On the other hand, the signal at 2270 cm^{-1} corresponds to the isocyanate group $\text{N}=\text{C}=\text{O}$ suggesting that there are unreacted isocyanate residues, the intensity of this band is higher as the isocyanate index increases, which indicates that it is unnecessary to add an excess of isocyanate to carry out the polymerization as this remains unreacted.

As it can be seen, in the samples synthesized with MDI (Figure 2) the stretching signal of $\text{N}=\text{C}=\text{O}$ bond has a lower intensity than samples synthesized with TDI (Figure 3), indicating that the samples with MDI the isocyanate groups reacted better than samples with TDI since there is less remaining isocyanate according to the FTIR spectra, moreover this signal of residual isocyanate increases along to the index of isocyanate, this effect was observed in both the PU samples with MDI as in TDI.

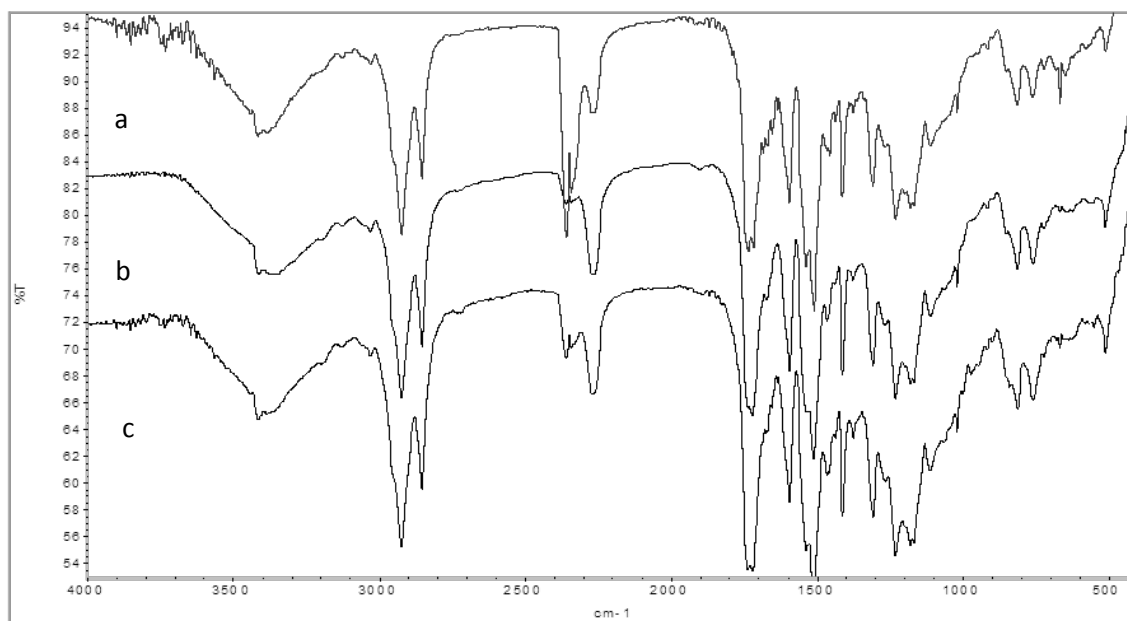
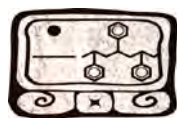


Figure 3. Sample synthesized with TDI polyurethane with an isocyanate index of a) 1.2 b) 1.3 c) 1.4.

Analysis of differential scanning calorimetry (DSC)

DSC analysis revealed that polyurethanes synthesized with MDI and TDI are amorphous, having a T_g below $4\text{ }^\circ\text{C}$. Table 1 shows the T_g of PUs, moreover the lack of a melting peak indicates that polyurethanes obtained from cottonseed oil polyols are completely amorphous i.e. they do not have crystalline regions. The T_g of all PU are below the room temperature which demonstrate that PU are elastomers. Although minimal variation among T_g of PU synthesized with TDI and MDI was observed it can be marked that the MDI samples show slightly lower T_g for 1.2 and 1.3 isocyanate index.

Table 1. Glass transition temperature of PU- MDI and PU-TDI

PU-TDI	$T_g\text{ }^\circ\text{C}$	PU-MDI	$T_g\text{ }^\circ\text{C}$
1.2	-1.07	1.2	3.64
1.3	3.23	1.3	3.50
1.4	1.38	1.4	1.15

Analysis thermogravimetric (TGA)

TGA analysis indicates that polyurethanes obtained from cottonseed polyols, are thermally stable below $200\text{ }^\circ\text{C}$ (Figure 4), the results show that the PUs synthesized with MDI begin decomposition at $233\text{ }^\circ\text{C}$ and are completely decomposed at $524\text{ }^\circ\text{C}$, while those polyurethanes



synthesized with TDI start their decomposition at 201 °C, ending it at 487 °C. the higher thermal stability of PU synthesized with MDI compared with that synthesized with TDI may be associated to the more efficient reaction of MDI with polyols, this last based on the FTIR spectra of this PU where it can be noted that the signal of the remaining unreacted isocyanate is weaker than that observed in the spectra of PU synthesized with TDI, this based on the fact that the more urethane bonds the higher thermal stability.

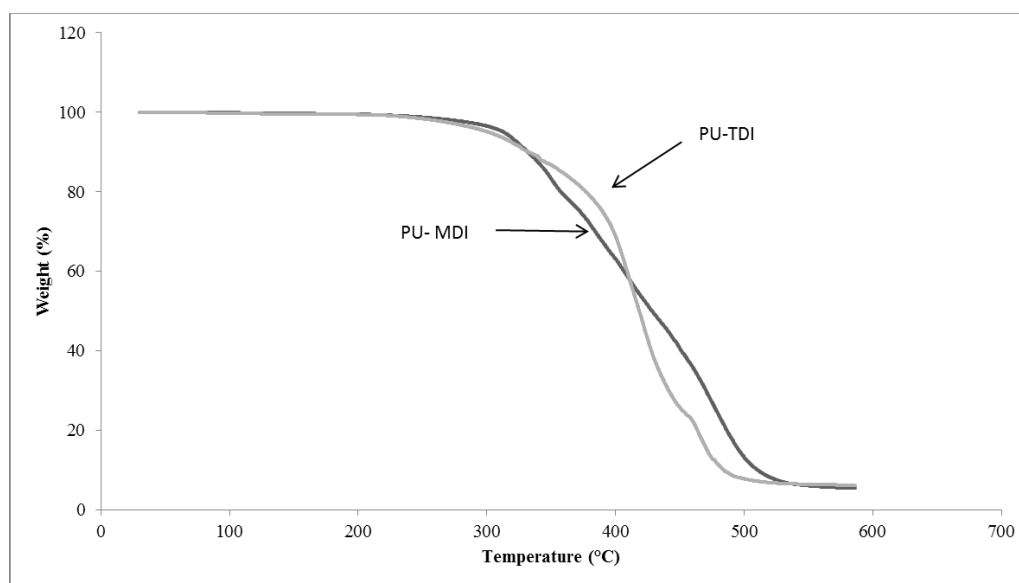


Figure 4. Curves TGA of PU-TDI and PU-MDI

PUs with TDI shown three weight loss (Figure 4), the first one at 348°C could be associated to a loss of moisture, linear aliphatic hydrocarbons and oligomers cottonseed oil, according to that reported for Valero *et al.* In the second weight loss the main decomposition at 425 °C could be due to the volatilization of the branches attached to the main backbone of PU (moieties of acids, esters or isocyanate that were not able to react) also low molecular weight compounds. This last was reported for Valero *et al.*, for PU from castor oil. The third weight loss is due to the decomposition of polyurethane networks (urethane bond breakage) [21].

Conclusions.

Polyols were obtained from chemical modification of cottonseed oil with an index of hydroxyl (284.5mg KOH / g), which is higher than those reported for polyols derived from soybean oil. It was also succeeded in establishing a technique for polyol obtaining using sulfuric acid as catalyst achieving hydrolysis of the epoxide simultaneously in the same reaction vessel with a total reaction time of 4 h, which is much shorter than the 8 to 24 h that reported by other authors [5]. On the other hand the reaction control with a hydroxyl index of 36.63 mg KOH/g, showed that it



is necessary the addition of sulfuric acid to produce the hydrolysis by nucleophilic substitution since the action of peracetic acid is minimal at 4 h of reaction.

All PU films prepared showed the same pattern of FTIR absorption signals indicative of the PU functional group, these patterns are consistent with those reported for PU obtained from petroleum derivatives and vegetable oils such as soybean and sunflower [3,4,6], which demonstrates that cottonseed oil may be a good raw material for the obtaining of this type of polymers. The isocyanate that reacts more efficiently with polyols was MDI when it is used at an isocyanate index of 1.2, this was established based on the differences in the intensity of the isocyanate band in the FTIR spectra of PU synthesized with (Figure 2 and 3).

Polyurethanes from cotton seed oil are thermally stable materials below 200° C, however higher stability is observed for PU synthesized with MDI than those with TDI which is attributed to the higher amount of residues of MDI remaining unreacted, on the other hand since thermal stability is related to the degree of crosslinking, we can conclude that PUs with MDI are more stable than those with TDI, due to the the polymerization is more efficient with MDI than with TDI. Thermal properties indicate that PU materials are elastomeric type and therefore they could have potential applications as a thermal isolation material.

References

- [1]A. Campanella and A. Baltanas . Latin American Applied Research. 35: 205-210 (2005).
- [2]Seniha F., Yusuf Yag y A. Tuncer. 2006. Polymers from triglyceride oils, Progress in Polymer Science 31:633–670.
- [3]I. Javni, Z. Petrovic´ , Guo A., Fuller R. . Journal of Applied Polymer Science. 77:1723–1734 (2000).
- [4]A. Guo, Demydov, Wei Zhang and S. Petrovic´ , Journal of Polymers and the Environment, 10(2):49-52 (2002).
- [5]Z. Petrovic´ , Sinadinovic´ -Fis´er, Zlatanic´ A. and Lava C.. Europe Journal Lipid Science Techno 104 :293–299 (2002)
- [6]Sinadinovic´ c-Fi´sera, Z. Petrovic´ ans Jankovi´ca. Milovan. Journal American Oil Chemical Society. 78:725–731(2001).
- [7]Boyaca L. and Beltran A. . Ingenieria e Investigacion. 30:136-140 (2010).
- [8]A. Beltran, and L. Boyaca. Ingenieria e Investigacion. 30 :188-196 (2010).
- [9]A. Guo, Zhang Wei and Z. Petrovic´ . Journal Material Science. 41: 4914–4920 (2006).
- [10]S. Ghosh Roy . . Thesis Master of Science in Forestry, University of Toronto(2009)
- [11]V. Sharma and PP. Kundu. Progress in Polymer Science. 33:1199-1215(2008).
- [12]J. León, Botánica de los cultivos vegetales, Costa Rica. pp. 324. (1987)
- [13]D. Honghai, Y. Liting, L. Bo, Y. Aihua and S. Guang Chemical Journal. 9: 44-50 (2007).
- [14]Association Official Analytical Chemistry Official Method 965.32. Hydroxyl Value of Oils and Fats Acetylation Method 1977.
- [15]I. Javni, S. Petrovic´ and Wei Zhang. Biomacromolecules. 6: 713-719(2005).
- [16]A. Guo, Wei Zhang and I. Javni. Journal Material Science. 41: 4914–4920 (2006).
- [17]S. Narine, K. Xiaohua, B. Laziz and S. Peter .Journal American Oil Chemical Society. 84:55–63 (2007).
- [18]A. Campanella and A. Baltanas. Catalysis Today, 107: 208–214 (2005).
- [19]J. Young-Kuk, Cheong In-Woo and Jung-Hyun Kim. Colloids and Surfaces. 179 :71–78 (2001).
- [20]V. Baudrit, B. Sibaja, H. Hernández and A. Alvarado .Revista Iberoamericana de Polimeros. 7: 99-112 (2006).
- [21]M. F. Valero, J.E. Pulido, A. Ramírez, Zhengdong Cheng. Revista Iberoamericana de Polimeros Vol.8(3) 203:217 (2007).

Estudio de la degradación térmica de algunos biopolímeros por TGA/FTIR

W. A. Herrera-Kao¹; M.I. Loria-Bastarrachea¹; H. Vázquez-Torres²; J.V. Cauich-Rodríguez¹; J.M. Cervantes-Uc*¹

¹Centro de Investigación Científica de Yucatán, C. 43 No.130, Col. Chuburná de Hidalgo, C.P. 97200, Mérida, Yucatán, México. *Correo-electrónico: manceruc@cicy.mx

²Departamento de Física. Área de Polímeros. Universidad Autónoma Metropolitana-Unidad Iztapalapa, Av. San Rafael Atlixco, No. 186, México, DF, México

RESUMEN

El análisis termogravimétrico (TGA) acoplado a la Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR) es una técnica que ha sido utilizada extensamente para estudiar la degradación térmica de polímeros ya que con ésta no solo se puede determinar la pérdida de masa de una muestra, sino también la naturaleza de los gases emitidos en ella. En este trabajo se estudia el efecto de la temperatura sobre la degradación de 3 diferentes biopolímeros que contienen grupos ésteres en su cadena principal: el políácido láctico (PLA), la policaprolactona (PCL) y el polihidroxibutirato (PHB). Los resultados obtenidos por TGA muestran que estos biopolímeros presentan una sola pérdida de masa y ésta se encuentra a 395°C para el PLA, 430°C para la PCL y 303°C para el PHB. Los espectros de FTIR de los gases obtenidos en los máximos de emisión, muestran bandas en 3578 cm⁻¹, del estiramiento O-H; bandas en el intervalo de 3060-2700 cm⁻¹ relacionadas con el estiramiento C-H; bandas de carbonilos (1790-1760 cm⁻¹) y bandas relacionadas con el estiramiento C-O en el intervalo de 1344-1146 cm⁻¹. Como era de esperarse, las bandas relacionadas con el estiramiento C-H son más intensas en los espectros de la PCL. En todos los casos hay evidencia de la emisión de CO₂, pero solo en el PLA hay emanación de CO. Por último, conviene señalar que aunque en todos los casos hay bandas de carbonilos, la frecuencia de absorción no es la misma para todos los casos.

Introducción.

Recientemente, los poliésteres alifáticos han recibido una particular atención debido a que presentan una alta biodegradabilidad y termoplaticidad además de que pueden ser producidos a partir de recursos renovables [1,2]. Estas características los hacen grandes candidatos para sustituir a una gran cantidad de materiales comerciales y los convierte en una alternativa para reducir la gran cantidad de basura plástica y reducir la contaminación ambiental, puesto que ellos pueden ser biodegradados a agua y dióxido de carbono bajo condiciones ambientales por una variedad de microorganismos contribuyendo así a la prevención de la acumulación de desperdicios [3,4]. Dado que para algunas aplicaciones tecnológicas los polímeros pueden ser procesados a elevadas temperaturas, es importante que sus propiedades de degradación sean conocidas a detalle. Ante esta perspectiva, la combinación del análisis termogravimétrico (TGA) acoplado a la Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR) es una técnica que ha sido utilizada extensamente para estudiar la degradación térmica de polímeros ya que con ésta no solo se puede determinar la pérdida de masa de una muestra, sino también la naturaleza de los gases emitidos en ella [5]. En este trabajo se estudia el efecto de la temperatura sobre la degradación de 3 diferentes biopolímeros que contienen grupos ésteres en su cadena principal: el políácido láctico (PLA), la policaprolactona (PCL) y el polihidroxibutirato (PHB).

Materiales y métodos.

Los materiales usados para este trabajo fueron el poli(ácido láctico) (PLA) obtenido de Ingeo 2002D-A, la poli(caprolactona) (PCL) obtenida de Aldrich Chemical Co., y poli(hidroxibutirato) (PHB) obtenido de Goldfellow, este último está compuesto de pellets amarillos y blancos. La degradación térmica de estos polímeros fue realizada usando un sistema TGA/FTIR Perkin Elmer, el cual consiste de un TGA Pyris 1 acoplado a un infrarrojo 1600. La masa de la muestra estuvo en el intervalo de 25 a 30 mg y fue calentada en un intervalo de temperatura de 50 a 650°C, a una rampa de calentamiento de 10°C/min. bajo una atmósfera de nitrógeno. La velocidad de flujo de nitrógeno dentro de la celda de gases del FTIR y del TGA fue de aproximadamente de 60 ml/min. La temperatura de la línea de transferencia de gases del TGA al FTIR fue mantenida a 250°C; la celda del IR también fue mantenida a 250°C. Los espectros de IR, un total de 48, fueron graficados en el intervalo de 4000-650 cm^{-1} , con una resolución de 4 cm^{-1} y un total de 8 barridos.

Resultados y Discusión.

En la Figura 1 se muestran los resultados obtenidos por TGA para todos los biopolímeros estudiados.

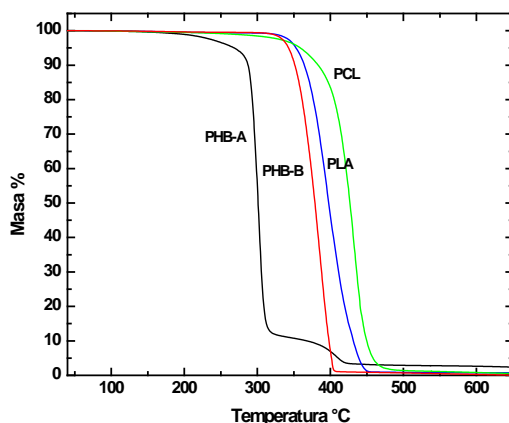


Figura 1. Curvas de TGA de la degradación térmica de los biopolímeros PLA, PCL y PHB.

Como se puede apreciar en la gráfica, el PHB está representado por dos muestras diferentes, etiquetadas como PHB-A y PHB-B, para diferenciar los dos tipos de pellets presentes en la muestra proporcionada por Goldfellow; la primera corresponde a los pellets de color amarillo y la segunda a los de color blanco. La Figura 1 muestra que todos los biopolímeros, con excepción del PHB-A, presentan una sola pérdida de masa, que inicia cerca de los 350°C. En contraste, el PHB-A presenta dos pérdidas de masa, la primera inicia alrededor de 250°C y la segunda es cercana a los 370°C; siendo la primera más evidente que la segunda. Es de llamar la atención que los pellets de diferente color y que provienen del mismo lote de muestra de PHB, presenten temperaturas de descomposición diferentes, siendo menor el valor obtenido para el PHB-A en comparación con el PHB-B. Conviene señalar que el comportamiento térmico reportado en la literatura para el PHB presenta una sola pérdida de masa [7]. En lo que respecta a la PCL, el

resultado que muestra la existencia de una sola pérdida de masa es similar a lo reportado por otros autores [1-2], aunque Persenaire *et al.* [6] reportaron un mecanismo de degradación en dos etapas utilizando un TGA de alta resolución. Los reportes para el PLA también señalan una sola pérdida de masa para este tipo de polímero [2,4,9-10].

En la Figura 2 se observa de mejor manera que estos biopolímeros, con excepción del PHB-A, presentan una sola pérdida de masa y ésta se encuentra a 395°C para el PLA, 430°C para la PCL y 386°C para el PHB-B; la muestra de PHB-A presenta dos pérdidas de masa a 303 y 410°C.

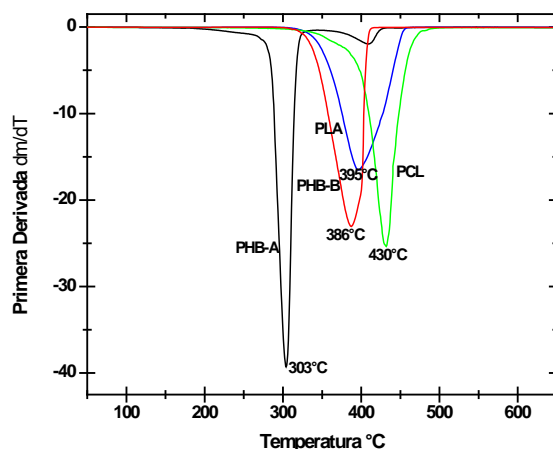


Figura 2. Curvas de la primera derivada de la degradación térmica de los biopolímeros PLA, PCL y PHB.

Los espectros de FTIR de los gases emitidos por la descomposición de la PCL, tanto los espectros en 3D como el obtenido en el máximo de emisión (espectro rojo) son mostrados en la Figura 3; adicionalmente, la figura 3 muestra espectros adicionales (444 y 456°C), al del máximo de emisión, por exhibir características importantes. Como se puede observar, el espectro en el máximo de emisión muestra bandas a 3576 cm^{-1} , debidas al estiramiento de grupos hidroxilo; una banda a 3086 cm^{-1} relacionada con el estiramiento $=\text{C-H}$; bandas en el intervalo de 2944-2872 cm^{-1} relacionadas con el estiramiento C-H de metilenos y una banda intensa cerca de 1164 cm^{-1} relacionada con el estiramiento del enlace C-O. También se observa una banda de carbonilo muy intensa, la cual después de un análisis minucioso se observó que estaba formada por el traslape de tres absorciones diferentes: una a 1772 cm^{-1} , una a 1756 cm^{-1} y la última a 1736 cm^{-1} . Como se puede notar, la banda a 1772 cm^{-1} es la más intensa en los gases emitidos a 432°C, mientras que prácticamente desaparece a 456°C, en donde prevalece únicamente la de 1736 cm^{-1} . La primera de estas bandas puede asignarse al carbonilo de un ácido carboxílico en fase de gas; de hecho algunos autores han relacionado esta banda con compuestos como el ácido hexenoico [5,6] y ácido hexanoico [1]. A la luz de los resultados obtenidos en este trabajo, la presencia del ácido hexenoico se considera más probable si se toma en cuenta la banda a 3086 cm^{-1} obtenida en los espectros. Por su parte, la banda a 1736 cm^{-1} ha sido asociada con la emisión de ϵ -caprolactona cíclica [5,6]. Por último, hasta nuestro conocimiento, no existen reportes que señalen la presencia de la banda a 1756 cm^{-1} , y ésta podría estar relacionada con el estiramiento

de un enlace tipo éster, lo que conduciría a pensar en la posible emisión de fragmentos de masa molecular pequeña de la PCL.

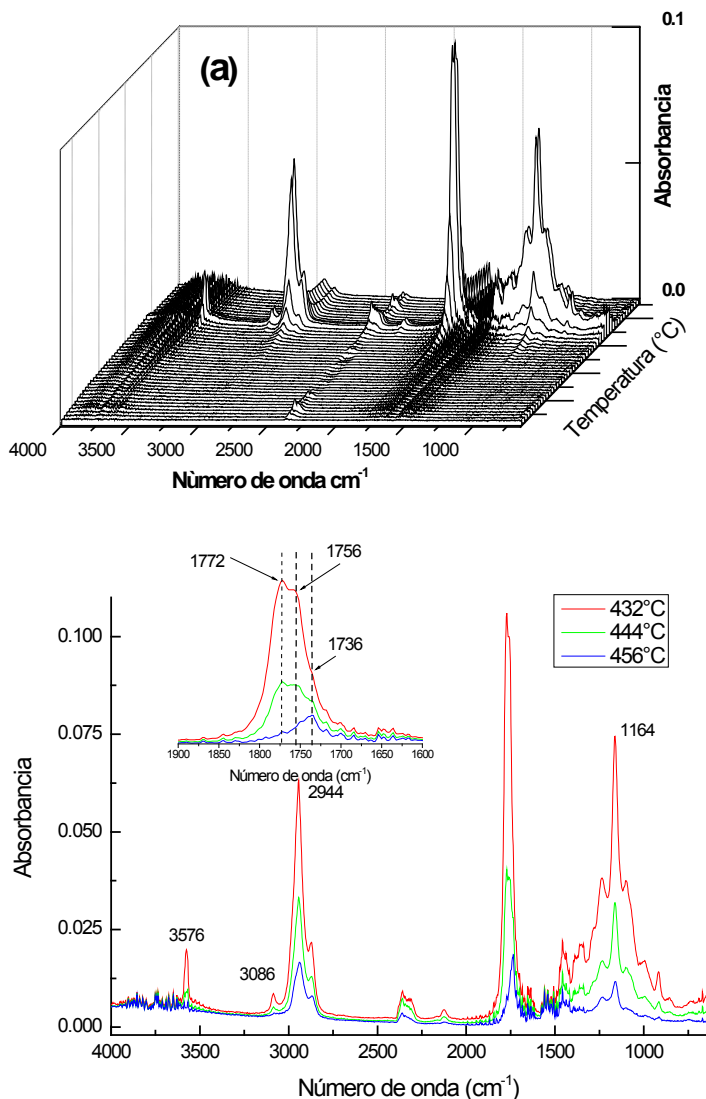


Figura 3. Espectros de FTIR de los gases obtenidos por la descomposición térmica de la PCL. Gráfica en 3D (a) y espectro en el máximo de emisión (temperatura 432°C) y espectros obtenidos a 444 y 456°C (b).

Conviene señalar que tanto Vogel *et al.* [5] como Persenaire *et al.* [6], han propuesto que la descomposición de la PCL se lleva a cabo en dos etapas; en la primera hay emisión de ácido hexanoico y en la segunda del monómero de la caprolactona; sin embargo, los resultados obtenidos en este trabajo parecen sugerir que ambos procesos se llevan a cabo simultáneamente, predominando el primero a menores temperaturas y el último a mayores. Un aspecto adicional obtenido por Persenaire *et al.* y no detectado en este trabajo es la emisión de cantidades

considerables de CO₂ junto con la ε-caprolactona. En nuestro caso, pequeñas bandas en el intervalo de 2400 a 2300 cm⁻¹, relacionadas con la emisión de dióxido de carbono, también fueron detectadas, pero fueron de mayor intensidad a menores temperaturas (432°C) que a mayores (444 y 456°C).

En la Figura 4, que corresponde a los espectros de FTIR de los gases emitidos en la descomposición térmica del PLA, se puede observar la presencia de una banda a 3576 cm⁻¹, que está asociada con el estiramiento O-H; bandas en la región de 3005 – 2600 cm⁻¹, asociadas con el estiramiento C-H se varios tipos de enlaces entre los que se puede destacar metilenos y de aldehídos y bandas a 1244 y 1106 cm⁻¹.

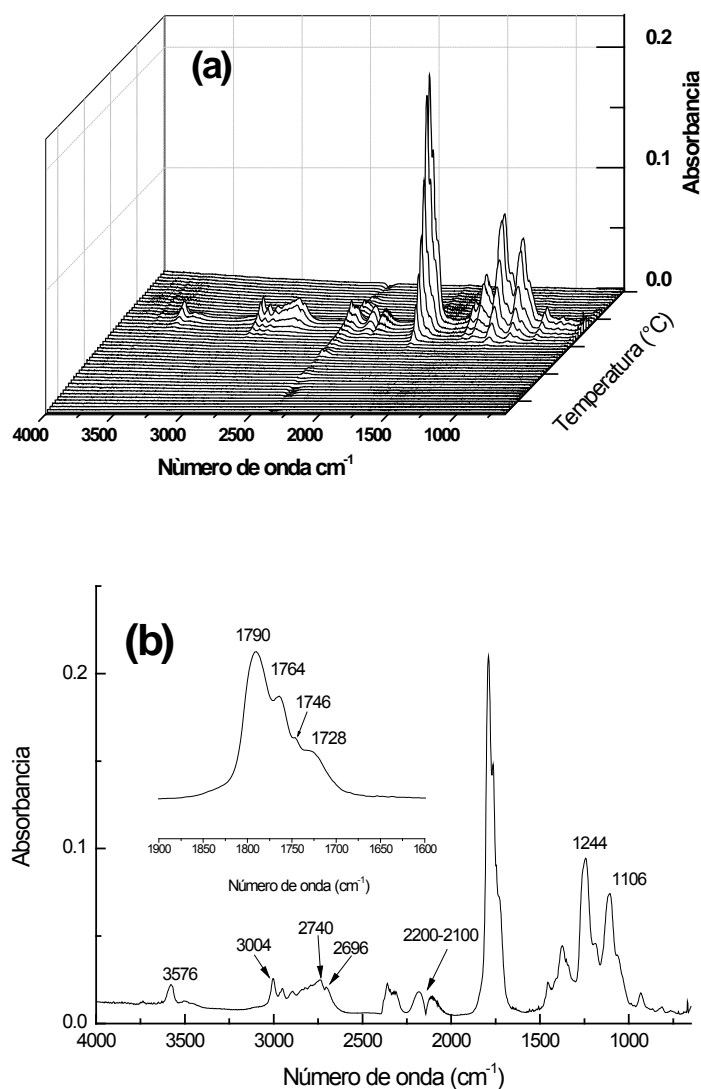


Figura 4. Espectros de FTIR de los gases obtenidos por la descomposición térmica del PLA. Gráfica en 3D (a) y espectro en el máximo de emisión (b).

También se puede observar bandas a 2360 y 2310 cm^{-1} relacionadas con la emisión de dióxido de carbono y señales en el intervalo entre 2200 y 2100 cm^{-1} relacionadas con monóxido de carbono. De nuevo, en la región de carbonilos, se puede observar una banda intensa, la cual está formada por el traslape de varias bandas en esa zona; así se pueden mencionar bandas a 1790 , 1764 , 1746 y 1728 cm^{-1} .

La descomposición térmica del PLA ha sido reportada por varios autores y, aunque existe cierta concordancia en lo que reportan algunos de ellos, el proceso está todavía lejos de ser comprendido totalmente. Por ejemplo, Vogel *et al.* [5] y Aoyagi *et al.* [10] han señalado que se producen principalmente acetaldehído y monómero de lactida, y en menor proporción tanto dióxido como monóxido de carbono. La presencia del acetaldehído puede ser verificada por las bandas a 2740 y 1728 cm^{-1} típicas de estos compuestos (aldehídos); mientras que aquellas obtenidas a 3004 , 2980 - 2860 , 1764 y 1244 cm^{-1} , podrían estar asociadas a la lactida. En este sentido, conviene señalar que hay autores que han señalado que la banda centrada en 1790 cm^{-1} , puede ser atribuida a la lactida [5], pero Nikolic *et al.* [12] quienes caracterizaron el monómero de este compuesto lo situaron a menores números de onda. Es probable que la banda a 1790 cm^{-1} esté relacionada con la emisión de ácidos carboxílicos durante la descomposición térmica del PLA; esta hipótesis sería soportada por la señales a 3576 y 2696 cm^{-1} , típica de este tipo de compuestos. Esto respaldaría lo observado por Kopinke *et al.* [11], que señala que es posible la presencia de ácido acrílico y oligómeros de éste durante la descomposición térmica de este biopolímero.

En la figura 5 se presentan los espectros de los gases generado por la descomposición térmica del PHB-A; el PHB-B presenta un espectro de degradación similar al espectro del PLA (no mostrado aquí), por lo que se concluye que la formulación del PHB de Goldfellow, está formado una mezcla de este polímero con el PLA. En los espectros de FTIR de los gases provenientes de la descomposición térmica del PHB se observa, de nuevo, la presencia de bandas en 3578 y 970 cm^{-1} debido al estiramiento de los grupos hidroxilo de ácidos carboxílicos. Así mismo, se puede notar que la banda de carbonilos está formada por el traslape de dos absorciones: una a 1770 y 1756 cm^{-1} . La primera parece confirmar la presencia de ácidos carboxílicos en los gases emanados; de hecho, varios autores [2,4,9-10] han reportado que uno de los principales productos de descomposición de este polímero es el ácido crotónico (ácido 2-butenoico). La presencia de este compuesto sería validada por las bandas a 3064 cm^{-1} , relacionadas con el estiramiento $=\text{C}-\text{H}$; la banda en 1662 cm^{-1} , que puede ser asignada a vibraciones del grupo $\text{C}=\text{C}$, y otras que aparecen a 1148 y 1098 cm^{-1} que pueden estar asociadas con los enlaces $\text{C}-\text{O}$. La presencia de dos tipos diferentes de enlaces $\text{C}-\text{O}$, junto con la banda de 1756 cm^{-1} , podría indicar la presencia de grupos ésteres en los productos emanados, como los reportados por Li *et al* [9].

Conclusiones

La descomposición térmica de la policaprolactona se lleva a cabo en una sola etapa en un intervalo de temperaturas de 350 - 500°C , donde ocurre simultáneamente la emisión de ácido hexenoico y ϵ -caprolactona, predominando el primer compuesto a menores temperaturas y el último a mayores; también es probable que exista emisión de oligómeros en este proceso. El poliácido láctico también se descompone en una sola etapa con emisión simultánea de aldeídos, lactida y ácidos carboxílicos. Por último, el polihidroxibutirato, aunque se descompone en dos



etapas, solo en la primera se detectaron compuestos mediante la técnica de TGA-FTIR, siendo éstos, ácido crotonico y ésteres de este ácido.

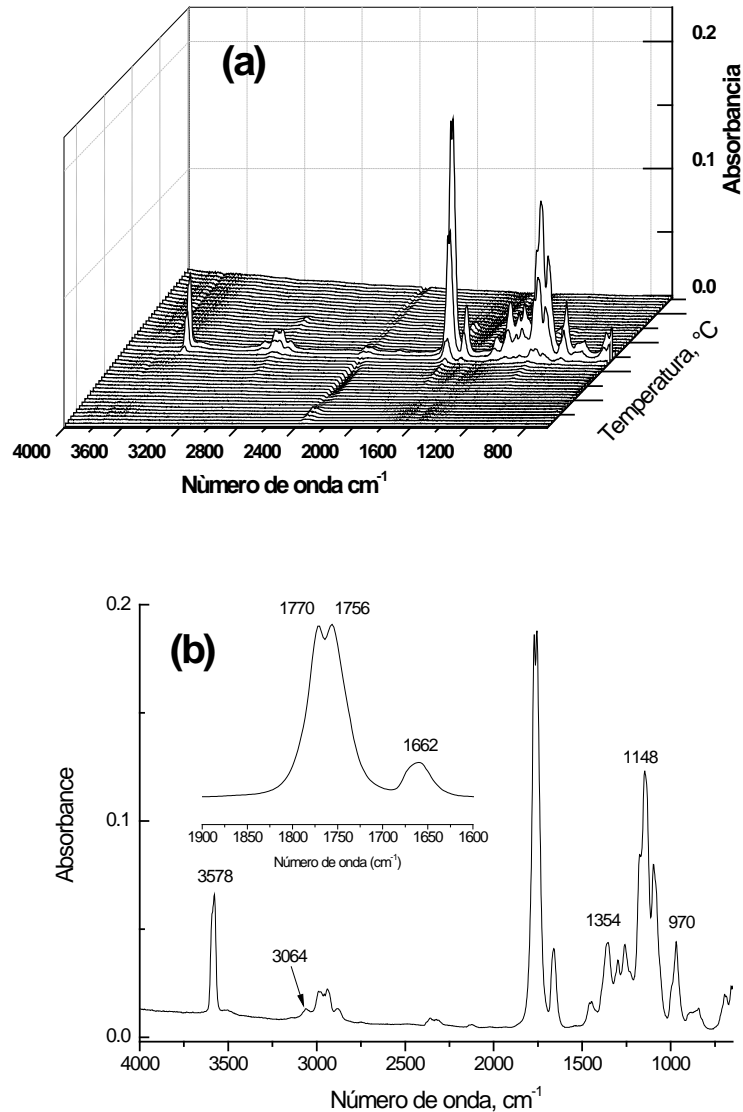


Figura 5. Espectros de FTIR de los gases obtenidos por la descomposición térmica del PHB-A. Gráfica en 3D (a) y espectro en el máximo de emisión (b).

Referencias

- 1) Ting-Ting Su, Heng Jiang and Hong Gong, (2008), *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 47, 398-403
- 2) Christian Vogel, Shigeakt Morita, Harumi Sato, Isao Noda, Yukihiro Ozaki and Heinz W. Siesler, (2007), *Applied spectroscopy*, 61, 755-763.

- 3) Matko Erceg, Tonka Kovacic, Ivka Klaric, (2005), Polymer degradation and stability, 90, 313-318.
- 4) N. Grassie and E.J. Murray (1984) Polymer degradation and stability, 6, 47-61.
- 5) Christian Vogel and Heinz W. Siesler, (2008), Macromol Symp, 265, 183-194.
- 6) Oliver Persenaire, Michael Alexandre, Philippe Degee and Philippe Dubois, Biomacromolecules (2001), 2, 288-294.
- 7) Hideki Abe, (2006), Macromolecular Bioscience, 6, 469-486.
- 8) Masayuki Yamaguchi and Keiichi Arakawa, (2006), European Polymer Journal, 42, 1479-1486
- 9) Si-Dong Li, Ji-Dong He, Peter H. Yu and Man Ken Cheung, (2003), Journal of Applied Polymer Science, 89, 1530-1536.
- 10) Yoshihiro Aoyagi; Koichi Yamashita, Yoshiharu Doi (2002), Polymer degradation and stability, 76, 53-59
- 11) Kopinke F-D, Remmler M. Mackenzie K., Möder M., Waschen O. (1996) Polymer degradation and stability, 53, 329-342.
- 12) Ljubisa Nikolik, Ivan Ristic, Borivoj Adnadjevic, Vesna Nikolic, Jelene Jovanovic, Mihajlo Stankovic. 2010, Sensors 10, 5063-5073.

Modificación superficial de materiales celulósicos para la síntesis de hidrogeles biodegradables.

D. Guevara-Ruiz^{1*}, A. González-Álvarez¹, A. Martínez-Ruvalcaba¹, F. Becerra-Bracamontes³, J. C. Sánchez-Díaz¹, M. A. Sánchez-Castillo², L. E. Cruz-Barba¹

¹Departamento de Ingeniería Química, Centro Universitario de Ciencias e Ingenierías, Universidad de Guadalajara, Blvd. M. García Barragán #1451, C. P. 44430 Guadalajara, Jalisco, México.

²Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Av. Manuel Nava #6 Zona Universitaria, C. P. 78210, San Luis Potosí, S.L.P., México.

³Departamento de Química, Centro Universitario de Ciencias e Ingenierías, Universidad de Guadalajara, Blvd. M. García Barragán #1451, C. P. 44430 Guadalajara, Jalisco, México.

*E-mail: guevararuiz@hotmail.com

RESUMEN

Se utilizaron dos compuestos naturales derivados de la celulosa, la carboximetil celulosa sódica (CMCNa) y la hidroxietil celulosa (HEC), además de utilizar ácido cítrico (AC) como entrecruzante, obteniendo así un hidrogel completamente biodegradable, biocompatible y seguro (no tóxico). Para el estudio de estos materiales, se determinaron las condiciones óptimas de polimerización, tales como las concentraciones y la temperatura. Además de caracterizar dichos materiales en cuanto a su cinética de hinchamiento lo que nos brinda información del comportamiento de los hidrogeles. Las propiedades de los polímeros usados en la síntesis de los hidrogeles se modificaron selectivamente mediante un tratamiento superficial en sistemas de descargas de barrera dieléctrica (plasma a presión atmosférica). Como consecuencia de dicha modificación, se obtuvo un cambio significativo en las propiedades de los hidrogeles preparados a partir de compuestos tratados con plasma comparados con aquellos que no fueron tratados.

Introducción

En recientes investigaciones se ha incrementado el interés en varios tipos de geles en áreas como la farmacéutica, la química de los alimentos, medicina y biotecnología [1]. La composición química de un hidrogel es de vital importancia en el diseño y control de algunas de sus propiedades tales como: su biocompatibilidad, propiedades mecánicas y propiedades superficiales. Para muchas aplicaciones se requiere un hidrogel con buenas propiedades mecánicas y con una gran capacidad de hinchamiento [2].

Los hidrogeles se usan para mantener la humedad de la tierra cultivada, como materiales absorbentes, en membranas, recubrimientos, microcápsulas, en productos para la industria del papel; también para la fijación de herbicidas, en cromatografía, como portadores de enzimas, en el procesamiento de alimentos, en el tratamiento del aire, como rellenos en pieles artificiales, como agentes de separación, etc. Pero sobre todas ellas destacan aquellas aplicaciones que podemos enmarcar en el campo de la biomedicina. Esta última utilización implica el cumplimiento de una serie de requisitos como son: una compatibilidad mínima con los tejidos, inalterabilidad frente a los procesos degradativos y una resistencia mecánica adecuada para cada uso.

El procesamiento por plasma involucra diferentes técnicas de tratamiento de materiales utilizando plasmas fríos para modificar las propiedades de los mismos. Los tratamientos pueden ser superficiales, ya sea por recubrimiento con una película delgada de otro material o por alteración de la estructura química superficial del material base, o bien por tratamientos volumétricos de modificación de la forma o composición química del material original, que se realizan utilizando gases parcialmente ionizados, denominados genéricamente "plasma". Las técnicas de modificación superficial que utilizan plasmas permiten adaptar las propiedades de la superficie de los materiales tratados a las condiciones de servicio, satisfaciendo así necesidades funcionales imposibles de cumplir por el material base [3].

Entonces a partir de la importancia del desarrollo de nuevos materiales que satisfagan necesidades tecnológicas, en este trabajo se sintetizaron hidrogeles de carboximetil celulosa e hidroxietil celulosa entrecruzados con ácido cítrico. Así mismo se estudio la cinética de hinchamiento de estos materiales, además de implementar una variante al modificar los polímeros precursores del hidrogel en un sistema plasma lo cual se reflejara directamente en su capacidad de hinchamiento. La importancia del estudio de la cinética de hinchamiento de estos materiales es que este procedimiento nos brinda información del comportamiento de los hidrogeles en las aplicaciones específicas que se les pretendan dar.

Experimental

Reactivos.

Los materiales que se utilizaron se enlistan a continuación: carboximetil celulosa sódica (CMCNa) de Sigma-Aldrich, hidroxietil celulosa (HEC) de Sigma-Aldrich, ácido acético grado analítico de Sigma, hidróxido de sodio grado analítico de J. T. Baker S. A. de C. V., agua bidestilada de Productos Selectopura, y oxígeno (O₂) extraseco, 99.5% de pureza, INFRA S.A. de C.V.

Tratamiento por plasma.

Los tratamientos por plasma de la CMCNa y la HEC se realizaron por separado mediante uso de plasmas no isotérmicos a presión atmosférica. Los tratamientos consistieron en la introducción de los polvos de CMCNa o HEC en un reactor rotatorio de descargas de barrera dieléctrica reportado en la literatura [4,5], en donde se generó una atmósfera de plasma de oxígeno que dio origen a reacciones en fase heterógena en la superficie de los polímeros para la incorporación de grupos funcionales que contengan oxígeno, tales como, carboxilo, carbonilo, oxhidrilo, etc.

Síntesis de los hidrogeles.

Los hidrogeles en forma de película de CMCNa/HEC se sinterizaron por la técnica de evaporación de solvente. La CMCNa se disolvió en agua bidestilada con ayuda de un agitador magnético. Por separado se disolvió la HEC también en agua bidestilada. Una vez disueltas y

homogenizadas las soluciones, se agregó el AC a la solución de HEC y posteriormente se mezclaron las dos soluciones. Una vez obtenida una mezcla homogénea se introdujo a un horno a 30 °C durante 24 horas para retirar el exceso de agua absorbida. Posteriormente se aumentó la temperatura para llevar a cabo la polimerización (50°C, 80°C y 100°C). La composición de los geles sintetizados es de 2% en sólidos totales con una relación de 3:1 en peso de CMCNa:HEC variando la cantidad de AC con respecto a los sólidos totales. Una vez polimerizado el gel, se secó a temperatura ambiente, y finalmente se cortó en cuadros, obteniendo así los xerogeles. Estas condiciones se utilizaron para sintetizar hidrogeles a partir de materiales modificados con cada uno de los tratamientos realizados. Se sintetizaron los hidrogeles de acuerdo a las siguientes combinaciones: CMC-T/HEC-T, CMC-T/HEC-NT y CMC-NT/HEC-T. Donde CMC-T es la carboximetil celulosa sódica tratada con plasma, CMC-NT es la carboximetil celulosa sódica no tratada, HEC-T y HEC-NT, lo equivalente pero para la hidroxietil celulosa. Se sigue el mismo procedimiento para el estudio de la cinética de hinchamiento.

Experimentos de hinchamiento.

Para iniciar los hinchamientos, las muestras secas se pesaron y después se colocaron en los medios de hinchamiento a temperatura ambiente. El pH de los medios de hinchamiento se midió con un potenciómetro Orion Star 5. Las muestras se extrajeron del agua y se pesaron a diferentes intervalos de tiempo después de remover el exceso de agua de la superficie con papel filtro. El hinchamiento (H) para cada muestra a un tiempo determinado (t) se calculó con la siguiente ecuación:

$$H = \frac{w_t - w_0}{w_0} [=] \frac{\text{Gramos de agua}}{\text{Gramo de xerogel}}$$

donde w_t es el peso de la muestra a un tiempo t y w_0 es el peso inicial del material sin hidratar (xerogel).

Resultados y Discusión

Se presentan los datos correspondientes a hidrogeles formados a partir de materiales precursores tratados con plasma, materiales precursores sin tratar, así como combinaciones de un material tratado y uno sin tratar. Es decir, se muestran datos para hidrogeles CMCNT-HECNT (control), CMCT-HECT, CMCT-HECNT y CMCNT-HECT. Los tratamientos se designaron en función del ciclo de trabajo utilizado conforme a la siguiente tabulación:

Ciclo de trabajo	45%	37.5%	30%	22.5%	15%
Numero de tratamiento	1	2	3	4	5

De esta forma, la etiqueta CMCT1 corresponde a la carboximetil celulosa sódica modificada por el tratamiento número 1, y de manera similar se interpretan el resto de las etiquetas.



La figura 1 muestra los resultados de la cinética de hinchamiento hasta 300 horas de hinchamiento para los hidrogeles formados con carboximetil celulosa sódica e hidroxietil celulosa en su forma original y también los sintetizados con materiales modificados. Se hace la comparación con todos los tratamientos realizados, con una muestra de control sintetizada bajo las mismas condiciones experimentales (equipos, condiciones ambientales, etc.). Se puede observar que todas las muestras sintetizadas con materiales modificados presentaron un mayor hinchamiento que la muestra de control, manteniéndose estables por el mismo lapso de tiempo. También se puede apreciar que el tratamiento 1 y el tratamiento 5 no presentaron cambios significativos con respecto al control, en tanto que los otros tres tratamientos aparentan un comportamiento similar entre ellos. Es importante observar que el hinchamiento máximo que se registro de la muestra con tratamiento 3 es de aproximadamente 10 veces mayor que el de la muestra de control.

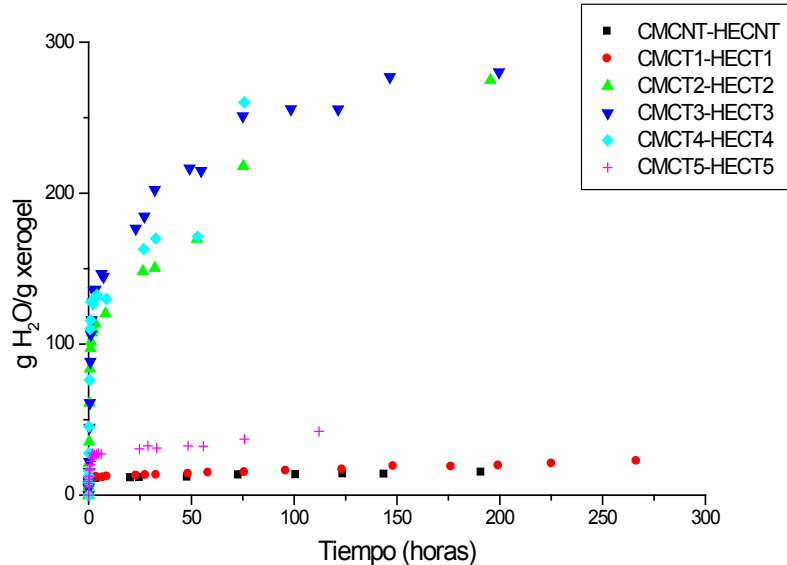


Figura 1 Comparación de la cinética de hinchamiento de la muestra CMCNT-HECNT con las muestras CMCT-HECT.

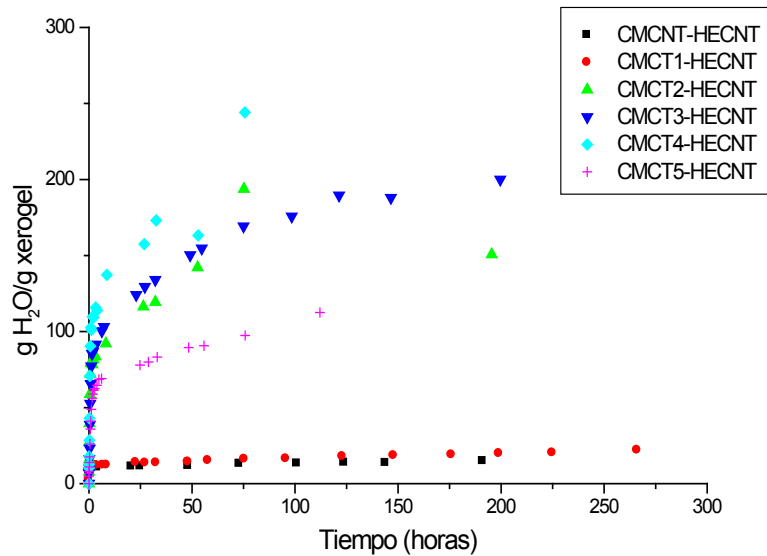


Figura 2 Comparación de la cinética de hinchamiento de la muestra CMCNT-HECNT con las muestras CMCT-HECNT.

En la figura 2 se observa el comportamiento para muestras CMCT-HECNT. En este caso el material sintetizado con los polvos modificados por el tratamiento 5 mostró un hinchamiento intermedio, además de que los hinchamientos fueron menores a los alcanzados en el caso de la combinación CMCT-HECT.

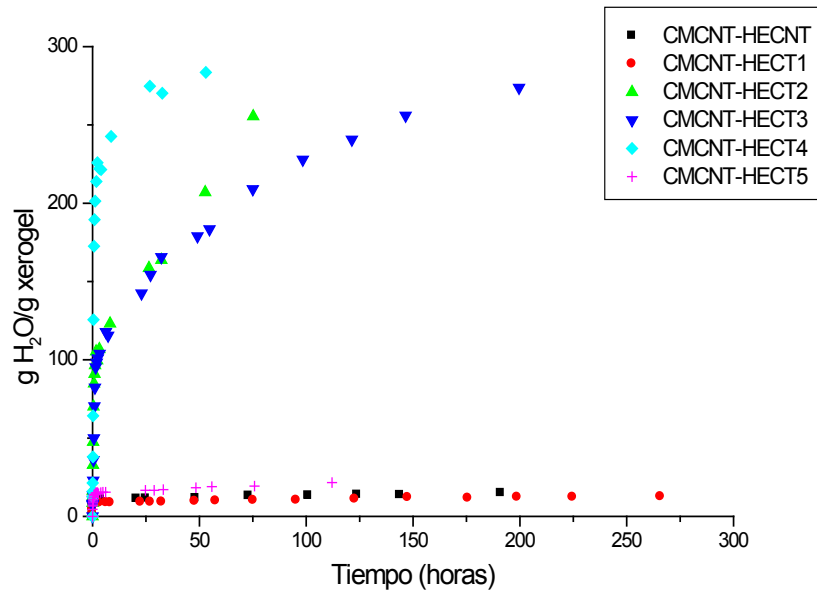


Figura 3 Comparación de la cinética de hinchamiento de la muestra CMCNT-HECNT con las muestras CMCNT-HECT.

Los datos para la combinación CMCNT-HECT se muestran en la figura 3. Se puede observar que en este caso, la muestra sintetizada con los productos del tratamiento 5 se comportó nuevamente, de manera similar al control, al igual que el tratamiento 1. Los resultados que corresponden a esta combinación son muy parecidos a los de la combinación CMCT-HECT. El hinchamiento viene regulado por la cantidad de entrecruzante y otros factores, como los grupos añadidos por el uso de la HEC. En las figuras anteriores se puede apreciar que hay un efecto más significativo cuando se utiliza la HECT, ya sea en combinación con CMCT o CMCNT, ya que cuando se utiliza HECNT se presentan hinchamientos menores.

En general el aumento en la capacidad de hinchamiento después de modificar el material, se debe a la implantación de grupos hidrofílicos en la superficie de los polvos, lo que mejoró su solubilidad por separado y su capacidad de hinchamiento como hidrogeles.

Conclusiones

La modificación superficial de la carboximetil celulosa sódica y la hidroxietil celulosa fue lograda utilizando un sistema de descarga de barrera dieléctrica, empleando oxígeno como gas precursor.

El tratamiento con oxígeno aumentó la hidrofiliidad de los polvos, que al ser utilizados para sintetizar hidrogeles a una temperatura de 80°C la reacción de entrecruzamiento tiene mayor efectividad, lo cual se refleja en la mejoría de la integridad mecánica de los materiales, además de mejorar también la capacidad de hinchamiento de los hidrogeles, en algunos casos, por un factor de 10.

Referencias

- [1] Hoffman, A. S., *Adv Drug Deliv Rev*; 54, 3 (2002).
- [2] Peppas, N. A., *Eur J Pharm Biopharm*; 50, 27 (2000).
- [3] Rodrigo, A., *Rev. Argent Nuclear*, 8:57, 31-42 (1996)
- [4] Lugo Vega, C., “Modificación superficial de materiales mediante el uso de un reactor rotatorio de plasma DBD a presión atmosférica” Tesis de Maestría en Ingeniería Química, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, (2011).
- [5] Guevara Ruiz, D., “Modificación de materiales celulósicos para la síntesis de hidrogeles biodegradables novedosos” Tesis de Maestría en Ingeniería Química, Universidad de Guadalajara, (2012).



Uso de Semi-IPN en Liberación Controlada de Fertilizantes

J. Patiño-Espinosa¹, F. Becerra-Bracamontes², E. Cruz-Barba¹, A. Martínez-Ruvalcaba¹, A. González-Álvarez¹,
J. C. Sánchez-Díaz^{*1}

²Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Guadalajara, Blvd. Marcelino García Barragán, 14210, Guadalajara Jalisco, México. sanchezdiaz@gmail.com

²Departamento Química, Universidad de Guadalajara, Blvd. Marcelino García Barragán, 14210, Guadalajara Jalisco, México.

RESUMEN

En la actualidad existen diversos programas nacionales para hacer frente al creciente demanda de fertilizantes. El fertilizante ideal es aquel que provee los nutrientes esenciales y preferentemente con una razonable retención de agua. El fertilizante debe proveer a la planta los nutrientes esenciales tales como el nitrógeno, fósforo, potasio y zinc, y buscar que la matriz de la cual se lleva a cabo la liberación sea de lenta velocidad de liberación. Por otro lado, también se pretende que dicho fertilizante se libere desde materiales amigables con el medio ambiente, por lo que en este trabajo se lleva a cabo la síntesis, caracterización y las pruebas de liberación. Los hidrogeles son polímeros que son capaces de alterar sus arreglos y extensiones en el espacio en respuesta a cualquier esfuerzo a que sean sometidos. Las cadenas están unidas por enlaces covalentes que forman nudos o puntos de reticulación. En el caso de redes poliméricas entrecruzadas, el entramado molecular está fijado por nudos formados por enlaces covalentes. La apariencia externa de un gel depende de la proporción líquido/sólido. En el caso de polímeros entrecruzados, los geles tienen un aspecto de sólidos elásticos. Hay reportes liberación de urea desde hidrogeles poliméricos de acrilamida con ácido acrílico y ácido maléico, por lo que en este trabajo se llevan a cabo las experimentaciones y cálculos necesarios para determinar los coeficientes de difusión desde el copolímero de acrilamida-co-ácido acrílico/almidón hidroxietilado.

Introducción

Los geles son redes poliméricas tridimensionales entrecruzadas e hinchadas con un fluido. El término hidrogel se utiliza para denominar a los geles que se caracterizan específicamente por su extraordinaria capacidad para absorber agua, de allí que en la literatura también se les clasifique dentro de los polímeros de redes expandibles. Las características de los monómeros que lo forman y el grado de entrecruzamiento determinan las propiedades de hinchamiento del hidrogel seco (xerogel) y, por tanto, su campo de aplicación [1].

Los hidrogeles se caracterizan por presentar una serie de características particulares como:

- Carácter hidrófilo. Se debe a la presencia en la estructura de grupos polares afines con el agua como: -OH, -COOH, -CONH, -CONH₂, y -SO₃H [2].
- Insolubilidad en agua. Se debe a la existencia de una red polimérica tridimensional en su estructura molecular. Este entrecruzamiento puede ser originado por la existencia de fuerzas



cohesivas débiles (fuerzas de Van der Waals y enlaces de hidrógeno), enlaces covalentes o iónicos [3].

- Consistencia suave y elástica. Esta característica se encuentre determinada por el monómero hidrófilo de partida y la baja densidad de entrecruzamiento del polímero [4].
- Conservación de la forma. Los hidrogeles se hinchan en agua aumentando considerablemente su volumen hasta alcanzar un equilibrio fisicoquímico, sin perder su forma, como resultado del balance entre las fuerzas intermoleculares dispersivas y las cohesivas que actúan sobre las cadenas del polímero en su estado hinchado [5].

Debido a que la insolubilidad del hidrogel es originada por la existencia de una malla o red tridimensional en su estructura, es necesario que justo a los elementos requeridos en cualquier reacción de polimerización (disolvente, monómero e iniciador), se introduzca un agente entrecruzante para obtener una estructura reticulada, la cual permite alojar en su interior al disolvente. Comúnmente, un agente entrecruzante se caracteriza por poseer varios grupos reactivos en su estructura. En el caso de la polimerización en cadena, se requiere que los monómeros insaturados contengan por lo menos dos dobles enlaces para poder originar el entrecruzamiento de las distintas cadenas que componen el polímero. Así, en la mayoría de casos suelen utilizarse compuestos tetra y hexa-funcionales como agentes entrecruzantes. Sin embargo, se debe tener en cuenta que las fuerzas cohesivas que permiten el entrecruzamiento no se restringen a ser tan sólo de carácter covalente, ya que también intervienen otras fuerzas como las electrostáticas, las hidrófobas, las interacciones dipolares y los enlaces de hidrogeno [6].

Desde hace algunos años los polímeros hidrogeles están siendo muy utilizados en el campo de la biomedicina, especialmente, en la fabricación de implantes como cartílagos; también son aprovechados como materiales óptimos en la liberación controlada de fármacos, debido a que su porosidad puede ser controlada [7].

En este estudio se propone la utilización de acrilamida, ácido acrílico y almidón hidroxietilado, porque la poli(acrilamida) es un polímero reticulado que conserva su naturaleza hidrófila y puede absorber una gran cantidad de agua y, con esto, aumentar su volumen. Algunas de las ventajas que presentan los hidrogeles basados en acrilamida es que son químicamente inertes, transparentes y estables en un amplio intervalo de pH, temperaturas y fuerza iónica [8]. El ácido acrílico y la poli(acrilamida) son monómeros con grupos funcionales ionizables de los cuales se obtienen hidrogeles que absorben gran cantidad de agua y tienen pobres propiedades mecánicas, por esta razón, las estructuras mencionadas se utilizan para modificar monómeros menos hidrófilos como el almidón [9].

Por la importancia de lo antes expuesto, en el presente trabajo, se sintetizaron diversos hidrogeles poliméricos utilizando acrilamida (AM), ácido acrílico (AA) y almidón hidroxietilado (AH), variando los porcentajes de almidón en 1, 5 y 10%. Como agente entrecruzante se utilizó N,N'-metilenobis(acrilamida) y, diclorhidrato de 2,2'-azobis(2-metilpropionamida) como iniciador. Además se realizaron estudios de absorción de agua pura de estos materiales. Por otro lado, se estudió la cinética de liberación de estos polímeros cargados con urea.



Experimental

Materiales

Para el proceso de polimerización se emplearon los siguientes reactivos: la acrilamida (AM) (99%), el ácido acrílico (AA) (99%), el almidón hidroxietilado (AH), el iniciador diclorhidrato de 2,2'-Azobis(2-metilpropionamida) (97%) y el agente entrecruzante N,N'-metilenobisacrilamida (BIS) (98%). Se empleó además urea como ingrediente activo para estudiar la liberación controlada.

Equipo

Para el proceso de polimerización es necesario conservar los hidrogeles a 60°C durante 24 horas, por lo cual se emplea un horno digital con control por microprocesador, convección mecánica y que alcanza hasta 300°C. En el estudio de la liberación de urea es necesario medir la absorbancia de diversas muestras, para lo cual se utiliza un espectrofotómetro GENESYS 10UV con un ancho de banda espectral de 5 nm, la fuente luminosa es de xenón, un rango de longitud de onda de 190-1100nm.

Síntesis del Hidrogel

Del total de la cantidad para sintetizar un hidrogel el 95% fue agua destilada, y 5% polímeros, iniciador y agente entrecruzante. Del 5% de los sólidos totales, 5% fue de ácido acrílico, el cual no varío, y los porcentajes en peso de almidón fueron 1, 5 y 10%. De los sólidos restantes 1% fue del iniciador y otro 1% del agente entrecruzante. El remanente de los sólidos restantes fue acrilamida. Las cantidades correspondientes de acrilamida, ácido acrílico y entrecruzante se disuelven en 15% de agua destilada, por separado se disuelve el almidón, en el resto de agua destilada, calentando a 60°C hasta total disolución. A continuación se mezclan las dos soluciones y se agrega el iniciador, se agita hasta total disolver completamente el iniciador y se vacían en frascos viales. Finalmente se colocan en el horno por 24 horas a una temperatura de 60 a 65°C.

Con fines comparativos se sintetizará dos blancos, uno sin almidón y otro sin almidón ni ácido acrílico, para comparar las ventajas de agregar almidón a la copolimerización.

- Blanco con base en acrilamida: Se copolimerizará una mezcla de 95% de agua destilada, 5% de sólidos totales, de los cuales 1% es el iniciador, el otro 1% es agente entrecruzante, y el resto es acrilamida.
- Blanco con base en acrilamida y ácido acrílico: Se copolimerizará una mezcla de 95% de agua destilada, 5% de sólidos totales, de los cuales 5% es ácido acrílico, de los sólidos restantes, 1% es iniciador y el otro 1% es agente entrecruzante, y el resto es acrilamida.

Transcurrido las 24 horas, en el horno, los frascos viales se rompen, para sacar el hidrogel. Los hidrogeles son cortados en forma de pastilla y se secan en horno por aproximadamente 24 horas a 60°C. Y finalmente son lijados y pulidos.

Cinética de Hinchamiento



Los estudios de hinchamiento se llevan a cabo sumergiendo las pastillas secas de polímeros (xerogel), previamente pesadas, en un baño con agua destilada a temperatura ambiente. El control de peso de hinchamiento se hace siguiendo el incremento de peso de las pastillas en función del tiempo. Dicho seguimiento se realiza hasta el tiempo en que no se presenten variaciones significativas en el peso del hidrogel. El contenido de agua se calcula a partir de la siguiente ecuación: $H = \frac{(\text{peso húmedo} - \text{peso seco})}{(\text{peso seco})} \times 100$.

Liberación de Urea

Se hace una curva de calibración preparando una solución madre aforando 0.1 gr de urea a un litro con agua destilada. De la solución obtenida se realizan diluciones a las cuales se les mide la absorbancia a 196 nm en el espectrofotómetro, para con los datos de concentración y absorbancia realizar una curva de calibración.

Los xerogeles, previamente sintetizados, son pesados y sumergidos en una solución concentrada de urea durante tres días. Esta solución se obtiene al disolver 7.5 gr de urea en 50 gr de agua destilada. Transcurridos tres días, sumergidos en esa solución, son pesados y puestas en cajas Petri para ser secados a 50°C y a esa temperatura permanecen hasta que estén totalmente secos. Ya secos son pesados y medidos. Midiendo su diámetro y espesor.

Los experimentos de liberación se realizaron a temperatura ambiente, en 200 ml de agua destilada bajo agitación constante de 600 rpm. El seguimiento de liberación se efectuó tomando, a distintos intervalos de tiempo, alícuotas de 5 ml de la solución en donde se encontraba inmersa la pastilla de hidrogel. En seguida, de cada muestras obtenidas se toma un mililitro y se afora a 100 ml con agua destilada. A estas diluciones se les determina la absorbancia a 196 nm en el espectrofotómetro. Y con la ecuación de la línea recta obtenida de los datos de la solución madre se calculó la concentración en cada muestra.

Resultados y Discusión

Los resultados muestran la variación del contenido de agua en el xerogel como función del tiempo de inmersión para los discos preparados con las composiciones antes indicadas y a temperatura ambiente, empleando agua destilada como medio de hinchamiento. Todos los hidrogeles con almidón hidroxietilado, en contacto con agua destilada, mostraron evidencias de una eficiente absorción de agua. Superando a los sintetizados solo con acrilamida y los sintetizados con acrilamida y ácido acrílico. El hidrogel elaborado solo con acrilamida resulto ser el más resistente conservando su forma hasta el final del experimento de cinética de hinchamiento.

En el caso de las muestras con 1% w/w de almidón hidroxietilado se encontró que las muestras mantienen su forma hasta el final de las pruebas de cinética, llegan a un porcentaje de contenido de agua del 77.7% lo que representaría que un gramo de xerogel que contiene el almidón hidroxietilado al 1% puede retener 760 gramos de agua. Este porcentaje de hinchamiento aumenta al 80.5% para la muestras con 5% de almidón y a 87% para las muestras con 10% de

almidón hidroxietilado; sin embargo estos últimos hidrogeles se desbaratan rápidamente. Al incrementar el contenido de almidón se disminuye la resistencia de los materiales. Comparando estos materiales con un hidrogel de acrilamida encontramos que esta referencia de acrilamida (blanco de acrilamida) solo hincha un 6.4%, mientras que un hidrogel de referencia que contiene acrilamida y ácido acrílico hincha hasta un 62%, pero también son hidrogeles que se desbaratan fácilmente.

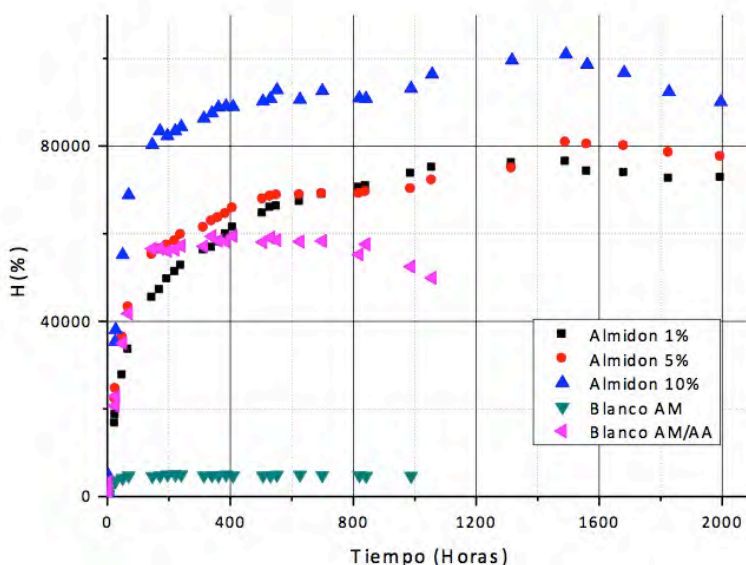


Figura 1. – Comparación del porcentaje de contenido de agua, H (%) en función del tiempo, a temperatura ambiente para los hidrogeles con almidón al 1, 5, 10% y de las referencias de acrilamida y acrilamida/ácido acrílico.

Para el cálculo de los gramos de urea liberada se utiliza la siguiente relación:

$$y \left(\frac{\text{mg}}{1000\text{ml}} \right) \times \frac{\text{ml a los que se afora}}{\text{ml de muestra tomada}} \times (\text{agua en la que se libero la urea})$$

Los resultados obtenidos se muestran considerando que la concentración calculada fue en mg/1000ml, que se tomó 1 ml de la muestra y se aforo a 100ml con agua destilada, que al inicio para realizar la liberación se agregó 200 ml de agua destilada y, que cada alícuota tomada de muestra fue de 5 ml. Para el cálculo de la urea cargada se consideró la diferencia de peso entre el xerogel cargado y seco y el peso del xerogel antes de ser cargado con urea. La fracción liberada se obtuvo al dividir los miligramos de urea liberada en cada instante de tiempo y la urea total cargada.

En la figura 2 vemos que el hidrogel con almidón hidroxietilado al 10% libera la mayor fracción de la urea que contiene, y que la fracción que libera el hidrogel de acrilamida es similar a la de

este. También que el hidrogel que contiene almidón hidroxietilado al 1% libera la menor fracción de la urea que contiene.

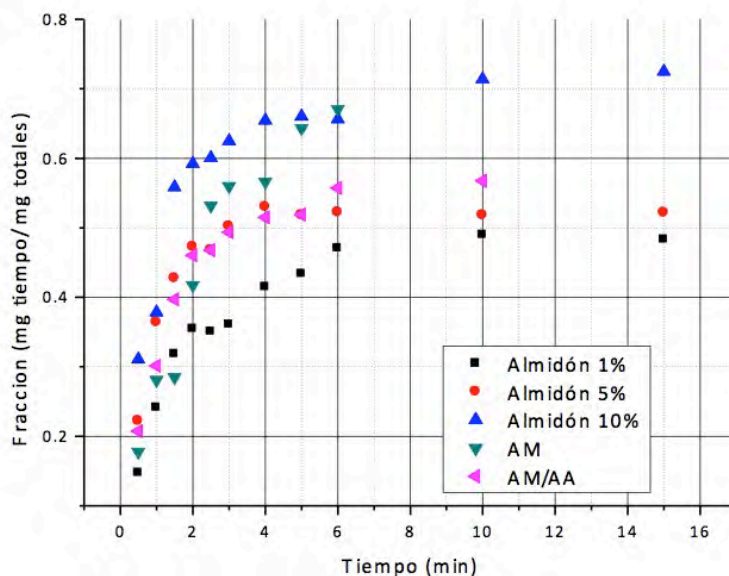


Figura 2. – Tiempo contra fracción de urea liberada de la cinética de liberación de los hidrogeles enteros.

Conclusiones

Todos los hidrogeles con almidón hidroxietilado, en contacto con agua destilada, mostraron evidencias de una eficiente absorción de agua. Superando a los sintetizados solo con acrilamida y los sintetizados con acrilamida y ácido acrílico. El hidrogel elaborado solo con acrilamida mostro, visualmente ser el más resistente conservando su forma hasta el final de la cinética.

Con los datos obtenidos se puede concluir que a mayor porcentaje de almidón hidroxietilado se obtiene una mayor capacidad de absorción de agua. También se puede observar que a menor porcentaje de almidón hidroxietilado se obtiene una mayor resistencia en la estructura del hidrogel. Las ventajas que adquieren los hidrogeles con almidón hidroxietilado son una mayor capacidad de absorción y mayor resistencia en su estructura, comparándolos con el hidrogel de acrilamida y ácido acrílico. Las desventajas de los hidrogeles con almidón hidroxietilado, es que su estructura visualmente es más frágil comparada con la de los hidrogeles de acrilamida. Se puede controlar el hinchamiento dependiendo de la cantidad de almidón hidroxietilado.

En la cinética de liberación se observó que, los hidrogeles que contiene almidón hidroxietilado, liberan la urea en los primeros siete minutos al igual que los elaborados con acrilamida y ácido acrílico, mientras que los elaborados con acrilamida liberan muy poca urea en ese intervalo de tiempo.

Referencias

- [1] I. Katime, O. Katime, D. Katime, *Los Materiales Inteligentes de Este Milenio: Los Hidrogeles Macromoleculares. Síntesis, Propiedades y Aplicaciones*, Servicio Editorial de la Universidad del País Vasco, Bilbao, España (2004).
- [2] G. Friends, J. Künzler, J. McGee, *J. Applied Polymer Science*, 49, 1869 (1993).
- [3] S. B. Ross-Muphy, H. McEvoy, *Polymer Journal*, 18, 2 (1986).
- [4] P. Allen, D. J. Bennett, D. Williams, *European Polymer Journal*, 28, 347 (1992).
- [5] V. Kúdela, *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, ed. J. I. Roschwitz, Wiley, New York, Vol 7, 783 (1987).
- [6] C. S. Brazel, N. A. Peppas, *Macromolecules*, 28, 8016 (1995).
- [7] S. Chaterji, I. Keun Kwonb, K. Park, *Progress in Polymer Science*, 32, 1083 (2007).
- [8] E. Ortiz-Lucio, R. Antonio-Cruz, J. Cruz-Gómez, A. M. Mendoza-Martínez, A. B. Morales-Cepeda, *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 7, 247 (2006).
- [9] <http://www.eis.uva.es/~macromol/curso05-06/medicina/hidrogeles.htm>

Comportamiento Reológico de Poliacrilamidas Hidrófobamente modificadas sintetizadas vía RAFT

Valeria Jordana González Coronel, Everardo Ortega Pasten, J. Deysi Santamaria Juárez

Facultad de Ingeniería Química, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Av. San Claudio y 18 Sur s/n CP 72570, Puebla, Puebla. valeria.gonzalez@correo.buap.mx

RESUMEN

Recientemente Jiménez Regalado y col, sintetizó una serie de familias de polímero base acrilamidas, tipo telequérico (grupos hidrófobos en los extremos), multiunión (grupos hidrófobos en el interior) y combinados (en los extremos e interior de la cadena polimérica); y observo un efecto sinérgico en este último tipo de polímeros, ya que fueron los que presentaron los valores de viscosidad, tiempo de relajación y módulo elástico más altos. Sin embargo quedo a discusión si las viscosidades que presentaban todos estos polímeros estaba siendo afectadas por el peso molecular tan alto que poseen (del orden de 250000g/mol), ya que se sintetizaron vía radicales libres en solución. En este trabajo se pretende demostrar que las propiedades reológicas excepcionales de estas estructuras poliméricas se deben a la localización de los grupos hidrófobos y no al tamaño de la cadena hidrosoluble. Por lo que se sintetizaron tres estructuras poliméricas vía polimerización controlada RAFT. La polimerización se llevo a cabo en solución, utilizando como agente de transferencia el ditiobenzoato de bencilo en una relación 2:1 con el iniciador. Con los polímeros sintetizados se prepararon soluciones acuosas. Estas se analizaron en un reómetro para observar la variación de la viscosidad en función de la velocidad de corte. Se observo que las soluciones menos concentradas muestran un comportamiento newtoniano, y las más concentradas muestran un plato newtoniano seguido de un comportamiento reoadelgazante. De acuerdo a las concentraciones analizadas se observo que el polímero con valores de viscosidad más bajos fue el multiunión, seguido del telequérico y finalmente el combinado tiene las viscosidades más altas.

Introducción

Los polímeros hidrófobamente modificados, también llamados *polímeros asociativos* son conocidos por aumentar las propiedades reológicas en soluciones acuosas, frecuentemente referidos como espesantes asociativos. Debido a sus marcadas propiedades reológicas, estos polímeros tienen muchas aplicaciones industriales tales como estabilizadores, floculantes, formulaciones de pinturas, cosméticos, alimentos, papel, reductores de arrastre, controladores en liberación de fármacos y agentes biológicos/médicos.

Estos polímeros son generalmente obtenidos de polímeros hidrosolubles modificados con relativamente bajas cantidades de grupos hidrófobos.

Los polímeros asociativos pueden ser categorizados de acuerdo a la estructura y su naturaleza química.

Existen 2 grandes familias de polímeros asociativos: los polímeros asociativos *telequéricos*, en los cuales las modificaciones hidrófobas son localizadas a solo extremos de la cadena principal; los polímeros asociativos *multiuniones*, en los cuales las modificaciones hidrófobas están distribuidas aleatoriamente a lo largo de la cadena principal.

Durante varias décadas se han dedicado extensas investigaciones al estudio de polímeros hidrosolubles hidrófobamente modificados, debido a sus aplicaciones en diversas áreas, siendo la más usual la de la industria de los recubrimientos. En estas investigaciones mucho se ha dicho sobre el efecto que tiene la localización de los grupos hidrófobos en las cadenas hidrosolubles en la viscosidad de las soluciones de tales polímeros, sin embargo tales efectos se analizaban en polímeros telequéricos (tipo HEUR), y polímeros multiunión (tipo HASE), sin embargo la cadena hidrosoluble es de diferente naturaleza química por lo que las comparaciones y conclusiones no son tan válidas.

Experimental

Los polímeros fueron sintetizados previamente, cabe destacar que se sintetizaron vía RAFT. La polimerización se llevó a cabo en solución utilizando como agente de transferencia ditiobenzoato de bencilo y en una relación 2/1 con el iniciador; en los casos del polímero telequérico y combinado se usó un iniciador modificado hidrófobamente con una cadena hidrocarbonada de 16 átomos de carbono (ACVA₁₆) y para los polímeros multiunión y combinado se usó el monómero hexadecilacrilamida (HDAM). De acuerdo a la caracterización por cromatografía de permeación en gel, su peso molecular es aproximadamente de 10 000 g/mol y su polidispersidad de 1.2.

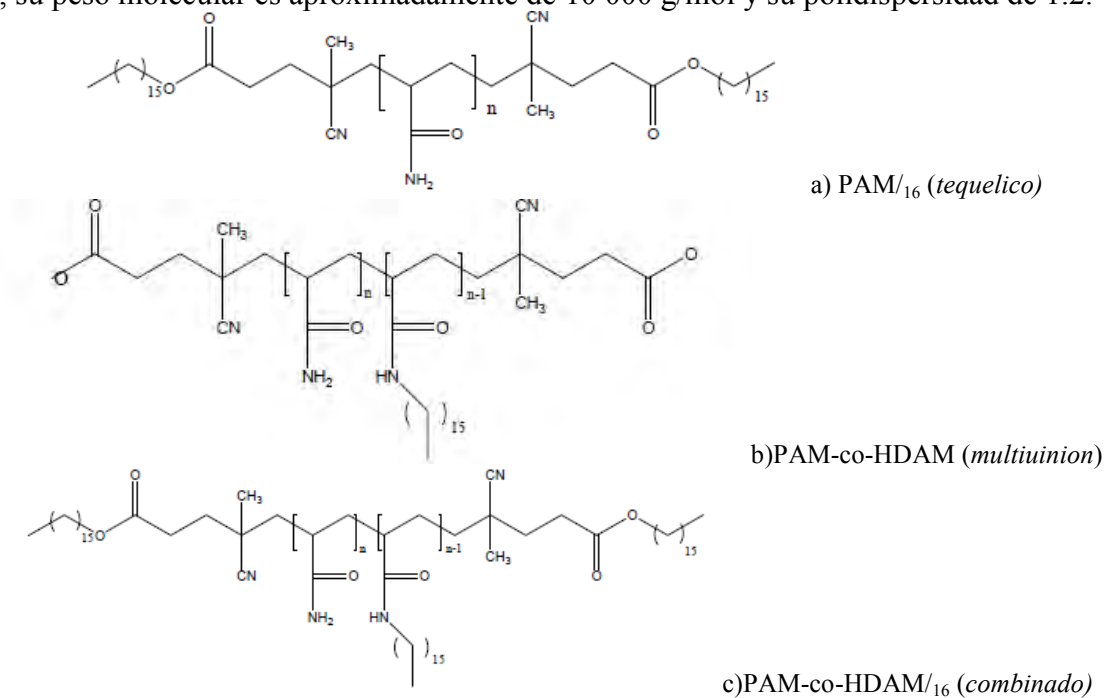


Figura 1. Estructuras Poliméricas de las poliacrilamidas usadas en el estudio reológico

Reometría. Se prepararon soluciones acuosas en agua desionizada a diferentes concentraciones (3, 5 y 7 % en peso). Las mediciones se llevaron a cabo en un reómetro Rheolab de Anton Paar 25°C. Los ensayos se centraron en medir la viscosidad en función de la velocidad de corte.

Resultados y Discusión

En la figura 2 se observa un comportamiento newtoniano a 3%, para las soluciones a 5 y 7% se observa un plato newtoniano a bajas velocidades de corte seguido por un comportamiento reoadelgazante, de las soluciones acuosas del polímero telequelico. Es importante notar que hay un cambio de un orden de magnitud en el valor de la viscosidad entre cada solución.

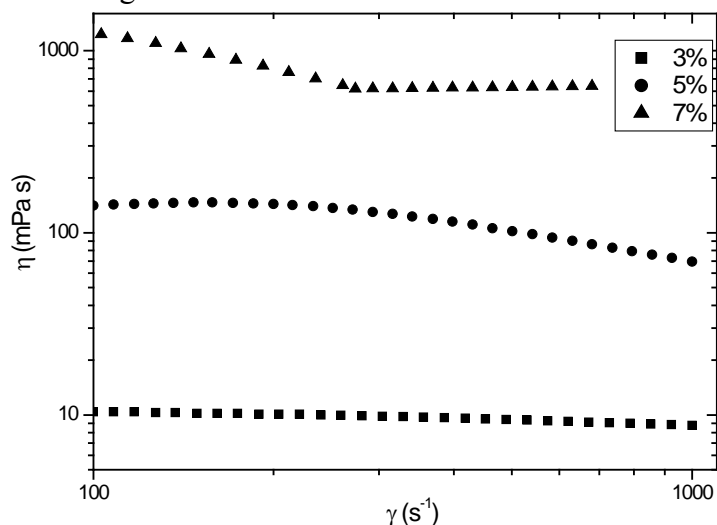


Figura 2. Variación de la viscosidad en función de la velocidad de corte, polímero telequelico

En la figura 3 se nota un comportamiento un plato newtoniano a bajas velocidades de corte con un comportamiento newtoniano a las 3 diferentes concentraciones. El cambio de la viscosidad a las concentraciones medidas no es tan notorio como en el polímero telequelico.

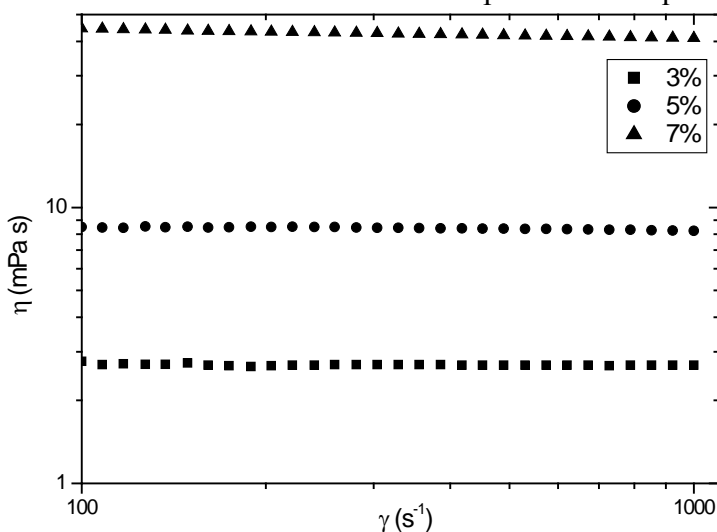


Figura 3. Variación de la viscosidad en función de la velocidad de corte en el polímero multiunion.

Para las soluciones acuosas del polímero combinado se observa un plato newtoniano seguido de la caída en la viscosidad de las soluciones. Hay un cambio muy importante en la viscosidad de la solución a 3% con respecto a la de 5%, esto puede deberse a que esta última ya cae en el régimen semi-diluido con entrelazamientos. El valor de la viscosidad a 7% de polímero es muy significativo si se toma en cuenta el tamaño de la molécula.

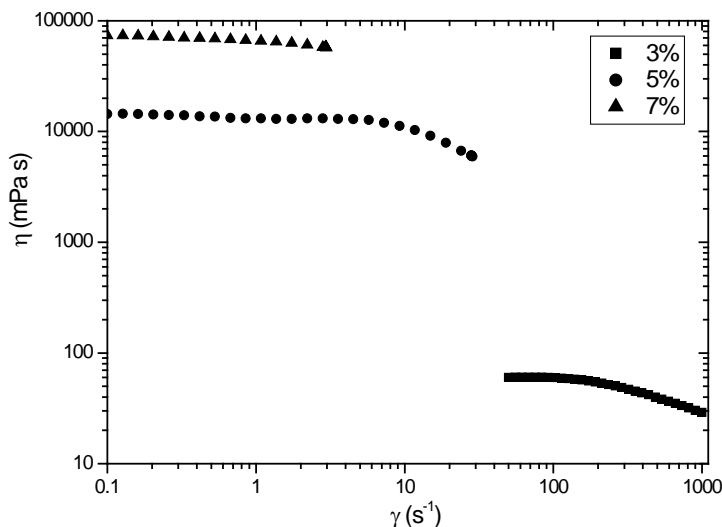


Figura 4.- Variación de la viscosidad en función de la velocidad de corte en el polímero combinado.

En la figura 5 se presenta la variación de la viscosidad a velocidad de corte cero (tomada del plato newtoniano) en función de la concentración del polímero, para los tres polímeros sintetizados. Se puede apreciar la gran diferencia de viscosidades entre los polímeros a diferentes concentraciones. El polímero que muestra una mayor viscosidad es el combinado el cual a mayor concentración mayor es su viscosidad, seguido por el telequelico y el que muestra una menor viscosidad fue el multiunion. Este comportamiento ya había sido visto, y aunque se atribuía a la localización de los grupos hidrófobos, también se pensó que podía deberse al alto peso molecular que presentaban aquellos polímeros. Sin embargo con este trabajo queda claro que tal efecto en la viscosidad solo se debe a los arreglos en solución acuosa de los polímeros debido a su arquitectura.

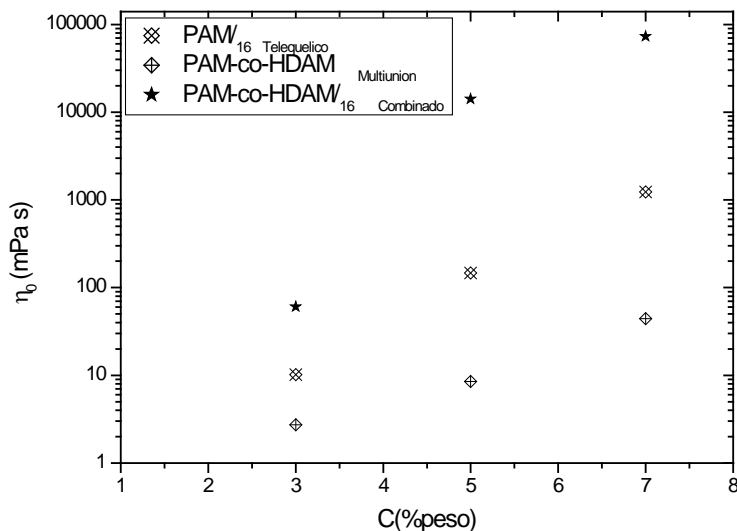


Figura 5.-Variación de la viscosidad en función de la concentración (3, 5 y 7 %)

Conclusiones

Se puede apreciar claramente como el polímero multiunión es menos viscoso que el telequéllico. También se observa que el polímero combinado resulto tener mayor viscosidad que los anteriores. Los valores de η_0 están cercanos a las poliácridamidas sintetizadas por radicales libres, por lo que se asume que si bien la viscosidad está en función del peso molecular, en el caso de los polímeros asociativos, tienen una fuerte influencia del arreglo estructural.

Agradecimientos

A PROMEP por el financiamiento a la red FLUIDOS COMPLEJOS de la cual este trabajo es resultado.

Referencias

1. V. González-Coronel, Jiménez-Regalado. *Polymer Bull.* 2009, 62, 728
2. D. B. Thomas, A.J.C., L. J. Myrick, C.s W. Scales, A. E. Smith, A. B. Lowe, Yulia A. Vasilieva, N. Ayres, .C.L. McCormick, *Macromolecules*, 2004. 37: p. 8941-8950.
3. Cao, X.X.Z., J. Luo, H. Liu., *Macromolecules*, 2007. 40: p. 6481-6488.
4. D. B. Thomas, B.S.S., A. B. Lowe, C. L. McCormick., *Macromolecules*, 2003. 36: p. 1436- 1439.
5. M.S. Donovan, A.B.L., B.S. Sumerlin, C.L. McCormick., *Macromolecules*, 2002. 38: p. 4123- 4132.
6. Cao, Y., Zhu X.X., Luo J., Liu H., *Macromolecules*, 2007, 40: p. 6481-6488.
7. Wang W-J., Wang D., Li B-G., Zhu S., *Macromolecules*, 2010, 43 p: 4062-4069.



Síntesis y caracterización de membranas a base de polióxido de etileno entrecruzado con grupos epoxi

José Luis Santiago García¹, Alejandra Aimeé Gutiérrez Mejía¹, María Isabel Loría Bastarrachea¹,
Manuel de Jesús Aguilar Vega¹.

¹Laboratorio de Membranas. Unidad de Materiales. Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C.
Calle 43. No. 130 Col.Chuburná de Hidalgo, 97200, Mérida, Yucatán, México.

jlsantia@cicy.com.mx, aimee@cicy.mx, mjav@cicy.mx

RESUMEN

El empleo de polióxido de etileno (PEO) para elaborar membranas densas capaces de separar CO₂ de gases ligeros, ha sido una estrategia para sustituir a los procesos tradicionales. Sin embargo, las membranas densas de PEO puro no se pueden preparar debido a su alta cristalinidad y a sus pobres propiedades mecánicas. Para eliminar estos problemas, en el presente trabajo reportamos la síntesis y caracterización de membranas a base de polióxido de etileno funcionalizado con aminas terminales, Jeffamine T-3000 y ED-2001, entrecruzado con 1,4-ciclohexano di metildiglicidil éter. Todas las membranas tienen la misma composición química pero muestran una variación sistemática en el grado de entrecruzamiento, lo cual fue estimado por experimentos de absorción de agua. Además, fueron caracterizadas por espectroscopia de infrarrojo por transformadas de Fourier (FTIR) y termogravimetría (TGA). Por otra parte, el coeficiente de permeabilidad a gases puros, O₂, N₂, CH₄, y CO₂, se determinó en una celda de permeación de gases de volumen constante. Los resultados de FTIR mostraron picos de absorción característicos de PEO a 2920 cm⁻¹ (C-H) y 1100 cm⁻¹ (C-O-C). Por otra parte, en el análisis de TGA se encontró que las membranas presentaban un inicio de descomposición a 358°C y una descomposición máxima a 390°C. En términos generales, el coeficiente de permeabilidad del CO₂, P_{CO_2} , de estas membranas fue superior a 300 Barrer. Esto sitúa a estas membranas como una de las más permeables para el CO₂.

Introducción

La aplicación más importante a nivel industrial de las membranas poliméricas se encuentra en la eliminación de gases ácidos, CO₂ y H₂S, del gas natural ^[1]. Una opción son las membranas de materiales que separen eficientemente al CO₂ de otros gases. En particular, las membranas con formulaciones específicas que generen alta permeabilidad y altas selectividades para el CO₂, podrían ser utilizados para su separación y su posible captura ^[2]. Estudios previos han reportado que membranas a base de polióxido de etileno (PEO) exhiben una selectividad por solubilidad hacia el CO₂, por encima de gases ligeros no polares como O₂ y N₂, debido a que los enlaces éteres poseen dos pares de electrones, los cuales favorecen las interacciones dipolo-cuadrupolo con el CO₂. Sin embargo, el PEO tiene una alta tendencia a cristalizar limitando la permeabilidad que se puede alcanzar ^[3]. Se ha explorado la reducción o eliminación de la cristalinidad con materiales relacionados con el PEO, y al mismo tiempo se intenta mantener el carácter polar de la matriz del polímero para asegurar que se mantenga la alta selectividad hacia el CO₂ ^[4]. Una manera de disminuir la cristalinidad del PEO es adicionando agentes de entrecruzamiento que impiden la cristalización del PEO; el objetivo de este trabajo es sintetizar y caracterizar membranas utilizando como polímero base poliéteres terminados en aminas Jeffamine T-3000, Jeffamine D-2001 y usar como agente de entrecruzamiento 1,4 ciclo hexano dimetanoldiglicidil éter mezcla cis y trans (Epoxi).

Experimental

Síntesis de los polímeros

Los materiales obtenidos se sintetizaron por poli-condensación. El esquema de reacción y los acrónimos utilizados se muestran en la figura 1 y en la tabla 1 respectivamente. Las membranas de PEO-entrecruzadas se obtuvieron vertiendo la solución obtenida de la reacción en un arillo de metal forrado con papel aluminio; el cual se colocó en una estufa a 120 °C por 48 horas con el objetivo de llevar la reacción de entrecruzamiento.

Caracterizaciones

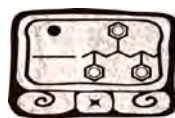
El análisis de espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) se realizó utilizando el accesorio de ATR en un equipo Nicolet modelo Protegé 460, en un intervalo de número de onda de 4000 a 600 cm^{-1} , con 200 barridos y una resolución de 4 cm^{-1} a una velocidad de 0.6329 cm/s . El análisis termogravimétrico (TGA), se realizó en un equipo TGA marca Perkin Elmer; el intervalo de temperatura usado en todas las muestras fue de 50 a 650°C, con una rampa de calentamiento de 10°C/min. Las pruebas de hinchamiento se realizaron por gravimetría; las muestras fueron secadas y pesadas previamente y, posteriormente, se sumergieron en agua destilada a 35°C. El porcentaje de hinchamiento se determinó a 24 y 48 h. usando la siguiente ecuación:

$$\% \text{ Porcentaje de hinchamiento} = \frac{W_h - W_s}{W_s} * 100$$

Donde W_h , es el peso de la membrana hinchada y W_s es el peso de la membrana seca. La determinación del coeficiente de permeabilidad, P , de los gases puros (O_2 , N_2 , CH_4 y CO_2) en las membranas de PEO-entrecruzadas se llevó a cabo en una celda de permeación de gases de volumen constante a 35 °C y 2.0 atm de diferencial de presión.

Tabla 1. Nomenclatura y composición de las membranas entrecruzadas.

Membrana	Composición		
	Jeffamine 3000 (mmol)	Jeffamine 2000 (mmol)	Epoxi (mmol)
XPEO3	6	---	6
XPEO32	6	---	3
XPEO350	1	1.5	6
XPEO3250	1	1.5	3



Mérida, Yucatán, 7-10 de Noviembre de 2012

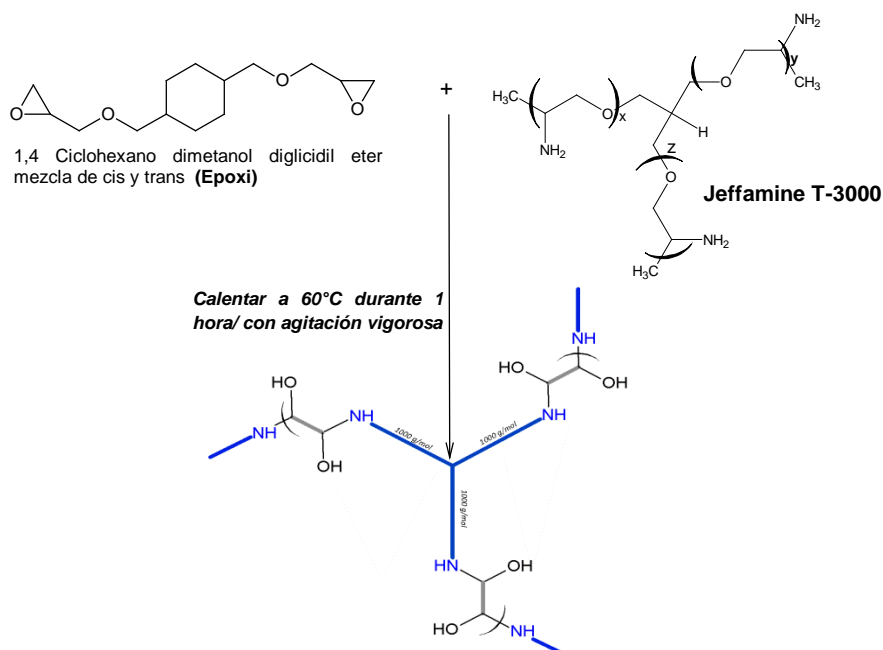


Figura 1. Esquema de reacción para la obtención de membranas entrecruzadas

Resultados y Discusión.

Los espectros de ATR-FTIR de las membranas entrecruzadas se muestran en la figura 2. Este análisis permitió demostrar la formación de la red entrecruzada, por la presencia de una banda observada a 1284 cm^{-1} que corresponde al enlace C-N, el cual disminuye conforme decrece el grado de entrecruzamiento. Por otra parte, en los espectros se observa a 3488 cm^{-1} una banda pronunciada que se atribuye a la vibración O-H, los cuales quedan libres al reaccionar el grupo epoxi con la diamina. Las vibraciones a 2863 cm^{-1} y 1461 cm^{-1} son atribuidas al estiramiento C-H de los grupos metilo y metileno; además, se puede observar un pico bien definido a 1085 cm^{-1} que corresponde al estiramiento de los enlaces C-O-C, los cuales son característicos del PEO; a 1645 cm^{-1} se encuentra el enlace de flexión del enlace N-H que es atribuido al enlace de reacción del agente entrecruzante [5].

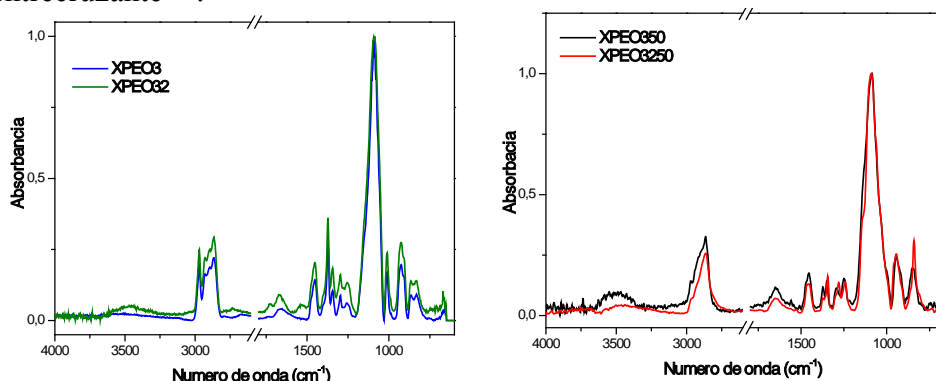


Figura 2. Espectros de ATR-FTIR de las membranas entrecruzadas a base de PEO.

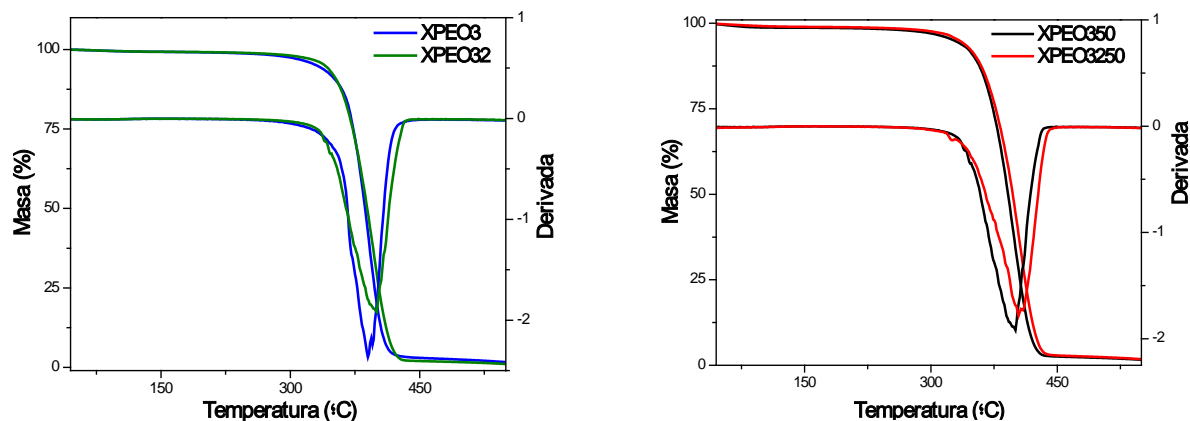
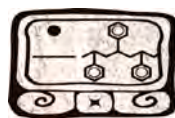


Figura 3. Espectros de TGA de las membranas entrecruzadas

Tabla 2. Porcentaje de Hinchamiento de las membranas entrecruzadas a base de PEO.

Membrana	% Humedad	
	24hr.	48hr.
XPEO3	23.39	23.95
XPEO32	85.83	94.63
XPEO350	10.77	13.43
XPEO3250	480.7	956.65

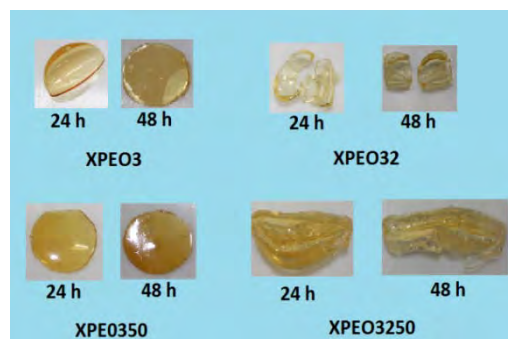


Figura 4. Membranas entrecruzadas a base de PEO, posterior a la prueba de hinchamiento

La determinación del inicio de descomposición térmica del poliéter entrecruzado es de suma importancia debido a que la temperatura de descomposición es característica de cada uno de los polímeros. En la figura 3 se muestran las curvas de TGA; las membranas entrecruzadas a base de Jeffamine T-3000 presentan una temperatura de descomposición a 390°C, mientras que la incorporación de Jeffamine ED-2001 en dichas membranas mejora la estabilidad térmica hasta en 10°C. Se ha reportado que el polióxido de etileno puro y de alto peso molecular se degrada completamente a 440 °C [6]. Esta disminución en la temperatura de descomposición puede ser debido a que los segmentos utilizados para elaborar estas membranas son de bajo peso molecular.

Los polímeros entrecruzados exhiben considerable diferencias en sus propiedades dependiendo del grado de entrecruzamiento. El porcentaje de hinchamiento de las membranas de PEO entrecruzado se muestra en la Tabla 2. Las membranas con mayor grado de entrecruzamiento, XPEO3 y XPEO350, presentaron menor capacidad de hinchamiento, debido a que tienen una estructura más compacta, sin tener mucha variabilidad en los tiempos evaluados. Por otra parte, la incorporación de un segmento de PEO bifuncional (2000 g/mol) incrementa las distancias de entrecruzamiento, permitiendo un mayor hinchamiento de la membrana; sin embargo, su morfología se modifica drásticamente (ver Figura 4)

Tabla 3. Coeficiente de Permeabilidad, P , y factor de separación ideal (α) de membranas entrecruzadas a base de PEO.

Membrana	Permeabilidad (Barrer)				A	
	O ₂	N ₂	CH ₄	CO ₂	CO ₂ /CH ₄	CO ₂ /N ₂
XPEO3	49.04	20.56	55.30	336.22	6.08	16.35
XPEO32	20.22	26.46	65.87	375.27	5.69	14.48
XPEO350	51.24	20.55	57.96	498.54	8.60	24.26
XPEO3250	37.36	15.15	42.39	331.95	7.83	21.91

En la tabla 3 se reportan los valores del coeficiente de permeabilidad de las membranas de PEO entrecruzadas para los gases puros O₂, N₂, CH₄ y CO₂; el cual fue evaluado a 35 °C y 2.0 atm de diferencial de presión. El objetivo fue relacionar el coeficiente de permeabilidad con los cambios estructurales, al modificar el grado de entrecruzamiento y el tipo de segmento de polióxido de etileno. El coeficiente de permeabilidad en todas las membranas decreció en el siguiente orden $P_{CO_2} \gg P_{CH_4} > P_{O_2} > P_{N_2}$. La alta permeabilidad al CO₂ se debe a que existe una mayor interacción entre los enlaces C-O-C. Se observó que al disminuir el grado de entrecruzamiento en la membrana XPEO3, por disminución de la concentración de grupos reactivos, en la membrana XPEO32 su coeficiente de permeabilidad mostró un ligero incremento en todos los gases; este comportamiento se puede observar al incrementar la distancia de entrecruzamiento por incorporación de segmentos de PEO bifuncionales de 2000 g/mol, membranas XPEO350. Es notable mencionar que la membrana XPEO350, presentó el mayor coeficiente de permeabilidad al CO₂, con el mayor factor de separación ideal para el par de mezclas CO₂/CH₄ ($\alpha = 8.6$) y CO₂/N₂ ($\alpha=24.26$).

Conclusiones

En busca de mejorar las propiedades de transporte de membranas a base de PEO, se incorporó un agente entrecruzante que le proporciona una mayor estabilidad y disminuye su cristalinidad. Se obtuvieron membranas en las que conforme se disminuye el grado de entrecruzamiento existe un mayor hinchamiento y su morfología es inestable, son materiales que presentan estabilidad térmica hasta 300°C y se degradan completamente a 450°C. La membranas que presentó un mejor comportamiento en sus propiedades de transporte fue la membrana XPEO350 ya que esta presentó los mayores coeficientes de permeabilidad al CO₂ y los factores de separación ideal a los pares de gases CO₂/CH₄ (6.91, 8.6) y CO₂/N₂ (20.65, 24.26).

Referencias

- [1] C.A Scholes, G.W. Stevens, S.E. Kentish, Fuel, 96, 15 (2012).
- [2] S. Kalakkunth, D. S. Kalika, H. Lin, R. D. Raharjo, B.D. Freeman, Polymer, 48, 579-589, (2007).
- [3] W. Yave, A. Szymczyk, N. Yave, Z. Roslaniec, J. Membr. Sci. 362, 407-416, (2010)
- [4] D. Husken, T. Visser, M. Wessling, R. J. Gaymans, J. Membr. Sci, 346, 194-201, (2010)
- [5] L. Shao, T. S. Chung, J. Hyd. Ene., 34, 6492-6504, (2009).
- [6] H.W. Kim, H. B. Park, J. Membr. Sci., 372, 116-124, (2011)



Síntesis de membranas iónicas mediante polimerización interfacial para ósmosis inversa

Y. Pérez-Padilla*, J. L. Santiago García, M. I. Loria Bastarrachea, M. J. Aguilar-Vega

Centro de Investigación Científica de Yucatán A.C., Unidad de Materiales, Calle 43 No. 130, Chuburná de Hidalgo, 97200, Mérida, Yucatán. México.

*contact email: padillapy@cicy.mx

RESUMEN

La tecnología de *ósmosis inversa (OI)*, es considerada un camino prometedor para la obtención de agua limpia basado en la tecnología de membranas para remover moléculas e iones presentes en una solución mediante la aplicación de presión. Este proceso se convierte en práctico con el desarrollo de membranas compuestas de película fina (Thin Film Composite, *TFC*), basadas en poliamidas aromáticas. Se prepararon por polimerización interfacial membranas de *OI-TFC* de poliamidas sin sulfonar y sulfonadas sobre un soporte poroso de polisulfona. Se encontró que la temperatura de curado afecta los valores de flujo de agua y retención de *NaCl* de la membrana. También se observó que la cantidad de monómero de diamina sulfonada presente en la poliamida, influye positivamente en los valores de flujo de agua ya que el flujo inicial es hasta 3 veces mayor que el que tiene la membrana sin sulfonar conforme la concentración del monómero sulfonado incrementa. Los valores de retención de *NaCl* presentan un comportamiento opuesto al presentado por los valores de flujo, a menor concentración de diamina sulfonada mayor retención de *NaCl*, aun cuando los valores para 0, 10 y 15% de *DABS* son muy similares al inicio. También es importante notar que las membranas de *OI-TFC* conteniendo mayores cantidades de ácido 2,4-diaminobencenosulfónico, *DABS*, aumentan la retención de sal en las mediciones subsiguientes sin pérdida notable de flujo. Esto se atribuye a que el monómero de carácter hidrofílico contribuye a evitar la acumulación de sales en la superficie de la membrana que comprometen el desempeño de la misma, y permiten mantener los valores de flujo del agua incluso mejorando la retención de *NaCl* en mediciones posteriores con la misma membrana.

Introducción

El incremento de la población mundial, aunado a la industrialización y la urbanización son hoy motivo de una creciente demanda de agua dulce. Además, considerando que algunas fuentes de agua dulce se encuentran gradualmente contaminadas y poco disponibles debido a actividades humanas e industrializadas, se espera que la escasez de agua crezca en las próximas décadas en todo el mundo, aún incluso en las regiones ricas en agua [1]. Debido a esto muchas investigaciones están centradas en encontrar métodos adecuados para la obtención de agua dulce, que pueda ser reutilizada, a través de desalinización de agua salada. La tecnología de *ósmosis inversa (OI)*, desarrollada hace más de medio siglo, se considera hoy un camino prometedor para la obtención de agua pura a partir de agua salobre [1]; sin embargo, es una tecnología joven como proceso de separación, y su progreso ha dependido en gran medida de los avances en el desarrollo de membranas de *OI*, debido a que ésta juega un papel muy importante determinando la eficiencia tecnológica y economía del proceso de *OI*. Actualmente las membranas para *OI* disponibles son preparadas a partir de derivados de celulosa en forma asimétrica (acetato de celulosa, triacetato, diacetato de celulosa o sus mezclas) y aquellas del tipo *TFC*. Las membranas para *OI* de celulosa se preparan por medio de inversión de fases, mientras que aquellas membranas *TFC* se elaboran mediante la formación de una barrera densa de poliamida aromática sobre un soporte microporoso como la polisulfona, mediante un proceso de polimerización interfacial. Estas últimas membranas *TFC* de poliamida aromática presentan ventajas sobre las de



celulosa como: mayor flujo de agua y mayor retención de sales, resistencia a la presión de compactación, rango más amplio de temperatura de operación y pH, así como alta estabilidad a ataques biológicos. Sin embargo, uno de los principales obstáculos en el uso generalizado de estas membranas, es la tendencia a la formación de depósitos de solutos o partículas, provenientes del flujo de agua, en la superficie de esta, que provocan la disminución del flujo y afecta la calidad el agua producida. [1-4]

Un camino efectivo para mejorar el flujo del agua ha sido la adición de grupos iónicos hidrofílicos (sulfonatos o carboxilatos) dentro del polímero. Jung, et al, 2012, [5] reportan la síntesis de membranas de poliamidas tipo *TFC* para *OI*, empleando el método de polimerización interfacial, con la adición de una nueva diamina con grupos ácido sulfónicos, ácido 2,2-bencilidendisulfónico, *BDSA*, con el fin de mejorar la permeabilidad al agua e incrementar la carga negativa en general de la membrana, el estudio revela que el contenido e incremento de *BDSA*, mejora el flujo debido a que la superficie de la membrana es más hidrofílica.

Aquí presentamos un estudio basado en la preparación de membranas compuestas de película fina de poliamidas, mediante una polimerización interfacial usando *m*-fenilendiamina (*MPD*), ácido 2,4-(diaminobenzenosulfónico) (*DABS*) y cloruro de trimesoilo (*TMC*). Se realizaron variaciones en la cantidad empleada de diamina sulfonada en las reacciones de polimerización interfacial llevadas a cabo sobre el soporte de *UF*, con el objeto de estudiar el efecto que esta variación provoca sobre el flujo de agua y la retención de sales.

Experimental

Los reactivos empleados fueron los siguientes, ácido 2,4-diaminobenzenosulfónico, *DABS*, *m*-fenilendiamina, *MPD*, y cloruro de trimesoilo, *TCL*, los dos últimos reactivos fueron utilizados tal como se recibieron del proveedor (Aldrich Chemical, Co). El monómero *DABS* fue secado por 24 horas a 100 °C en estufa de convección antes de ser empleado. También se utilizó: hexano (Fischer Scientific), bicarbonato de sodio comercial, bisulfito de sodio y cloruro de sodio (J. T. Baker). Las soluciones acuosas fueron elaboradas con agua desionizada.

Método general de síntesis para membranas *TFC* de poliamidas

Las membranas *TFC* de poliamidas fueron preparadas mediante una polimerización interfacial usando como soporte una membrana de ultrafiltración comercial de *Sterlitech Corporation (UF)*, basada en polisulfona. El procedimiento se llevó a cabo empleando la metodología descrita por Jung, et al (2012) con ligeras modificaciones. La reacción de polimerización interfacial se llevó a cabo entre una diamina, o una mezcla de diaminas y el cloruro de trimesoilo. El esquema de reacción seguido para la obtención de la membrana *TFC* de poliamidas se muestra en la *Figura 1*.

En un ejemplo típico del procedimiento llevado a cabo: una membrana circular de *UF* es sumergida en una solución al 2 % *p/v* de diamina o mezcla de diaminas, (*MPD* ó *MPD/DABS*) con la cantidad deseada de *DABS* (0, 5, 10, 15 ó 20 % *p/p* respecto a *MPD*) por 20 minutos a temperatura ambiente. Posteriormente con ayuda de un rodillo, se elimina el exceso de disolución sobre la superficie de la membrana. En el siguiente paso, la superficie de la membrana es expuesta a la disolución al 0.1% *p/v* de *TMC* en hexano por 2 minutos, para inmediatamente retirar la disolución y se deja secar otros dos minutos. A continuación la membrana es sumergida por diez minutos en una solución de *NaHCO₃* al 0.2 % *p/v*, y pasado este tiempo se retira la

membrana de la disolución y somete a un proceso de curado por 10 minutos (50 °, 70°, 90 ° C). Finalmente la membrana es almacenada en una disolución acuosa de bisulfito de sodio al 1 % p/v hasta realizar las pruebas de flujo.

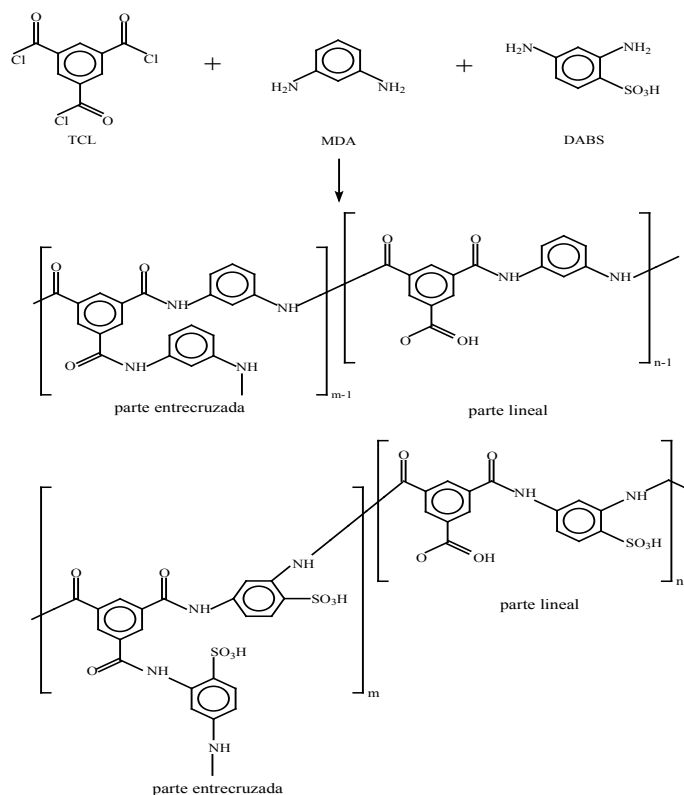


Figura 1. Esquema de reacción para la obtención de TFC de poliamida sulfonada mediante polimerización interfacial depositada sobre soporte de UF.

Las mediciones de flujo de agua se llevaron a cabo en una celda de alta presión con agitación (Sterlitech HP4750). Las pruebas se realizaron por triplicado a una presión de 400 ± 5 psi, empleando disoluciones acuosas al 2% p/v de $NaCl$. Las mediciones de conductividad se realizaron con un conductímetro de la marca HACH[®]. El flujo de permeado (F) y la retención de sal (R) de las membranas se calcularon empleando la ecuación 1 y 2:

$$flujo(Lm^2h^{-1}) = \frac{V(L)}{A(m^2)t(h)} \quad (1),$$

$$R = \left[1 - \frac{C_p}{C_f} \right] \times 100 \quad (2),$$

donde, V es el volumen de la solución permeada durante las pruebas, A es el área efectiva de la membranas, t es el tiempo transcurrido en la recolección de flujo permeado; C_p y C_f es la

concentración de sal en la solución de permeado y en la solución de alimentación respectivamente.

Resultados

Los resultados de las pruebas de flujo de agua realizadas a membranas elaboradas con diferentes temperaturas de curado y 10 % de diamina sulfonada, *DABS*, se muestran en la Figura 2a). Se observa en la primera prueba que, conforme la temperatura de curado aumenta, también el flujo del agua se incrementa, pero al repetir el proceso sobre la misma membrana nuevamente comienza a existir un efecto negativo en los valores de flujo para aquella membrana curada a 90°C, presentando una disminución en la permeabilidad del agua, lo que nos indica que a temperaturas de curado mayores a 70°C, el desempeño de la membrana se ve afectado. Los resultados de retención de *NaCl* de las membranas, Figura 2b), en general no muestran diferencia con respecto a las diferentes temperaturas de curado, además los valores de retención incrementan conforme se repiten las pruebas de separación de sales, lo que indica que la presencia del monómero de diamina sulfonado impide el depósito de sales sobre la superficie de la membrana.

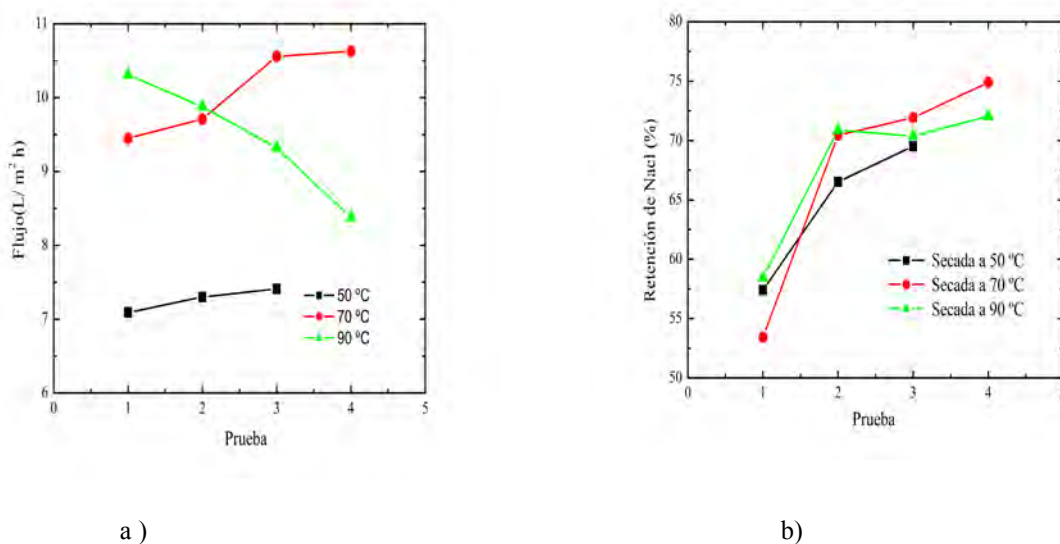


Figura 2.- a) Flujo del agua en membranas con 10 % de *DABS* y a curada a diferentes temperaturas. b) Retención de *NaCl* (%) de membranas con 10 % de *DABS* y curada a diferentes temperaturas.

Los resultados de flujo para las membranas elaboradas con diferentes concentraciones de *DABS*, Figura 3a) muestran que aquella que no contiene monómero sulfonado presenta los valores de flujo de agua más bajos en comparación con aquellas que contienen la diamina sulfonada, ocurriendo también una disminución en el flujo respecto al tiempo. También se observa, en general, que conforme la concentración del monómero sulfonado incrementa también aumenta los valores de flujo opuesto a lo ocurrido con la membrana sin *DABS*.

Contrario a lo observado en los resultados de flujo al agua, los valores de retención de *NaCl*, Figura 3b) son mayores para aquellas membranas de *OI* que contienen un menor

porcentaje de *DABS*. También se puede observar que el monómero impide la formación de depósitos de solutos conforme transcurre el tiempo, debido a que no disminuye la retención de *NaCl*, y el flujo de agua conforme transcurren las pruebas. Este comportamiento es atribuido a la hidrofiliicidad del monómero sulfonado el cual contribuyen a evitar depósitos de solutos sobre la superficie de la membrana.

Conclusiones

Se prepararon por polimerización interfacial membranas de *OI-TFC* de poliamidas sin sulfonar y sulfonadas sobre un soporte poroso de polisulfona. Se encontró que la temperatura de curado afecta los valores de flujo de agua y retención de *NaCl* de la membrana. También se observó que la cantidad de monómero de diamina sulfonada presente en la poliamida, influye positivamente en los valores de flujo de agua ya que el flujo inicial es 3 veces mayor que el que tiene la membrana sin sulfonar conforme la concentración del monómero sulfonado incrementa. Los valores de retención de *NaCl* presentan un comportamiento opuesto al presentado por los valores de flujo, a menor concentración de diamina sulfonada mayor retención de *NaCl*, aun cuando los valores para 0, 10 y 15% de *DABS* son muy similares al inicio. También es importante notar que las membranas de *OI-TFC* conteniendo mayores cantidades de *DABS* aumentan la retención de sal en las mediciones subsecuentes sin pérdida notable de flujo. Esto se atribuye a que el monómero de carácter hidrofílico contribuye a evitar la acumulación de sales en la superficie de la membrana que comprometan el desempeño de la misma, y permiten mantener los valores de flujo del agua incluso mejorando la retención de *NaCl* en mediciones subsecuentes.

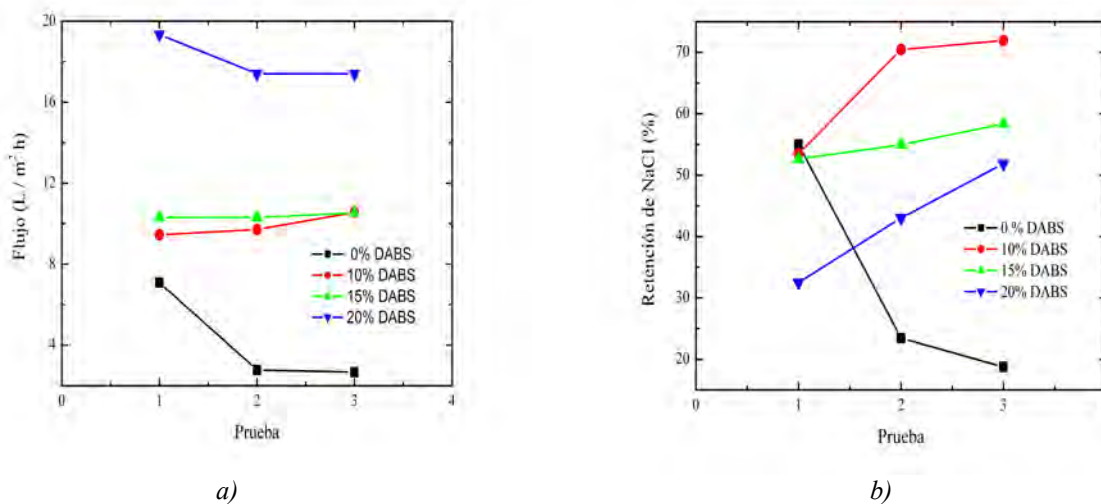


Figura 3.- a) Flujo de agua en membranas TFC con diversas concentraciones de DABS curadas a 70 °C b) Retención de NaCl en membranas con diversas concentraciones de DABS y curadas a 70 °C

Agradecimientos

Al Proyecto Fomix 108920, agradecimiento de Yamile Pérez Padilla por estancia como investigador asociado al proyecto.



Mérida, Yucatán, 7-10 de Noviembre de 2012

Referencias

- [1] Cao Yi-ming, Kang Guo-dong. *Development of antifouling reverse osmosis membranes for water treatment: A review*. 2012, Water Research, pp. 584-600.
- [2] Loeb, S. and Sourirajan, S. *Sea water demineralization by means of an osmotic membrane*, Advances in Chemistry, pp. 117-132.
- [3] Jawor, A., et al., *Interfacial polymerization of thin film nanocomposites: A new concept for reverse osmosis membranes*. 2007, Journal of Membrane Science, pp. 1-7.
- [4] Jung B., et al. *High performance thin film composite polyamide reverse osmosis membrane prepared via m-phenylenediamine and 2,2'-benzidinedisulfonic acid*, 2012, Desalination.



XXV
Congreso Nacional
de la Sociedad
Polimérica de México

Mérida, Yucatán, 7-10 de Noviembre de 2012

Síntesis y caracterización de materiales poliméricos porosos de metacrilato de metilo utilizando como plantilla emulsiones altamente concentradas

L. A. Pérez-Carrillo¹; M. G. Pérez-García¹; J. E. Puig¹

¹Departamento de Ingeniería Química del Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías, Universidad de Guadalajara, Blvd. M. García Barragán 1451, Guadalajara, Jalisco, 44430, México.
email: lourdesapc@yahoo.com.mx

RESUMEN

Las emulsiones altamente concentradas, también denominadas emulsiones-gel, se caracterizan por poseer fracciones de volumen de la fase dispersa superiores a 0.74, límite correspondiente al empaquetamiento máximo de esferas monodispersas. Debido a ello, poseen una estructura parecida a la de las espumas, formada por gotas poliédricas separadas entre sí por una película fina de fase continua. Las propiedades de las emulsiones altamente concentradas las hacen de especial interés en muchas aplicaciones y en estudios teóricos. Son ampliamente usadas en la formulación de alimentos, cosméticos, farmacéuticos, aunque una de las más prominentes aplicaciones es su uso como medios de reacción. En este contexto han recibido una gran atención para su utilización como plantillas para la preparación de estructuras porosas avanzadas. El objetivo de este trabajo fue la síntesis y caracterización de materiales de poli(metacrilato de metilo) usando emulsiones altamente concentradas como plantillas. La primera etapa de este trabajo consistió en obtener emulsiones altamente concentradas de metacrilato de metilo, para la obtención de estas emulsiones se empleó el método convencional de emulsificación, el cual consiste en disolver el tensoactivo en el componente que constituirá la fase continua, seguido de la adición gota a gota del componente que constituirá la fase dispersa, manteniendo durante todo el proceso agitación continua. Las emulsiones altamente concentradas resultantes se observaron mediante microscopía óptica. El material polimérico se obtuvo polimerizando en la fase externa de las emulsiones altamente concentradas. La estructura porosa de los materiales se estudio mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). Esta técnica confirmó la presencia de una compleja textura porosa en los materiales.

Introducción

Las emulsiones altamente concentradas son ampliamente usadas en la formulación de alimentos, cosméticos y farmacéuticos. Actualmente la aplicación más prometedora de este tipo de emulsiones es su uso como medios de reacción. En este contexto, estas emulsiones han recibido gran atención para la preparación de materiales orgánicos e inorgánicos de baja densidad [1-5]; otra aplicación es su utilización como plantillas para la preparación de estructuras porosas avanzadas. Su principal característica es que poseen fracción de volumen de la fase dispersa superior a 0.74, el cual es el límite correspondiente al empaquetamiento máximo de esferas monodispersas [6-10]. En consecuencia, la estructura de este tipo de emulsiones consiste de gotas poliédricas y polidispersas separadas entre sí por una película fina de fase continua, con estructura semejante a la de espumas gas-líquido [8, 11-16]. Otra propiedad característica de estas emulsiones es su alta viscosidad, presentando un comportamiento reológico que va desde el comportamiento elástico al viscoelástico dependiendo de los componentes del sistema, la composición y la temperatura [8, 17-18], teniendo una apariencia tipo gel, por lo cual, también



Sociedad Polimérica de México, A.C.



Centro de Investigación
Científica de Yucatán, S.C.



son conocidas como emulsiones gel [9, 19-21], y algunos autores las han denominado geles hidrocarbonados [22] o espumas bilíquidas [1].

Las emulsiones altamente concentradas pueden ser obtenidas mediante diversos métodos siendo los dos métodos más utilizados, el método convencional y el método espontáneo de formación o mejor conocido como método de temperatura de inversión de fases o método *PIT* (de sus siglas en inglés, *Phase Inversion Temperature*). El método convencional consiste en disolver una cantidad apropiada de tensoactivo en el componente que constituirá la fase continua, seguida de la adición gota a gota del componente que constituirá la fase dispersa, con agitación moderada y continua [9, 19-20]. El método basado en la temperatura de inversión de fases consiste en un rápido calentamiento de una microemulsión aceite en agua (sistema de una sola fase), desde una temperatura inferior a la temperatura de inversión de fases a una temperatura superior a ésta [11]. La temperatura *PIT* o temperatura hidrófila-lipófila (T_{HLB}), es la temperatura a la cual las propiedades hidrófilas y lipófilas del surfactante están en equilibrio en el sistema [23-24].

En este trabajo se sintetizarán nuevos materiales porosos de metacrilato de metilo (MMA) utilizando como plantillas emulsiones altamente concentradas. En este contexto en primer lugar se obtuvo la emulsión altamente concentrada de MMA. Las emulsiones altamente concentradas resultantes se observaron mediante microscopía óptica. El material polimérico se obtuvo polimerizando en la fase externa de las emulsiones altamente concentradas. La estructura porosa de los materiales se estudio mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). Esta técnica confirmó la presencia de una compleja textura porosa en los materiales.

Para la obtención de las emulsiones altamente concentradas de metacrilato de metilo, se emplearon copolímeros tribloques conocidos comercialmente como Pluronic. Los copolímeros Pluronic son parte de una familia de copolímeros tribloque, los cuales son tensoactivos no iónicos; estos copolímeros consisten en una cadena de longitud variable de óxidos de propileno, los cuales tienen un comportamiento hidrófobo, mientras que los extremos del copolímero están formados por cadenas de longitud variable de óxidos de etileno, los cuales son de naturaleza hidrófila. Debido a este arreglo, los copolímeros Pluronic tienen en su estructura regiones hidrófilas e hidrófobas, las cuales en soluciones acuosas (u orgánicas) les permiten formar micelas, e incluso, algunos de estos copolímeros a altas concentraciones pueden formar cristales líquidos (lo que dependerá del tamaño de copolímero y de la proporción entre bloques hidrofóbicos e hidrofílicos) [25].

Experimental

Obtención de emulsiones altamente concentradas.

La primera etapa de este trabajo consistió en obtener emulsiones altamente concentradas, las cuales servirán como plantillas para la obtención de los materiales con estructura porosa. Se empleó el método convencional de emulsificación, el cual consiste en disolver el tensoactivo en el componente que constituirá la fase continua, seguido de la adición gota a gota del componente que constituirá la fase dispersa, manteniendo durante todo el proceso agitación continua.

Para la selección de los componentes (acuoso, tensoactivo y oleoso), se llevó a cabo una búsqueda bibliográfica, pues se requiere que los materiales que se obtengan sean nuevos y de interés industrial. Siguiendo el criterio anterior los componentes seleccionados fueron,



metacrilato de metilo (fase continua), agua destilada (fase dispersa) y copolímeros tribloque (Pluronic) como tensioactivo.

Se realizaron diferentes pruebas variando la composición de cada uno de los componentes, hasta que se encontraron las composiciones adecuadas para formar emulsiones altamente concentradas, las cuales tuvieron las siguientes características:

- La fracción volumen de la fase dispersa (componente acuoso) fue superior a 0.74.
- Alta viscosidad, apariencia de tipo gel.
- La estructura de este tipo de emulsiones consistió en gotas poliédricas y polidispersas separadas entre sí por una película fina de fase continua, por lo que fue necesario observarlas en un microscopio óptico.

Caracterización de las emulsiones altamente concentradas

Se caracterizaron las emulsiones resultantes determinando tamaño de gota y estabilidad, siendo conveniente que las emulsiones sean estables durante el tiempo requerido para su polimerización. Para la determinación del tamaño de gota se utilizó un microscopio óptico Olympus BX51. La determinación de la estabilidad de la emulsión altamente concentrada fue mediante observación visual.

Obtención de los materiales con estructura dual meso-macroporosa.

La segunda etapa de este trabajo consistirá en llevar a cabo la polimerización de los monómeros incorporados en la fase externa de las emulsiones altamente concentradas. Se obtendrán materiales con estructuras porosas.

Caracterización de los materiales obtenidos.

Los materiales poliméricos fueron caracterizados mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) mediante un equipo HITACHI TM-1000, para observar la estructura porosa de los materiales.

Resultados y Discusión

Obtención de las emulsiones altamente concentradas

Se determinaron los componentes y las composiciones de la emulsión de metacrilato de metilo. En la tabla 1 se muestran algunos de los sistemas estudiados para encontrar el tensioactivo adecuado, la composición de cada componente y la estabilidad de la emulsión formada. Primero se tomó en cuenta que la composición de la fase dispersa fuera mayor al 74% en peso, posteriormente se variaron las composiciones de cada componente hasta lograr que el sistema tuviera la mayor estabilidad posible y que además cumpliera con los requisitos de una emulsión altamente concentrada, como son: apariencia tipo gel o viscosidad muy alta. La fase dispersa (agua) se agregó gota a gota a la fase continua (MMA) en la cual estaba disuelto el tensioactivo, durante todo el proceso se mantuvo agitación continua.

Para el sistema se seleccionó como primer tensioactivo el Pluronic P103 el cual tiene un peso molecular nominal de 4950 g/mol y un HLB de 7-12. Las composiciones empleadas para este



sistema se reportan en la Tabla 1. Las emulsiones obtenidas en todas las composiciones mostraron alta viscosidad, pero sólo permanecieron estables unos minutos, por lo que el tensoactivo P103 no es adecuado para obtener una emulsión altamente concentrada con las características de estabilidad que se requieren para obtener más adelante los materiales porosos. Los copolímeros Pluronic son representados en la figura 1, en el arreglo llamado “*Pluronic grid*”. Los copolímeros a lo largo de la línea vertical tienen el mismo porcentaje de PEO, mientras que los copolímeros a lo largo de la línea horizontal tienen bloques de PPO de la misma longitud [26].

Tabla 1. Diferentes sistemas formados para la obtención de la emulsión altamente concentrada de metacrilato de metilo.

SISTEMA 1				
P103 (% en peso)	MMA (% en peso)	AGUA (% en peso)	FORMACIÓN DE LA EMULSIÓN	ESTABILIDAD
3	17	80	SI	5min
4	16	80	SI	5min
5	15	80	SI	10min
6	14	80	SI	10min
SISTEMA 2				
P123 (%en peso)	MMA (% en peso)	AGUA (% en peso)	FORMACIÓN DE LA EMULSIÓN	ESTABILIDAD
17	3	80	NO	~
16	4	80	NO	~
15	5	80	NO	~
SISTEMA 3				
P123 (% en peso)	MMA (% en peso)	AGUA (% en peso)	FORMACIÓN DE LA EMULSIÓN	ESTABILIDAD
20	5	75	NO	~

Debido a la falta de estabilidad de la emulsión formada con el Pluronic P103 y tomando en cuenta lo mencionado en el párrafo anterior, se decidió emplear el Pluronic P123, el cual se encuentra en la misma línea vertical que el P103, lo que indica que tiene el mismo porcentaje de PEO, esto es, el mismo HLB (ver figura 1).

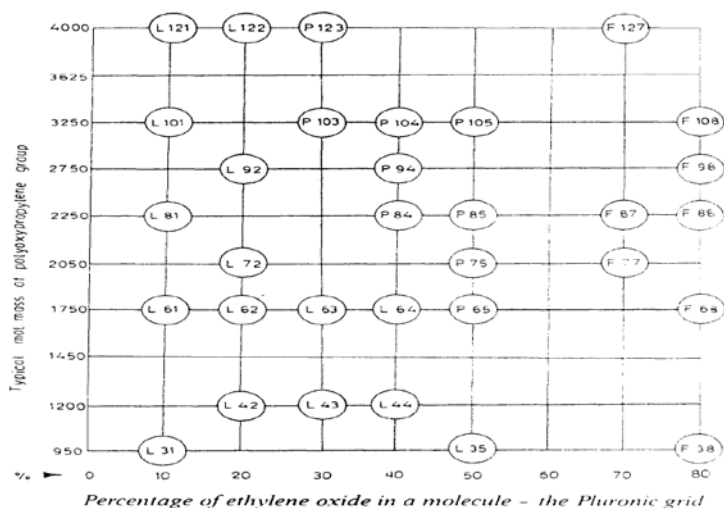


Figura 1. Copolímeros pluronic PEO-PPO-PEO en el arreglo llamado “*Pluronic grid*”.

El pluronic P123 tiene un peso molecular nominal de 5750 g/mol y un HLB de 7-12. Las pruebas que se realizaron se muestran en la Tabla 1. Las emulsiones que se obtuvieron para todas las composiciones perdieron estabilidad al agregar las últimas gotas de agua. Por lo anterior, se redujo la cantidad de agua a un 75% y se modificaron las composiciones de tensoactivo y MMA a un 5 y 20% en peso, respectivamente (ver Tabla 1, sistema 3). Sin embargo, no se logró mantener la emulsión estable, por lo que se descartó este tensoactivo al igual que el P103, ya que no es adecuado para la formación de la emulsión altamente concentrada.

Finalmente al estudiar la Figura 1 y ver el comportamiento de las emulsiones con los tensoactivos anteriores, se decidió hacer pruebas con el Pluronic F127. Este Pluronic se encuentra en la misma línea horizontal que el P123 pero en una línea vertical distinta (ver Figura 1), por lo que este tensoactivo tiene bloques de PPO de la misma longitud, pero el porcentaje de PEO es mayor y por lo tanto, tendrá un mayor HLB.

El Pluronic F127 con un peso molecular de 12600 g/mol y un HLB de 22. Las composiciones con las cuales se lograron obtener emulsiones altamente concentrada se muestran en la Tabla 2; en la Figura 2 se muestra una fotografía en donde se observa la apariencia y consistencia (no fluye al invertirse el tubo en donde se preparó) de esta emulsión, la cual indica que se logró obtener la emulsión altamente concentrada.

Tabla 2. Composiciones adecuadas de cada componente para obtener la emulsión altamente concentrada de MMA.

F127 (% en peso)	MMA (% en peso)	AGUA (% en peso)
3	17	80



Figura 2. Apariencia de gel de la emulsión altamente concentrada de MMA

Con los resultados mostrados en la Tabla 1 y en la Figura 2 se demuestran dos de las tres características que deben tener las emulsiones para ser consideradas altamente concentradas. Para confirmar el tipo de estructura de la emulsión, fue necesario observarla en un microscopio óptico. La Figura 3 muestra una fotografía de la estructura de esta emulsión, en donde se observan gotas poliédricas separadas entre sí por una película fina de fase continua, lo cual es característico de una emulsión altamente concentrada.

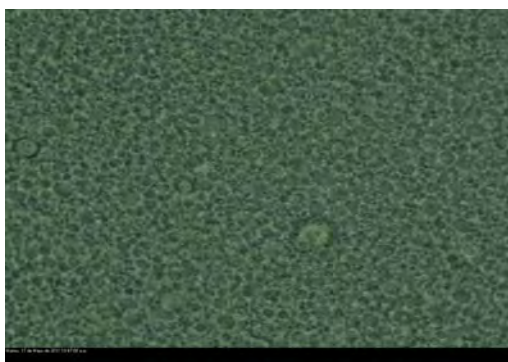
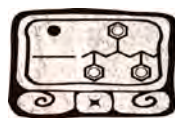


Figura 3. Fotografía obtenida mediante microscopía óptica de la emulsión altamente concentrada de MMA.

Estabilidad de las emulsiones altamente concentradas

El siguiente paso para la obtención de los materiales porosos es lograr la polimerización del monómero en la fase continua de las emulsiones altamente concentradas obtenidas. Por lo anterior, es importante que la emulsión altamente concentrada sea estable durante un tiempo mayor al requerido para llevar a cabo la polimerización.

La Figura 4 muestra el comportamiento de la emulsión altamente concentrada de MMA en función del tiempo. Se observa que la emulsión permanece estable hasta 15 días después de formada. Además, se mantiene la alta viscosidad y la estructura en forma de gotas poliédricas, y se aprecia la delgada película de fase continua.



Obtención de los materiales porosos.

Para la síntesis del material poroso de metacrilato de metilo, se emplearon los componentes y las composiciones presentadas en la tabla 2. El iniciador utilizado fue el persulfato de potasio ($K_2S_2O_8$). La síntesis del material poroso se llevó a cabo a una temperatura de 40 °C durante 72 hr. Posteriormente el material se extrajo con mucho cuidado de los viales, se lavó y se secó durante 48 hr a temperatura ambiente

Caracterización

Los monolitos se caracterizaron mediante microscopía electrónica de barrido (SEM); en la Figura 5 se muestran las micrografías. Esta técnica corrobora que los materiales polimerizados mantenían la misma estructura de las emulsiones altamente concentradas. Se observó la presencia de macroporos.

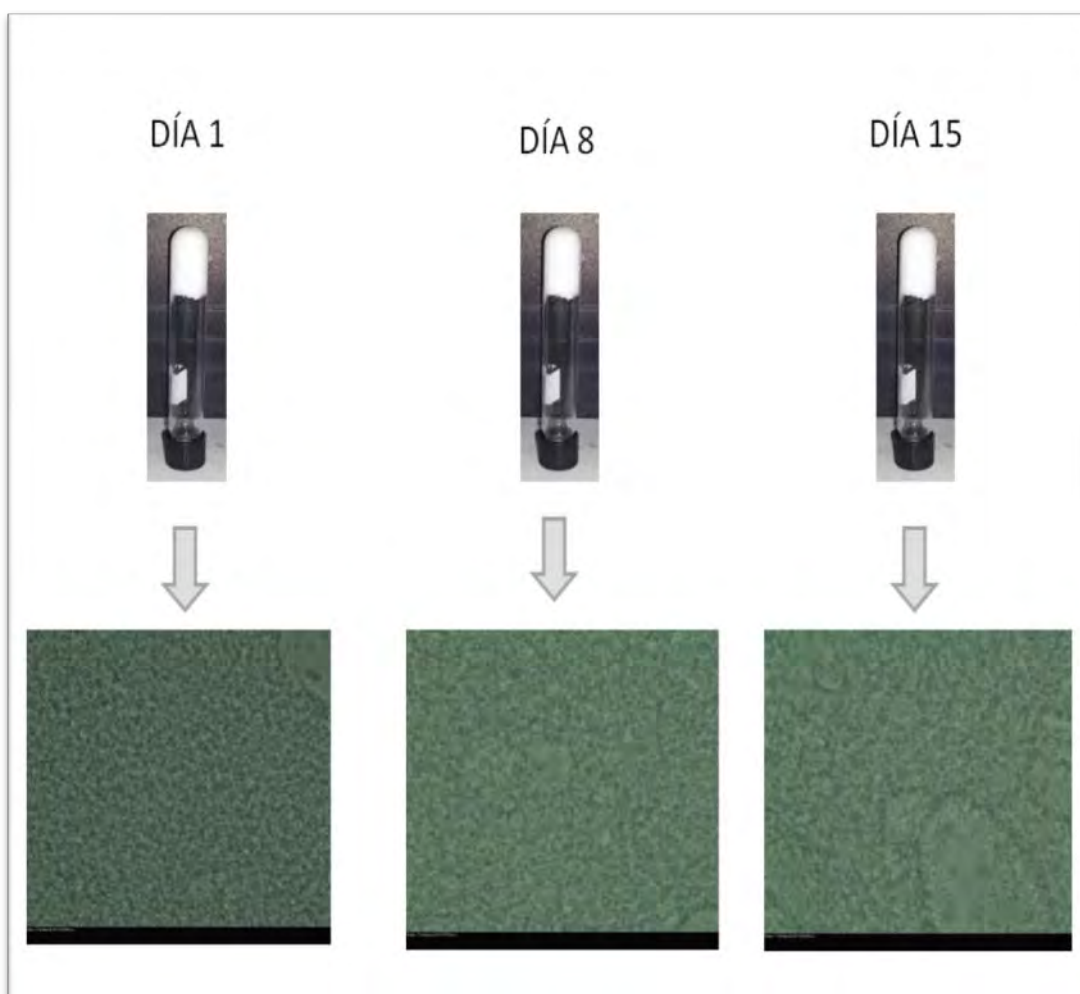


Figura 4. Emulsión altamente concentrada de MMA, fotografías tomadas a diferentes días de formada.

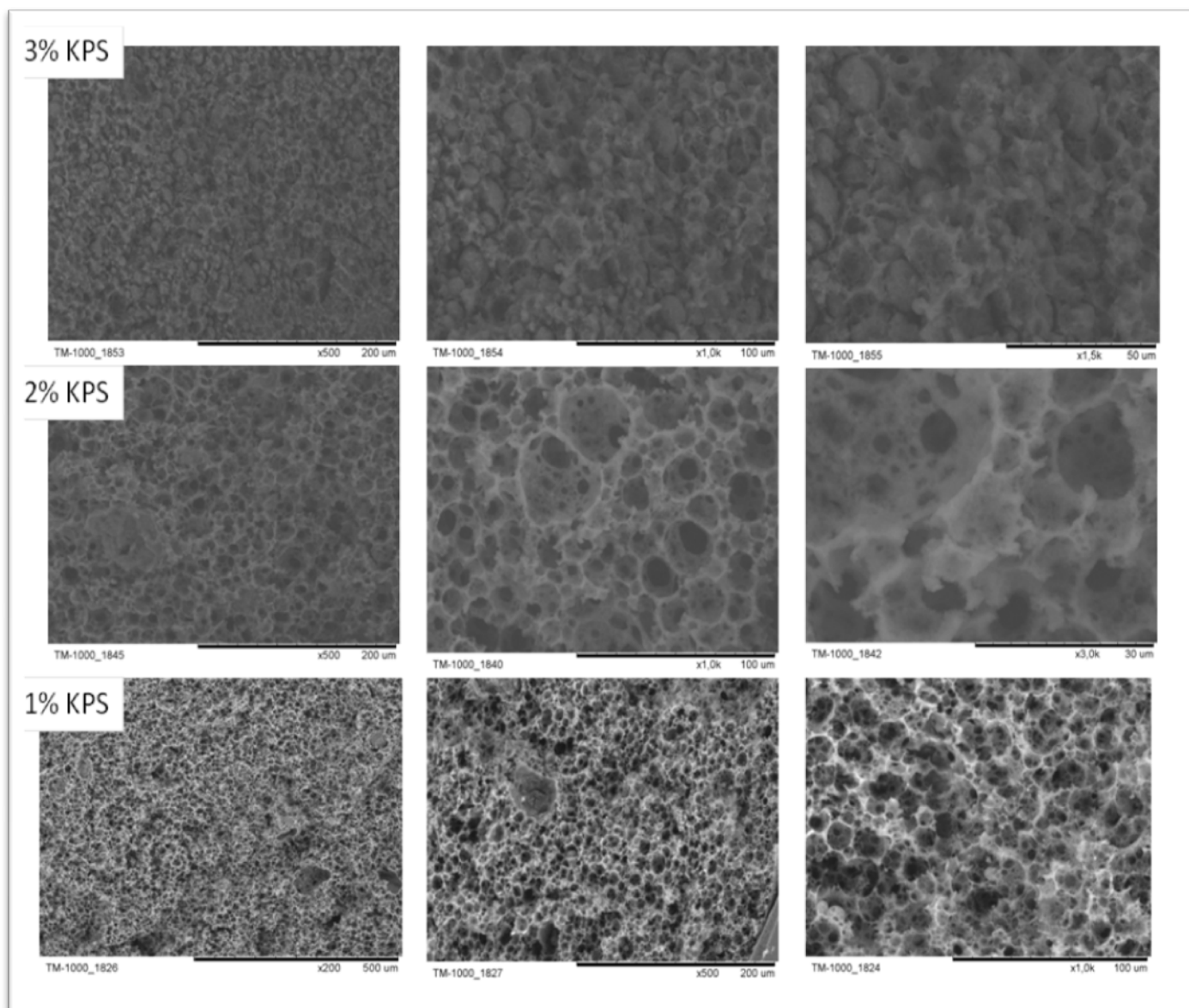


Figura 5. Micrografías de los monolitos de metacrilato de metilo obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido.

Conclusiones

Se lograron obtener materiales porosos de metacrilato de metilo utilizando como plantillas emulsiones altamente concentradas



Agradecimientos

Se agradece el apoyo financiero dado por CONACYT por medio de la beca otorgada a María Guadalupe Pérez García para el desarrollo de su tesis doctoral.

Referencias

- 1.- O. Sonneville-Aubrun, V. Bergeron, T. Gulik-Krzywicki, B. Jönsson, H. Wennerström, P. Linder and B. Cabane, *Langmuir*, 16, 1566 (2000).
- 2.- J. Esquena, G.S.R.R. Sankar and C. Solans. *Langmuir*, 19, 2983 (2003).
- 3.- E. Ruckenstein. *Adv. Polym. Sci.*, 127, 3 (1997).
- 4.- N.R. Cameron and D.C. Sherington. *Adv. Polym. Sci.*, 126, 163 (1996).
- 5.- H. Maekawa, J. Esquena, S. Bishop, C. Solans and B.F. Chmelka. *Adv. Materials*, 15, 591 (2003).
- 6.- J. Esquena, C. Solans, en: "Emulsions and emulsion stability" (Ed. J. Sjöblom) Marcel Dekker (Surfactant Science Series), Amsterdam (2005).
- 7.- K. J. Lissant, *J. Colloid. Interface Sci.*, 22, 462 (1966).
- 8.- H. M. Princen, *J. Colloid Interface Sci.*, 71, 55 (1979).
- 9.- C. Solans, R. Pons and H. Kunieda, In: B. P. Binks (ed.), *Modern Aspects of Emulsion Science*, Cambridge: Royal Society of Chemistry, 367 (1998).
- 10.- C. Solans, R. Pons, S. Zhu, H.T. Davies, D.F. Evans, K. Nakamura and H. Kunieda. *Langmuir*, 9, 1479 (1993).
- 11.- H. Kunieda, Y. Fukui, H. Uchiyama and C. Solans. *Langmuir*, 12, 2136 (1996).
- 12.- C. Solans, J. Esquena, N. Azemar, C. Rodríguez and H. Kunieda. In: D.N. Petsev (ed.), *Emulsions: Structure, Stability and Interactions*. Amsterdam: Elsevier, 367 (2004).
- 13.- V.G. Babak and M.J. Stébé, *J. Dispersion Sci & Tech.*, 23, 1 (2002).
- 14.- R. Pons, I. Carrera, P. Erra, H. Kunieda and C. Solans, *Colloids Surf. A*, 91, 259 (1994).
- 15.- R. Pons, P. Erra, C. Solans, J. C. Ravey and M.J. Stébé. *J. Phys. Chem.*, 97, 12320, (1993).
- 16.- H. Kunieda, Md. H. Uddin, M. Horii, H. Furukawa and A. Harashina, *J. Phys. Chem. B*, 105, 5419 (2001).
- 17.- H. M. Princen, *J. Colloid Interface Sci.*, 91, 160 (1983).
- 18.- N. M. Princen and A. D. Kiss and J. L. Parra, *Colloids Surf.*, 112, 427 (1986).
- 19.- H. Kunieda, C. Solans, N. Shida and J. L. Parra, *Colloids Surf.*, 24, 225 (1987).
- 20.- C. Solans, J. G. Dominguez, J. L. Parra, J. Heuser and S. E. Friberg, *Colloid Poly. Sci.*, 266, 570 (1988).
- 21.- J. C. Ravey, M. J. Stébé and S. Sauvage, *Colloid Surf A.*, 91, 237 (1994).
- 22.- G. Ebert, G. Platz and H. Rehage, *Berichte der Bunsengesellschaft*, 92, 1158 (1988).
- 23.- K. Shinoda, *J. Colloid Interface Sci.*, 24, 4 (1967).
- 24.- K. Shinoda and H. Saito. *J. Colloid Interface Sci.*, 26,70 (1968).
- 25.- Pluronic and Tetronic Surfactants, Technical Brochure, BASF Corp., Parsippany, N J, 1989.
- 26.- P. Bahadur and G. Riess, *Tenside Surf. Det.*, 28,172(1991).

Síntesis del Copolímero PDMS-co-PVMS Omega Funcionalizado

Claudia Yeveerino-Miranda¹; L. E. Elizalde-Herrera.*¹; G. de los Santos-Villareal¹; A. R. Y. Ruiz-Martínez¹; J. F. Espinoza¹.

1) Departamento de Síntesis de Polímeros, CIQA, Blvd. Enrique Reyna 140, Saltillo Coah., C.P. 25294, México.; jane_yeeverino13@hotmail.com; elizalde@ciqa.mx

RESUMEN

En el presente trabajo se sintetizaron y caracterizaron copolímeros al azar de poli (dimetilsiloxano-co-vinilmetilsiloxano) PDMS-co-PVMS (Me)₂Si-H omega funcionalizado con clorodimetilsilano (CDMS), variando la composición del comonómero 1,3,5-trivinil-1,3,5-trimetil-ciclotrisiloxano (TVMS) en 0, 1, 5, 10 y 15 % molar. La caracterización se realizó por Resonancia Magnética Nuclear de Protón (RMN ¹H) y los pesos moleculares fueron obtenidos por Cromatografía de Permeación por Gel (GPC). Se obtuvieron copolímeros con pesos moleculares alrededor de 20,000, rendimientos por arriba del 90 %, con dispersidades (Đ) inferiores a 1.1, funcionalidades al final de la cadena superiores al 95 % en relación con la composición del comonómero. Con la posterior modificación empleando el protocolo de Karstedt's se logró la adición del 3-buten-1-ol al final de la cadena polimérica en rendimientos cercanos al 93%. Sin embargo se observó una disminución en el rendimiento con el incremento de vinil metilsiloxano en el copolímero. Este copolímero funcionalizado puede ser empleado como agente de acoplamiento con diversas cargas minerales en procesos de formulado de hules silicón.

Introducción

La polimerización por Apertura de Anillo (ROP) por vía aniónica es la técnica más utilizada para la síntesis de poli(siloxanos) debido a que por medio de esta técnica se obtiene un mejor control sobre la longitud de cadena, la composición, los grupos terminales y la microestructura del polímero[1]. La correcta elección de un compuesto como agente de terminación, ofrece la posibilidad de obtener una funcionalidad al final de la cadena en este caso el uso de clorodimetilsilano, tal como se muestra en la Figura 1.

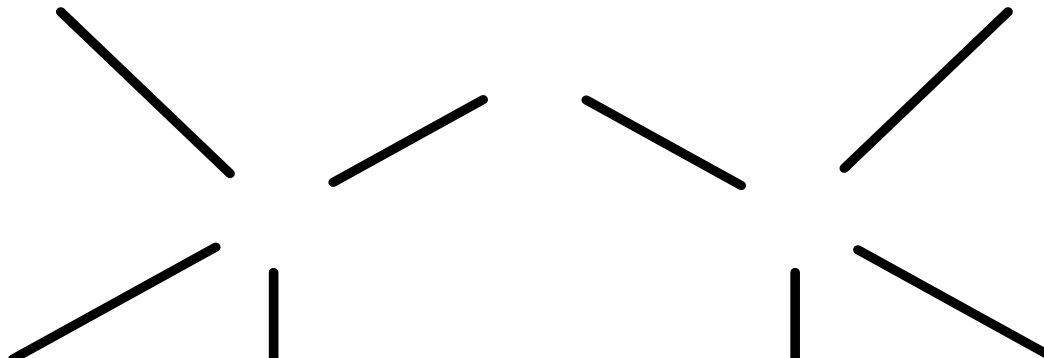


Figura 1. Polimerización aniónica por apertura de anillo de hexametilciclotrisiloxano (D₃) por terminación con clorodimetilsilano.

La posterior manipulación de esta funcionalidad ofrece la opción de poder obtener copolímeros en bloque o agentes de acoplamiento. La industria de silicones hace amplio uso de reacciones de hidrosililación catalizadas por complejos de platino donde un enlace silicio-hidrógeno (Si-H) se hace reaccionar el doble enlace carbono-carbono (C=C) de una olefina, resultando la formación de un enlace silicio-carbono (Si-C) tal como se muestra a la figura 2:

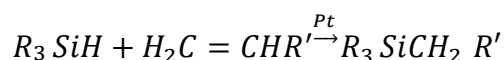


Figura 2. Reacción de hidrosililación catalizada con platino.

Estas reacciones de hidrosililación fueron descubiertas por primera vez por *Speier* a finales de 1950, desde entonces y hasta la fecha se ha estudiado ampliamente la reactividad de estos catalizadores de Platino. [3-5].

Aquí se reporta la obtención de polímeros derivados de poli(dimetilsiloxano) y del copolímero poli(dimetilsiloxano)-g-poli(metilvinilsiloxano) selectivamente funcionalizado en la posición omega con un grupo hidroxilo. Estos polímeros son útiles en la preparación de macro iniciadores en la preparación de copolímeros en bloque o la obtención de tensoactivos, así como en la preparación de agentes de acoplamiento en el empleo de cargas minerales en cargas utilizadas en hule silicón.

La importancia de introducir grupos vinilo dentro de la cadena polimérica es debido a la formación de radicales, en el proceso de curado de hules, por descomposición de peróxidos orgánicos a altas temperaturas, estos peróxidos se descomponen para formar radicales altamente reactivos que reticulan químicamente las cadenas del polímero. El resultado es una alta elasticidad. En la Figura 3 se ejemplifica el uso de polímeros con terminaciones vinílicas y grupos metilo.

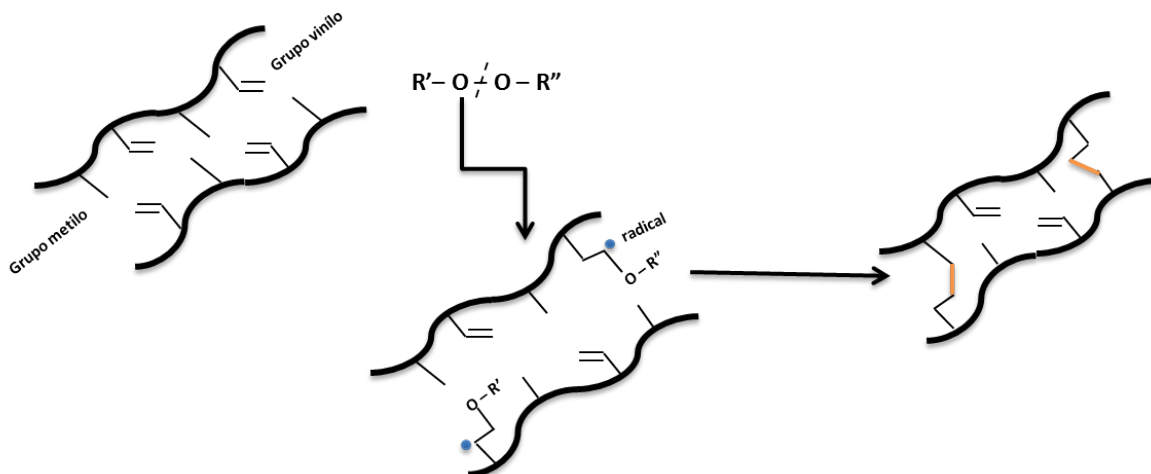


Figura 3. Reticulación de polímeros con peróxidos orgánicos.

Sección Experimental:

La síntesis del copolímero PDMS-co-PVMS(Me)₂Si-H se llevo a cabo por Polimerización Aniónica por Apertura de Anillo (PA-ROP) utilizando como iniciador n-butilitio. En una cámara de guantes se adicionaron en un tubo Schlenk de llave de vidrio provisto de un agitador magnético ambos monómeros. Posteriormente vía cánula se adicionaron 60 mL de una mezcla de THF/Tolueno 40/60 v/v y se desgasificó tres veces por enfriamiento con nitrógeno líquido. Por otro lado se agregaron 40 mL de la mezcla de solventes a un matraz tipo Schlenk con el mismo procedimiento de desgasificación descrita previamente, después se agregó el n-butilitio, se agitó por unos segundos y vía cánula se agregó gota a gota la mezcla de monómeros, se dejó reaccionar a temperatura ambiente en agitación durante 12 h. La polimerización fue terminada con clorodimetilsilano destilado, se dejó reaccionar por 4 h más, se evaporo el exceso. Se obtuvo un polímero viscoso transparente el cual fue analizado por RMN ¹H. (500 Mhz, CDCl₃ 100 % D sin TMS, δ ppm): 4.72 (q, 1H, Si-H), 1.33 (m, 4H, CH₃-CH₂-CH₂), 0.90 (t, 3H, CH₃-CH₂-CH₂), 0.57 (m, 2H, CH₂-Si), 0.10 (s, 9H, metilos PDMS-PVMS-9).

En la **Tabla 1** se muestran a detalle las relaciones molares de los experimentos realizados en este trabajo de investigación.



Tabla 1. Relaciones Molares empleadas en la preparación de los copolímeros PDMS-co-PVMS(Me)₂Si-H.

Exp	% Molar TVMS ¹	D ₃ Mmol (equivalentes)	TVMS Mmol (equivalentes)	BuLi Mmol (equivalentes)	CDMS ² Mmol (equivalentes)
1	0	144.719 (100)	0 (0)	1.447 (1)	14.471 (10)
2	1	143.550 (100)	1.435 (1)	1.435 (1)	14.355 (10)
3	5	115.110 (100)	5.755 (5)	1.151 (1)	11.511 (10)
4	10	137.449 (100)	13.744 (10)	1.374 (1)	13.744 (10)
5	15	136.276/20.44 1(100)	20.441 (15)	1.362 (1)	13.627 (10)

La adición del 3-buten-1-ol, al polímero obtenido en cada reacción, fue por medio del protocolo de Karsted's. En un tubo Schlenk de llave de vidrio se pesó 1 g del polímero obtenido, se agregó 50 mL vía cánula de Tolueno seco desgasificando tres veces. En un tubo Schlenk con válvula de teflón se agregaron 50 mL de tolueno, el catalizador de Karsted's y el 3-buten-1-ol y también fue desgasificado tres veces, vía cánula se agregó el polímero a la mezcla formada. Se dejó reaccionar a temperatura ambiente durante 48 hrs, después se precipitó tres veces en metanol y fue purificado en columna de alúmina eluida con hexano. La caracterización fue por RMN 1H. (500 Mhz, CDCl₃ 100 % Deuterado sin TMS, δ ppm): 4.72 (q, 1H, Si-H), 3.5 (m, 2H, CH₂-CH₂-CH₂-OH), 1.5 (m, 2H, CH₂-CH₂-CH₂-OH), 1.33(m, 4H, CH₃-CH₂-CH₂), 0.90 (t, 3H, CH₃-CH₂-CH₂), 0.57 (m, 2H, CH₂-Si, Si-CH₂), 0.10 (s, 9H, metilos PDMS-PVMS-9). En la **Tabla 2** se muestran a detalle las relaciones molares de los experimentos realizados.

Tabla 2. Relaciones Molares empleadas en la adición del 3-buten-1-ol.

Exp	Polímero (equivalentes)	3-buten-1-ol Mmol (equivalentes)	Cat Karsted's.
6	0 %TVMS (1)	0.120 (2.5)	0.0048 (0.2)
7	1% TVMS (1)	0.131 (2.5)	0.0052 (0.2)
8	5% TVMS (1)	0.221 (2.5)	0.0176 (0.2)
9	10% TVMS (1)	0.292 (2.5)	0.0243 (0.2)
10	15% TVMS (1)	0.323 (2.5)	0.0258 (0.2)

Discusión de resultados:

Aquí se reporta el estudio de la preparación de polímeros base las condiciones de reacción y de composición de los copolímeros sintetizados con respecto al comonómero 1,3,5-trivinil-1,3,5-trimetil-ciclotrisiloxano (TVMS), para su posterior modificación con la adición del 3-buten-1-ol empleando el protocolo de Karsted's. Para ello se sintetizaron copolímeros al azar de poli(dimetilsiloxano-co-vinilmetilsiloxano) PDMS-co-PVMS(Me)₂Si-H omega funcionalizado con clorodimetilsilano con 1, 5, 10 y 15 % molar de TVMS. En el esquema 2 se muestra la reacción de copolimerización.

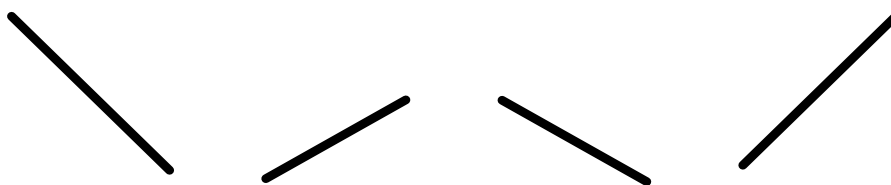


Figura 4. Polimerización aniónica por apertura de anillo de hexametilsiclotrisiloxano (D_3) y 1,3,5-trivinil-1,3,5-trimetil-ciclotrisiloxano (TVMS) para la síntesis de copolímero PDMS-co-PVMS(Me)₂Si-H omega funcionalizado con clorodimetilsilano (CDMS).

La obtención de este copolímero se llevo a cabo bajo estrictas condiciones de reacción en atmosfera inerte lo que garantiza altos grados de funcionalidad y altos rendimientos. La polimerización es iniciada por n-butilitio (n-BuLi), que abre el anillo de un primer monómero obteniendo un anión más estable que se propaga a través de este, para la apertura del segundo monómero, de esta forma se mantiene activo el anión propiciando un constante crecimiento de las cadenas poliméricas hasta el consumo total de los monómeros involucrados, permaneciendo vivos los sitios activos por lo que la reacción de terminación se da a través de la adición del clorodimetilsilano obteniendo una funcionalidad hidrosilada que posteriormente será modificada.

Los polimeros obtenidos fueron caracterizados por resonancia magnética nuclear de proton (RMN de ^1H) y cromatografía de permeación en gel (GPC). Los resultados obtenidos de la caracterización se muestran en la tabla 3.

Tabla 3. Resultados de GPC y funcionalidad obtenida por RMN ^1H de los polímeros sintetizados.

Exp	Rendimiento (%)	Composición del copolímero (alimentación)	Composición del copolímero por RMN de ^1H	% Func.	Mn g/mol	\bar{D}
1	98	0 %TVMS (1)	PVMS 0 % PDMS 100 %	98	21294	1.07
2	97	1% TVMS (1)	PVMS 1.04 % PDMS 98.6 %	97	18947	1.16
3	96	5% TVMS (1)	PVMS 4.96 % PDMS 95.04 %	96	26748	1.11
4	94	10% TVMS (1)	PVMS 9.95 % PDMS 90.05 %	91	20408	1.01
5	93	15% TVMS (1)	PVMS 14.97 % PDMS 85.03 %	90	18133	1.13

Como se puede apreciar se en la tabla 3 se obtuvieron bajas dispersidades que van desde 1.01 hasta 1.16 lo que nos indica una distribución estrecha de los pesos moleculares. Estos valores de \bar{M} nos muestran que la polimerización aniónica se ha efectuado correctamente, favoreciendo estructuras con una composición controlada y una funcionalidad en un sitio específico. La funcionalidad fue calculada a partir del espectro ^1H RMN de acuerdo a la siguiente formula:

$$\% \text{Func} = \frac{\int H(\text{Si-H})}{\int H(\text{iniciador})} * 100$$

Con respecto a la relación entre la composición del copolímero y la funcionalidad, esta se ve disminuida con el incremento del TVMS.

En la figura 5 se muestra el espectro de RMN ^1H , una comparación de la serie de polímeros que van desde el 0 al 5 % de TVMS.

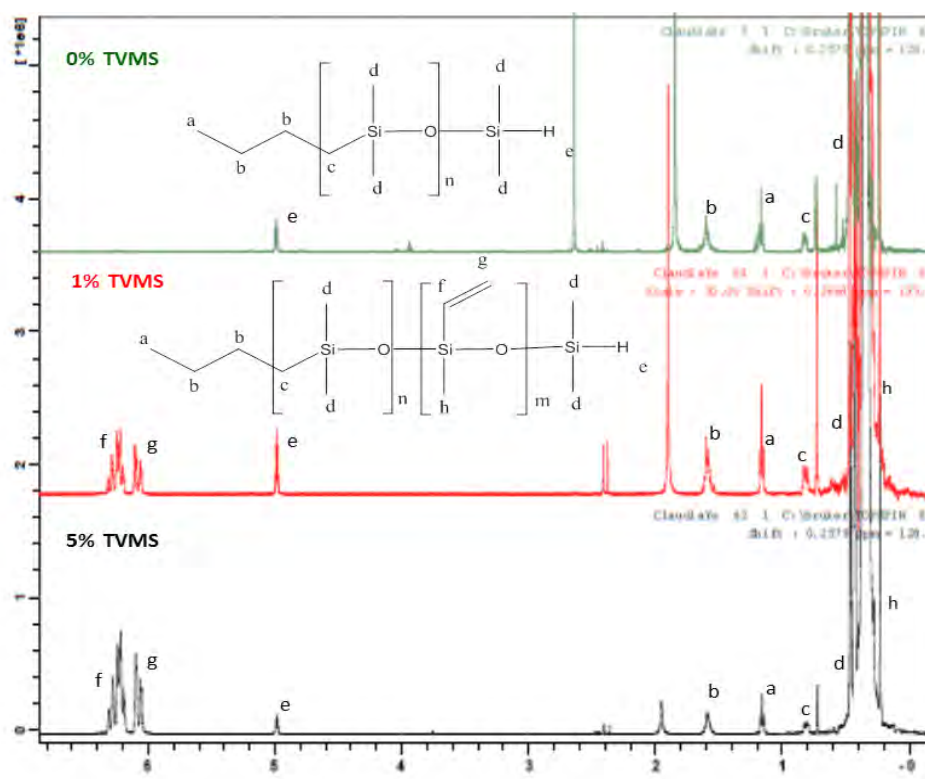


Figura 5. Espectro de RMN ^1H , comparación de la serie de polímeros que van desde el 0 al 5 % de TVMS.

En esta figura podemos observar un singulete en 0.1 ppm pertenecientes a los metilos del PDMS (d), en 0.51 ppm un multiplete que corresponde a metileno adyacente a la primera unidad monomérica del silicio por parte del iniciador (c). Además un triplete en 0.86 ppm del metilo del iniciador (a) una señal múltiple en 1.32 ppm que corresponde a los metilenos del iniciador (b) y en 4.7 ppm la señal correspondiente a el hidrógeno terminal hidrosililado para el polímero con 0% de TVMS. En comparación con el espectro del PDMS en los copolímeros con 1 y 5 % se diferencia con la aparición de las señales de los vinilos del PVMS en 5.7 ppm para (g) y en 5.9 ppm para (f), mientras que para los hidrógenos del metilo del PVMS se encuentran traslapados en 0.1 ppm con los metilos del PDMS.

Se logro la modificación al final de la cadena polimérica con la adición del 3-buten-1-ol en rendimientos cercanos al 93%. Se logro una favorable funcionalización con respecto a los polímeros con 0, y 1 5 % de comonómero según lo observado por resonancia. En la tabla 4 se muestran los resultados obtenidos de por resonancia magnética nuclear de proton (RMN de ^1H) con respecto a la funcionalidad.

Tabla 4.

Exp	Polímero (equivalentes)	Rendimiento (%)	% Func.
6	0 %TVMS (1)	95	93
7	1% TVMS (1)	93	90
8	5% TVMS (1)	94	0
9	10% TVMS (1)	95	0
10	15% TVMS (1)	94	0

En la figura 6 se muestra el espectro de RMN ^1H , del copolímero con 1% de TVMS funcionalizado con 3-buten-1-ol.

En el espectro podemos observar un triplete en 3.5 ppm que corresponde al metileno vecino al OH (e). Con el incremento del TVMS se vio afectada la funcionalidad, debido a



que el complejo de Platino favorece el acoplamiento entre los grupos vinilo del polímero y su terminación Si-H del mismo.

Para los productos de reacción, en donde la composición del metilvinilsiloxano es superior al 1% se encontró que la reacción no procede de acuerdo con el protocolo de Karstedt's debido que el comonomero contiene grupos vinilo que pudieran estar interfiriendo con los vinilsilanos que están acomplejando al átomo de platino presente en el catalizador.

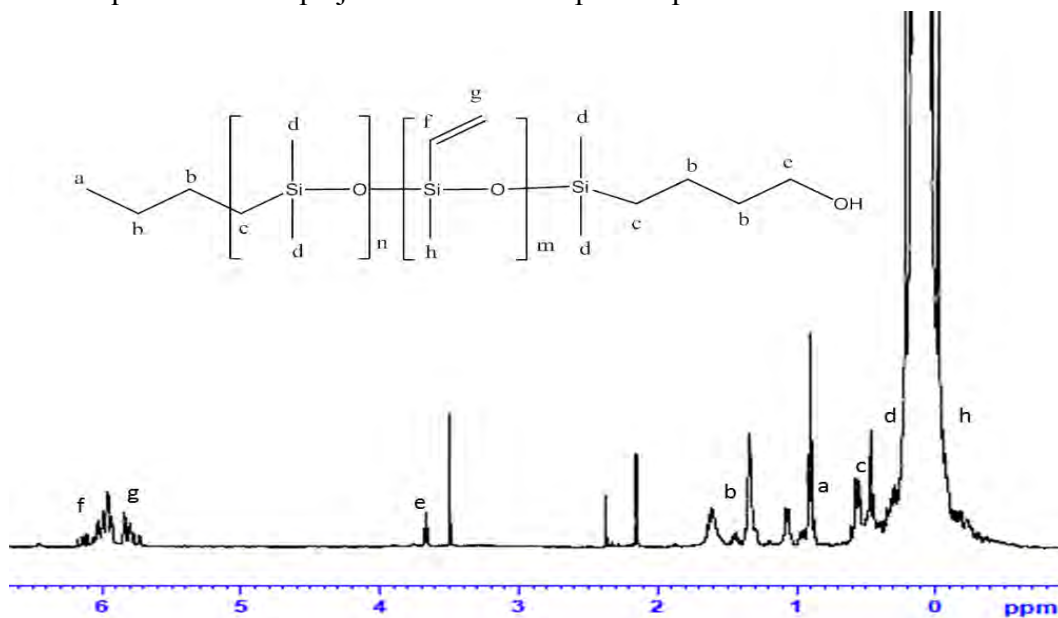


Figura 6. Espectro de RMN ^1H , del copolímero con 1% de TVMS funcionalizado con 3-buten-1-ol.

Conclusiones:

Se encontraron las condiciones adecuadas para la adición del 3-buten-1-ol a los polímeros sintetizados, Sin embargo; se observó una disminución en el rendimiento y la funcionalización con el incremento de vinil metilsiloxano en el copolímero, debido a los grupos vinílicos presentes en la cadena principal del polímero, ya que se favorece el acoplamiento entre los grupos vinilo del polímero y la terminación Si-H del mismo, observándose la formación de geles en los polímeros de 10 y 15 % de TVMS.

Agradecimientos:

Los autores agradecen al CIQA por el apoyo en la realización de este trabajo de investigación en instalaciones y equipo.



XXV
Congreso Nacional
de la Sociedad
Polimérica de México

Mérida, Yucatán, 7-10 de Noviembre de 2012

Referencias:

- [1]. Peters, M.A.; Belu, A.M.; Linton, R.W.; Dupray, L.; Meyer, T.J.; DeSimone, J.M., *J. Am. Chem. Soc.* 117, 3380-3388 (1995).
- [2]. Lewis, L. N.; Stein, J.; Gao, Y.; Colborn, R. E.; Hutchins, G., *Platinum Metals Rev.*, 2, 41, 66-75,(1997).
- [3]. Quirk, R.P. ; Janoski, J.; Olechnowicz, M.; Kim, H. ; Dabney, D. E. ; Wesdemiotis, C., *Macromol. Symp.*, 283–284, 78–87(2009) .
- [4]. Lund, R.; Plaza-García, S.; Alegría, A.; Colmenero, J.; Janoski, J.; Chowdhury, S.R.; Roderic P.; Quirk, R.P., *Macromolecules*, 42, 8875–8881(2009).
- [5]. Miller, P.J.; Matyjaszewski, K., *Macromolecules*, 32, 8760-8767, (1999).



Sociedad Polimérica de México, A.C.



Centro de Investigación
Científica de Yucatán, A.C.



Síntesis y Caracterización de Monómeros Fotocromáticos del Tipo Espirobencenos y Azobencenos

M.A. Nájera-Rivera, L.E. Elizalde*, K.G. Gutiérrez-Cuevas, Y. Vázquez-Martínez.

Centro de investigación en Química Aplicada CIQA, Blvd. Enrique Reyna 140, Saltillo, 25253, México. elizalde@ciqa.mx

RESUMEN

En este trabajo se reporta el protocolo de síntesis, así como la caracterización de seis monómeros fotoactivos, de los cuales tres son derivados del 6-nitrospirobenzopirandinolina y los otros tres del 4-((4-nitrofenil)diazenil)fenol. En ambos casos se incorporó una cadena alquílica (“espaciadores”) de diferentes longitudes entre la molécula fotoactiva y el grupo polimerizable con el fin de evitar que la presencia de grupos electroattractores, que afecte la reactividad del monómero. En general se obtuvieron productos con rendimientos por arriba del 80%, que fueron caracterizados por resonancia magnética nuclear, espectroscopia infrarroja y espectrometría de masas. Su evaluación óptica se realizó en solución por espectroscopia ultravioleta utilizando THF como disolvente, los espectros de absorción ultravioleta presenta cambios al irradiarles luz UV. Para el caso de los monómeros espirobenzopiranos se presentó una banda de absorción en 241 nm, y otra en la región visible en 549 nm, presentando coeficientes de extinción molar superiores a 10^4 L/mol cm. Y para el caso de los monómeros azo, solo presentaron una banda en 378 nm, resultando coeficientes de extinción molar con valores en un intervalo de 6,000 a 10,000 L/mol.cm antes de irradiarles luz UV. Este tipo de monómeros presenta un comportamiento fotocromático inverso ya que la banda de absorción en 378 nm disminuye al ser irradiada con luz ultravioleta.

Palabras clave: monómeros fotocromáticos, espirobenzopiranos, azobencenos, evaluación óptica.

Introducción

El fotocromismo se define como una transformación reversible de una especie química entre dos formas (**A** y **B**), inducida en una o ambas direcciones por absorción de radiación electromagnética, dando como resultado un cambio en los espectros de absorción, que a su vez presenta cambios en sus propiedades físicas tales como el índice de refracción, transmitancia, absorción, fluorescencia, constantes dieléctricas, geometría molecular, entre otras [1]. Es por esta razón, que los compuestos fotoactivos han atraído la atención de innumerables investigaciones, sobre todo en el área de almacenaje óptico [2,3]. Un aspecto importante a considerar es que, generalmente las moléculas fotocromáticas que presentan una alta actividad fotoquímica, contienen en su estructura grupos químicos (generalmente más de dos enlaces π) capaces de provocar isomerizaciones o en la mayoría de los casos, reacciones electrocíclicas intramoleculares, generando un producto que absorbe en la región visible del espectro electromagnético, estas transformaciones son enaltecidas cuando se encuentran como sustituyentes grupos electroattractores (CN, NO₂, SO₃, etc) [4]. Por otro lado, el estado físico en donde se realizan las transformaciones fotocromáticas, juega un papel preponderante tanto en la cinética de reacción, así como en el rendimiento cuántico de las transformaciones fotoquímicas involucradas. Encontrando que el mayor rendimiento cuántico es obtenido principalmente cuando las moléculas fotoactivas se encuentran en disolución, presentando cinéticas de primer orden tanto en las reacciones de coloración como en las de decoloración de la transformación fotocromática [5]. Sin embargo, en la mayoría de las aplicaciones tecnológicas para este tipo de



compuestos, se requiere que el compuesto fotocromático se encuentre en estado sólido, principalmente formando fibras, películas o como componente principal de un material con actividad óptica [6]. Es por esta razón que innumerables investigaciones se enfocan a la incorporación de moléculas fotocromáticas a un material polimérico, ya sea dispersas en el medio [7] o unidas covalentemente al polímero [8-13], en el último caso se requiere que las moléculas fotoactivas cuenten con un grupo reactivo en su estructura capaz de reaccionar por alguna técnica de polimerización (conocidos como monómeros fotocromáticos). Por ejemplo en el grupo de trabajo de Elizalde y colaboradores se han sintetizado monómeros a partir de moléculas del tipo azobencenos [9,10] y espirobenzopiranos [11], los cuales fueron funcionalizados con el grupo metacrilato con el fin de obtener, copolímeros al azar o en bloques con monómeros convencionales como el estireno y el metil metacrilato por medio de la Polimerización Radicálica por Transferencia de Átomo. Es importante considerar que la reactividad del monómero puede ser afectada por su estructura química, ya que puede generar una deslocalización entre el grupo nitro de la fracción fotoactiva, hasta el grupo vinílico de la fracción acrílica, inhibiendo la reacción de polimerización. Una estrategia para evitar estos efectos electrónicos de las moléculas fotoactivas sobre la reactividad de la reacción de polimerización, es la separación de los dos sitios reactivos al introducir grupos “inertes” (carbonos con hibridación sp^2) entre ellos, estos son conocidos como “espaciadores”. En base a todo lo anterior este trabajo se enfoca a la obtención de monómeros fotocromáticos del tipo azobenceno y espirobenceno, que cuenten con espaciadores con diferentes longitudes con el fin de evaluar su respuesta óptica, que indiquen que pueden ser utilizados en trabajos futuros para la síntesis de copolímeros por ARTP.

Experimental

Síntesis de monómeros fotocromáticos tipo Espiropirano. Etapa I. Síntesis del Bromuro de N-(2-hidroxietyl)-2,3,3-trimetil-3 indolenina (1a, 1b y 1c). En un tubo Schlenck, previamente evacuado y en atmósfera de nitrógeno se colocaron 8 mL (1 eq, 0.050 moles) de 2,3,3-trimetilindolenina, 3.51 mL (1 eq, 0.050 moles) de bromoetanol y 6.57 mL de 2-butanona destilada. La mezcla de reacción se desgasificó por la técnica de congelación-vacio hasta retirar todo el oxígeno presente y se mantuvo en agitación por 10 horas a 140 °C. Posteriormente, los productos fueron purificados dependiendo de la molécula. El producto recuperado **1a** (Bromuro de N-(2-hidroxietyl)-2,3,3-trimetil-3 indolenina) es un sólido de color rojo que fue purificado por extracción Soxhlet en benceno durante 24 horas aprox. y finalmente secado en una estufa de vacío a 20 mm de Hg. Para el caso de los compuestos **1b** (Bromuro de N-(8-hidroxietyl)-2,3,3-trimetil-3 indolenina) y **1c** (Bromuro de N-(10-hidroxietyl)-2,3,3-trimetil-3 indolenina) la purificación se realizó por precipitación en hexano disolviendo los compuestos en cloroformo, el hexano fue decantado y los productos secados en la estufa de vacío a 20 mm de Hg obteniendo compuestos de elevada viscosidad de color rojizo. Datos espectroscópicos, rendimientos y puntos de fusión: **1a** RMN 1H (500 MHz, D_2O , δ ppm): 1.7 (s, 6H), 4.2 (t, 2H, $J=8Hz$), 4.7 (t, 2H, $J=8Hz$), 7.7 (m, 2H), 7.8 (m, 2H). P.f. 160 °C. Rendimiento 81%. **1b** RMN 1H (500 MHz, $CDCl_3$, δ ppm): 1.3 (s, 6H). 1.4-1.4q8 (m, 14H). 3.3 (m, 2H), 3.4 (t, 2H, $J=7Hz$), 4.5 (s, 1H), 7.4-8.1 (m, 4H). Rendimiento 79 %. **1c** RMN 1H (500 MHz $CDCl_3$, δ ppm): 1.3 (s, 6H). 1.4-2.0 (m, 14H). 3.4 (t, 2H), 3.7 (t, 2H, $J=7Hz$), 4.7 (s, 1H), 7.4-8.0 (m, 4H). Rend. 83 %. **Etapa II. Síntesis del Bromuro de N-(2-metacriloxietyl)-2,3,3-trimetil-3 indolenina (2a, 2b y 2c).** En un matraz bola de 3 bocas provisto de un agitador magnético y un condensador, se adicionaron 5 grs (1 eq, 0.0176 moles) de **1a**, 2.0407 mL (1.2 eq, 0.0211 moles) de Cloruro de metacrilato, 100 mL de acetona como disolvente y cantidades catalíticas de 2,2-dimetilaminopiridina, esta mezcla se dejó reaccionar por 48 hrs. Al cabo de este tiempo se evaporó el disolvente y el producto se disolvió en cloroformo para precipitarse sobre hexano. Finalmente se le retiró el disolvente, obteniéndose un líquido viscoso de color rojizo. Caracterización por RMN: 1H de **2a** (Bromuro de



N-(2-metacriloxietil)-2,3,3-trimetil-3 indolenina) (500 MHz, CDCl₃, δ ppm): 1.80 (s, 3H), 1.82 (s, 3H), 3.12 (s, 3H), 4.86 (t, 2H, J = 6Hz), 5.23 (t, 2H, J = 6 Hz), 5.72 (s, 1H), 5.86 (s, 1H), 7.65 (m, 2H) 7.87 (m, 2H). Rendimiento del 89%. ¹H RMN de **2b** (Bromuro de N-(8-metacriloxioctil)-2,3,3-trimetil-3 indolenina) (500 MHz CDCl₃, δ ppm): 1.3 (s, 6H), 1.4-1.8 (m, 12H), 2.0 (s, 3H), 3.1 (m, 2H), 3.4 (m, 2H), 4.1 (m, 2H), 5.6 (s, 1H), 6.2 (s, 1H), 6.8- 8.2 (m, 4H). Rendimiento del 87%. RMN ¹H de **2c** (Bromuro de N-(10-metacriloxidecil)-2,3,3-trimetil-3 indolenina) (500 MHz CDCl₃, δ ppm): 1.3 (s, 6H), 1.4-1.8 (m, 14H), 2.0 (s, 3H), 3.1 (m, 2H), 3.4 (m, 2H), 4.0 (m, 2H), 5.8 (s, 1H), 6.2 (s, 1H), 6.8- 8.2 (m, 4H). Con un rend. del 91%. **Etapa III. Síntesis del 1'-(2-metacriloxietil)-6-nitro-3',3'-dimetilespiro-[2H-1]-benzopiran-2, 2'-indolina (3a, 3b y 3c).** En un matraz bola de 3 bocas de 250 mL provisto de un agitador magnético, condensador y en atmósfera inerte, se adicionaron 10 g (1 eq, 0.0269 moles) de **2a**, 4.49 g (1 eq, 0.02699 moles) de 2-hidroxi-5-nitrobenzaldehído, 8.166 g (3 eq, 0.0807 moles) de trietilamina y 100 mL de etanol como solvente. La mezcla de reacción se llevó a reflujo, monitoreándose por CCD, empleando como eluyente una relación de disolventes hexano:acetato de etilo (8:2). Se dejó reaccionar por 15 hrs, se dejó enfriar y se evaporó el disolvente. El producto se disolvió en 50 mL de cloroformo y se extrajo con una solución de hidróxido de sodio al 10 %. Posteriormente la parte orgánica se separó y se dejó agitar por 15 minutos con sulfato de magnesio para retirar los restos de agua presentes, transcurrido el tiempo se filtró el sulfato y se evaporó el solvente. Por último el producto se purificó por cromatografía en columna, empleando alúmina como fase estacionaria y una relación de hexano:acetato de etilo (8:2) como fase móvil. Su caracterización se realizó por medio de resonancia magnética nuclear, cuyos datos espectroscópicos se proporcionan a continuación. RMN ¹H **3a** (1'-(2-metacriloxietil)-6-nitro-3',3'-dimetilespiro-[2H-1] benzopiran-2, 2'-indolina) (500 MHz CDCl₃, δ ppm): 1.15(s, 3H), 1.21(s, 3H), 1.9(s, 3H), 3.4-3.6(m, 2H), 4.2(t, 2H, J=6.45Hz), 5.85(d, 1H J=12Hz), 6.1(s, 2H), 6.6-7.3(m, 8H aromáticos). RMN ¹³C del compuesto **3a** (125 MHz, CDCl₃) δ: 18.70, 20.17, 26.18, 42.73, 53.10, 62.90, 106.96, 115.75, 118.61, 120.12, 121.98, 122.95, 126.13, 128.03, 128.47, 135.85, 136.22, 141.25, 146.81, 159.53, 167.3. Obteniendo productos con un rendimiento del 84% y P. f. de 117 °C. RMN ¹H del **3b** (1'-(8-metacriloxioctil)-6-nitro-3', 3'-dimetilespiro-[2H-1]-benzopiran-2, 2'-indolina). (500 MHz CDCl₃, δ ppm): 1.2 (s, 6H), 1.7 (m, 12H), 2.0 (s, 3H), 3.2 (m, 2H), 3.4 (m, 2H), 4.2 (m, 2H), 5.1 (s, 1H), 5.8 (t, 2H, J=10.4 Hz), 6.2 (s, 1H), 6.5 (d, 2H, J=7.8 Hz), 6.8-8.0 (m, 7H). RMN ¹³C del compuesto **3b** (125 MHz, CDCl₃) δ ppm): 18.34, 19.85, 26.04, 26.20, 27.31, 28.95, 28.39, 29.52, 43.76, 59.64, 70.91, 106.62, 106.76, 115.54, 118.50, 119.23, 121.65, 122.09, 122.68, 125.13, 125.95, 127.55, 135.93, 136.57, 140.88, 147.17, 159.73, 167.56. Se obtuvieron productos con Pf de 68 °C y Rend. de un 83%. RMN ¹H del compuesto **3c** (1'-(10-metacriloxidecil)-6-nitro-3', 3'-dimetilespiro-[2H-1] benzopiran-2, 2'-indolina) (500 MHz CDCl₃): 1.2 (s, 6H), 1.7 (m, 14H), 2.0 (s, 3H), 3.3 (m, 2H), 3.4 (m, 2H), 4.3(m, 2H), 5.1 (s, 1H), 5.8(t, 2H, J= 9.4 Hz), 6.2(s, 1H), 6.5-8 (m, 7H). RMN ¹³C del compuesto **3c** (125 MHz, CDCl₃) δ ppm): 18.34, 19.85, 26.04, 26.16, 27.27, 28.53, 28.96, 29.35, 29.47, 29.76, 43.70, 43.75, 121.65, 52.64, 70.91, 106.62, 106.65, 106.77, 115.54, 118.50, 119.25, 119.28, 122.08, 122.69, 125.86, 127.73, 128.05, 135.93, 140.38, 147.16, 159.72, 167.56. El rendimiento promedio de este producto fue de un 81%, con un P.f. de 45 °C. **Síntesis de monómeros fotocromáticos tipo azobencenos. Etapa I. Síntesis del 4-((4-nitrofenil)diazenil)fenol (4).** En un matraz erlenmeyer de 1L provisto de agitación magnética, se pesaron 15.116 g (1eq, 0.1087 mol) de p-nitroanilina y 31.6 mL de agua destilada, esta mezcla se dejó en un baño de hielo hasta alcanzar una temperatura de 5°C, posteriormente se le agregó gota a gota 31.6 mL de ácido clorhídrico y se mantuvo en agitación por 30 minutos. Transcurrido este tiempo se le añadió una solución fría de 8.2455g de nitrito de sodio disueltos en 40.5 mL de agua destilada, y se siguió manteniendo en agitación durante otros 45 minutos a una temperatura por debajo de los 10°C. Por separado, se preparó una solución de 10.22g de fenol (1 eq, 0.1087 mol) en 95 mL de una solución de NaOH 10 %, que fue enfriada a 5 °C y se añadió gota a gota a la primera mezcla de reacción, observando inmediatamente un precipitado de color anaranjado-rojizo. La reacción se acidificó con una solución de ácido sulfúrico 1M y el sólido obtenido, se filtró y disolvió en cloroformo, para lavarse 3 veces con agua, la fase orgánica se recuperó y se secó con MgSO₄. Por último se filtró el secante y el disolvente fue evaporado, obteniendo un producto de color rojo brillante con un P.f de 120 °C y un rend. de reacción del 90%. RMN ¹H (500 MHz CDCl₃, δ ppm): 7.08 (d, 2H J=8.2Hz), 7.95 (d, 2H J=8.2Hz), 8.05 (d, 2H, J=10Hz), 8.54 (d, 2H, J=10Hz). **Etapa II. Síntesis del 1-(4-(4-**



bromobutoxi)fenil)-2-(4-nitrofenil) (5a, 5b y 5c). En un matraz bola de 100 mL con tres bocas, provisto con un condensador y una trampa de humedad, fueron agregados 1g (1 eq, 0.0044 mol) de 4-((4-nitrofenil)diazenil)fenol (4), 0.6689 g (1 eq, 0.0044 mol) de K_2CO_3 , 0.07304 g (0.1 eq, 0.0004 mol) de KI y 70 mL de acetona. La mezcla de reacción se dejó en agitación por 30 minutos a 60 °C, posteriormente se le agregaron 1.71 g (1.2 eq, 0.0052 mol) de dibromobutano, y se mantuvo a reflujo por 48 horas. Transcurrido ese tiempo la mezcla de reacción se enfrió y el disolvente fue evaporado obteniendo un sólido rojizo. Este producto fue purificado por cromatografía en columna utilizando sílica como fase estacionaria y cloroformo como eluyente. Su caracterización se realizó mediante la técnica de RMN 1H del compuesto **5a** (1-(4-(4-bromobutoxi)fenil)-2-(4-nitrofenil), (500 MHz $CDCl_3$, δ ppm): 2.05 (q, 2H), 2.15 (q, 2H), 3.5 (t, 2H, J= 6.3 Hz), 4.17 (t, 2H, J= 6.6 Hz), 7.05 (d, 2H, J= 8.8 Hz), 8.0 (t, 4H, J= 8.5 Hz), 8.4 (d, 2H, J= 8.8 Hz). Rendimiento de 61% con P.f. 80 °C. RMN 1H del compuesto **5b** (1-(4-(6-bromohexiloxi)fenil)-2-(4-nitrofenil), RMN 1H (500 MHz $CDCl_3$, δ ppm): 1.5 (m, 4H), 2.0 (m, 2H), 3.5 (t, 2H, J= 6.3 Hz), 4.1 (t, 2H, J= 6.6 Hz), 7.1 (d, 2H, J= 8.8 Hz), 8.0 (t, 4H, J= 8.5 Hz), 8.4 (d, 2H, J= 8.8 Hz). Rend. del 75% con un P.f. 59 °C. RMN 1H del compuesto **5c** (1-(4-(8-bromooctiloxi)fenil)-2-(4-nitrofenil), RMN (500 MHz $CDCl_3$, δ ppm): 1.5 (m, 8H), 1.8 (m, 4H), 3.48 (t, 2H, J= 6.3 Hz), 4.1 (t, 2H, J= 6.6 Hz), 7.1 (d, 2H, J= 8.8 Hz), 8.0 (t, 4H, J= 8.5 Hz), 8.4 (d, 2H, J= 8.8 Hz). Rend. alcanzado del 80% con un P.f. 44 °C. **Etapa III. Síntesis del 4-(4-((4-nitrofenil)diazenilfenoxi)butil metacrilato (6a, 6b y 6c).** En un matraz bola de 3 bocas de 100 mL provisto de un agitador magnético, condensador y en atmosfera inerte, se colocaron 0.589 g (2.7 eq, 0.007 mol) de K_2CO_3 y 0.79 g (3.34 eq, 0.008mol) de ácido metacrílico. Se agitó por 5 minutos y se le añadieron 12 mg de hidroquinona, 0.9628 g (1 eq, 0.0013 mol) de (1-(4-(4-bromobutoxi)fenil)-2-(4-nitrofenil) (**5a**) y 50 mL de DMF como disolvente. La reacción se mantuvo en reflujo por 24 horas y transcurrido este tiempo se filtró el sólido naranja producido durante la reacción el cual fue disuelto en cloroformo y extraído con una solución de NaOH 10 %. Posteriormente la parte orgánica se separó y se agitó por 15 minutos con $MgSO_4$ como agente secante, el sulfato de filtro y el disolvente fue se evaporado. Por último el producto se purificó por cromatografía en columna, empleando sílica como fase estacionaria y cloroformo como fase móvil. Su caracterización se realizó por RMN 1H del compuesto 4-(4-((4-nitrofenil)diazenilfenoxi)butil metacrilato (**6a**), (500 MHz $CDCl_3$, δ ppm): 1.9 (s, 3H), 2.0 (m, 4H), 4.3 (t, 2H, J= 5.9 Hz), 4.6 (t, 2H, J= 5.6 Hz), 5.7 (s, 1H), 6.2 (s, 1H), 7.0 (d, 2H, J= 8.8 Hz), 8.0 (t, 4H, J= 8.5 Hz), 8.4 (d, 2H, J=8.8 Hz); RMN ^{13}C (125 MHz, $CDCl_3$) d: 18.33, 25.40, 25.86, 64.19, 67.79, 114.90, 123.11, 124.71, 125.44, 125.63, 136.39, 146.92, 148.26, 156.05, 162.65, 167.44. El Rend. de un 94% y un P. f. de 97 °C. RMN 1H del compuesto 6-(4-((4-nitrofenil)diazenilfenoxi)hexil metacrilato (**6b**), (500 MHz $CDCl_3$, δ ppm): 1.5 (m, 4H), 1.7 (q, 2H), 1.8 (q, 2H), 1.9 (s, 3H), 4.1 (t, 2H, J=6.3), 4.6 (t, 2H, J= 6.6), 5.7 (s, 1H), 6.3 (s, 1H), 7.2 (d, 2H, J= 8.8 Hz), 8.0 (t, 4H, J= 8.5 Hz), 8.4 (d, 2H, J= 8.8 Hz); RMN ^{13}C (125 MHz, $CDCl_3$) d: 18.34, 25.72, 25.79, 28.56, 29.04, 64.58, 68.29, 114.91, 123.10, 124.71, 125.24, 125.63, 136.52, 146.85, 148.24, 156.08, 162.85, 167.53. % de rend. obtenido 90 y un P.f. de 71 °C. RMN 1H del compuesto 8-(4-((4-nitrofenil)diazenilfenoxi)oxil metacrilato (**6c**), (500 MHz $CDCl_3$, δ ppm): 1.5 (m, 6H), 1.6 (d, 2H), 1.7 (q, 2H), 1.8 (q, 2H), 1.9 (s, 3H), 4.1 (t, 2H, J= 6.3 Hz), 4.2 (t, 2H, J= 6.3 Hz), 5.6 (s, 1H), 6.1 (s, 1H), 7.1 (d, 2H, J= 8.8 Hz), 8.0 (m, 4H, J= 8.5 Hz), 8.4 (d, 2H, J= 8.8 Hz); RMN ^{13}C (125 MHz, $CDCl_3$) d: 18.34, 25.92, 25.93, 28.60, 29.11, 29.16, 29.23, 64.75, 68.45, 114.92, 123.09, 124.71, 125.16, 125.63, 136.56, 146.82, 148.82, 156.09, 162.92, 167.55. El Rend. fue de un 92%, con un P. f de 65 °C. **Evaluación óptica de los monómeros fotocromáticos por espectroscopia ultravioleta.** Una vez sintetizados los seis monómeros propuestos en este trabajo, se evaluaron las propiedades ópticas en un espectrofotómetro de UV-Vis, preparando una solución de 10⁻⁵ M de cada una de las moléculas. Cada una de estas soluciones se analizaron por separado colocándolas en una celda, que posteriormente fue introducida en el espectrofotómetro para obtener su espectro de absorción, posteriormente se le hizo incidir radiación por medio de una lámpara de UV por intervalos de 1, 3, 5, 10, 15, 20 y 30 segundos, manteniendo un intervalo 30 segundos de separación entre cada análisis.

Resultados y Discusión





Síntesis y e valuación óptica de los monómeros tipo espirobenzopiranos. Anteriormente se estableció exitosamente la síntesis de monómeros fotocromáticos derivados del 6-nitro-3',3'-dimetilespiro-[2H-1]-benzopirano-2,2'-indolina [12]. Basándonos en este trabajo proponemos la síntesis de otros 2 monómeros, que cuentan con 2 variaciones en la longitud del espaciador (8 y 10 unidades metilénicas), cuyo procedimiento general se muestra en la Fig 1. Su síntesis consistió en 3 etapas, la primera de ellas fue la obtención de los productos (**1a**, **1b**, **1c**) a partir de la 2,3,3-trimetilindolenina y tres diferentes bromoalcoholes (2 bromoetanol, 8-bromooctanol y 10-bromodecanol) que son los que proporcionan las longitudes de metilenos en la molécula (espaciadores). Una vez caracterizados y purificados, fueron utilizados en la segunda etapa que consistió en una esterificación entre el grupo hidroxilo de las moléculas con el cloruro de metacriloilo, utilizando acetona como disolvente y cantidades catalíticas de 4-dimetilaminopiridina. Esta reacción es importante ya que es la que aporta una funcionalidad metacrílica a la molécula dándole la capacidad de ser polimerizable. En general los porcentajes de rendimiento fueron un poco mayores a la primera etapa, obteniendo tres productos de apariencia viscosa de color rojo. En estos casos, su purificación no pudo realizarse, debido a la pérdida de producto en la cromatografía por columna, por tal motivo se utilizaron tal y como se obtuvieron para la etapa final, la cual es una condensación de los derivados del Bromuro de N-(2-metacriloxietil)-2,3,3-trimetil-3-indolenina con el 2-hidroxi-5-nitrobenzaldehído con un tiempo de reacción de 15 hrs aprox. a reflujo de etanol. De esta manera se logró obtener satisfactoriamente los monómeros fotocromáticos derivados del 6-nitro-BIPS con porcentajes por arriba del 80%.

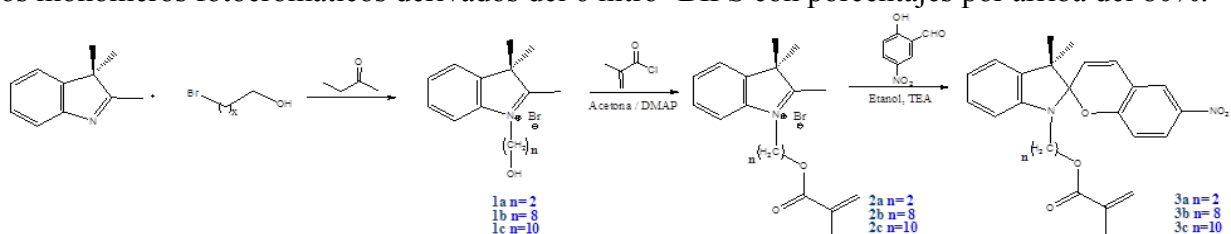


Figura 1. Procedimiento general para la obtención de monómeros fotocromáticos derivados del 6-nitro-3', 3'-dimetilespiro-[2H-1]-benzopirano-2, 2'-indolina.

En la Fig. 2 se muestran los espectros de RMN ^1H de los monómeros fotocromáticos de tipo espirobenzopirano en los que se pueden apreciar desplazamientos similares para los tres casos, a excepción de los espectros de las moléculas **3b** y **3c**, los cuales presentan una señal adicional en la región de 1 a 2 ppm, correspondiente a los metilenos de la cadena del "espaciador". Una de las señales esperadas y las cuales corroboran que se llevo a cabo la funcionalidad vinílica en la molécula son el par de singuletes correspondientes a los protones H_p y H_o con desplazamiento en 5.6 y 6.2 ppm respectivamente, por otro lado se puede apreciar un doblete perteneciente al protón H_f , el cual pertenece al protón del doble enlace del ciclo formado por la condensación entre N-(2-metacriloxietil)-2,3,3-trimetil-3-indolenina con el 2-hidroxi-5-nitrobenzaldehído, y por último las señales pertenecientes a los protones aromáticos, los cuales abarcan multipletes desde 6.6 a 8 ppm, de esta manera se puede decir que siguiendo la misma ruta sintética es posible obtener monómeros que cuenten con longitudes de espaciadores de 8 y 10 metilenos en su estructura.

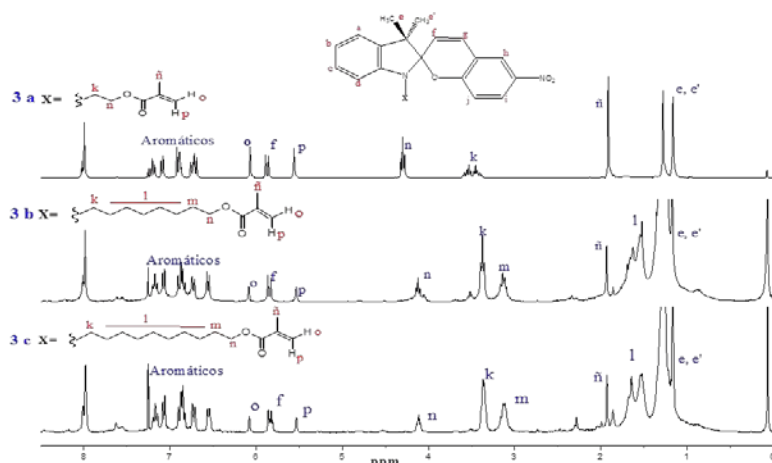


Figura 2. Espectros de RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3 , ppm) de los monómeros fotocromáticos derivados del 6-nitro-3', 3'-dimetilespiro-[2H-1]-benzopiran-2, 2'-indolina. **3a** (1'-(2-metacriloxietil)-6-nitro-3', 3'-dimetilespiro-[2H-1]-benzopiran-2, 2'-indolina), **3b** (1'-(8-metacriloxioctil)-6-nitro-3', 3'-dimetilespiro-[2H-1]-benzopiran-2, 2'-indolina) y **3c** (1'-(10-metacriloxidecil)-6-nitro-3', 3'-dimetilespiro-[2H-1]-benzopiran-2, 2'-indolina).

Una vez purificados y caracterizados cada uno de los monómeros, se realizó su evaluación fotoquímica por medio de espectroscopia ultravioleta, en el cual se prepararon soluciones con concentraciones de 10^{-5} M en THF, a dichas soluciones se les irradió luz UV, y se cuantificó su respuesta óptica antes y después de ser irradiadas, observando que en el espectro de UV de cada uno de los monómeros, bastaba solo 1 segundo de exposición a la luz UV, para que apareciera una fuerte banda en la región visible del espectro, en un rango de 592 a 589 nm, que aumenta su intensidad al aumentar el tiempo de exposición a la luz UV, dicha banda corresponde al isómero resultante de la reacción fotocromática, la cual se basa en el rompimiento del enlace C-O del espiro que es llamado forma abierta o Merocianina, que se caracteriza en este caso por presentar una coloración azul, que puede regresar a su estado basal o forma cerrada la cual es incolora por vía térmica o fotoquímica. En la Fig. 3 se esquematiza dicho proceso fotocromático que experimentan las moléculas tipo espiro, así como los espectros de UV, de cada uno de los 3 monómeros. En la Tabla 1, se enlistan las λ_{max} y los ϵ para cada isómero de los espirobenzopiranos los cuales son superiores a 10^4 L/mol.cm.

Tabla 1. Resultados de la respuesta óptica de los monómeros fotocromáticos tipo espirobenzopiranos, por irradiación de luz UV.

Monómero	Forma cerrada		Forma abierta			
	λ (nm)	ϵ (L/mol cm)	λ (nm)	ϵ (L/mol cm)	λ (nm)	ϵ (L/mol cm)
3 a	241	101,243	241	93,995	592	112,431
3 b	242	21,313	237	20,033	589	20,273
3 c	245	21,266	236	20,007	589	20,222

El comportamiento fotoquímico de estas moléculas indica que las absorciones en 241 y 270 nm son transiciones permitidas para las transiciones de los sistemas π - π^* de los anillos benzopirano e indolina, suponemos que estos sistemas presentan absorciones a diferentes longitudes de onda ya que la geometría ortogonal impide la interacción entre estos sistemas. Un dato importante a

considerar es la diferencia en los valores del coeficiente de extinción molar ϵ para las tres moléculas sinterizadas. Para **3a** a 241nm se presenta un valor mayor a 100,000 lo cual nos indica que el sistema metilacrilico, debido a la proximidad del anillo de la indolina, interacciona con este sistema de electrones π provocando que esta transición sea más probable su ocurrencia por lo que el coeficiente ϵ es más alto, por otro lado, la introducción de más de dos unidades metilénicas entre al anillo de la indolina y el grupo metacrililo, en las moléculas **3b** y **3c**, evitan esta interacción y por lo tanto resulta con una disminución en este valor.

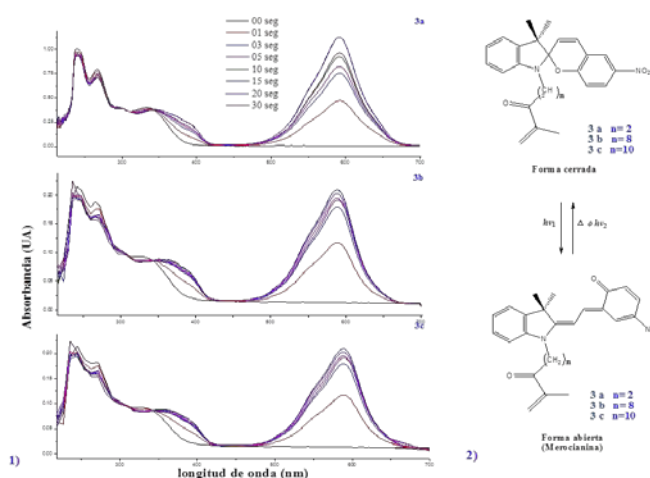


Figura 3. 1) Espectros UV de los monómeros espirobenzopiranos, antes de ser irradiados por luz UV, y después de irradiarles luz por 3,5,10,15,20 y 30 seg. **3a** (1'-(2-metacriloxietil)-6-nitro-3',3'-dimetilespiro-[2H-1]-benzopiran-2,2'-indolina), **3b** (1'-(8-metacriloxioctil)-6-nitro-3',3'-dimetilespiro-[2H-1]-benzopiran-2,2'-indolina) y **3c** (1'-(10-metacrilodecil)-6-nitro-3',3'-dimetilespiro-[2H-1]-benzopiran-2,2'-indolina). **2)** Proceso de fotocromismo en los monómeros espirobenzopiranos.

Síntesis y evaluación óptica de los monómeros azobencenos. Los azobencenos han sido de las moléculas más estudiadas en el área de los polímeros fotocromáticos [13]. En este trabajo se proponen la síntesis de tres monómeros derivados del 4-((4-nitrofenil) diazenil)fenol que cuentan con longitudes diferentes de espaciador (4, 6 y 8 metilenos). En la Fig. 4 se muestra el procedimiento establecido para la preparación de dichos monómeros, el cual consta de 3 etapas, en la primera se obtiene al azocompuesto precursor de los monómeros el 4-((4-nitrofenil) diazenil)fenol por la reacción de la sal diazonio producida a partir de la nitroanilina con el nitrito de sodio en medio ácido, a esta sal se le hizo reaccionar con el fenol en presencia de hidróxido de sodio, obteniendo inmediatamente un sólido rojizo, que se purificó por filtración.

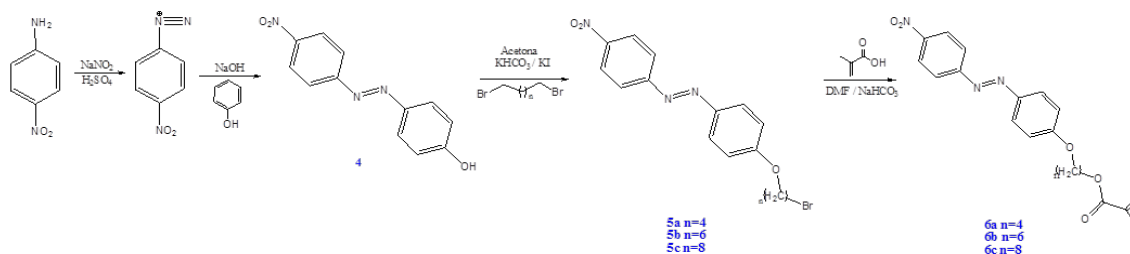


Figura 4. Esquema general de síntesis de los monómeros del tipo azobenceno.

Una vez comprobada su síntesis se utilizó en la etapa dos que consistió en la reacción de Williamson entre el grupo hidroxilo del azocompuesto con tres dibromoalcanos, en este paso se le incorpora la cadena alquílica de los espaciadores propuestos, a los cuales solo les falta incorporarles la funcionalidad metacrílica, que les permitirá reaccionar por la técnica de Polimerización Radicálica por Transferencia de Átomo, dicha funcionalidad se obtuvo a partir de la reacción tipo SN_2 entre el átomo de Br, que se encuentra al final de la cadena del espaciador y el carboxilato del ácido metacrílico obteniendo finalmente los monómeros fotocromáticos del tipo azobenceno con rendimientos por arriba del 90%. Utilizando la espectroscopia de RMN 1H , se comprobó la síntesis de dichas moléculas cuyos espectros aparecen en la Figura 5 de los monómeros fotocromáticos tipo azobenceno. En los que se puede apreciar las señales de la cadena de metilenos (espaciadores) y cuyas señales aparecen en el intervalo entre 1.3 a 1.8 ppm, por otro lado se observa claramente un singulete que integra para 3 protones y que corresponde al metilo (h) adyacente al grupo vinilo de la molécula, un par de quintupletes en 4.2 y 4.3 ppm pertenecen a los metilenos vecinos al átomo de oxígeno He y Hg presente en la cadena del espaciador. Por otro lado aparecen las señales correspondientes al grupo vinilo que presentan un par de singuletes en un 5.6 y 6.2 ppm. Finalmente en la región de 7 a 8.5 ppm aparecen las señales correspondientes a los protones aromáticos. De esta manera se puede corroborar que la obtención de estos monómeros se llevo a cabo. Por último se realizó su evaluación óptica, utilizando también la espectroscopia UV, que en este caso los cambios presentados se debe a la rotación de la forma Trans a Cis del azobenceno, representado en la Figura 6.2.

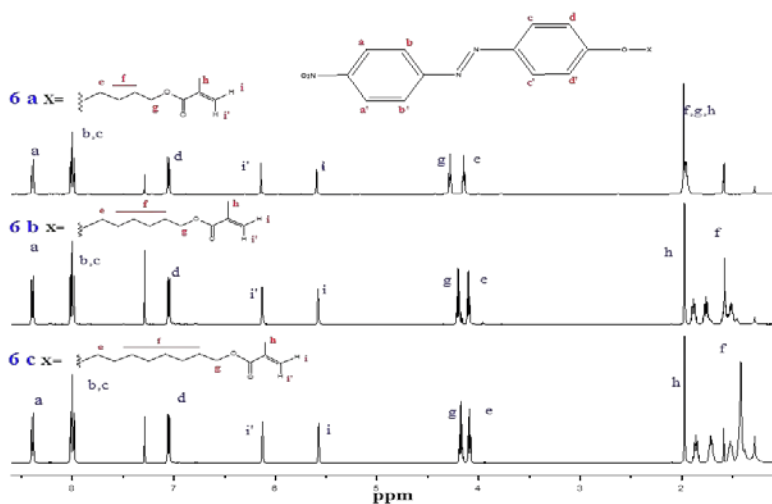


Figura 5. Espectros de RMN 1H (500 MHz, $CDCl_3$, ppm) de los monómeros fotocromáticos derivados del 4-((4-nitrofenil)diazenil)fenol. 6a), 6b y 6c).

Los datos de esta evaluación se reportan en la Tabla 2, en los que se enlistan tanto las longitudes de máxima absorción, así como los coeficientes de extinción molar para cada uno de los 3 monómeros.

Tabla 2. Resultados de la respuesta óptica de los monómeros fotocromáticos tipo azobenceno, por irradiación de luz UV.

Monómero	Forma Trans		Forma Cis	
	λ (nm)	ϵ (L/mol cm)	λ (nm)	ϵ (L/mol cm)
6 a	378	10,981	378	7,246
6 b	378	6,535	378	4,531
6 c	378	6,492	378	4,450

En la Figura 6.1 se presentan los espectros UV, para cada uno de los monómeros, que de igual manera se evaluó su fotocromismo antes y después de irradiarles luz a las soluciones de los monómeros en THF por 3, 5, 10, 15, 20 y 30 seg, mostrando un comportamiento diferente al de los espirobenzopiranos, ya que solo se pudo observar una banda intensa en la región visible del espectro, como era de esperarse por ser compuestos altamente coloreados, a este tipo de azopolímeros se le conoce como “pseudoestilbenos” donde las bandas π - π^* y n - π^* están invertidas en la escala de energía y están totalmente sobrepuestas, a tal grado que sólo se aprecia una banda en su espectro de absorción, cuya longitud de onda de máxima absorbancia (λ_{max}) se encuentra en 378 nm para los tres monómeros, con un coeficientes de extinción molar por arriba de 6,000 antes de irradiarles luz UV, que después disminuyó al aumentar el tiempo de exposición, a este fenómeno se le conoce como fotocromismo inverso, es decir que la molécula fotoactiva pasa de una forma coloreada a una incolora, observando que se alcanzó un estado fotoestacionario después de los tres segundos de exposición a la luz ultravioleta.

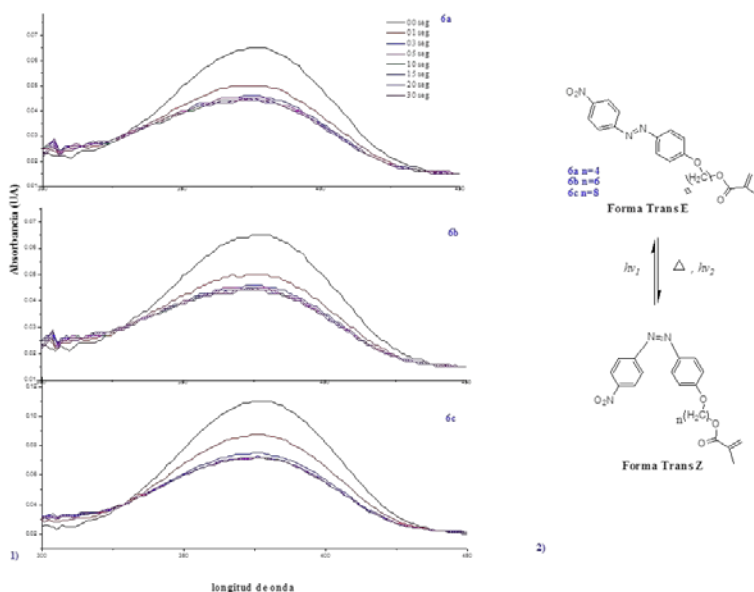


Figura 6. 1) Espectros UV de los monómeros espirobenzopiranos, antes de ser irradiados por luz UV y después de irradiarles luz por 3, 5, 10, 15, 20 y 30 seg. **6a)** 4-(4-((4 nitrofenil) diazenilfenoxi)butilmetacrilato. **6b)** 4-(4-((4 nitrofenil) diazenilfenoxi)hexilmeta crilato. **6c)** 4-(4- ((4 nitrofenil) diazenilfenoxi)octilmetacrilato. **2)** Proceso de fotocromismo en los monómeros espibenzopiranos



Conclusiones

En este trabajo se estableció la síntesis, purificación y caracterización de seis monómeros fotoactivos, tres de ellos derivados del 6-nitrospirobenzopirandolina y otros tres del 4-((4-nitrofenil)diazenil)fenol, en ambos casos se les incorporó una cadena alquílica (“espaciadores”) de diferentes longitudes entre la molécula fotoactiva y el grupo polimerizable con el fin de evitar que la presencia de grupos electroattractores, que afecte la reactividad del monómero. En general se obtuvieron productos con rendimientos por arriba del 80%, que fueron caracterizados por resonancia magnética nuclear. A la vez se realizó su evaluación óptica en solución por espectroscopia ultravioleta utilizando THF como disolvente, presentando cambio en sus espectros de absorción al irradiarles luz UV, que para el caso de los monómeros espiro resultaron coeficientes de extinción molar superiores a 10^4 L/mol cm, y por otro lado los valores ϵ de los azobencenos fueron de 6000 a 10000 L/mol.cm. Lo cual indican que las seis moléculas si presentan respuesta óptica y por lo tanto pueden ser candidatos, para utilizarse como monómeros o comonómeros para la síntesis de polímeros que cuenten con actividad fotocromática.

Referencias

- [1] Bouas-Laurent H. and Dürr. H. “Organic photochromism (IUPAC Technical Report)” *Pure and Applied Chemistry*, 73, 639, 2001.
- [2] Raymo F. y Tomasulo M. *Chem. Eur. J.*, 12, 3186, 2006.
- [3] Kawata S. and Kawata Y. *Chem. Rev.*, 100, 1777, 2000.
- [4] Maeda, S. Spirooxazines. In *Organic Photochromic and Thermochromic Compounds*; Crano, J.C., Guglielmetti Robert, J., Eds.; Plenum Publishers: New York, 2, 85, 1998.
- [5] Such G., Evans R., Yee L., y Davis T., *J. Macromol. Sci., Polym. Rev.*, 43, 547, 2003.
- [6] Krongauz V. A., *Environmental effects on organic photochromic systems, in: Photochromism: Molecules and Systems* (H. Dürr and H. Bouas-Laurent, eds.), pp. 793–821, Elsevier, Amsterdam (1990).
- [7] Mizokuro T., Mochizuki H, Xiaoliang M., Horiuchi S., Tanaka N., Tanigaki N. y Hiraga T. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 42, 983, 2003.
- [8] Racles C, Filip D, Cazacu M., Cozan V., Toth A., Ioanid G., *Macromol. Chem. Phys.*, 207, 1599, 2006.
- [9] Najera M., Elizalde L., Vazquez Y., De los Santos G., *Macromol. Symp.*, 283–284, 51, 2009.
- [10] Vazquez Y., Elizalde L., Najera M., de los Santos G., Telles J., *Macromol. Symp.*, 283–284, 45, 2009.
- [11] Elizalde L., De los Santos G., Garcia A., Medellin D. y Acosta R., *Synthetic Comm.*, 35, 1, 2005.
- [12] Elizalde L., Ledezma R., Lopez Raul., *Synthetic Comm.*, 35, 603, 2005.
- [13] Natansohn a., Roshon P., *Chem. Rev.*, 100, 4139, 2002.



XXV
Congreso Nacional
de la Sociedad
Polimérica de México

Mérida, Yucatán, 7-10 de Noviembre de 2012.

Cp*RuCl(PMePh₂)₂ como nuevo sistema catalítico en la polimerización de estireno por ATRP

José Manuel Muñoz-Avila; J. Guadalupe Telles-Padilla; José Román Torres-Lubián.

rtorres@ciqa.mx

Departamento de Síntesis de Polímeros, Centro de Investigación en Química Aplicada.
Blvd. Enrique Reyna 140, Colonia San José de los Cerritos, C.P. 25294, Saltillo Coah. México.

RESUMEN.

Se reporta por primera vez el estudio de la actividad catalítica del complejo Cp*RuCl(PMePh₂)₂ (**2**) en la polimerización radicalica controlada de estireno y los resultados obtenidos se comparan con los reportados para el catalizador isoelectrónico Cp*RuCl(PPh₃)₂ (**3**).

Introducción.

Los compuestos organometálicos de estructura medio sándwich de Ru(II) han mostrado ser activos catalizadores en la polimerización de monómeros vinílicos por ATRP. La relativa facilidad de síntesis de éstos con diferentes tipos de fosfinas, permite variar gradualmente la densidad electrónica y el volumen estérico que circunda al metal de transición en los complejos formados y así estudiar los efectos en la catálisis por ATRP.

La síntesis del complejo Cp*RuCl(PMePh₂)₂ (**2**) fue reportada desde 1988 por Lehmkuhl y colaboradores[1] para realizar estudios de reactividad frente a compuestos de alquilo magnesio, pero hasta donde sabemos no se han reportado estudios sobre su acción catalítica en ATRP. Dada su similitud estructural con el complejo Cp*RuCl(PPh₃)₂ (**3**), con frecuencia estudiado en las polimerizaciones por ATRP, supusimos que se podían aliviar algunas de las complicaciones que presenta el complejo **3** en las polimerizaciones de estireno (St) y metacrilato de metilo (MMA) [2], como son la oxidación irreversible en el ciclo catalítico, así como la alta actividad al inicio de la polimerización, en el caso del MMA. La PMePh₂ comparada con la PPh₃ tiene un ángulo de cono menor (136 vs 145), y una basicidad mayor que la de la PPh₃ (4.57 vs 2.73) [3], parámetros que en principio ocasionaría una mayor densidad electrónica y menor congestión estérica en el catalizador **2**, ayudando, tal vez, a reducir los efectos indeseados ya comentados.

Parte Experimental.

Síntesis del complejo **2**. En un matraz balón de 100 ml se colocaron 1 g (3.2 mmol) de [Cp*RuCl₂]_n (**1**) y 5.95 ml (32 mmol) de metil difenilfosfina (PCH₃Ph₂) en 40 ml de etanol (EtOH), después se colocó a reflujo por 24 horas bajo atmosfera de N₂. Después se evaporó el etanol y se precipitó en éter. Para purificarlo, se paso por una columna cromatográfica empacada con silica gel eluyendo con una mezcla de éter-tolueno 30-70 en volumen. El compuesto se obtuvo como un sólido naranja al evaporar ligeramente el disolvente de la elusión, el producto obtenido fue llevado a sequedad por 24 hrs obteniendo un polvo de color naranja con un rendimiento del 57 % (1.2495 g).

Síntesis del complejo **3**. Conforme a lo reportado en la literatura.[4]



Sociedad Polimérica de México, A.C.



Centro de Investigación
Científica de Yucatán, S.C.



XXV
Congreso Nacional
de la Sociedad
Polimérica de México

Mérida, Yucatán, 7-10 de Noviembre de 2012.

Reacciones de polimerización. En un tubo Schlenk de 25 ml de volumen se adicionaron 4.14 ml (36 mmol) de estireno y 1.86 ml (19 mmol) de tolueno como disolvente. En el caso de la polimerizaciones con etilbromopropionato (EtBrP) como iniciador y dietil amina (Et_2NH) como aditivo, se adicionaron 23.4 μl (0.18 mmol) de EtBrP y 46.8 μl (0.45 mmol) de Et_2NH para formar la solución de partida. Aparte, en 5 tubos Schlenks provistos con llave de teflón y bajo atmosfera inerte se colocaron 10 mg (1.5×10^{-5} moles) del catalizador $\text{Cp}^*\text{RuCl}(\text{PMePh}_2)_2$ (**2**) o 12 mg (1.5×10^{-5} moles) del catalizador **3**, según corresponda, así como (3×10^{-5} moles) del iniciador cloro 4-metilbencensulfonilo o del cloro 4-metoxibencensulfonilo. En seguida se adicionaron a cada Schlenk 1ml de solución de partida. Inmediatamente después cada tubo Schlenk fue desgasificado con tres ciclos de congelación-vacio-descongelación, finalmente los tubos se colocaron en un baño de temperatura de aceite de silicón a una temperatura de 90° C. Los tubos fueron sacados del baño a los tiempos determinados por la cinética y enfriados a temperatura ambiente en un baño de hielo. La conversión de polimerización en cada tubo se determinó por ^1H -RMN.

Resultados y Discusión.

La polimerización de St con **2** como catalizador se realizó a una concentración 6 M en tolueno a 90°C, usando como iniciadores; cloro 4-metoxibencen sulfonilo (MOBSC), cloro 4-metilbencen sulfonilo (MBSC) y 2-bromo propionato de etilo (EtBrP). Bajo estas condiciones y con los tres iniciadores probados la velocidad de polimerización fue muy lenta, tanto que no fue posible realizar la cinética de polimerización. Comparativamente la polimerización con el complejo **3** como catalizador, con los iniciadores mencionados y bajo condiciones similares, fueron relativamente rápidas. Esto nos mostró que el efecto de sustituir las dos PPh_3 por PMePh_2 en el fragmento Cp^*RuCl , fue demasiado grande. El efecto de reducir el volumen estérico fue dominante, sobre el efecto de inducción, que debería incrementarse por efecto de la mayor basicidad de la PMePh_2 .

Para acelerar la polimerización catalizada con el complejo **2** y compararla con las cinéticas obtenidas con el complejo **3**, se adicionaron 5 equivalentes de Et_2NH respecto al catalizador, cuyas cinéticas de polimerización se aprecian en la figura-1.

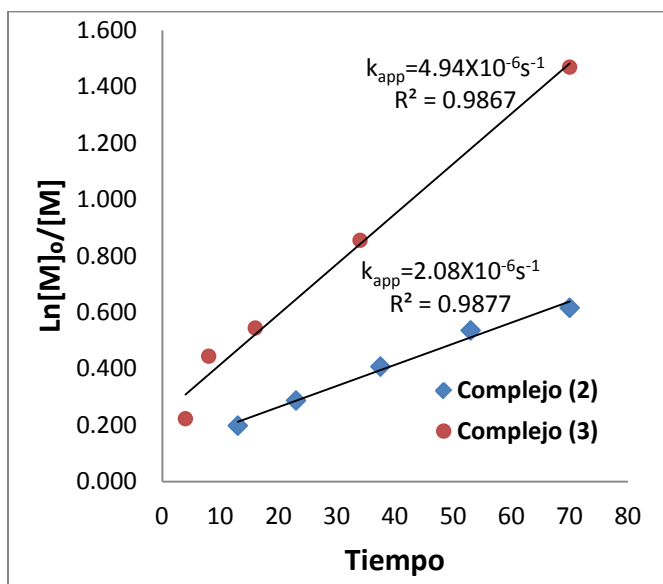


Figura-1. Gráfica semilogarítmica de las cinéticas de polimerización de St por ATRP a 90°C, catalizada por los complejos 2 y 3. $[St]_0=6.0M$, $[EtBrP]_0= 33mM$, $[2]_0=[3]_0=17mM$, $[Et_2NH]_0 = 85 mM$ en el caso de la polimerización con 2.

Como se aprecia, la velocidad ahora resulta comparable, sólo es 2.37 veces mayor con el catalizador 3. Concluyendo momentáneamente, que una reducción en el volumen estérico de las fosfinas promueve la reducción en la velocidad de polimerización.

En cuanto al control en el crecimiento de los M_n 's, en la figura-2 se aprecia el comportamiento del efecto de ambos catalizadores.

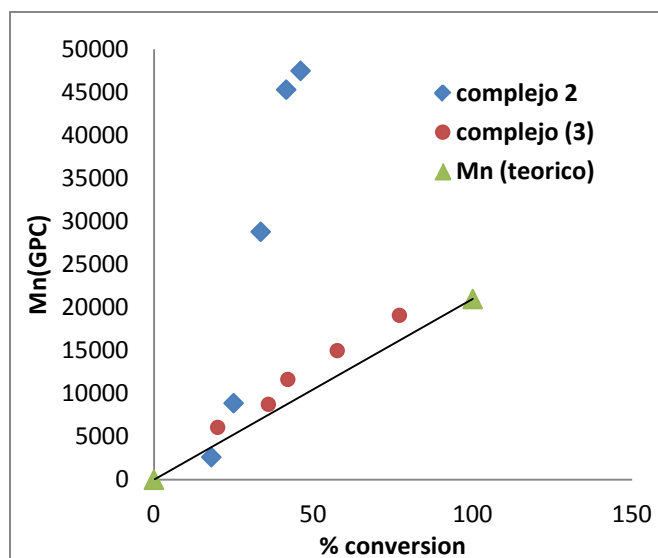


Figura-2. Dependencia del peso molecular M_n 's con respecto de la conversión de monómero en la polimerización de estireno vía ATRP catalizada por los complejos 2 y 3. $[St]_0=6.0M$, $[EtBrP]_0= 33mM$, $[2]_0=[3]_0=17mM$, $[Et_2NH]_0 = 85 mM$ en el caso de la polimerización con 2.



XXV
Congreso Nacional
de la Sociedad
Polimérica de México

Mérida, Yucatán, 7-10 de Noviembre de 2012.

Se observó un comportamiento muy diferente ya que los pesos moleculares crecieron muy grandes, por arriba de los M_n (th), en el caso del catalizador **2**, posiblemente debido a la presencia de reacciones laterales que destruyen el sistema de iniciación. Sin embargo el análisis de la funcionalidad por $^1\text{H-RMN}$ de los polímeros mostró que contienen entre 80 y 90% de funcionalidad, lo que demostró que las cadenas crecieron de acuerdo al mecanismo de ATRP.

Conclusiones.

El efecto en la velocidad de polimerización de estireno por haber sustituido las dos PPh_3 por PMePh_2 en el fragmento Cp^*RCl fue demasiado grande, pues el catalizador **2** fue prácticamente inactivo. Al parecer dominó el efecto de la disminución del volumen estérico sobre el de la inducción electrónica, ya que por ser la PMePh_2 más básica que la PPh_3 se esperaría mayor actividad catalítica o parecida a la del complejo **3**. El complejo **2** mejoró su actividad en presencia de la Et_2NH como aditivo.

Agradecimientos.

Los autores agradecen CIQA por la infraestructura otorgada y al conacyt por el apoyo económico del proyecto CB-2009/131103 y por la beca de licenciatura 17284.

Referencias.

-
- [1] a) Lehmkuhl, H.; Bellenbaum, M.; Grundke, J.; Mauermann, H.; Krueger, C., *Chemische Berichte*, **1988**, *121(10)*, 1719-1728.
[2] a) Watanabe, Y.; Ando, T.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M., *Macromolecules*, **2001**, *34*, 4370-4374. b) Ando, T.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M., *Macromolecules*, **2000**, *33*, 5825-5829.
[3] Rahman, Md. M.; Liu, H-Y.; Eriks, K.; Prock, P.; Giering, W. P., *Organometallics*, **1989**, *8*, 1-7.
[4] Chinn, M.; Heinekey, M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, 5166-5175.



Generación de gradientes químicos de polímeros sintetizados por plasma

C. López-Cobá, J. Morales-Corona, R. Olayo.

Departamento de Física, UAM-I, Apdo. postal 55-534, Iztapalapa, México D.F., CP 09340

RESUMEN

La modificación superficial es una de las formas de dar a los materiales una interacción sin modificar sus propiedades de bulto. La modificación superficial por plasma permite trabajar en superficies con diferentes morfologías y sin necesidad de iniciadores ni otras sustancias químicas salvo los monómeros utilizados, esto es muy importante sobre todo cuando los materiales se usaran en experimentos biológicos. Este trabajo presenta la síntesis y caracterización de gradientes de polipirrol generados por plasma en condiciones de vacío. Las muestras se caracterizaron por diferentes métodos como ángulo de contacto, infrarrojo y midiendo el grosor de la película generada.

Introducción

La biocompatibilidad de los biomateriales depende de las propiedades fisicoquímicas de su superficie. Se ha demostrado que superficies ricas en aminas, permiten la adhesión y proliferación de células sobre diversos sustratos. La respuesta celular a las superficies de biomateriales dependen tanto en la química de la superficie y la topografía de la superficie del material, tal como la unión y proliferación en el cultivo celular, se sabe que está mediada por la química de la superficie del material [1].

La técnica de polimerización por plasma permite sintetizar polímeros sobre las superficies que se expongan al plasma. Esta síntesis implica la ruptura de los enlaces del monómero en cuestión y la reorganización de los fragmentos resultantes en las superficies dentro o fuera de la zona del plasma, logrando la modificación de las propiedades químicas y físicas de las diferentes superficies expuestas al plasma.

Las aplicaciones de las propiedades eléctricas y biológicas del Polipirrol polimerizado por plasma (PPy) pueden ser de utilidad para la creación de nuevas tecnologías de regeneración celular [2] así como, aprovechar sus propiedades en biomateriales [1]. Los gradientes químicos son un formato especialmente adecuado para estudiar la respuesta celular a la química de la superficie [3,4], el formato permite que una variable sea cambiada de manera continua, como la densidad en el grupo funcional, con respecto a la posición sobre una superficie. La polimerización por plasma se presta a la formación de la superficie de gradiente ya que soporta la introducción de una amplia gama de composiciones químicas superficiales y formas de capas de polímero bien adheridas en una gama de sustratos.

El gradiente de PPy es candidato para la realización de cultivos celulares y de esta manera estudiar el comportamiento celular sobre las regiones del gradiente, analizando la respuesta de las

células a las diversas composiciones químicas del PPy. En este trabajo se generaron gradientes de PPy y se caracterizaron por FTIR, ángulo de contacto y se determinó su espesor.

Desarrollo Experimental

El reactor donde se llevó a cabo la polimerización consta de un tubo de vidrio Pyrex de 25 cm de longitud, 9 cm de diámetro externo y 0.5 cm de espesor. En cada extremo del tubo se coloca una brida de acero con tres puertos de acceso, Figura 1. Los electrodos están formados por una varilla circular y una placa circular plana, una descripción más detallada del reactor ya se ha reportado [5]. Los arreglos en donde se deposita el gradiente de PPy se colocaron entre los electrodos, la separación de los electrodos fue de 8 cm. Las condiciones de inicio de la polimerización fueron: presión de 5×10^{-1} Torr, potencia de 30 W y se utilizó como monómero Pirrol marca Aldrich grado reactivo. El tiempo de polimerización fue de 120 minutos permitiendo así el depósito del polímero sobre el sustrato.

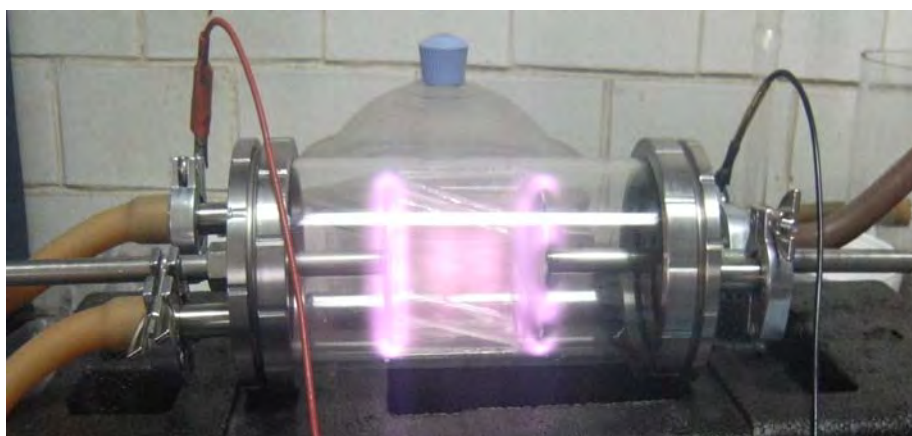


Figura 1. Reactor de Plasma, en el interior se aprecia el arreglo con los cubreobjetos

Empleando esta técnica, se generaron gradientes químicos por polimerización por plasma de Pirrol en la parte superior de un sustrato utilizando un deslizamiento inclinado de 12° como se aprecia en la Figura 2. Se utilizaron portaobjetos de dimensiones 75 x 25 mm con un espesor promedio de 1 mm. Se hizo un arreglo con dos portaobjetos realizando formando un ángulo de 12° entre ellos, se sellaron las zonas laterales de manera que el plasma solo pudiera penetrar en una dirección. El ensamble se colocó en la parte central del reactor, en medio de ambos electrodos, de manera que el flujo de plasma pudiera penetrar dentro de la cavidad. Se utilizaron tiempos largos de polimerización para la formación del gradiente. Una vez terminada la polimerización, se dejó el reactor cerrado por 24 horas para que los radicales libres terminasen de reaccionar.

El espesor de las películas depositadas sobre los sustratos fue medido con un micrómetro Mitutoyo. El análisis de espectroscopía infrarroja se realizó con un espectrofotómetro Perkin-Elmer GX system con 40 barridos.



Figura 2. Geometría utilizada para la formación del gradiente dentro del reactor.

Resultados y Discusión

La región con mayor recubrimiento fue en la zona central superior de la muestra, Figura 3a, es decir la parte más expuesta al plasma, teniendo un recubrimiento visible a lo largo de 3 cm sobre el eje mayor con un recubrimiento de 0.008 mm, fuera de esta región, la capa de Polipirrol se desvanece hacia la región inferior del sustrato.



(a) (b)
Figura 3. Gradiente de Polipirrol por plasma (a) y medida de ángulo de contacto (b)

En la Figura 3a se ve la formación del gradiente principalmente en la región central superior del portaobjeto, después de la región visible el gradiente cae abruptamente, no se desvanece de manera homogénea sobre toda la placa.

Se caracterizaron las muestras usando ángulo de contacto (Figura 3b) y FTIR. El ángulo de contacto se midió a lo largo del eje longitudinal del cubreobjetos en las zonas central, superior e inferior, obteniendo los valores mostrados en la Tabla 1.

Tabla 1. Ángulos de contacto en diferentes regiones del gradiente.

Zona	Angulo Izquierdo	Angulo Derecho	Promedio
Superior	$45^{\circ} \pm 1^{\circ}$	$36^{\circ} \pm 0.6^{\circ}$	$40.5^{\circ} \pm 0.8^{\circ}$
Medio	$36.1^{\circ} \pm 2.0^{\circ}$	$29.12^{\circ} \pm 1.8^{\circ}$	$32.6^{\circ} \pm 1.0^{\circ}$
Inferior	$28.3^{\circ} \pm 0.5^{\circ}$	$28.7^{\circ} \pm 2^{\circ}$	$28.5^{\circ} \pm 1.2^{\circ}$

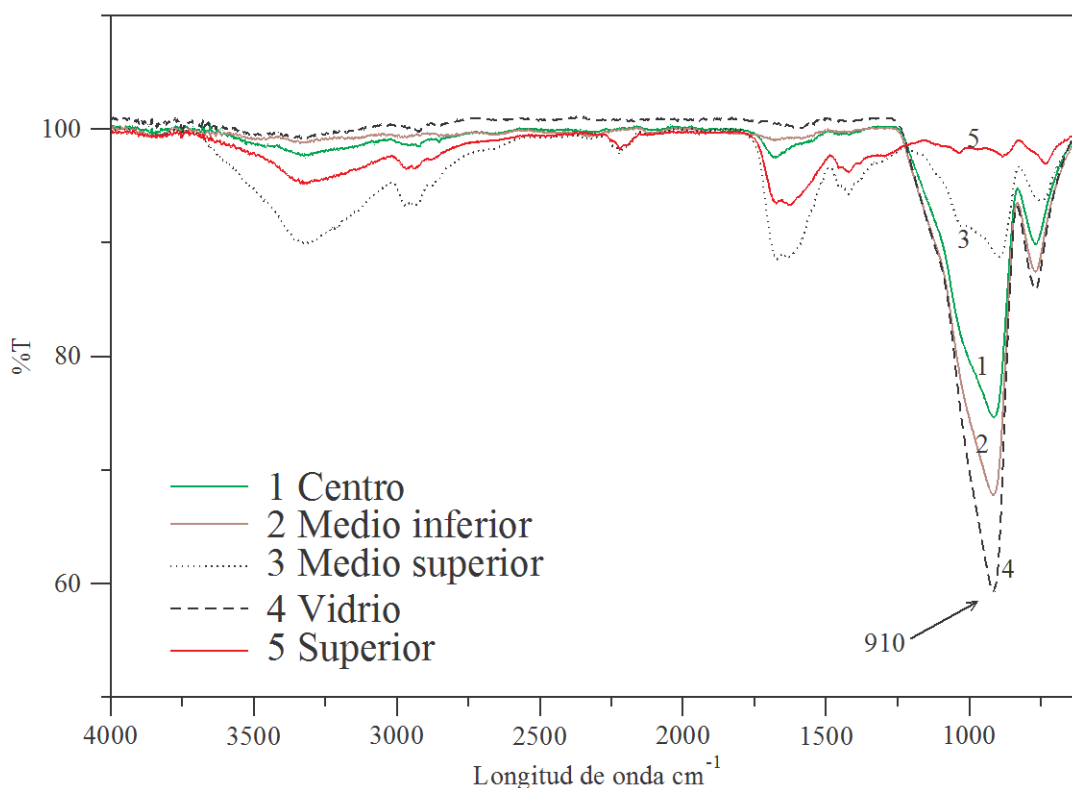


Figura 4. Evolución del IR a lo largo del gradiente de Polipirrol

A medida que avanzamos a regiones con menor densidad de polímero, el ángulo de contacto revela una superficie más hidrofílica. Esto sugiere la ausencia o disminución de grupos metilo en las regiones de menor recubrimiento del polímero.

Se obtuvo el espectro de infrarrojo para diferentes regiones del sustrato, a lo largo del eje mayor. Se obtuvieron los espectros en las regiones, superior, centro, medio-centro y en la parte inferior del cubreobjetos. En la Figura 4 se ve claramente como cambia el gradiente químico. El espectro revela una mayor deposición del Polipirrol en la región superior y medio superior del sustrato siendo característicos el pico en 3300 cm^{-1} y 2900 cm^{-1} que corresponden a aminas y a los



XXV
Congreso Nacional
de la Sociedad
Polimérica de México

Mérida, Yucatán, 7-10 de Noviembre de 2012

carbones alifáticos respectivamente. La absorción alrededor de 1600 cm^{-1} corresponde a un enlace C=C. A medida que se avanza en el gradiente, el recubrimiento de PPy se hace menor, dominando el espectro IR del vidrio, en la parte central e inferior del sustrato el espectro muestra pequeños picos de absorción del PPy.

Conclusiones

La generación del gradiente sobre los sustratos de vidrio indica a que el plasma de Polipirrol no penetra sobre toda la cavidad del ensamble, únicamente la región más expuesta al plasma. El ángulo de contacto y el IR demuestran como cambian las propiedades químicas del material generado a lo largo del gradiente. Este estudio nos permitirá explorar las superficies generadas para su posible aplicación en el cultivo celular, el cual depende de la topografía y características químicas de la superficie.

Agradecimientos

Los autores agradecen el soporte parcial del ICYT-DF (Instituto de Ciencia y Tecnología del Distrito Federal) a través del proyecto PIUTE 10-63, ICyTDF 276/2010.

Referencias

- [1] 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, Cap. 8, 195-205. Editado por el Colegio Nacional, 2008
- [2] R. Olayo, C. Ríos, H. Salgado-Ceballos, G. J. Cruz, J. Morales, M. G. Olayo, A. L. Alvarez, R. Lozano, J. C. Morales, A. Diaz-Ruiz, Journal of Materials Science-Materials in Medicine 19 (2): 817-826, 2008
- [3] F. J. Harding, L. R. Clements, R. D. Short, H. Thissen, N. H. Voelcker, Acta Biomaterialia (2012), doi: 10.1016/j.actbio.2012.01.034.
- [4] Mischa Zelzer, Ruby Majan P. Roach, D. Egling, K. Rohde, C.C. Perry; J.Mater. Sci.: Mater. Med 18, 1263-1277 (2007)
- [5] G.J. Cruz, J. Morales, R. Olayo. Thin Solid Films, 342, 119-126, 1999



Sociedad Polimérica de México, A.C.



Centro de Investigación
Científica de Yucatán, A.C.



Análisis computacional de IPN's de PU/PANI/PVP mediante métodos semi-empíricos

N. A. Rangel-Vazquez¹⁻², F. Rodriguez-Felix³, A. M. Mendoza-Martinez⁴.

1. División de Estudios de Posgrado e Investigación del Instituto Tecnológico de Aguascalientes, Ave. López Mateos #1801 Ote. Fracc. Bona Gens CP 20256, Aguascalientes, México
2. Departamento de Metalmecánica del Instituto Tecnológico de Querétaro. Avenida Tecnológico Esq. Mariano Escobedo s/n, Col. Centro, CP 76000, Querétaro, México. eMail: norma_rangel79@yahoo.com.mx
3. Departamento de Investigación y Posgrado en Alimentos. Universidad de Sonora campus Hermosillo. Blvd. Luis Encinas y Rosales S/N Col. Centro, Hermosillo, Sonora, México
4. División de Estudios de Posgrado e Investigación del Instituto Tecnológico de Ciudad Madero. Ave. 1° de Mayo S/N Col. Los Mangos Cd. Madero, Tamaulipas, México

RESUMEN

En este estudio se calculó mediante diferentes métodos semi-empíricos (PM3, MNDO y AMI), la energía total existente en las IPN's de PU/PANI/PVP (Poliuretano/Polianilina/Polivinilpirrolidona) (90/05/05, 80/10/10 y 70/15,15), también se obtuvo el espectro de FTIR para identificar los picos característicos del entrecruzamiento de las IPN's en las diferentes relaciones, así como el espectro de ¹³C-RMN utilizando el software Hyperchem 8.5v, y así determinar las aplicaciones médicas de las IPN's sintetizadas.

Introducción

En los métodos de modelado, que son el objeto de esta pequeña revisión, se consideran las propiedades de las moléculas en tres dimensiones y son importantes, entre otros, el análisis conformacional, la mecánica cuántica, los campos de fuerzas, la termodinámica estadística, y los gráficos moleculares interactivos. Estos últimos permiten la representación y manipulación de las moléculas en tres dimensiones, lo que proporciona una información espacial que es esencial para comparar moléculas y para estudiar la interacción entre ligandos y receptores macromoleculares [1]. El término modelado molecular no es exclusivo de los estudios encaminados al diseño de nuevos fármacos, sino que es aplicable en otras áreas de investigación, como la ingeniería de proteínas o la química de polímeros. Una vez conseguido un ligando con alta afinidad por un determinado sitio receptor en una macromolécula biológica de interés, queda un largo camino hasta que el fármaco potencial pueda integrarse como medicamento en el arsenal terapéutico. Unas características farmacocinéticas inadecuadas, la aparición de efectos secundarios inaceptables, o la biotransformación a un metabolito tóxico, son algunos de los factores que pueden hacer que el compuesto, en principio prometedor, vuelva a los laboratorios de investigación en un intento de optimización [2]. Las IPN's son combinaciones de cadenas de polímeros distintos a nivel molecular en donde algunas aplicaciones están, plásticos resistentes al impacto, recubrimientos especiales, adhesivos [3].

Es precisamente, la naturaleza de la interfase la que se ha utilizado para hacer una clasificación general de estos nuevos materiales atendiendo a la naturaleza de la interacción entre los componentes que forman dichos materiales se hace factible el diseño de nuevos materiales

híbridos orgánico-inorgánicos que satisfagan importantes aplicaciones [4]. Polivinilpirrolidona (PVP) es un polímero sintético, higroscópico y soluble en agua. Debido a su hidrofiliidad, no-toxicidad y facilidad para formar complejos, se utiliza en variadas áreas: en medicina como sustituto del plasma de la sangre, para prolongar la acción de las drogas; en industrias de alimentos, textiles y farmacéutica [5]. El PVP añadido al yodo forma un complejo llamado povidona yodada, que posee propiedades desinfectantes. Este complejo se utiliza en diversos productos como soluciones, ungüentos, óvulos vaginales, jabones líquidos, esterilización de filtros para hemodiálisis y desinfectantes quirúrgicos [6].

Metodología

Síntesis de PU/PANI/PVP. La síntesis se realizó a través de la reacción entre las cadenas de PU mediante los grupos NCO y la PANI disuelta en el N-metilpirrolidina, con un tiempo de reacción de 6 h. Posteriormente, los materiales fueron dopados mediante ácido alcanforsulfónico (CSA) [7], al término de la reacción, se incorpora la PVP disuelta en agua, finalmente el producto obtenido fue vertido en placas de teflón y curados durante 72 h. Los análisis de caracterización se llevaron a cabo mediante el software Hyperchem 8.5v, utilizando métodos semi-empíricos (PM3) y mecánica molecular (AMBER, MM+) para determinar la energía libre de Gibbs empleando el algoritmo de Polak-Ribiere, potencial electrostático, así como las vibraciones moleculares de los espectros de Infrarrojo.

Resultados y discusiones

En la tabla 1, se muestran los resultados de la energía libre de Gibbs para cada una de las relaciones analizadas mediante Hyperchem 8.5v, en donde se aprecia que empleando el método AMBER se obtienen mejores resultados de energía, indicando que se obtienen mayores sitios puntuales vacíos disponibles que se encuentra en una posición donde se puede situar el ligando cuando tiene lugar la unión, es decir, se obtiene una mayor afinidad de la PVP con la IPN a base de PU/PANI.

Tabla 1. Cálculos de energía libre de Gibbs para las diferentes relaciones de PU/PANI/PVP.

Método/ Relación (PU/PANI/PVP)	90/05/05 (Kcal/mol)	80/10/10 (Kcal/mol)	70/15/15 (Kcal/mol)
AMBER	- 7840	-7990	-1330
MM+	-1087	-1329	-1149
PM3	-2165	-1098	-785

Analizando el potencial electrostático de la relación 90/05/05 de PU/PANI/PVP, en la figura 1 se observa que en el método AMBER se obtienen valores de 0.253 a 0.067, mediante MM+ de 0.108 a 0.024 y con el método PM3 de 0.08 a 0.019, determinando que se tiene mayor reactividad, es decir, se tienen mayores regiones del espacio hacia las que se sentirían atraídas

partículas cargadas negativamente (regiones de potencial electrostático positivo) [8] utilizando el método AMBER, lo que comprueba los resultados de la energía libre de Gibbs.

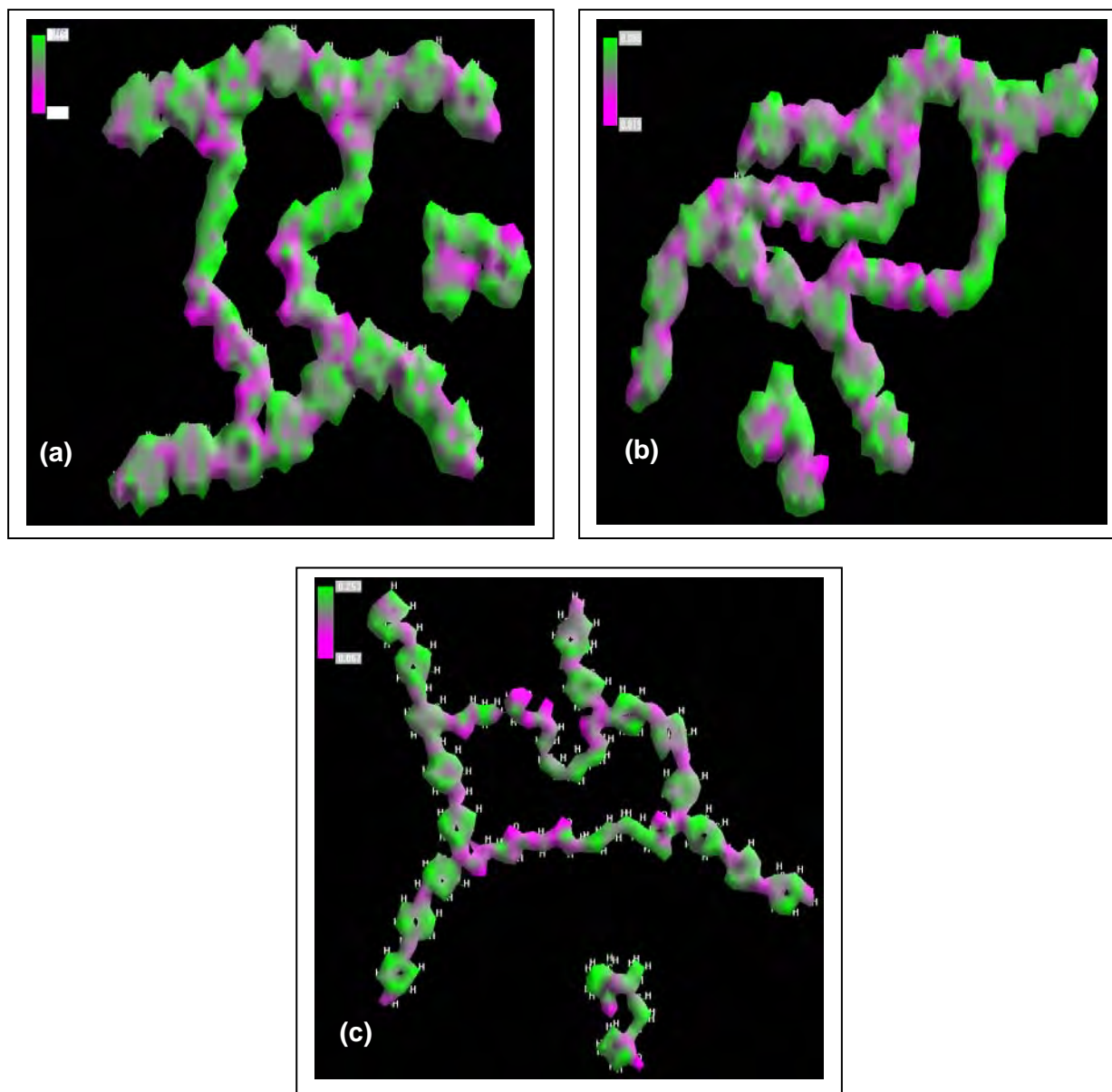


Figura 1 Potencial electrostático de la relación 90/05/05 de PU/PANI/PVP determinado mediante los métodos, (a) AMBER, (b) MM+ y (c) PM3, respectivamente

En la tabla 2 se presentan los resultados de los análisis de FTIR de la relación 90/05/05 de PU/PANI/PVP, en donde se observan las diferentes señales obtenidas así como los desplazamientos entre los métodos utilizados.

Tabla 2 Resultados de FTIR de la relación 90/05/05 de PU/PANI/PVP

AMBER	MM+	PM3	MODO VIBRACIONAL
1585	1577	1573	Anillo quinoide de la PANI
1501	1493	1482	Anillo bencénico
1174	1168	1156	C-H flexión fuera del plano
1379	1344	1305	Estiramiento de los enlaces C-N entre las unidades quinoideas y bencenoides
1136	1097	1022	Estiramiento del enlace C-O del grupo uretano
1219	1209	1207	Amida III del grupo uretano
1252	1250	1248	NH y CN de estiramiento de la amida terciaria de la urea y uretano
1660	1652	1648	C=O (grupo carbonilo de la PVP)
1625	1618	1610	Amida II de la PVP

Conclusiones

Se determinó que es posible sintetizar estos materiales debido a que los métodos de modelación (AMBER, MM+ y PM3) determinaron que de las tres relaciones de PU/PANI/PVP, la que mostró mejor energía libre de Gibbs fue la de 90/05/05 empleando el método de AMBER, lo que fue comprobado con el potencial electrostático. También se determinaron las principales bandas de FTIR y ^{13}C -RMN determinándose que solo existe un corrimiento en las señales debido al método empleado.

Referencias

- [1] R. Langridge, T. E. Ferrin, I. D. Kuntz, M. L. Connolly, *Science*, 211, 661-666 (1981)
- [2] Hopfinger, *J. Med. Chem.* 28, 1133-1139, (1985)
- [3] S Raimond, *Introducción a la Química de polímeros*, 2nd re-impresión, Editorial Reverte, España (2002)
- [4] N. A. Rangel-Vázquez, R. Salgado-Delgado, E. García-Hernández, A. M. Mendoza-Martínez, *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 11(3), 179-189 (2010)
- [5] K. Wark, D. E. Richards. *Termodinámica*. 6ª edición. McGraw-Hill. Madrid, España (2001).
- [6] <http://tecnologiadelosplasticos.blogspot.mx/2012/01/polivinilpirrolidona.html> (2012)
- [7] W. F. Gum, W. Riese, H. Ulrich, *Reaction Polymers: Chemistry, Technology, Applications, Markets*, Editorial Hanser Publishers, N. Y., (1992)
- [8] http://tcam.qui.uam.es/ismanuel/IAQ/practica7_ir_v2.pdf (2012)



Extracción y caracterización de almidón de triticale y sus películas termoplásticas

Z. N. Correa Pacheco^{*1}, C.L. Tramón Pregnan²; P.A. González Fuentes²; A.M.Valdebenito Soto²; C.J. Pérez Castillo³; J.L. Jiménez Pérez¹

¹Unidad Profesional Interdisciplinaria en Ingeniería y Tecnologías Avanzadas, Avenida Instituto Politécnico Nacional No. 2580, Colonia Barrio la Laguna Ticomán Delegación Gustavo A. Madero, CP. 07340 México D.F., México. zormynacary@yahoo.com

²Departamento de Agroindustrias, Facultad de Ingeniería Agrícola, Universidad de Concepción. Avenida Vicente Méndez 595, Chillán, Chile.

³Centro Regional Quilamapu, Instituto Nacional de Investigaciones Agropecuarias (INIA). Avenida Vicente Méndez 515, Chillán, Chile.

RESUMEN

El objetivo del presente trabajo, fue la extracción y la caracterización fisicoquímica y reológica de almidones provenientes de tres variedades de triticale (Aguacero, Faraón y Peteroa). La morfología y las propiedades mecánicas de películas termoplásticas fueron evaluadas. Los gránulos de triticale fueron pre-tratados en agua caliente antes de la extracción. El contenido de almidón estuvo entre 70-75% (base seca) y el porcentaje de amilosa fue de alrededor de 21% para las tres variedades. La morfología y tamaño de gránulo de los almidones Aguacero y Peteroa fue similar. El contenido de lípidos estuvo entre 1-2% y el contenido de proteína fue de aproximadamente 5% (base seca) para los tres almidones. Las propiedades de pastificación fueron estudiadas.

En el caso de la elaboración de las películas termoplásticas, glicerol y agua fueron usados como plastificantes. Películas de almidón de maíz fueron elaboradas con la finalidad de comparar las propiedades mecánicas con las películas de triticale. Las películas de triticale fueron más flexibles que las de maíz. Por otra parte, el módulo de Young fue mayor para las películas de maíz comparadas con las de triticale.

Introducción

El triticale (*X Triticosecale Wittmack*) es un cereal obtenido artificialmente mediante el cruzamiento genético de trigo (*Triticum spp.*) y centeno (*Secale spp.*) [1]. Aunque es primariamente un grano de alimentación, el triticale posee propiedades que lo hace potencialmente útil tanto en la industria alimentaria como en aplicaciones industriales [2]. Se caracteriza por su gran nivel de adaptación, y su tolerancia a los suelos ácidos o con déficit hídrico, y al ataque de mohos [3]. El rendimiento potencial del triticale es de al menos un 17% superior al trigo, pero éste porcentaje puede variar dependiendo de las condiciones de cultivo [4-5]. Las características generales de los granos como estructura, apariencia y composición básica, son similares a cereales del mismo tipo. La composición química del grano de triticale es cercana a la del trigo, particularmente en su contenido de proteínas, almidón, polisacáridos diferentes al almidón y lípidos [6]. Presenta un alto contenido de almidón (hasta un 85%) [7], con un 12.8 a un 35.1% de amilosa [8].

Hoy en día en Chile, el triticale es usado principalmente para la alimentación animal. Por otra parte, el almidón es industrialmente importante cuando puede ser obtenido en altos rendimientos.



Se ha enfatizado su importancia en impresiones, textiles, en la industria del papel y adhesivos, y productos alimenticios [9].

Las características mencionadas anteriormente, lo hacen atractivo para la obtención industrial de almidón para la elaboración de bioplásticos, debido a su alto rendimiento potencial en suelos marginales del secano de la zona centro sur de Chile, en donde no compite con la producción de alimentos.

Aunque se han investigado gránulos de almidón extraídos de cultivos importantes como la papa, el maíz, el trigo, etc., el almidón de triticale no ha sido ampliamente caracterizado y consecuentemente información limitada está disponible en la literatura científica. El objetivo de este estudio es investigar las características únicas morfológicas de los gránulos de almidón de triticale y de películas de almidón termoplástico.

Experimental

Como materia prima se utilizaron tres variedades de triticale (Aguacero, Faraón y Peteroa) donadas por INIA Quilamapu, almidón de maíz comercial (Granotec, Chile) y glicerol grado analítico con 99 % de pureza (Wrinkler, Chile).

La extracción de almidón con agua se basó en el método de Bello y colaboradores [10]. Brevemente, se trituró la materia prima en una licuadora y posteriormente se tamizó en mallas de 300 μ m y 150 μ m. El producto del tamizado se dejó sedimentar, mientras que la pulpa residual del tamizado se trituró repitiéndose el procedimiento tres veces. Finalmente se retiró el sobrenadante y el sedimento (almidón) se calentó a 40 °C durante 24 h en una estufa. Una vez obtenido el almidón seco, se pulverizó en un molino con un tamiz de 0,5 mm. Para el pre-tratamiento, se mezcló el triticale con 40 ml de agua y se dejó reposar por 12 h a 50 °C.

La caracterización de la materia prima consistió en el análisis proximal: contenido de humedad (secado en una estufa con circulación de aire a 50 °C por 48 h), proteína (método AOAC 2.057) y extracto etéreo (muestra seca en un dedal de extractor Soxhlet con éter de petróleo, con reflujo del éter por 4 hr. Posteriormente se concentró en un evaporador rotatorio a velocidad media y 25 °C, se enfrió y cuantificó el porcentaje de lípidos); contenido de almidón total (AOAC 996.11); contenido de amilosa (método colorimétrico, norma UNE-EN ISO 6647-1, 2008); microscopía electrónica de barrido (MEB) para observar la morfología de los gránulos en un equipo JEOL JSM 6380 (Japón); y comportamiento de la pasta mediante el equipo Mixolab (Mixolab Chopin, Francia) donde se colocaron 50 g de muestra con una hidratación máxima de 65 % midiendo el torque versus el tiempo y la temperatura desde 30 hasta 90 °C, a una velocidad de 80 rpm obteniéndose resultados sobre las proteínas, actividad enzimática y comportamiento del almidón en la muestra.

La elaboración de las películas se llevó a cabo usando dos composiciones diferentes: 50:25:25 (1) y 50:35:15 (2) de almidón:glicerol:agua destilada. Primero se mezclaron los componentes a 40 °C bajo agitación. Posteriormente se pasó la mezcla resultante por una calandra (120 °C, 10 minutos) y se procedió al moldeo por compresión a 120 °C, 12 minutos y 80 bares de presión. De las placas resultantes se obtuvieron probetas para la medición de las propiedades mecánicas (tracción) de acuerdo a la norma ASTM D882-00 (2000) en un equipo Karg Industrie Technik

modelo Smar Tens 005 (Alemania) con distancia entre mordazas de 10 cm y velocidad de ensayo de 0,02 cm/s.

Resultados y Discusión

Luego de la extracción, el mayor rendimiento en base seca se obtuvo para la variedad Faraón ($28,5 \pm 4,6$), luego para el Peteroa ($25,4 \pm 2,9$) y finalmente para el Aguacero ($17,8 \pm 3,4$).

Tabla 1. Resultados de proximales parciales y contenido de almidón de cada variedad de triticale.

Muestras almidón	Humedad (%) [*]	Proteínas (%) [*]	Extracto etéreo (%) [*] (lípidos)	Contenido de Almidón (%) [*]
Aguacero	$6,7 \pm 3,2$	$4,1 \pm 0,7$	$2,0 \pm 1,3$	$74,9 \pm 2,0$
Faraón	$11,7 \pm 6,8$	$5,2 \pm 0,2$	$0,9 \pm 0,2$	$70,3 \pm 1,1$
Peteroa	$9,2 \pm 4,3$	$6,3 \pm 1,2$	$1,2 \pm 0,5$	$74,0 \pm 1,6$

*Porcentaje peso/peso en base seca.

En la tabla 1 se observa que el mayor contenido de humedad lo presentó el almidón obtenido a partir de la variedad de triticale Faraón, con una media de $11,7 \pm 6,8$ %, mientras que el almidón con tendencia al menor contenido de humedad fue el obtenido a partir de Aguacero, con una media de $6,7 \pm 3,2$ %. El mayor contenido de proteínas fue para el Peteroa ($6,3 \pm 1,2$ %), seguido por el Faraón ($5,2 \pm 0,2$ %) y Aguacero ($4,1 \pm 0,7$ %). Las proteínas en el almidón son las responsables de su olor característico y cumplen un papel fundamental en las propiedades funcionales que este presenta. Estos altos porcentajes de proteínas presentes indican que no hubo una buena separación de estas durante la etapa de aislamiento del almidón. Por lo cual es recomendable para futuras extracciones incorporar algún procedimiento que elimine las proteínas. El contenido de lípidos (extracto etéreo) puede ser considerados como bajos, con una tendencia a un contenido mayor en el almidón Aguacero ($2,0 \pm 1,3$ %), seguido por el Peteroa ($1,2 \pm 0,5$ %) y Faraón ($0,9 \pm 0,2$ %), respectivamente.

Se puede ver en la tabla 1 que el contenido de almidón para las tres variedades de triticale es bastante similar, aunque el Aguacero y Peteroa presentan un valor ligeramente mayor con respecto al Faraón.

En cuanto al contenido de amilosa, el almidón aislado de la variedad Aguacero ($21,8 \pm 3,3$ %) presento una tendencia a un contenido levemente mayor al de las variedades Peteroa ($20,3 \pm 3,1$ %) y Faraón ($20,7 \pm 5,2$ %), respectivamente. En general, el contenido de amilosa fue similar para las tres variedades.

Las microfotografías correspondientes a la microscopía electrónica de barrido (MEB) se muestran en las Figuras 1-3, para los gránulos de almidón de las variedades de triticale Aguacero, Faraón y Peteroa, respectivamente.

Las cuatro microfotografías de los gránulos de almidón de triticale Aguacero permiten apreciar una distribución de tamaños donde prevalecen los gránulos de mayor diámetro, en un rango de 6

a 30 μm y con una media de $16 \pm 7 \mu\text{m}$. La forma de los gránulos es, indistintamente del tamaño, esférica u ovalada. La superficie de los mismos no es lisa, ya que en esta se aprecian pequeños puntos blancos que pueden corresponder a diminutos poros presentes.

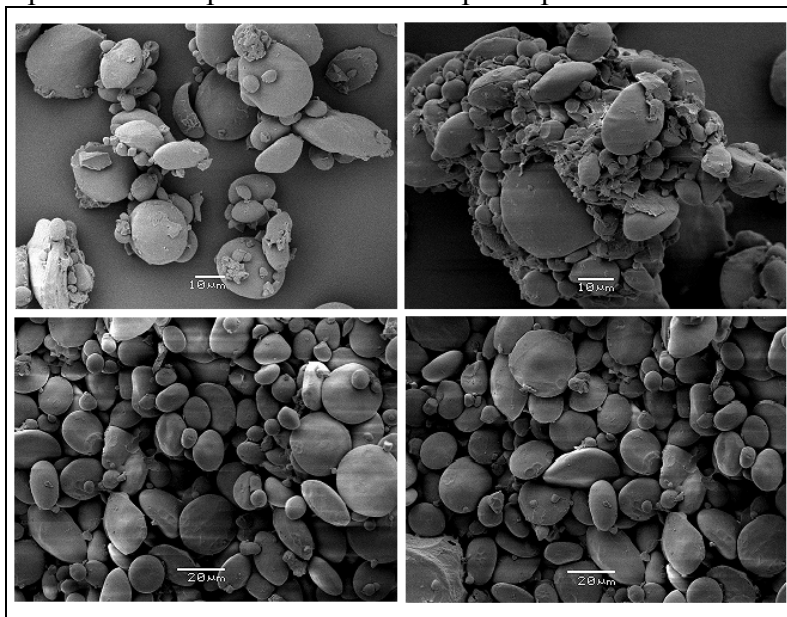


Figura 1. Microfotografía de MEB del almidón de triticales variedad Aguacero.

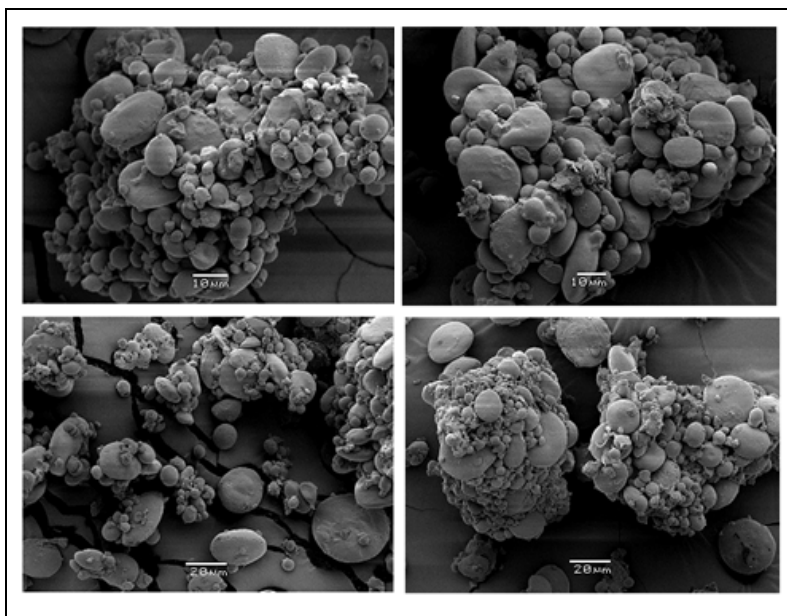


Figura 2. Microfotografía de MEB del almidón de triticales variedad Faraón.

Las microfotografías en la figura 2 muestran cuatro microscopías de los gránulos de almidón obtenido a partir de triticale Faraón. En ellas se puede apreciar una distribución de tamaños conformada por gránulos pequeños y grandes, con diámetros en un rango de 1 a 28 μm , siendo el número de gránulos pequeños mayor al número de gránulos grandes, estableciéndose una media de sus diámetros de $9 \pm 7 \mu\text{m}$. La forma de los mismos es mayoritariamente esférica con una superficie porosa.

Finalmente, en la figura 3, se aprecian las microfotografías de los gránulos de almidón obtenidos a partir de triticale Peteroa. En las imágenes se puede apreciar que prevalecen los gránulos de mayor tamaño, con diámetros que oscilan entre los 6 a 26 μm . La media de los diámetros de estos gránulos de almidón es de $17 \pm 5 \mu\text{m}$. La forma de los gránulos de almidón aislado de triticale Peteroa es mayoritariamente esférica. Su superficie, al igual que la del almidón de las otras dos variedades es porosa.

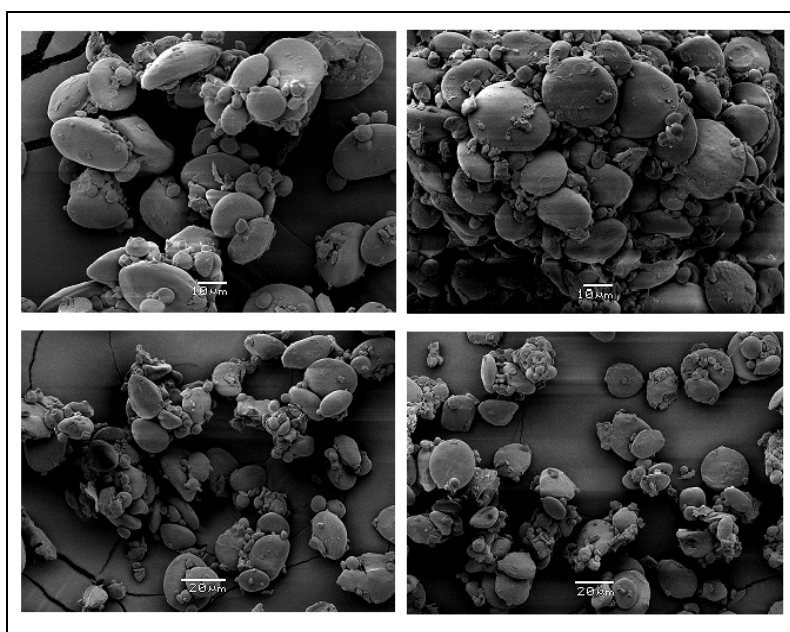


Figura 3. Microfotografía de MEB del almidón de triticale variedad Peteroa.

De esta manera, las variedades Peteroa y Aguacero registraron los gránulos de almidón con los valores de diámetros medios más altos ($17 \pm 5 \mu\text{m}$) y ($16 \pm 7 \mu\text{m}$), respectivamente, a diferencia de la variedad Faraón cuyo valor de diámetro medio fue más bajo ($9 \pm 7 \mu\text{m}$).

Juszczak [7] reporta que los gránulos de almidón aislado a partir de triticale presentan distribuciones de tamaños bimodales y que pueden tener forma redonda u ovalada. El mismo autor considera los gránulos con diámetros bajo 5 μm como pequeños y como grandes a los comprendidos entre los 22 y 36 μm . De igual manera, Zihua y Jay [11] reportaron que los gránulos en almidón de triticale presentan una distribución bimodal, pero consideraban como pequeños los diámetros que median cerca de 2 μm y como grandes los diámetros comprendidos entre 10 y 35 μm . En comparación con los resultados obtenidos en el presente estudio, los valores

más altos cuantificados para los diámetros de gránulos de almidón encontrados por los dos autores antes mencionados (36 y 35 μm) son mayores a los medidos para los gránulos de almidón de Aguacero (30 μm), Faraón (28 μm) y Peteroa (26 μm). De igual forma, los valores más pequeños para los diámetros de los gránulos encontrados por los otros dos autores (de 5 y 2 μm), son inferiores a los reportados en este estudio para Aguacero (6 μm) y Peteroa (6 μm), pero no así para los de Faraón (1 μm), de manera que este último se ajusta a las escalas utilizadas por los dos autores mencionados anteriormente.

En las figuras 4-6 se observan las curvas típicas Mixolab de torque versus tiempo y temperatura donde la primera etapa (C1 y C2) representa las propiedades de las proteínas y la segunda (C3, C4 y C5) muestra las propiedades del almidón, más específicamente, C3 y C4 la propiedad de pastificación y C5 la retrogradación.

En el mixograma del almidón aislado a partir de Aguacero (figura 4), la temperatura necesaria para romper las proteínas fue 60,6 $^{\circ}\text{C}$, con un torque de 0,3 Nm. La temperatura de pastificación de este almidón fue 65,6 $^{\circ}\text{C}$, con un torque de 0,47 Nm. El torque máximo fue de 4,1 Nm.

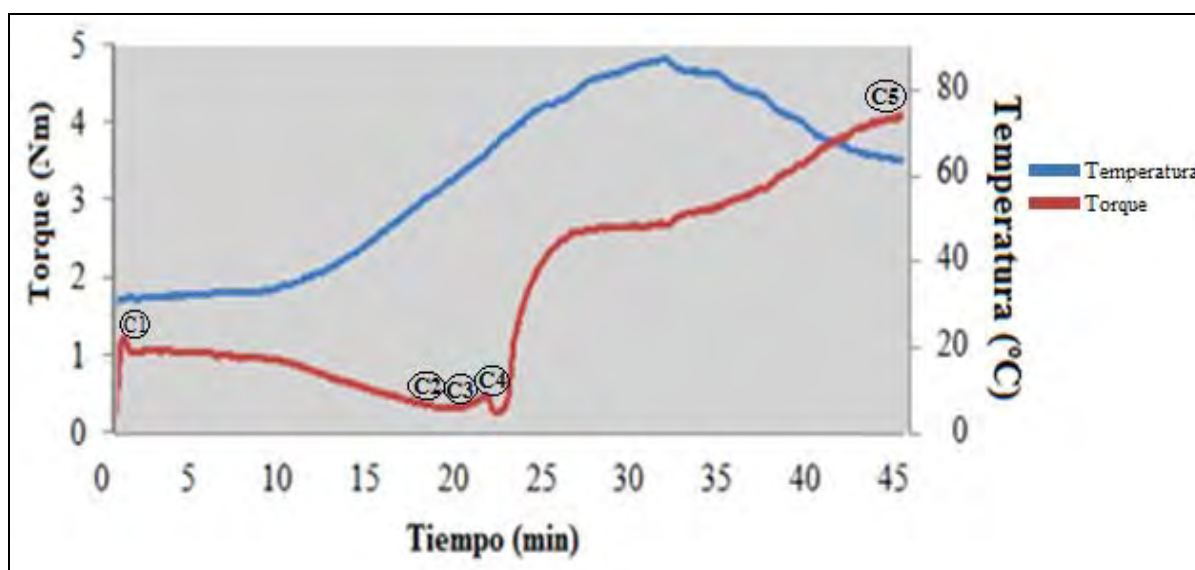


Figura 4. Mixograma del almidón Aguacero.

El almidón de la variedad Faraón (figura 5) presentó una temperatura necesaria para romper las proteínas de 60,3 $^{\circ}\text{C}$, con un torque de 0,31 Nm. La temperatura de pastificación de este almidón fue de 82,2 $^{\circ}\text{C}$, con un torque de 2,87 Nm. El torque máximo fue de 4,05 Nm.

En la figura 6 se presenta el mixograma del almidón de Peteroa, el que muestra que la temperatura necesaria para romper las proteínas fue de 58,0 $^{\circ}\text{C}$ con un torque de 0,47 Nm. La temperatura de pastificación de este almidón fue de 72,0 $^{\circ}\text{C}$ con un torque de 1,83 Nm. El torque máximo fue de 3,69 Nm.

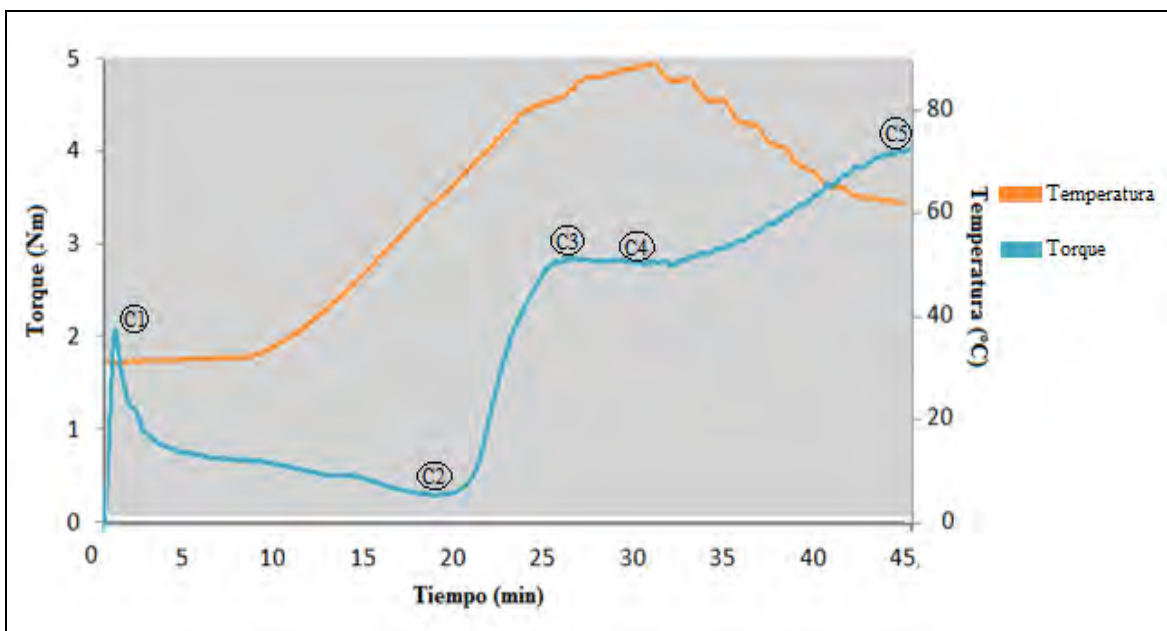
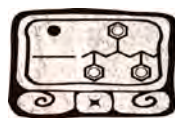


Figura 5. Mixograma del almidón Faraón.

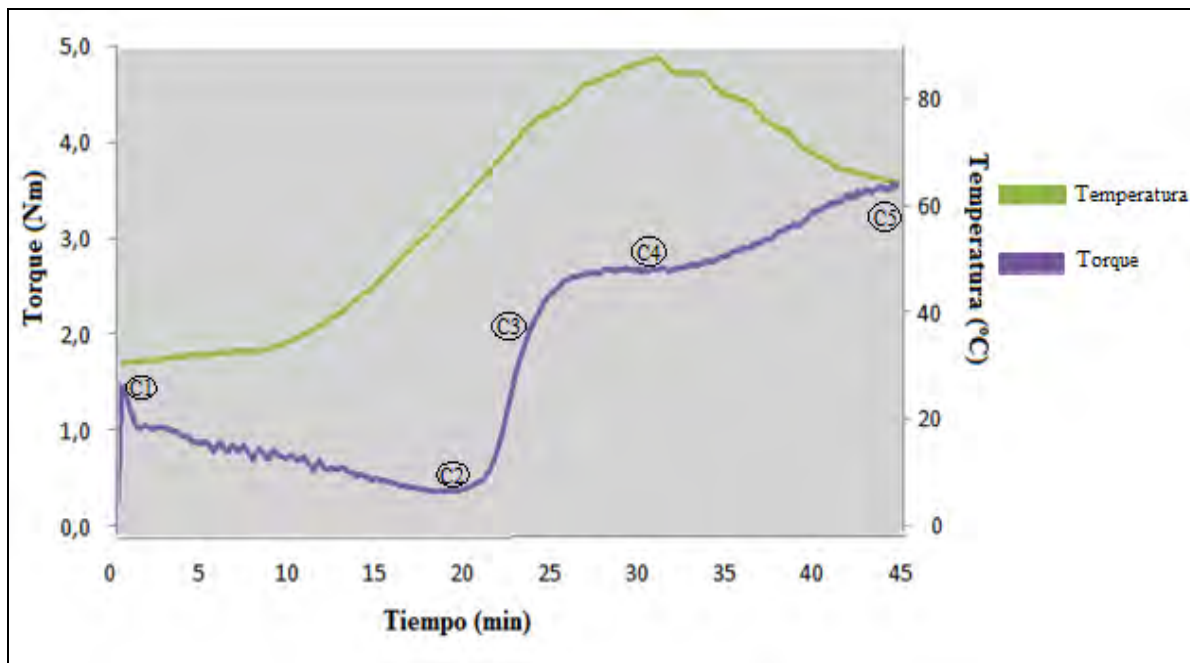


Figura 6. Mixograma del almidón Peteroa.

Las temperaturas y torques necesarios para romper las proteínas fueron bastante similares para el almidón de las tres variedades, siendo el almidón de la variedad Peteroa el que presentó los parámetros más altos (58,0 °C y 0,47 Nm), seguido por Faraón (60,3 °C y 0,31 Nm) y Aguacero (60,6 °C y 0,3 Nm). Esto concuerda con los resultados obtenidos en los análisis proximales realizados al almidón aislado de cada una de las tres variedades de triticale, según los cuales el almidón de Peteroa era el que poseía un mayor contenido de proteínas (6,3 ± 1,2 %), seguido por Faraón (5,2 ± 0,2 %) y Aguacero (4,1 ± 0,7 %).

En cuanto a las temperaturas de pastificación los resultados muestran una tendencia a la temperatura más alta por parte del almidón aislado de Faraón (82,2 °C), seguido por Peteroa (72 °C) y Aguacero (65,6 °C). Al respecto, Zihua y Jay [11] reportaron que al incrementarse la cantidad de gránulos pequeños presentes en el almidón la temperatura de pastificación de éste aumenta, dado que los gránulos muy pequeños pueden absorber una mayor cantidad de agua ya que tienen un mayor área de contacto, y disminuye la viscosidad del almidón. De esta manera la temperatura aparentemente más alta de pastificación del almidón aislado a partir de triticale Faraón puede deberse a que este presenta un alto número de gránulos de menor tamaño.

En cuanto a las propiedades mecánicas de las películas, los resultados se muestran en la tabla 2.

Tabla 2. Parámetros registrados en las pruebas mecánicas para las películas de triticale y maíz.

Variedad	Composición	Módulo de elasticidad E (MPa)	Esfuerzo a la ruptura σ_B (MPa)	Elongación a la ruptura ϵ_B (%)
Aguacero	1	1,54 ± 1,12	0,04 ± 0,01	36,35 ± 14,41
Aguacero	2	0,54 ± 0,42	0,03 ± 0,01	41,21 ± 8,84
Faraón	1	1,90 ± 1,09	0,04 ± 0,02	34,69 ± 6,93
Faraón	2	0,67 ± 0,36	0,03 ± 0,01	37,94 ± 8,64
Peteroa	1	1,16 ± 0,38	0,06 ± 0,01	39,34 ± 7,39
Peteroa	2	0,37 ± 0,31	0,02 ± 2x10 ⁻³	64,77 ± 14,14
Maíz	1	4,34 ± 1,63	0,12 ± 0,03	15,90 ± 4,43
Maíz	2	1,30 ± 0,35	0,02 ± 0,01	26,21 ± 5,18

En la tabla 2 se observa que los valores de módulo de elasticidad son siempre mayores para las películas de la composición n° 1, al igual que el esfuerzo a la ruptura; mientras que el porcentaje de elongación a la ruptura es mayor en las películas de la composición n° 2. Esto se puede atribuir al mayor contenido de glicerol de estas películas, el cual ejerce un efecto plastificante. Por lo tanto, cuando se aumenta el contenido de glicerol en las películas la resistencia a la tracción disminuye y la deformación en el punto de ruptura aumenta, lo cual indica que el incremento en la cantidad de plastificante reduce las fuerzas intermoleculares haciendo que el material sea más flexible y menos resistente.

Las películas de triticale presentaron porcentajes de deformación mayores a las películas de maíz. Así mismo, las películas de maíz alcanzaron módulos de elasticidad más altos que las de triticale.



De las películas de almidón de triticale la más rígida fue la de Faraón de la composición n° 1 ($1,90 \pm 1,09$) MPa; mientras que la menos rígida fue la de Peteroa de la composición n° 2 ($0,37 \pm 0,31$) MPa. De todas las películas la que presentó la mayor rigidez fue la elaborada a partir de maíz de la composición n°1 ($4,34 \pm 1,63$) MPa; mientras que la más flexible fue la elaborada a partir de Peteroa para la composición n° 2 ($64,77 \pm 14,14$) %.

Dependiendo de la aplicación final que se le quiera dar a la película de almidón termoplástico, se puede considerar más valiosa la flexibilidad, o rigidez del polímero.

Conclusiones

El método que permitió obtener un mayor rendimiento para la extracción de almidón a partir de triticale fue el que contempló el empleo de agua y un pre tratamiento por 12 h a 50 °C.

De las tres variedades de triticale la que presentó el mayor rendimiento fue Faraón ($28,5 \pm 4,6$ %), seguida de Peteroa ($25,4 \pm 2,9$ %) y Aguacero ($17,8 \pm 3,4$ %).

El almidón aislado de triticale Aguacero presentó un $6,7 \pm 3,2$ % de humedad, $4,1 \pm 0,7$ % de proteínas, $2,0 \pm 1,3$ % de lípidos.

De la extracción de almidón a partir de triticale Faraón se obtuvo un almidón con la siguiente composición química: $11,7 \pm 6,8$ % de humedad, $5,2 \pm 0,2$ % de proteínas, $0,9 \pm 0,2$ % de lípidos.

El almidón obtenido a partir de triticale Peteroa presentó un $9,2 \pm 4,3$ % de humedad, un $1,2 \pm 0,5$ % de lípidos y un $6,3 \pm 1,2$ % de proteínas.

El contenido de almidón de los almidones extraídos de Aguacero ($74,9 \pm 2,0$ %), Faraón ($70,3 \pm 1,1$ %) y Peteroa ($74,0 \pm 1,6$ %) no presentaron diferencias significativas.

El contenido de amilosa del almidón aislado las tres variedades (Aguacero: $21,8 \pm 3,3$ %; Faraón: $20,7 \pm 5,2$ %; y Peteroa: $20,3 \pm 3,1$ %) no mostró diferencias significativas.

El análisis realizado a la morfología de los gránulos de almidón reflejó que Peteroa fue la variedad que presentó la distribución más uniforme, con los gránulos de mayor tamaño y mayoritariamente ovalados (media de 17 ± 5 μm). Aguacero, seguía a Peteroa en la uniformidad de los tamaños, presentando un diámetro medio de 16 ± 7 μm y una forma esférica. Las mayores diferencias se encontraron en la variedad Faraón que presentó, una distribución compuesta por gránulos pequeños esféricos y grandes ovalados, con una media de diámetros de 9 ± 7 μm .

La temperatura de pastificación del almidón de la variedad Aguacero fue de 66 °C, mientras que la de Faraón fue de 82 °C y la de Peteroa 72 °C. La temperatura de pastificación más alta para el almidón de la variedad Faraón se atribuyó a la presencia de gránulos de menor tamaño en su estructura que al tener una mayor superficie de contacto, pueden hincharse más, lo que genera un aumento en la misma.

Las películas obtenidas a partir de almidón de triticale Peteroa (para las composiciones 50:25:25 y 50:35:15) mostraron una tendencia a los valores más altos de elongación. Las películas de triticale presentaron porcentajes de elongación mayores a las películas de maíz.

El mayor módulo de elasticidad ($1,9 \pm 1,1$) MPa fue para la película obtenida a partir de almidón de triticale Faraón para la composición 50:25:25 (1). Mientras que la película elaborada a partir de la composición 50:35:15 (2) y almidón aislado de Peteroa fue la que presentó la mayor elongación ($64,8 \pm 14,1$) %.

Agradecimientos

Agradecemos al INIA Quilamapu por la donación de las variedades de triticale.

Referencias

- [1] B. McKeivith, British Nutrition Foundation. Nutrition Bulletin, **29**, 111 (2004).
- [2] R. Anderson, A. Stringfellow, J. Wall and E. Griffin Jr., in Proceedings of the Symposium on Biochemical and Functional Characteristics of Triticale, IFT 34th Annual Meeting, New Orleans, USA., May 12-16, (1974).
- [3] P. Gupta and P. Priyadarshan, Advances in Genetics, **21**, 255 (1982).
- [4] C. Josephides, Euphytica, **65**, 1 (1993).
- [5] C. López-Castañeda and R. Richards, Field Crops Res., **37**, 51 (1994).
- [6] I. Burešová, I. Sedláčková, O. Faměra and J. Lipavský, Plant Soil Environ., **56**, 99 (2010).
- [7] L. Juszczak, Electronic Journal of Polish Agricultural Universities, **6**, 1 (2003).
- [8] A. Dennet, P. Schofield, J. Roake, N. Howes and J. Chin., J. Cereal Sci., **49**, 393 (2009).
- [9] C. Berry, B. D'Appolonia and K. Gilles, in Proceedings of the American Association of Cereal Chemists, 55th Annual Meeting, Minneapolis, USA., October 18-22, (1970).
- [10] L. Bello-Pérez, E. Agama-Acevedo, L. Sánchez-Hernández and O. Paredes-López, Journal of Agricultural Food Chem., **47**, 854 (1999).
- [11] A. Zihua and J. Jay-lin, Carbohyd. Polym., **67**, 46 (2006).



XXV
Congreso Nacional
de la Sociedad
Polimérica de México

Mérida, Yucatán, 7-10 de Noviembre de 2012

Microtensómetro para Tensión de Fibras Poliméricas.

Miguel Ángel Arcique-Uicab, José Gonzalo Carrillo-Baeza*, Ricardo A. Gamboa-Castellanos

Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C. 130 No.43, Chuburná de Hidalgo, 97200, Mérida, Yucatán, México.

*jgcb@cicy.mx

RESUMEN

En el ámbito científico, contar con equipos que contribuyan y faciliten los estudios a realizar de forma confiable y precisa es de vital importancia. Tal es el caso de los equipos de microtensión que se utilizan para la caracterización de fibras y sistemas compuestos fibra/matriz con diferentes técnicas como el jalado de fibra, fragmentación y tensión. Como parte de mejorar el sistema de análisis y ensayo de pruebas micro-mecánicas se desarrolló un equipo de microtensión para fibras tanto naturales como sintéticas que pueda proporcionar resultados confiables con un sistema simple de manejar. Hoy en día el tema de la automatización ha tomado mucho auge debido a los avances tecnológicos y la necesidad de reducir errores en los procesos de ensayo. LabVIEW es un software desarrollado por la compañía National Instrument y es uno de los pioneros en la instrumentación virtual. Con dicho software como soporte es posible la integración de sistemas de medición y adquisición de datos de diversos dispositivos.

Para el desarrollo del presente microtensómetro, se utilizó un motor electrónico DC a pasos de dos fases de alta precisión, y como elemento de medición, celdas de carga de alta sensibilidad que asegura una excelente precisión en la adquisición de datos, al igual que sus accesorios de acoplamiento. Al integrar todo lo anterior en un software desarrollado en LabVIEW se obtuvo una plataforma que integra una interfaz simple y de fácil uso, que además de permitir al usuario observar en tiempo real el proceso del ensayo, permite recuperar los datos para su posterior análisis.

Introducción

La investigación científica abarca diversas áreas de estudio. En el centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., en particular la Unidad de Materiales, se encuentra enfocado a la investigación de polímeros, especialmente aquellos relacionados en los materiales compuestos o los cuales representen una buena aplicación en dicho tipo de propósito. Debido a lo anterior, el interés por contar con equipos capaces de proporcionar los parámetros y datos adecuados que permitan el estudio y análisis de componentes ha ido en aumento y representa uno de los requerimientos necesarios de laboratorio.

Un material compuesto es aquel formado por la combinación de dos o más elementos con la finalidad de mejorar sus propiedades. Entre los materiales comúnmente utilizados se encuentran las fibras. La resistencia del material deseado no es un blanco fácil de determinar para los compuestos reforzados con fibra porque la resistencia y la durabilidad de dichos compuestos dependen en gran medida de las propiedades interfaciales fibra-matriz [1]. Lo cual significa que los estudios de tensión de fibras a nivel *micro* son muy útiles para el análisis de las propiedades en un compuesto.



Sociedad Polimérica de México, A.C.



Centro de Investigación
Científica de Yucatán, A.C.

En una máquina de microtensión existen diversos métodos de ensayo para determinar las características de un elemento simple o de un compuesto, ello dependerá de la necesidad de la investigación, donde una fibra pudiera ser evaluada para obtener la resistencia al corte interfacial de compuestos fibroreforzado. [2]. Los estudios de microtensión son muy importantes ya que con ello se desarrollan nuevos compuestos con mejores propiedades que los materiales comunes, además dichos compuestos pueden aportar mayores ventajas en su uso industrial.

Broutman establece que uno de los métodos directos más antiguos en las pruebas para fibras es el de *pull-out*. [3]. Dicha técnica es utilizada en aquellas fibras grandes y de fácil manejo, consistiendo en tirar de la fibra con una longitud embebida lo suficientemente corta para evitar la fractura de ésta por debajo de la superficie de sujeción. Durante la prueba se monitorean tanto la carga aplicada como el desplazamiento que sufre la muestra, donde la carga de falla se considera como la resistencia al corte interfacial.

La prueba de microgota, es una variante del pull-out en donde se coloca una gota de resina u otro material alrededor de la superficie de la fibra, este estudio se realiza de forma similar al *pull-out* con la diferencia de que se sujeta la gota a la cual se le aplica una carga con el fin de determinar el rendimiento mecánico. Existen diversas variantes de las pruebas de microtensión a fibras, al igual que las mencionadas, son un tanto más complejas, siendo su objetivo el de proporcionar datos del comportamiento de la fibra como elemento o como parte de un compuesto para su análisis a nivel macro.

LabVIEW es un lenguaje y a la vez un entorno de programación gráfica en la que se pueden crear aplicaciones de una forma rápida y sencilla. Originalmente este programa está orientado a aplicaciones de control de instrumentos electrónicos usadas en el desarrollo de sistemas de instrumentación, lo que se conoce como instrumentación virtual [4]. La funcionalidad de un instrumento virtual puede ser definida por el usuario de acuerdo a sus necesidades, además la capacidad de procesamiento es superior a la de los instrumentos estándares. LabVIEW contiene un gran número de herramientas para adquisición, análisis, despliegue, y almacenamiento de datos, así como elementos que le ayudan a resolver su código de ejecución.

Experimental

Básicamente el equipo Universal de Microtensión (Figura 1) consta de dos elementos principales a los cuales se les denominara Elemento Sensor y Elemento Tensor, dichos elementos son los dispositivos principales que tienen la función de estar en contacto directo con el objeto que será sometido a prueba.

En primer lugar se tiene el *Elemento Sensor*, éste componente es el encargado de transformar la fuerza o carga aplicada a la muestra en una señal eléctrica, consistiendo básicamente en unas resistencias que se encuentran unidos a una parte de la estructura de la celda, la cual al sufrir una deformación causada por la aplicación de una fuerza externa produce un cambio en la resistividad de dichos indicadores lo que a su vez origina un cambio de la diferencia de potencial a la salida del sensor, lo descrito anteriormente es posible gracias a un circuito eléctrico denominado puente Wheatstone, uno de los circuitos más precisos e ideales para medir el cambio en las resistencias.

En segundo componente es el *Elemento Tensor* cuya función es la de generar la fuerza que le será aplicada al material a estudiar. El elemento tensor genera una tracción que es transmitida de

forma lineal a un carro de desplazamiento y a su vez mediante la sujeción de la muestra con unas mordazas produce la tensión necesaria en la muestra.

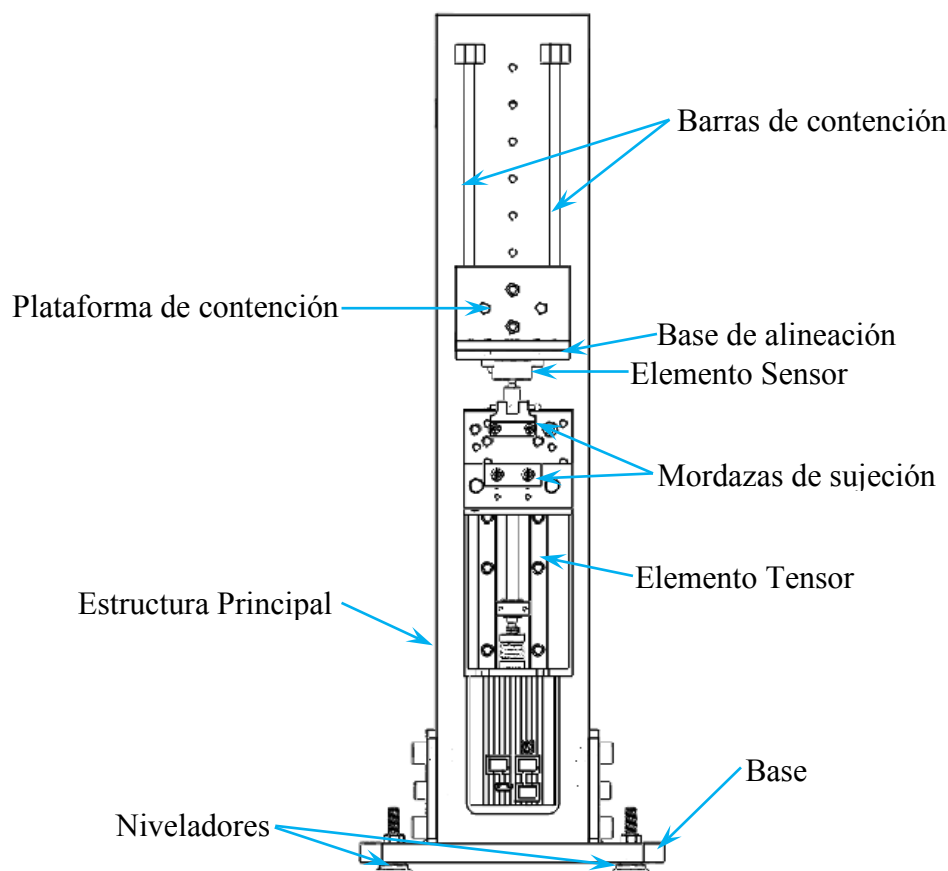


Figura 1. Diseño del Microtensómetro.

El conjunto total de componentes fueron integrados en una **Estructura Principal** conformada por un perfil comercial ideal por sus propiedades físicas y mecánicas en aplicaciones como columnas y vigas conocido como perfil UPL. Los ensayos de tensión contemplan diversas longitudes de prueba y para aprovechar el desplazamiento total del **Elemento Tensor** fue necesaria la implementación de una base con la característica de poder reposicionarse. Por tratarse de un equipo de medición a nivel micro, el **Elemento Sensor** es un componente muy sensible y propenso a daños inmediatos si no se tiene el adecuado cuidado y manejo de éste, lo cual llevó a la integración de la base en una **Plataforma de Contención** con la finalidad de evitar caídas por maniobras de reposicionamiento. A su vez fue añadida una **Base de Alineación** en la Plataforma de Contención que enfila el Elemento Sensor con el Elemento Tensor para evitar la transmisión de componentes de fuerza en la probeta. La **Base** del equipo tiene la característica de permitir la reorientación de la Estructura Principal según sea necesario, además cuenta con **Niveladores** que permiten distribuir el equilibrio del equipo.

El sistema de trabajo del equipo de microtensión está basado en un sistema de adquisición de datos. La función de un sistema de adquisición de datos es la de permitir a una computadora realizar mediciones de fenómenos físicos o eléctricos usualmente catalogados como señales analógicas. Existen diversos métodos de adquisición de datos, lo cual marca la pauta para integrar los componentes necesarios en su funcionamiento, sin embargo la finalidad de todo sistema de adquisición de datos es la misma: adquirir, procesar y presentar información a través de registros digitales. Como se puede apreciar en la Figura 2. El proceso de un sistema de adquisición de datos consiste básicamente en el uso de un hardware modular que permite la conversión y/o entradas de señales tanto digitales como analógicas y entregar una salida adecuada para que una computadora pueda interpretar dichas señales y así poder realizar mediciones.

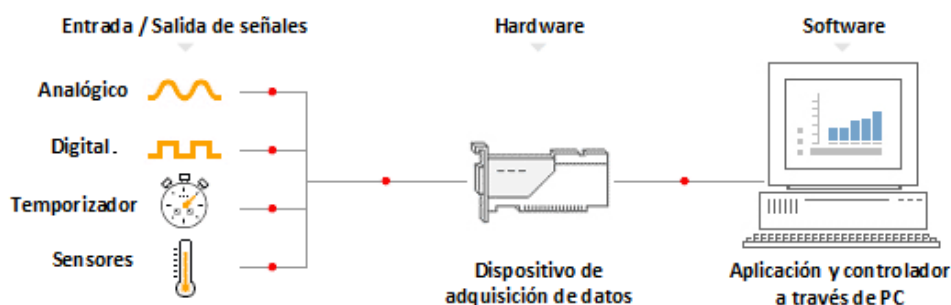


Figura 2. Esquema básico de un sistema de adquisición de datos.

En el equipo de microtensión, el sistema de adquisición de datos está conformado por un módulo de adquisición de datos de 1 MHz, 16-Bit vía USB, permitiendo un rango de lectura comprendida en un intervalo de ± 100 mV a ± 10 V, como escala completa. Cada canal puede ser configurado con software para una entrada bipolar de una sola terminal o una conexión diferencial. La resolución del módulo permite una resolución de 65,536 combinaciones en su conversor analógico-digital, lo cual significa que permite una detección mínima a la entrada de $151.06 \mu\text{V}$. Entre las características de las celdas de carga (sensor) del tipo que integran puentes Wheatstone es el de mantener un voltaje de excitación no superior a los 12 V D.C., en general el tipo de celda utilizado tiene a la salida un voltaje que va de 0 a 22.1 mV, la sensibilidad calculada en base al cambio de voltaje a la salida en relación al voltaje de excitación es de 2.2 mV/V una señal muy pequeña por lo cual se utilizó un amplificador- acondicionador para hacer adecuada el acoplamiento con el módulo de adquisición de datos.

Entre las características del acondicionador de señal implementado se tiene que la entrada de energía alimentación DC está completamente aislada tanto de la señal analógica de entrada y como la de salida. La señal de salida es completamente lineal a la escala de la señal de entrada en milivolts, cuenta con una resolución de 12 Bit, una ganancia de 280.219 y una precisión de $\pm 0.075\%$, lo cual significa 4096 combinaciones y una detección mínima $7.568 \mu\text{V}$.

En cuanto al software, elaborado en LabVIEW consistió en un proceso de sentencias de estructuras típicas de programación que va desde la configuración de los dispositivos electrónicos con conexión directa a la computadora como lo son el módulo de adquisición de datos y el motor



del Elemento Tensor. Las señales de ambos dispositivos son procesadas e interpretadas a través de una red de flujo de datos para obtener los datos adecuados. Con respecto al motor del Elemento Tensor, la comunicación de éste con la computadora se realiza a través de intercambio de información por medio de comandos preestablecidos denominado Código VENUS, dichos códigos informan a la PC parámetros como la ubicación del carro de desplazamiento, velocidad y aceleración de desplazamiento, así como el estado de la máquina todo en un intercambio constante de información a través de un puerto RS-232. Cabe destacar que el carro del elemento tensor proporciona un total de 100 mm de desplazamiento lineal con velocidades que van de los 0.001 a 20 mm/seg.

Por otro lado la señal procesada por el módulo de adquisición de datos es adecuada con el fin de obtener una señal más limpia al integrar un filtro de perturbaciones externas e internas, a la vez cuenta con un comparador de estado encargado de establecer sistema de protección de sobre carga que detiene el proceso de una prueba en caso de que se llegue o sobrepasen los límites seguros de operación del sensor.

Uno de los puntos importantes es la calibración del sensor, es un parámetro muy importante ya que de acuerdo a ello se tendrá la certeza de que las mediciones se realizan de manera correcta y que los datos corresponden a unidades reales. Debido a lo anterior se constituye en un subprograma encargado de registrar datos a través de un proceso de verificación con el uso de unas pesas patrón con respecto al voltaje entregado, lo anterior se analiza en un protocolo “formula” que incluye las ecuaciones para realizar el cálculo de la ecuación de correspondencia de la señal de voltaje de acuerdo a la carga aplicada y del coeficiente de determinación múltiple con el cual se puede verificar si el proceso de calibración aplicado, fue el adecuado y así poder tener la seguridad de una linealidad de la señal.

En el panel frontal del software se cuenta con una gráfica en donde se trazan los datos en tiempo real del proceso de la prueba (Carga-Desplazamiento), al mismo tiempo los datos son guardados en un fichero externo a una tasa seleccionable por el usuario para su posterior recuperación, el uso de un fichero externo reduce la demanda de memoria de la PC, por lo cual pueden manejarse grandes cantidades de datos con baja demanda del sistema.

Resultados y Discusión

En el análisis de la correspondencia de la señal tanto de la celda de carga como del acondicionador de señal se obtuvo una respuesta lo suficientemente lineal como para considerarla adecuada y confiable (Figura 3), teniendo un coeficiente de determinación múltiple cercano a la unidad. La verificación de dicha señal se realizó con el uso de instrumentos físicos como el milímetro digital midiendo directamente la señal en los puertos de conexión de cada dispositivo. Los resultados registrados por la computadora resultaron muy similares. En la estructura, los resultados de los diseños concuerdan con lo contemplado, en consecuencia se obtuvo una correcta distribución de los elementos en la estructura principal, los niveladores implementados cumplen con su función y resultando de gran ayuda en superficies irregulares de asentamiento, la plataforma de contención resulta muy práctica en el momento de realizar ajustes para el uso de probetas de diferentes dimensiones (Figura 4).

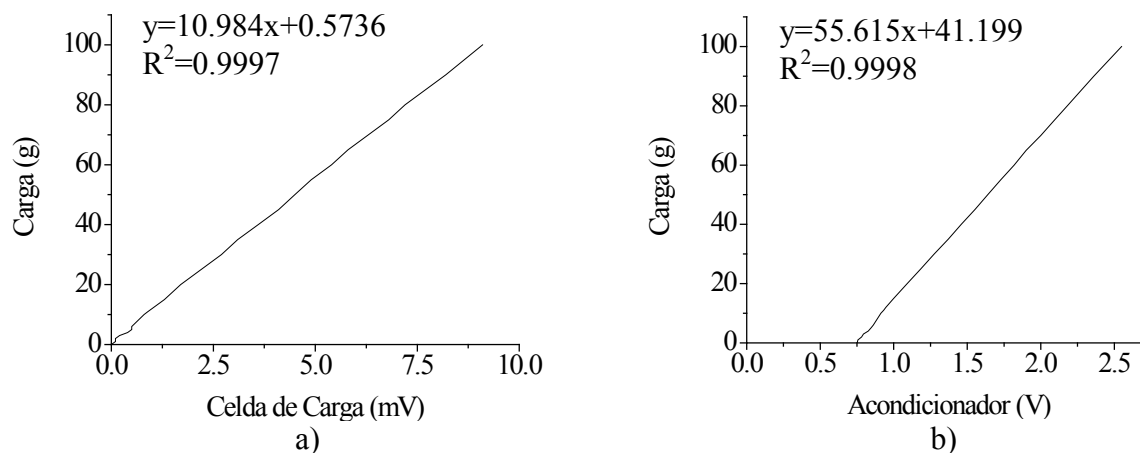
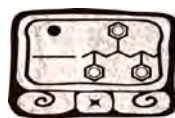


Figura 3. Gráficas de correspondencia de señal; a) Celda de carga, y b) Acondicionador de señal.



Figura 4. Vista final del Microtensómetro.

Con respecto al software, la interfaz principal se creó en un ambiente amigable y de fácil interpretación para el usuario (Figura 5), su sección de gráfica permite observar el proceso, además cuenta con campos que indican datos importantes durante una prueba, múltiples indicadores facilitan la observación del estado de los dispositivos electrónicos y de la secuencia de ejecución. Varias ventanas emergentes se activan ya sea para configuraciones o para calibración.

En el caso de la ventana emergente de calibración el proceso de registro resultó adecuado después de varias depuraciones (Figura 6), al igual que para la obtención de resultados. Cabe destacar que los datos de la calibración también pueden ser recuperados siempre y cuando el usuario así lo requiera, ya que necesita realizar algunos pasos para poder guardar los datos en un fichero externo como con las pruebas de tensión. Los datos obtenidos en la ventana emergente fueron corroborados con un análisis de los mismos en Microsoft Excel.

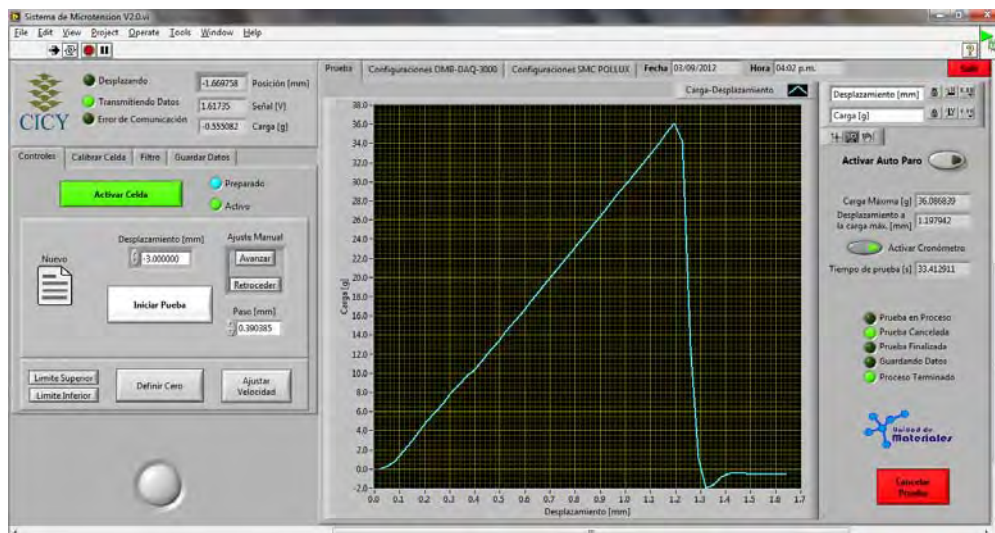


Figura 5. Interfaz principal del software de control.

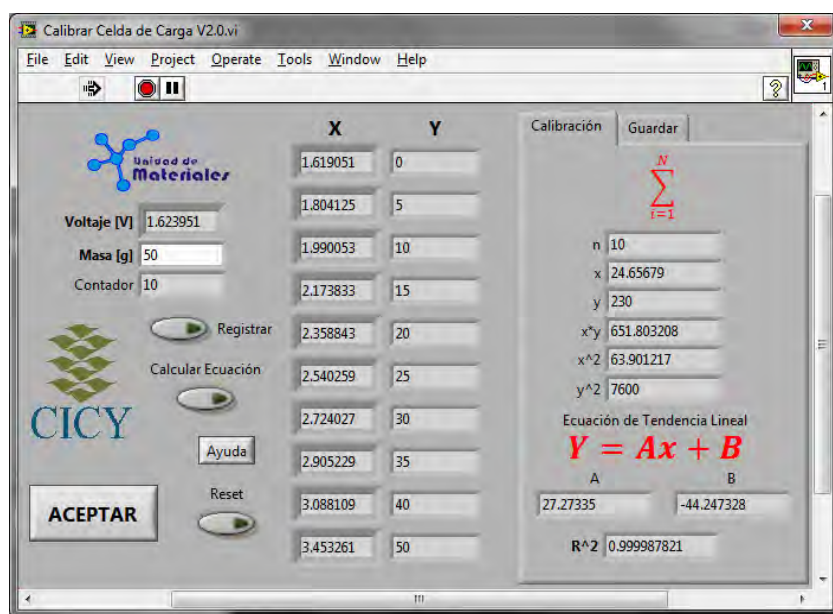


Figura 6. Ventana Emergente de calibración.

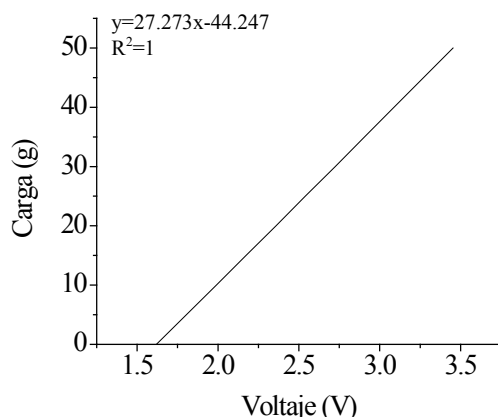


Figura 7. Comprobación de resultados con Microsoft Excel.

Como se observa en las Figuras 6 y 7 los datos concuerdan con los resultados del subprograma elaborado, para verificar que el equipo entregue los datos correctos se procedió a realizar ensayos en base a la norma ASTM C 1557-03, dicha norma establece que los ensayos deben ser realizados bajo una velocidad de desplazamiento de cabezal constante y que dicha velocidad debe ser lo suficientemente rápida para obtener la fuerza máxima de falla posible dentro de los 30 s, atendiendo a dicho parámetro se realizaron pruebas previas para determinar la velocidad adecuada de ensayo, resultando ésta en 3 mm/min para el tipo de material como es el Kevlar 129[®] con longitud de prueba de 25 mm. La fibra de aramida es bien conocida y caracterizada en el ámbito científico por lo cual los resultados pudieron ser comparados, obteniendo así datos muy similares. El panel gráfico en tiempo real es muy útil para observar el comportamiento de todo el proceso de ensayo (Figura 5). En la Figura 8 se puede observar el equipo completo con todos los accesorios que lo integran.

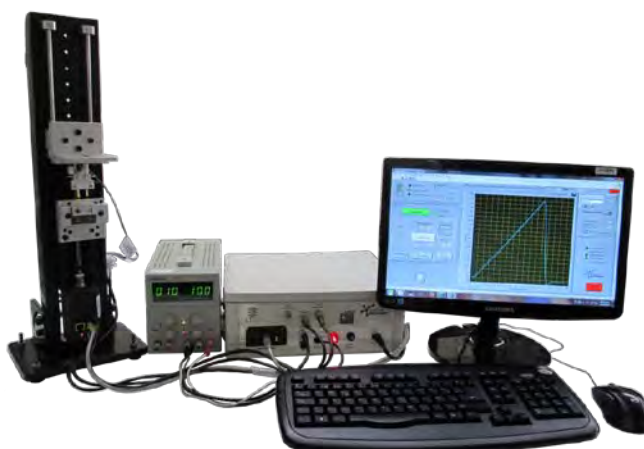


Figura 8. Equipo de pruebas de Microtensión.

Conclusiones

Con el desarrollo del presente proyecto se obtuvo un resultado satisfactorio, donde el desarrollo del equipo fue exitoso cumpliéndose los requerimientos de trabajo. El equipo desarrollado resultó confiable, seguro y eficiente, el cual proporciona los datos requeridos por la investigación. El diseño fue adecuado, la construcción fue muy buena en cuanto a calidad y precisión de acuerdo a los diseños gracias a una constante retroalimentación durante su desarrollo.

La interfaz creada en LabVIEW resultó básica, aunque versátil, ya que permite recabar los datos de la prueba realizada, pudiendo exportar los datos para su posterior análisis con relativa facilidad. Como se ha mencionado, el gráfico que se añadió en el panel frontal de la interfaz principal resulta de gran ayuda para observar en vivo el comportamiento de un material sometido a prueba, con ello el usuario puede observar fácilmente el estado de la prueba y atender cualquier ajuste pertinente para los consiguientes.

Agradecimientos

Los autores agradecen al CONACYT el apoyo otorgado para la realización de este trabajo bajo el proyecto de Ciencias Básicas 2008, clave 101680.

Referencias

- [1] M. Nishikawa, T. Okabe, K. Hemmi, N. Takeda. "Micromechanical modeling of the microbond test to quantify the interfacial properties of fiber-reinforced composites". *International Journal of Solids and Structures*, Vol. 45 (14-15), pp. 4098-4113, 2008.
- [2] N.S. Choi, J. E. Park. "Fiber/matrix interfacial shear strength measured by quasi-disk microbond specimen". *Composites Science and Technology*. ELSEVIER, Vol. 69, pp. 1615-1622, (2009).
- [3] L.T. Drzal, P.J. Herrera-Franco, H. Ho. "Fiber-Matrix Interface Tests". *Comprehensive Composite Materials* ELSEVIER, Vol. 5, pp.71-111, (2000).
- [4] J. R. Lajara, y S. J. Peligrí S. J. "LabVIEW entorno gráfico de programación". España: Marcombo-Ediciones Técnicas.



Nanopartículas de hexametildisiloxano por medio de plasma atmosférico.

López-Barrera J. Antonio¹, Pimentel-Tinoco Ofelia¹, Morales-Corona J², Olayo R².

¹Academia de Física, Colegio de Ciencia y Tecnología. Universidad Autónoma de la Ciudad de México. Cuauhtepc Avenida la Corona 320, Col. Loma la Palma, Del. Gustavo A. Madero, México D.F., C.P. 07160.

polimerosplasma@gmail.com

²Departamento de Física. Universidad Autónoma Metropolitana- Iztapalapa Av. San Rafael Atlixco No.186, Col. Vicentina C.P.09340 Del. Iztapalapa México D.F

RESUMEN

En los últimos años la polimerización por plasma ha mostrado ser importante para hacer películas protectoras, capaces de no degradarse al estar frente a los ataques cotidianos de sistemas biológicos (microorganismos, bacterias, etc.) o también a condiciones ambientales (calor extremo, humedad, lluvia acida, salinidad, etc.). Se ha reportado que las películas de hexametildisiloxano (HMDSO) sintetizadas por plasma generan películas altamente hidrofóbicas y con buena resistencia mecánica. En el presente trabajo se obtienen depósitos de partículas de HMDSO de tamaño nanométrico sintetizadas por plasma atmosférico. La potencia utilizada es de 115 W. a un tiempo de exposición de 30 minutos y presión atmosférica. El tamaño de partícula depositado es de 50 y 100 nanómetros, el tamaño de partícula se obtuvo por medio de TEM.

Introducción.

La técnica de recubrir superficies rugosas y porosas utilizando polimerización por plasma da muy buenos resultados, ya que estos recubrimientos son altamente hidrofóbicos y con muy buena resistencia mecánica [1]. En la última década el interés de la comunidad científica que se dedica a la caracterización de superficies ve con buenos ojos el depósito de partículas de tamaño nanométrico sintetizadas por plasma atmosférico, este tipo de depósitos ha hecho que la industria de la electrónica digital, aeronáutica, petrolera etc., vuelvan su atención a esta técnica [2]. Esto debido a que el depósito de tamaño nanométrico permite una mejor funcionalidad de la superficie.

Desarrollo Experimental.

Se hacen descargas de plasma en condiciones atmosféricas, se utilizó una cámara de reacción con dimensiones de 4.0cm X 4.0 cm X 8cm, con entrada para el monómero (HMDSO) el cual pasa entre los electrodos de acero inoxidable y recubiertos de vidrio en la parte frontal, estos electrodos fueron alimentados por una fuente de energía, las descargas utilizadas fueron de 115 W. en tiempos de 30 y 45 min, ver Fig. 1. Dentro de la cámara de reacción se depositaron pastillas de KBr para su análisis después de la reacción del plasma.

Una vez que se terminó la reacción se encontró que buena parte del material estaba adherido a las paredes del reactor, de tal manera que se raspó y se depositó en cajas Petri para llevarlos a su análisis por TEM.

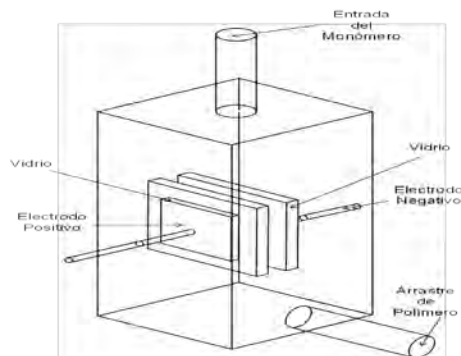


Fig. 1 Esquema del Reactor de plasma atmosférico

Resultados y Discusión.

El espectro de FT-IR del polímero por plasma de hexametildisiloxano, muestra los grupos funcionales Si-CH₃ en las posiciones de 3340cm⁻¹ y 1260cm⁻¹. Los grupos silano están en la posición de 1070cm⁻¹. Las bandas características de los CH₃ se encuentran entre 900-740cm⁻¹ y en 2950cm⁻¹, ver Fig.2

Al evaluar el ángulo de contacto de los substratos usados para depositar sobre ellos la película de PHMDSO se encontraron muestras de ya que se obtuvieron ángulos superiores a los 125°, algunos autores indican que a ángulos mayores de 100° se tienen superficies altamente hidrofobicas.

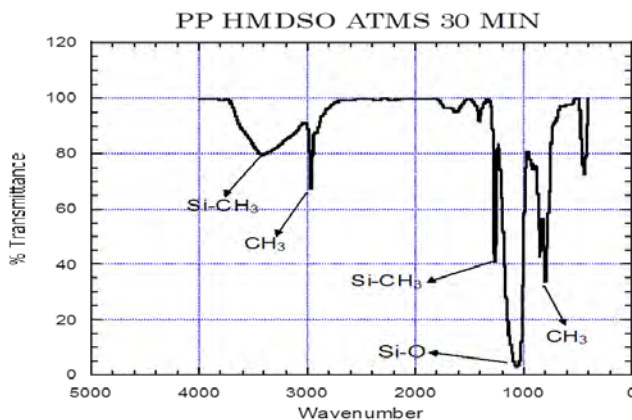


Fig. 2 Espectro IR del HMDSO sintetizado por plasma atmosférico.

En la Fig. 3 se puede apreciar el tamaño de partícula del HMDSO. En la Fig. 3(a) se aprecia un cúmulo de nanopartículas, su apariencia es como la de un racimo de uvas, son partículas esféricas y por los tonos de la imagen se puede inferir que tienen aparentemente la misma densidad. La

barra blanca de escala de esta fotografía es de $0.2\mu\text{m}$ y se aprecia que hay partículas de dos tamaños. Un mayor acercamiento, Fig. 3(b) muestra que el tamaño de las partículas grandes es de aproximadamente 100nm . En la Fig. 3(c) se puede observar que hay nanopartículas de un tamaño de 50nm . El tamaño de las nanopartículas esta entre $50\text{-}100\text{nm}$. En la literatura se encuentran reportes que indican que depositar nanopartículas en una superficie le dan una mayor funcionalidad mecánica que una superficie recubierta con una película delgada [3-4].

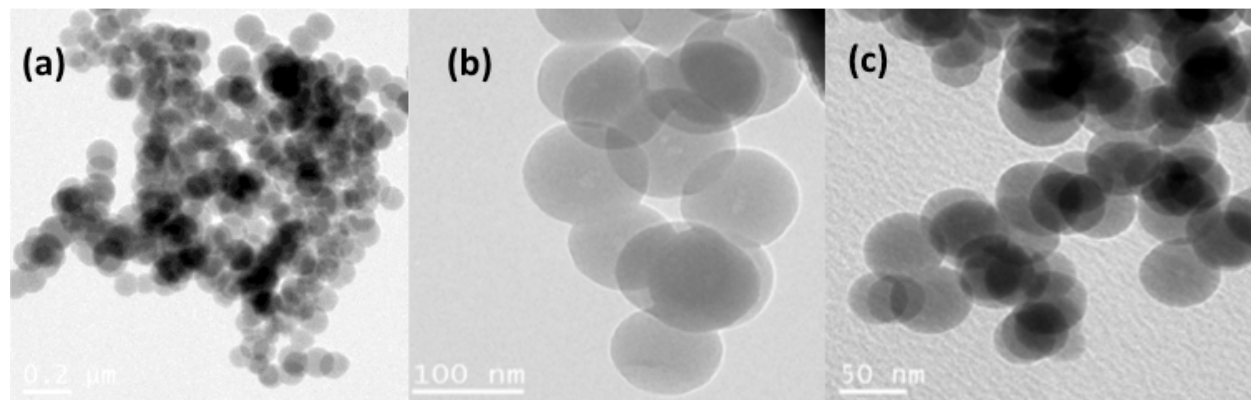


Fig. 3 Microscopia TEM de nanopartículas de HMDSO.

CONCLUSIONES

Por medio de polimerización por plasma se obtuvieron depósitos de nano partículas de HMDSO sobre sustratos de vidrio teniendo como resultado superficies altamente hidrofobicas. El tamaño de las nanopartículas vario de $50\text{-}100$ nanómetros.

Agradecimientos

UACM (Universidad Autónoma de la Ciudad de México) PI-2011- FM08 CONVENIO UACM/OAG/ADI/002/2011

Referencias

- [1] José A. López-Barrera, Alejandro Avila-Ortega, Juan Morales, Jorge Cervantes, Roberto Olayo. *Applied Organometallic Chemistry*. 858–861. (2007).
- [2] Anthony Dichiara, Jin-Kai Yuan, Sheng-Hong Yao, Alain Sylvestre, and Jinbo Bai *J. Nanosci. Nanotechnol.* 6935-6940 (2012).
- [3] K Li, O Gabriel and J Meichsner. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 588-594, (2004).
- [4] L. Zajickova, V. Bursikova and J. Janca. *J. Vac. Sci. Technol. B.*, p. 2402, (2004)



XXV
Congreso Nacional
de la Sociedad
Polimérica de México

Mérida, Yucatán, 7-10 de Noviembre de 2012

Simulación Dinámica Molecular del Coeficiente de Difusión de Gases en una Poliamida Aromática a base de Trimetropim

José Luis Santiago García, Manuel de Jesús Aguilar Vega

Laboratorio de Membranas. Unidad de Materiales. Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C.
Calle 43. No. 130 Col. Chuburná de Hidalgo, 97200, Mérida, Yucatán, México.
jlsantia@cicy.mx; mjav@cicy.mx

RESUMEN

La simulación dinámica molecular es una herramienta teórica que permite predecir las propiedades físicas y procesos dinámicos en materiales poliméricos. En el presente estudio los coeficientes de difusión de cinco gases, He, O₂, N₂, CH₄, CO₂, en una poliamida aromática preparada a base de ácido isoftálico y 2,4-diamino-5-(3,4,5-trimetoxibenzil)pirimidina, conocida como trimetropim, fueron calculados utilizando simulación dinámica molecular. Algunas propiedades físicas y de transporte fueron calculadas utilizando el modulo Synthia del programa Materials Studio 6.0.

Introducción

En la actualidad las membranas poliméricas han generado mucho interés tanto tecnológico, debido a su potencial para resolver una amplia variedad de procesos de separación; como científico, ya que es posible estudiar las propiedades de separación de la membrana en función de su estructura química ^[1]. Actualmente, en el área de separación de gases, el mayor reto es obtener membranas altamente permeables con adecuada selectividad a un gas específico; además de reunir otros requisitos, tales como: buena procesabilidad, buenas propiedades mecánicas y estabilidad a largos tiempos de prueba, entre otros. Por lo general, el proceso para obtener una membrana polimérica y conocer sus propiedades de transporte de gases comienza con el diseño de monómeros, la síntesis de polímeros y su caracterización. Este proceso ha tenido éxito puesto que existen membranas poliméricas a nivel comercial ^[1,2]. Sin embargo, actualmente existe una gran diversidad de monómeros y, por lo tanto, se requiere de una mayor capacidad para evaluar las propiedades de transporte de gases en la mayoría de las estructuras de polímeros posibles.

Recientemente, los avances en simulación dinámica molecular permiten evaluar algunas propiedades de los polímeros, por ejemplo: la temperatura de transición vítrea (T_g), la densidad, la fracción de volumen libre fraccional (FVL) y propiedades de transporte de gases ^[3]. Siendo el coeficiente de difusión de gases uno de los parámetros que permiten caracterizar las propiedades de transporte que se utilizan para diseñar membranas poliméricas, ya que se ha demostrado que los estudios de dinámica molecular permiten seguir los mecanismos de difusión en función de la estructura química de la cadena polimérica ^[1,4]. Con base en lo anterior, en el presente estudio los coeficiente de difusión de He, O₂, N₂, CH₄ y CO₂ fueron determinados en una poliisofalamida

(fig. 1) a base de 2,4-diamino-5-(3,4,5-trimetoxibencil)-pirimidina, conocida como trimetropim, utilizando las herramientas de simulación dinámica molecular.

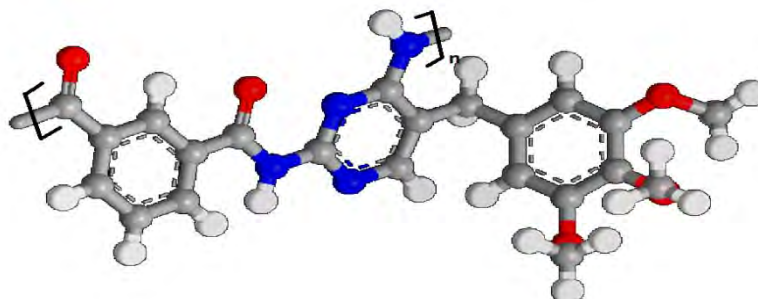


Figura 1. Estructura química de la poliisoftalamida TRIISO, donde $n=5, 10, 15, 20$.

Experimental

El presente estudio se llevó a cabo en una computadora hp Z400 y utilizando el software Materials Studio (Version 6.0) de Accelrys Inc. El módulo *Synthia* se utilizó para calcular algunas propiedades de la poliisoftalamida TRIISO, las cuales se muestran en la tabla 3. Por otra parte, para el estudio de dinámica molecular se emplearon los módulos *Amorphous cell*, *Discover* y *Forcite*; y utilizando como campo de fuerzas COMPASS. Para calcular la densidad de la poliisoftalamida, TRIISO, se utilizaron cadenas de 5, 10, 15 y 20 unidades monoméricas. Para cada cadena se generaron 20 celdas periódicas unitarias a 25 °C, y a una densidad de 0.01 g/cm³. Posteriormente, cada celda fue minimizada utilizando el método de Steepest Descent y el de Conjugated Gradient, a una convergencia de 0.001 Kcal/mol/Å. En el siguiente paso, se seleccionaron 10 celdas con energías mínimas para llevar a cabo cálculos de densidad usando simulación dinámica molecular a través del protocolo (ver Tabla 1) descrito por Karayiannis et al. [5]. Para determinar el coeficiente de difusión se generaron 10 celdas periódicas unitarias utilizando una cadena de 20 unidades monoméricas a la densidad obtenida en el proceso de simulación dinámica molecular, y 10 moléculas de cada gas. La celda fue relajada utilizando el protocolo descrito en la tabla 2, y finalmente, el coeficiente de difusión fue calculado utilizando el desplazamiento cuadrático medio.

Tabla 1. Pasos sucesivos para el relajamiento de la celda amorfa^[5]

Paso de equilibración	Condiciones de simulación	Tiempo (ps)
1	NVT, 600 K	50
2	NVT, 298 K	50
3	NPT, 298 K, 1000 bar	50
4	NVT, 600 K	50
5	NVT, 298 K	100
6	NPT, 298 K, 30000 bar	50
7	NVT, 600 K	50
8	NVT, 298 K	100
9	NPT, 298 K, 5000 bar	50
10	NVT, 600 K	50
11	NVT, 298 K	100



Tabla 2. Parámetros de los ciclos de temperatura usados para equilibrar el empaquetamiento por enfriamiento simulado.

Paso de equilibración	Temperatura (K)	Tiempo (ps)
1	750	20
2	650	20
3	550	20
4	450	20
5	350	20
6	298	100
12	NPT, 298 K, 1 bar	1000

Resultados y Discusión

En la tabla 3 se muestran algunas propiedades calculadas con el módulo *Synthia* de Materials Studio 6.0. Este módulo emplea el método de contribución de grupos de van Krevelen y Fedors para calcular las propiedades de los polímeros. El valor de la T_g y de la densidad usando este método para la poliisofalamida TRIISO fue de 201 °C y 1.2635 g/cm³, respectivamente. La ventaja de usar este módulo es que nos da una estimación rápida de las propiedades de los polímeros, o del comportamiento de dichas propiedades al variar la concentración de monómeros para sintetizar copolímeros al azar. Sin embargo, la principal desventaja de este método empírico, es que no toma en cuenta efectos cinéticos tales como las velocidades de calentamiento y enfriamiento para relajar la estructura polimérica.

Por otra parte, en la tabla 4 se reportan los valores de la densidad calculada utilizando estudios de dinámica molecular. En la figura 2 se muestra las fluctuaciones de la densidad de la poliisofalamida TRIISO obtenida después del proceso de dinámica molecular a 1 bar, 25°C y 1000 ps. El valor de la densidad promedio calculada fue de 1.2978 g/cm³ muy cercano al valor calculado con el módulo *Synthia*. Los valores de densidad para cada segmento de cadena estudiada fueron utilizados para calcular la fracción de volumen libre (FVL) utilizando la siguiente relación $FVL = (V_{sp} - 1.3 V_{vdW}^{VABC})/V_{sp}$. El valor promedio obtenido de FVL fue de 0.0901, muy por debajo de valor reportado para poliamidas aromáticas empleando el mismo método [7].

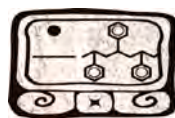


Tabla 3. Propiedades de la poliamida TRIISO calculadas con el modulo *Synthia* de Materials Studio

Propiedad	Valor	Unidades
Densidad	1.2635	g/cm^3
Volumen de van der Waals	215.38	cm^3/mol
Temperatura de transición vítrea	201.80	$^{\circ}\text{C}$
Parámetro de solubilidad	25.61	$(\text{J/cm}^3)^{1/2}$
Peso molecular de la unidad repetitiva	422.44	g/mol
Permeabilidad al CO_2	2.2043	Dow
Permeabilidad al O_2	0.7746	Dow
Permeabilidad al N_2	0.1298	Dow

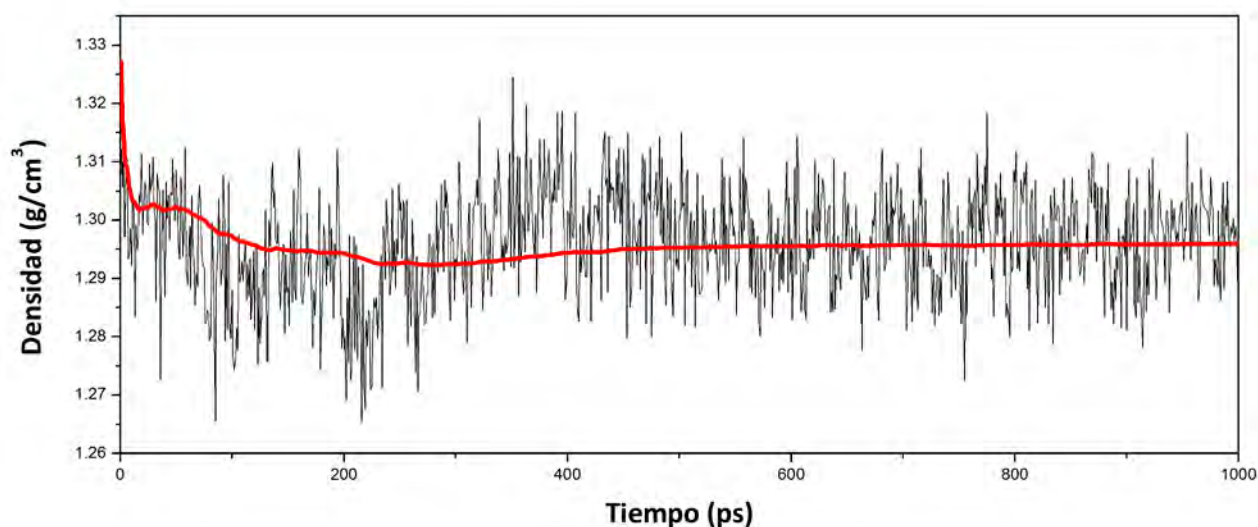


Figura 2. Fluctuación de la densidad de la poliisofalamida TRIISO con 20 unidades monoméricas, en un proceso de simulación dinámica molecular a 25°C , 1 Bar y 1000 ps.

Tabla 4. Densidad y volumen libre fraccional calculados en la poliisofalamida TRIISO.

Unidades repetitivas	Densidad (g/cm^3)	FVL	Volumen de la celda unitaria (\AA^3)
5	1.2852 ± 0.0276	0.1030	2741.28
10	1.3005 ± 0.0157	0.0880	5392.34
15	1.3054 ± 0.0108	0.0831	8045.96
20	1.2999 ± 0.0117	0.0863	10764.60
Valores promedio	1.2978 ± 0.0087	0.0901	

$$V_{vdw} = 378.39 \text{ \AA}^3/\text{molécula} = 227.73 \text{ cm}^3/\text{mol} \text{ calculado usando el método de VABC}^{[6]}$$

El coeficiente de difusión puede obtenerse del desplazamiento cuadrático medio (MSD, por sus siglas en ingles) de una molécula de gas por medio de la ecuación de Einstein [8]:



$$D = \frac{1}{6} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle |r(t + \Delta t) - r(t)|^2 \rangle}{\Delta t} \quad (1)$$

El comportamiento de difusión es una combinación de oscilaciones al azar de la molécula penetrante dentro de las microcavidades, y de los saltos a las microcavidades cercanas. Por lo tanto, la trayectoria de una molécula de gas dentro de una celda amorfa puede ser representada trazando una trayectoria, desde una posición inicial a $t=0$, en función del tiempo, como se muestra en la figura 3. En dicha figura también se muestran los valores del coeficiente de difusión para cada gas estudiado. Los valores obtenidos son el promedio de al menos 3 configuraciones diferentes, las cuales fueron validadas graficando el log del tiempo contra el log de MSD, y seleccionando solo aquellas donde r^2 está próximo a 1 [8].

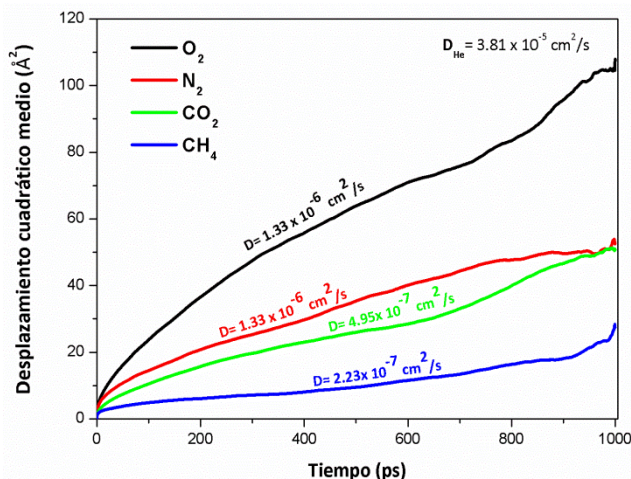


Figura 3. Desplazamiento cuadrático medio (MSD) de las moléculas de gas en la poliisofalamida TRIISO como una función del tiempo.

El coeficiente de difusión calculado en la poliisofalamida TRIISO decrecía en el siguiente orden $D_{He} > D_{O_2} > D_{N_2} > D_{CO_2} > D_{CH_4}$, este comportamiento se correlaciona con el incremento en las dimensiones estructurales de cada gas, tales como el volumen crítico, diámetro cinético, diámetro de Lennard-Jones [9].

Conclusiones

Los estudios de simulación dinámica molecular, usando ensambles NVT y NPT, permitieron calcular algunas propiedades de la poliisofalamida TRIISO, tales como su densidad (1.2978 g/cm³), su volumen libre (0.09), y el coeficiente de difusión del He, O₂, N₂, CO₂ y CH₄. Los valores del coeficiente de difusión correlacionan bien con las dimensiones del gas penetrante.

Agradecimientos

Se agradece el apoyo financiero del proyecto CONACYT-SENER 127499, de una beca de posdoctorado para el Dr. José Luis Santiago García.



XXV
Congreso Nacional
de la Sociedad
Polimérica de México

Mérida, Yucatán, 7-10 de Noviembre de 2012

Referencias

- [1] Y. Yampolskii, *Macromolecules*, 45, 3298 (2012).
- [2] C.A. Scholes, G.W. Stevens, S.E. Kentish, *Fuel*, 96, 15 (2012).
- [3] K-S. Chang, C-C. Tung, K-S. Kuang, K-L. Tung. *J. Phys. Chem. B.* 113, 9821 (2009).
- [4] E. Tocci, A. Gugliuzza, L. de Lorenzo, M. Macchione, G. de Luca, E. Drioli, *J. Membr. Sci.*, 323, 316 (2008).
- [5] N.C. Karayiannis, V.G. Mavrantzas, D.N. Theodorou, *Macromolecules*, 37, 2978 (2004).
- [6] Y.H. Zhao, M.H. Abraham, A.M. Zissimos, *J. Org. Chem.*, 68, 7368 (2003).
- [7] J.L. Santiago-García, M.I. Loria-Bastarrachea, M. Aguilar-Vega, *Macromol. Sympo.* En prensa.
- [8] J.R. Fried, en *Materials Science of Membranes for Gas and Vapor Separation*, Eds. Y. Yampolskii, I. Pinnau, and B.D. Freeman. John Wiley & Sons, Ltd. p. 95. England, 2006.
- [9] S. Matteucci, Y. Yampolskii, B. Freeman, I. Pinnau; en *Materials Science of Membranes for Gas and Vapor Separation*, Eds. Y. Yampolskii, I. Pinnau, and B.D. Freeman. John Wiley & Sons, Ltd. p. 1. England, 2006.



Sociedad Polimérica de México, A.C.



Centro de Investigación
Científica de Yucatán, A.C.



Determinación de Parámetros Macromoleculares por Dispersión de Luz de Polielectrolitos Solubles en Agua

Guillermo Soriano*, Judith Percino, Víctor Chapela, Margarita Cerón, Ma. Eugenia Castro

Laboratorio de Polímeros, Instituto de Ciencias, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Edif.103F Av. 18 sur y San Claudio, Ciudad Universitaria, Puebla, México
jesus.soriano@correo.buap.mx

RESUMEN

En el presente trabajo se reportan los avances en la caracterización por dispersión de luz multi-ángulo (MALS) acoplada a cromatografía de exclusión por tamaños (SEC) de polielectrolitos solubles en agua para determinar los parámetros macromoleculares de peso molecular, distribución de pesos moleculares, índice de polidispersidad y conformación de polielectrolitos de *o*- y *p*- metacrililaminofenilarsonato de sodio (*o*-MAPHA-Na) con acrilato de sodio (AA-Na), metacrilato de sodio (MA-Na) y acrilamida (AAD).

Introducción

Los polielectrolitos tienen una amplia aplicación como floculantes, agentes espesantes, en la recuperación de petróleo, pinturas, cosméticos etc., [1-3]. Sin embargo, se tiene poco conocimiento de su comportamiento en solución en comparación con polímeros sin carga (neutros). Al respecto, el uso de la cromatografía de exclusión por tamaño (SEC) acoplada a dispersión de luz ha permitido determinar el peso molecular absoluto y la distribución completa de pesos moleculares (DPM) de polielectrolitos así como la conformación que adquieren éstos en solución. En el presente trabajo se reportan tales parámetros macromoleculares de copolímeros de *o*-metacrililaminofenilarsonato de sodio (*o*- y *p*-MAPHA-Na) con acrilamida, metacrilato y acrilato de sodio (Figura 1).

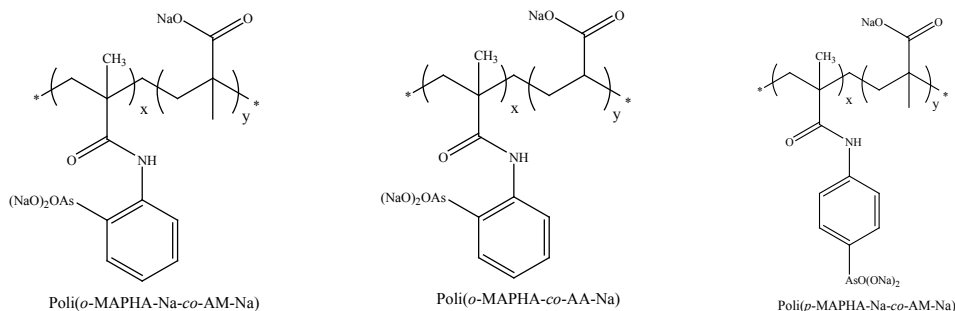


Figura 1. Estructuras de los polielectrolitos empleados en el presente estudio.

Sección Experimental

La síntesis de los polielectrolitos ha sido reportada previamente en la literatura [4]. Las mediciones de dispersión de luz se realizaron en un equipo DAWN HELEOS (Wyatt Technology) provisto con 8 detectores, con una longitud de onda de 658 nm. El incremento en el índice de refracción (dn/dc) se determinó en un equipo Optilab rEX (Wyatt Technology) a 690 nm. El arreglo empleado para el sistema SEC-MALS (Figura 2) consistió de dos columnas cromatográficas (Waters 250 y 1000 Ultrahydrogel), con un sistema de desgasificación (AL Waters) y una bomba HPLC (515 HPLC pump) y un automuestreador (50- μ L). Todas las mediciones se llevaron a 25 °C en soluciones 0.5 M de NaCl a un flujo de 0.5 mL/min con un tiempo de adquisición de 0.25 segundos. La adquisición y manejo de los datos se realizó en el programa ASTRA 5.3.4.16 (Wyatt Technology).

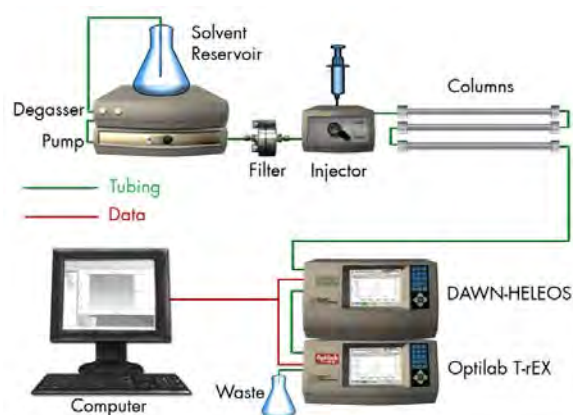


Figura 2. Representación esquemática del sistema SEC-MALS empleado.

Resultados y Discusión

En la Tabla 1 se presentan los resultados obtenidos por SEC-MALS de los polielectrolitos analizados, el homopolímero poli(*o*-MAPHA-Na) tiene un mayor peso molecular que sus correspondientes copolímeros. Es decir, la composición del comonomero afecta el peso molecular del polielectrolitos. De igual forma, la polidispersidad (M_w/M_n) disminuye con respecto a la presencia del co monómero. Conjuntamente, La Figura 3a muestra la distribución de pesos moleculares del poli(*o*-MAPHA-Na) y de los compolímeros poli(*o*-MAPHA-Na-co-AM-Na) con composición molar de 35:65 y 14:86, como se puede observar la DPM correspondiente a poli(*o*-MAPHA-Na) es ancha y bimodal, en tanto que las DPMs de los compolímeros son monomodales y más estrechas, además se tiene que un incremento en la composición del comonomero disminuye el peso molecular. La Figura 3b muestra un comportamiento similar para el caso de poli(*o*-MAPHA-Na-co-ADD) con respecto a la DPM del poli(*o*-MAPHA-Na) .



Tabla 1. Peso molecular en peso y en número de polielectrolitos solubles en agua

Polymer	$M_n \times 10^{-5}$	$M_w \times 10^{-5}$	M_w/M_n
Poli(<i>o</i> -MAPHA-Na)	4.34	13.01	3.01
Poli(<i>o</i> -MAPHA-Na- <i>co</i> -AM-Na) (35/65)	5.09	10.21	2.00
Poli(<i>o</i> -MAPHA-Na- <i>co</i> -AM-Na) (14/86)	2.17	4.24	2.08
Poli(<i>o</i> -MAPHA-Na- <i>co</i> -AAD) (26/74)	1.20	2.44	2.03
Poli(<i>p</i> -MAPHA-Na- <i>co</i> -AM-Na) (28/72)	1.56	2.99	1.91
Poli(<i>p</i> -MAPHA-Na- <i>co</i> -AM-Na) (5/95)	1.46	2.80	1.92
	1.11	2.08	1.87
	0.53	1.094	2.05

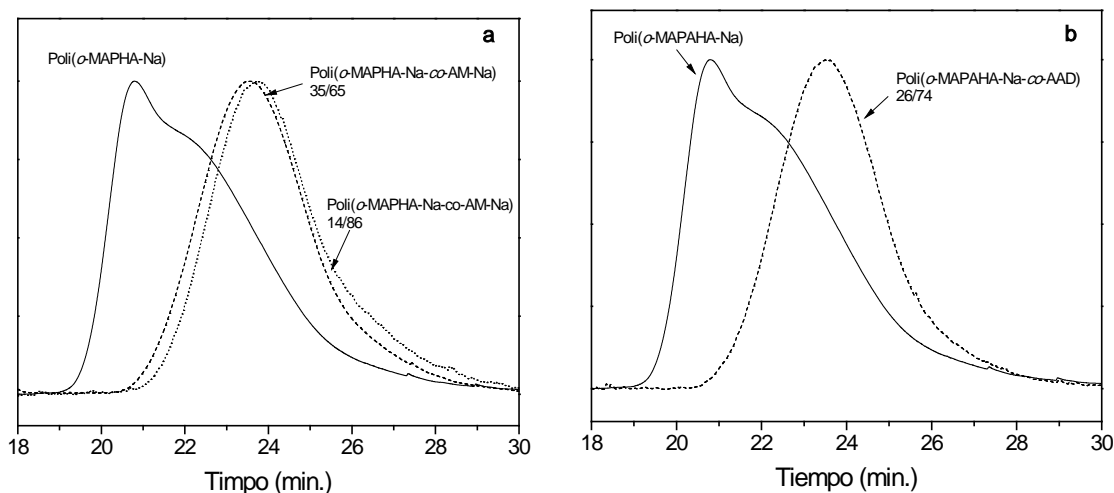


Figura 3. Distribuciones de pesos moleculares de polielectrolitos solubles en agua.

Conclusiones

Se analizaron por SEC-MALS polielectrolitos solubles en agua de de *o*- y *p*-metacrililaminofenilarsonato de *o*-y *p*-MAPHA-Na con AA-Na, MA-Na y AAD, los resultados obtenidos muestran que el homopolímero tiene un mayor peso molecular con respecto a los copolímeros. De igual forma, se obtuvo que el incremento en la composición del comómero disminuyen tanto el peso molecular como la amplitud de la distribución.



Mérida, Yucatán, 7-10 de Noviembre de 2012

Agradecimientos

Los autores agradecen a CONACyT (157552) y VIEP-BUAP (PEZM-NAT11-G) el apoyo otorgado.

Referencias

1. P. Molyneux P. *Water-Soluble Synthetic Polymers: Properties and Behavior Volume II* CRC Press, 2000.
2. E. A. Bekturov; Z. K. Bakauova *Synthetic Water-Soluble Polymers in Solution*, Huethig & Wepf, 1986.
3. T. Radeva *Physical Chemistry of Polyelectrolytes, surfactant science series volume 99*, Marcel Dekker 2001.
4. B. A. Yáñez-Martínez; J. Percino; V. M. Chapela *J. Appl. Polym. Sci.* 2010, 118, 2849.

Estudio cinético de la sorción de iones Cu (II) mediante un criogel de quitosano.

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

¹División de Estudios de Posgrado e Investigación del Instituto Tecnológico de Toluca, Av. Tecnológico S/N Fracc. La Virgen, Metepec, México, México. C.P. 52149. rzavalaa@ittoluca.edu.mx, rosyel_depi@yahoo.com.mx

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

RESUMEN

La sorción es, en gran medida el método más versátil y es ampliamente utilizado para la recuperación de metales de efluentes acuosos. La mayoría de los materiales poliméricos utilizados en éste método, son polímeros sintéticos, por lo que su biocompatibilidad y su biodegradabilidad son mucho más limitadas que en los polímeros naturales, que pueden tener excelentes propiedades tales como la biocompatibilidad, biodegradabilidad, no toxicidad, entre otras [1]. Uno de estos polímeros naturales es el quitosano, ya que debido a la presencia de grupos amino e hidroxilo en su estructura, es capaz de interactuar y formar complejos con iones metálicos. Este material se ha utilizado en diferentes formas (polvo, hojuelas, perlas, entre otras) [2] para la sorción de iones metálicos, entre ellos el cobre, mostrando resultados favorables. Una de las estructuras a base de quitosano que recién se encuentran estudiando para tal fin son los criogeles (materiales estructurados y porosos obtenidos por el congelamiento y posterior descongelamiento de geles acuosos) [3 y 4]. El presente trabajo consistió en estudiar criogeles de quitosano como sorbentes de iones de Cu (II) realizando un estudio cinético con los mismos.

Los criogeles de quitosano evaluados fueron cuatro, diferenciándose entre sí en el nivel de entrecruzamiento utilizado y la velocidad de inmersión con que se sintetizaron de acuerdo al método especificado por Arcos-Arévalo (2011) [5]. La evaluación de los criogeles como materiales sorbentes se realizó mediante la obtención de sus cinéticas a la temperatura de 25°C. A través de estos estudios se pudo determinar el tiempo en el que el proceso de sorción llega 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; obteniéndose que todos los materiales presentaron una R² superiores a 0.98 para el modelo de Ho y cuyos valores fueron mayores que las obtenidas para el modelo de Ho, lo que predice que la velocidad de sorción depende de la capacidad de sorción en el equilibrio y no de la concentración del sorbato; así como también este modelo supone que el sorbato se sorbe en dos sitios activos de la biomasa [6].

Introducción

El cobre es un metal de alto interés en la calidad de agua de consumo porque tiene un doble carácter, es un metal esencial para el ser humano y puede tanto por deficiencia como por exceso, producir efectos perjudiciales en la salud. Su toxicidad bioquímica, cuando supera el control homeostático, deriva de sus efectos en la estructura y función de variadas biomoléculas [7][8].

En los últimos años, se ha empezado a estudiar el uso de adsorbentes de origen biológico para eliminar metales [9][10]; estos pueden ser polímeros macroporosos. Uno de estos polímeros naturales es el quitosano, ya que debido a la presencia de grupos amino e hidroxilo en su estructura, es capaz de interactuar y formar complejos con iones metálicos; su capacidad de adsorción de iones metálicos ha sido estudiada ampliamente [11]. Una de las rutas para la obtención de materiales macroporosos es la síntesis de criogeles, que pueden presentar una alta

eficiencia de adsorción y buena resistencia mecánica si se desean tratar grandes efluentes de agua.

En función de lo anterior en este trabajo se evaluó la capacidad de sorción de Cu^{2+} sobre criogeles de quitosano entrecruzados con etilenglicol diglicidil éter a las temperaturas de 25 y 30 °C.

Experimental

El método para llevar a cabo la síntesis y acondicionamiento de los criogeles fué el descrito por Arcos [2012]; variando el porcentaje de entrecruzamiento del edge de 1 y 2% y la velocidad de inmersión de 3 y 6 mm/min. Una vez sintetizados los materiales se procedió a hacer pruebas de sorción con una solución de cobre con concentración de 50 ppm y un pH de trabajo de 5.5. Entonces los criogeles habiéndose puesto en contacto con la solución de Cu^{2+} mencionada se dejaron en agitación a 25 °C a diferentes tiempos de contacto; con la finalidad de conocer el tiempo donde se alcanza el equilibrio de sorción. Para determinar la cantidad de iones metálicos de Cu (II) sorbidos por gramo de criogel, se usó la ecuación 1:

$$q = \frac{(C_i - C_f) * V}{m} \dots\dots\dots(1)$$

Donde, C_i es la concentración inicial de especies en la fase líquida (mg/L), C_f es la concentración final de especies en la fase líquida (mg/L), V es el volumen total de la fase líquida (L) y m es la cantidad de sólido agregado (g). Los experimentos se realizaron por triplicado, usando 10 mL de una solución la solución de cobre con el pH de trabajo previamente determinado. Las muestras de los sobrenadantes se analizaron en un espectrofotómetro AAnalyst 200 de Perkin Elmer Instruments, ubicado en el Laboratorio de Instrumentación Analítica, del Centro de Estudios Académicos sobre Contaminación Ambiental de la Facultad de Química de la Universidad Autónoma de Querétaro (UAQ), preparando una curva de calibración externa, de acuerdo con las especificaciones del manual del equipo. Finalmente se realizó una regresión lineal para hacer los ajustes de los datos experimentales a los modelos de Lagergren y Ho, así como el análisis de los resultados obtenidos.

Resultados y Discusión

Los resultados obtenidos de la cinética de sorción a 25 °C de los criogeles QE1V1, QE1V2, QE2V1 y QE2V2 se muestran en la figura 2; cabe mencionar que los datos de q_t (cantidad de cobre sorbido en mg por unidad de masa de sorbente) y el porcentaje de remoción, son los valores promedio de las muestras.

Como se puede observar en la figura 1, los valores de remoción son crecientes durante los primeros minutos y posteriormente empiezan a estabilizarse hasta alcanzar el equilibrio; por lo que la capacidad de sorción es una función del tiempo.

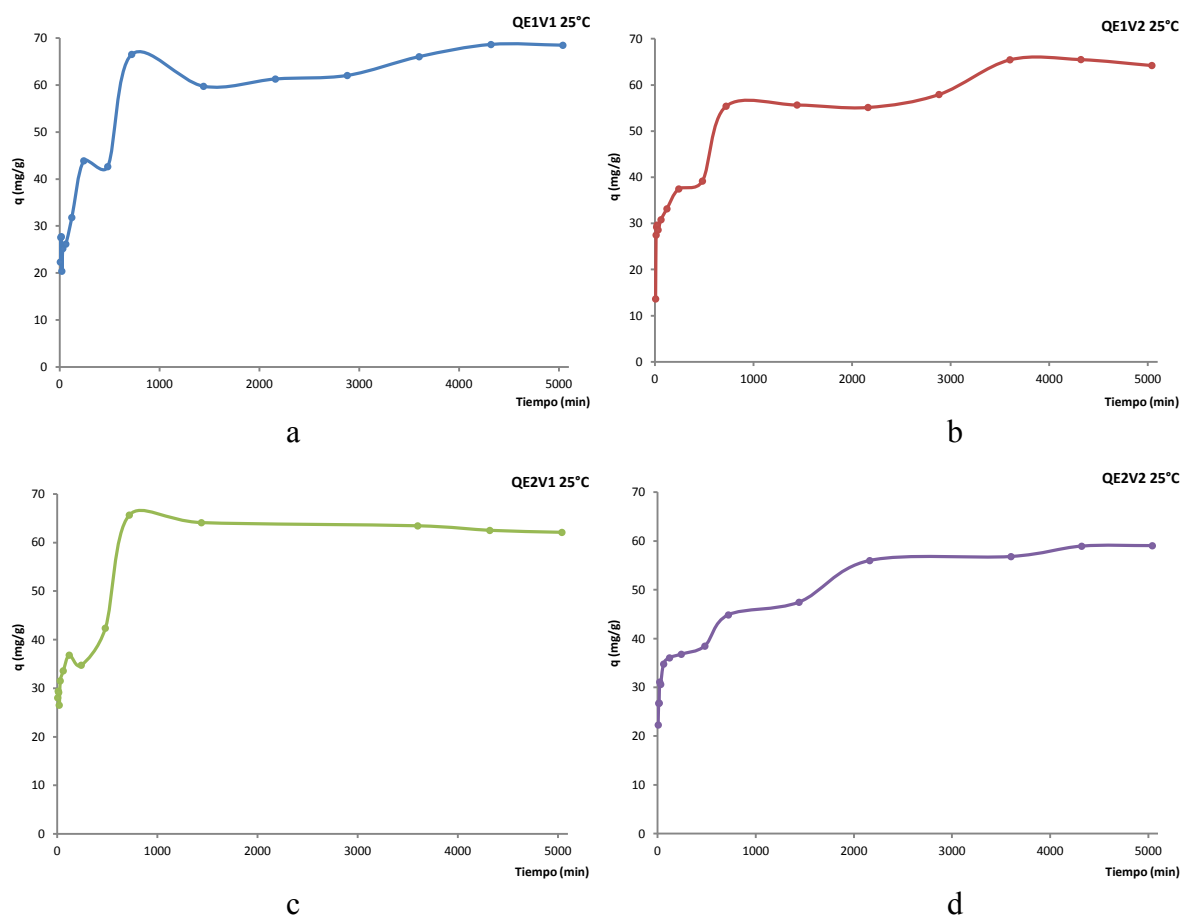
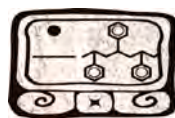


Figura 1. Cinéticas de sorción a 25 °C para a:QE1V1, b:QE1V2 , c:QE2V1 y d:QE2V2

El tiempo de equilibrio de la reacción de sorción, se tomó como el tiempo después del cual no existió un cambio significativo en la cantidad de metal captada por el material; por lo que se determinó que en general para todos los criogeles es de 4320 min, ya que después de este tiempo las lecturas tomadas a diferentes tiempos no muestran cambios significativos, es decir que se ha alcanzado un equilibrio en la sorción.

Los valores de q_e reportados para cada uno de los criogeles son los siguientes, QE1V1 con 68.5 mg/g, QE1V2 igual a 65.5 mg/g, QE2V1 de 62.5 mg/g y finalmente QE2V2 con 58.9 mg/g, aproximadamente. Siendo QE1V1 el material que presenta una mejor remoción de cobre a esta temperatura, seguido de QE1V2, esto se debe a que el menor porcentaje de entrecruzamiento de los materiales deja libres un mayor número de grupos funcionales que interactúan con los iones de cobre; por otra parte al comparar los materiales por su velocidad de inmersión, los que presentan una sorción mayor son los que tienen una velocidad de inmersión menor, es decir, los materiales con el tamaño de poro mayor y mayor área superficial, características que posiblemente ayudan a que los iones metálicos en solución se difundan más fácilmente los iones metálicos hacia el



interior del criogel y tengan un mayor contacto con la superficie del material y por lo tanto con los grupos funcionales atractores de estos iones, respectivamente.

En la tabla 1 se muestran los valores de la constante de velocidad de pseudo primer orden K_1 (min^{-1}) obtenida luego del ajuste al modelo cinético de Lagergren, así como la constante de pseudo segundo orden K_2 , obtenida luego del ajuste al modelo de Ho. Obteniendo de nuevo valores promedio de R^2 para el modelo de Ho superiores a 0.98 para todos los materiales, y por lo tanto un mejor ajuste de las cinéticas a este modelo.

Tabla 1. Resumen de los modelos cinéticos a 25 °C

Criogel	Cinética 25 °C					
	Modelo de Lagergren			Modelo de Ho		
	R^2	K_1 (min^{-1})	q_e (mg g^{-1})	R^2	K_2 ($\text{mg}^{-1}\text{min}^{-1}$)	q_e (mg g^{-1})
QE1V1	0.634	-0.00069	33.48	0.996	0.000139	68.49
QE1V2	0.799	-0.00069	34.49	0.994	0.000131	64.93
QE2V1	0.840	-0.00115	33.22	0.998	0.000280	63.29
QE2V2	0.940	-0.00069	28.79	0.996	0.000167	59.17

La expresión del modelo de pseudo segundo orden se ha utilizado para ajustarlo a la adsorción de gases por sólidos y es uno de los modelos que ha sido aplicado por muchos autores, debido a su sencillez para la descripción de la cinética de adsorción de metales en soluciones [6], y demuestra como la velocidad de adsorción depende de la capacidad de adsorción en el equilibrio y no de la concentración del adsorbato; así como también supone que el adsorbato se adsorbe en dos sitios activos de la biomasa.

La etapa en la que se forma un enlace entre el adsorbente y el adsorbato es muy rápida cuando se trata de una adsorción física y si la adsorción está acompañada por una reacción química la adsorción es más lenta debido a que la reacción química es más lenta que la etapa de difusión [12]. Por lo que para el tiempo de equilibrio (4320 min) alcanzado por los criogeles analizados en este trabajo, se esperaba que la adsorción de cobre esté relacionada con una reacción química. En el caso de las cinéticas a 25 °C de los criogeles de esta investigación, se observa que un porcentaje menor de entrecruzamiento, así como una baja velocidad de inmersión, favorecen el aumento de la capacidad de sorción de los iones cobre.

Conclusiones

Mediante las cinéticas de sorción se determinó que, el tiempo de equilibrio es de 4320 min. Así como, al hacer los ajuste a los modelos de Lagergren y Ho, se obtuvo que todos los materiales presentan un mejor ajuste al modelo de Ho, lo que indica un procesos de sorción química y que la velocidad de sorción depende de la capacidad de adsorción en el equilibrio y no de la concentración del adsorbato; así como, que el adsorbato se adsorbe en dos sitios activos de la biomasa [13]. Obteniéndose valores de q_e (mg/g) para este modelo para 25 °C de: 68.49 para

QE1V1, 64.93 para QE1V2, 63.29 para QE2V1 y 59.17 para QE2V2.

Agradecimientos

A la UAQ, CONACYT y DGEST.

Referencias

- [1] García-Chávez R., Mendoza-Martínez, A.M., Estudio de las propiedades morfológicas y reológicas de una red híbrida de polímeros sintetizada a partir de tres biopolímeros: gelatina/quitosan/dextran. *Revista Iberoamericana de Polímeros*. Volumen 11 (2), 88-109 (2010).
- [2] Laréz Velásquez, C., Algunos usos del quitosano en sistemas acuosos. *Revista Iberoamericana de Polímeros*. Volumen 4 (2), (2003).
- [3] Arenas-Hernández, M.E. Díaz-García, R.E. Zavala-Arce, P. Ávila-Pérez, B. García-Gaitán, J. G. Luna-Bárceñas, M.C. Díaz-Nava. Síntesis y caracterización del criogel Q-GLA-PVA. Instituto Tecnológico de Toluca. XXXII Encuentro Nacional y 1^{er} Congreso Internacional AMIDIQ. México, (2011).
- [4] García González, R., Síntesis y caracterización de un criogel a partir de Quitosano-celulosa y su estudio como adsorbente de Iones de Cu^{+2} en solución acuosa. División de estudios de posgrado e investigación (Instituto tecnológico de Toluca), México, Tesis de Maestría (2011).
- [5] Arcos-Arévalo, A.J., R. E. Zavala-Arce, P. Ávila-Pérez, B. García-Gaitán, J. Luna-Bárceñas y R. Antonio-Cruz, 2nd. US-Mexico Meeting “Advances in Polymer Science” and XXIV SPM National Congress. (2011).
- [6] Gülay, B. y Yakup, M., Construction a hybrid biosorbent using *Scenedemus quadricauda* and Ca-alginate for biosorption of Cu(II), Zn(II) and Ni(II): Kinetics and equilibrium studies. *Bioresource Technology*, 100, 186-193, (2009).
- [7] Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades. (ATSDR). *Reseña Toxicológica del Cobre*. Atlanta, GA: Departamento de Salud y Servicios Humanos de los EE.UU., Servicio de Salud Pública. (2004).
- [8] Organización Mundial de la Salud. *Guías para la calidad del agua potable*. Primer apéndice a la tercera edición. Volumen 1, (2006).
- [9] Ho, Y. S., McKay, G. The sorption of lead (II) ions on peat. *Water research*. 33(2). 578-584, (1999).
- [10] Vijayaraghavan, K., Palanivelu, K., Velan, M. Biosorption of copper (II) and cobalt (II) from aqueous solutions by crab and shell particles. *Bioresource Technology*. 97. 1411-1419, (2006).
- [11] Bocourt, M., N. Bada, M. Jiménez y C. Peniche. Obtención de hidrogeles basados en quitosana con alta capacidad de retención de iones metálicos. Universidad de La Habana. VII Congreso de la Sociedad Cubana de Bioingeniería. Habana, (2007).
- [12] Driss-Alamis, S. B. Aprovechamiento de hueso de aceituna Biosorción de iones metálicos. Departamento de química (Universidad de Granada), España, Tesis doctoral (2010).
- [13] García-Mendieta, A. Características y propiedades de sorbentes naturales como materiales alternativos para disminuir las concentraciones de hierro y manganeso presentes en agua potable. División de posgrado e investigación (Instituto Tecnológico de Toluca). México, Tesis doctoral (2010).

Protocolo de Envejecimiento y Reversibilidad de Hidrogeles de PNIPAM

F. Gómez-Galván* y H. Mercado-Uribe

Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN-Unidad Monterrey, PIIT, Apodaca, NL
fegomez@cinvestav.mx

RESUMEN

La PNIPAM (Poli-N-Isopropilacrilamida) en solución acuosa presenta una transición de fase alrededor de los 32 °C, temperatura cercana a la del cuerpo humano. Existen diferentes factores que pueden afectar el comportamiento físico de las soluciones acuosas de PNIPAM, entre ellos, la temperatura y el envejecimiento de las muestras. Se han realizado diferentes estudios donde analizan la influencia de la variación en la tasa de calentamiento, el historial térmico en la dinámica de relajación y el envejecimiento de muestras de PNIPAM para medir propiedades reológicas. Sin embargo, no se han efectuado estudios sobre cómo afectan ambos factores en la LCST y la reversibilidad del proceso de transición de fase en polímeros de PNIPAM. En este trabajo se realizó un protocolo para medir los efectos de temperatura y envejecimiento de muestras de PNIPAM. Se sintetizaron hidrogeles de este polímero variando la cantidad de agente entrecruzante. Se implementó un dispositivo especial que permite medir la resistencia eléctrica en función de la temperatura, en un rango de 30 a 40 °C. Las mediciones se realizaron para diferentes tasas de calentamiento y en condiciones de envejecimiento. Los resultados muestran la existencia de una meseta en las curvas de resistencia eléctrica, la cual nos indica que la transición de fase ha ocurrido. Para los casos de 0.5 y 1 °C/min se observa una doble meseta, lo que sugiere la existencia de otra posible transición de fase. La reversibilidad se vio afectada en las muestras. El envejecimiento de éstas afecta la temperatura de transición de fase, ya que se observó que existe una diferencia en los rangos de temperatura con respecto a las muestras que no presentan envejecimiento. Mediante este protocolo se obtuvieron resultados que permiten una mayor comprensión del sistema de PNIPAM bajo diferentes condiciones de almacenamiento y de medición.

Introducción

En las últimas décadas ha habido gran interés en el estudio de sistemas poliméricos que tengan diversas aplicaciones tecnológicas, en especial, en el área biomédica. Tal es el caso de los hidrogeles, cuya característica principal es que pueden absorber gran cantidad de agua, convirtiéndolos en materiales que pueden ser usados como sistemas de liberación de fármacos. Uno de los polímeros termo-sensibles más estudiados es la poli(N-isopropilacrilamida) (PNIPAM), que presenta una transición de fase por encima de su LCST (Lower Critical Solution Temperature), alrededor de los 32 °C en solución acuosa [1]. Por debajo de la LCST, la PNIPAM se encuentra en una conformación expandida en solución acuosa, mientras que por encima de ésta, se contrae y aglomera [2].

Existen factores que pueden afectar el comportamiento físico de las soluciones acuosas de PNIPAM, entre ellos, la temperatura y envejecimiento de la muestra. En torno a esto se han realizado diferentes estudios donde analizan la influencia de la variación en la tasa de calentamiento [3-5], el historial térmico en la dinámica de relajación [6, 7] y el envejecimiento de



muestras de PNIPAM para medir propiedades reológicas [8, 9]. Sin embargo, no se han realizado estudios sobre cómo afectan ambos factores en la LCST y la reversibilidad del proceso de transición de fase en polímeros de PNIPAM. Debido a las potenciales aplicaciones a futuro del PNIPAM en la biomedicina, es importante comprender en detalle este sistema. La finalidad de este trabajo es realizar un protocolo para la evaluación de parámetros como temperatura y envejecimiento de hidrogeles de PNIPAM, así como analizar sus efectos sobre la LCST y reversibilidad de los mismos.

Experimental

Síntesis de hidrogeles de PNIPAM

Se sintetizaron dos tipos de muestras de PNIPAM: lineal (sin agente entrecruzante) e hidrogel (con agente entrecruzante). Los hidrogeles de PNIPAM fueron sintetizados por polimerización vía radicales libres en solución acuosa. Se utilizó un sistema iniciador redox para llevar a cabo la polimerización a temperatura ambiente. La polimerización fue realizada de la siguiente manera: Se disolvieron 0.5 g de NIPAM (0.17 M), 0.5 ml de una solución al 1% en peso de persulfato de amonio (APS, iniciador) y N,N'-metilenbisacrilamida (MBA) en 24 ml de agua. Se mantuvo una atmósfera de nitrógeno durante 25 minutos bajo agitación constante. Luego, se agregó el segundo componente del sistema redox, 0.5 ml de una solución al 1% en peso de N, N, N', N'-tetrametiletilendiamina (TEMED, activador) e inició el tiempo cero de polimerización. El tiempo total de reacción fue de 5 horas. Las muestras fueron purificadas con ciclos repetitivos de agua desionizada para eliminar monómeros residuales, y secadas a temperatura ambiente durante 3 días en vacío. Se sintetizaron dos hidrogeles con 0.2 mM (PNIPAM 1) y 1 mM de MBA (PNIPAM 2), y un polímero lineal (sin MBA). Todas las muestras fueron preparadas en solución acuosa al 0.1% en peso.

Protocolo experimental

Se diseñó un dispositivo experimental para medir la resistencia eléctrica en función de la temperatura. Dicho dispositivo consta de un bloque de aluminio con un orificio en su interior de 9.3 cm de profundidad y 3.1 cm de diámetro. En el extremo inferior del orificio se encuentra una lámpara de halógeno de 6 V con una potencia de 20 W, la cual funciona como una fuente de calor. En el extremo superior del orificio se coloca un portamuestras cilíndrico de acrílico de 3.1 cm de diámetro y 2.3 cm de alto, la separación entre la lámpara de halógeno y el portamuestras es de 4.0 cm. La tapa del portamuestras es de acrílico negro de 4.8 cm de diámetro y contiene una fotoresistencia de 10 MOhm, que sensa los cambios en la intensidad de la luz a través de la muestra y la respuesta se ve reflejada como un cambio en la resistencia eléctrica de la fotocelda, la cual disminuye conforme la intensidad de luz aumenta. La intensidad de luz de la lámpara de halógeno es controlada usando una fuente de voltaje modelo E3632A y un programa realizado en LabVIEW. La temperatura del bloque se mantiene a 25 °C mediante un calentador Thermo Electron Haake DC10 que bombea agua a través de canales interiores en el bloque de aluminio. Las mediciones fueron tomadas en un rango de temperatura de 30 a 40 °C.

Se realizaron dos tipos de pruebas: tasas de calentamiento consecutivas y envejecimiento. Las tasas de calentamiento utilizadas en el experimento fueron 0.1, 0.5 y 1 °C/min. La metodología de medición fue la siguiente: cada muestra se midió realizando un barrido en temperatura para las tres tasas en orden ascendente, de 0.1 a 1 °C/min, y posteriormente en orden descendente, de 1 a 0.1 °C/min. Las muestras usadas para la prueba de envejecimiento fueron almacenadas durante 16 días en condiciones de temperatura no controlada. Cada muestra fue medida realizando un barrido en temperatura solamente en orden ascendente, de 0.1 a 1 °C/min.

Resultados y Discusión

Tasas de calentamiento consecutivas

La figura 1 muestra la resistencia eléctrica de la fotocelda en función de la temperatura en orden ascendente y descendente para las tres muestras: PNIPAM lineal, PNIPAM 1 y PNIPAM 2 a la tasa de calentamiento de 0.1 °C/min. Podemos observar que conforme aumenta la temperatura hay una disminución en la resistencia, pero después de los 31 °C hay una pequeña región donde la respuesta aumenta. Este aumento es debido a que la muestra se vuelve turbia. Posteriormente la resistencia vuelve a disminuir debido al aumento en la intensidad de luz conforme aumenta la temperatura. Para las muestras de PNIPAM lineal y PNIPAM 2 podemos ver que la LCST ocurre a la misma temperatura, alrededor de 31 °C, pero con diferentes valores de resistencia eléctrica. Para ambos, cuando es ascendente, 40 Ω , y cuando es descendente, 60 k Ω . A diferencia de la PNIPAM 1 donde observamos que la LCST ocurre alrededor de 33 °C, para cuando es ascendente y de 32 °C cuando es descendente, ambos con una resistencia de 20 k Ω . Para este último caso, observamos que existe un desfase de 2 °C en la LCST entre la curva ascendente y la descendente.

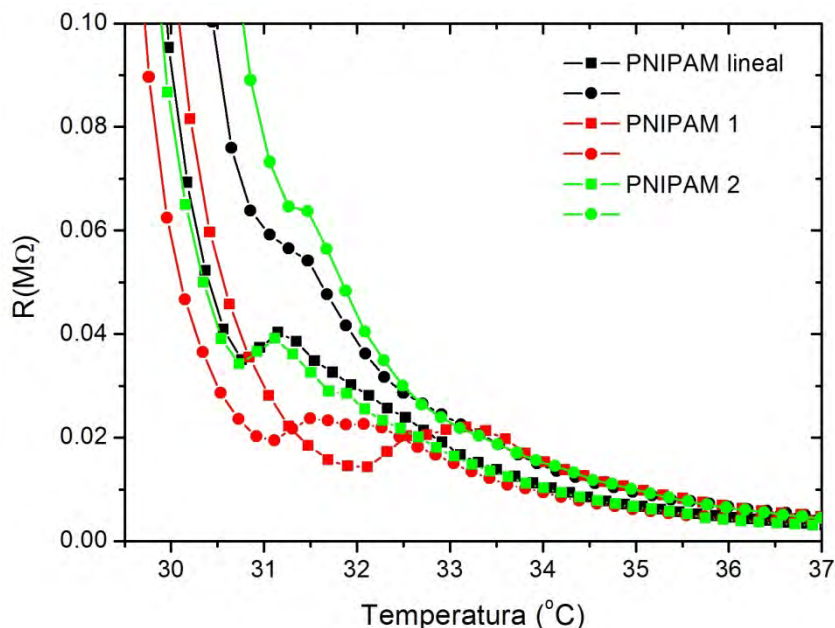
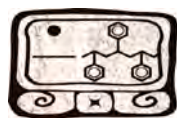


Figura 1. Resistencia eléctrica de la fotocelda en función de la temperatura para muestras de PNIPAM lineal, PNIPAM 1 y PNIPAM 2, a una tasa de calentamiento $0.1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, en orden ascendente (cuadrados) y descendente (círculos).

La figura 2 muestra la resistencia eléctrica de la fotocelda en función de la temperatura a una tasa de calentamiento de $0.5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Nuevamente se puede observar que la resistencia disminuye conforme aumenta la temperatura y se presenta una meseta cuando ocurre la LCST. La PNIPAM lineal se observa un desfase en la LCST de $2\text{ }^{\circ}\text{C}$. Pasa de $31.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ (ascendente) a $33.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ (descendente) con resistencias eléctricas de 13 y $12\text{ }\Omega$, respectivamente. En el caso de PNIPAM 1 la LCST ocurre entre los 33 y $33.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ en ambos casos, ascendente y descendente, con una resistencia de $75\text{ k}\Omega$. Para PNIPAM 2, la transición de fase se da alrededor de $32.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ con una resistencia de $10\text{ k}\Omega$.

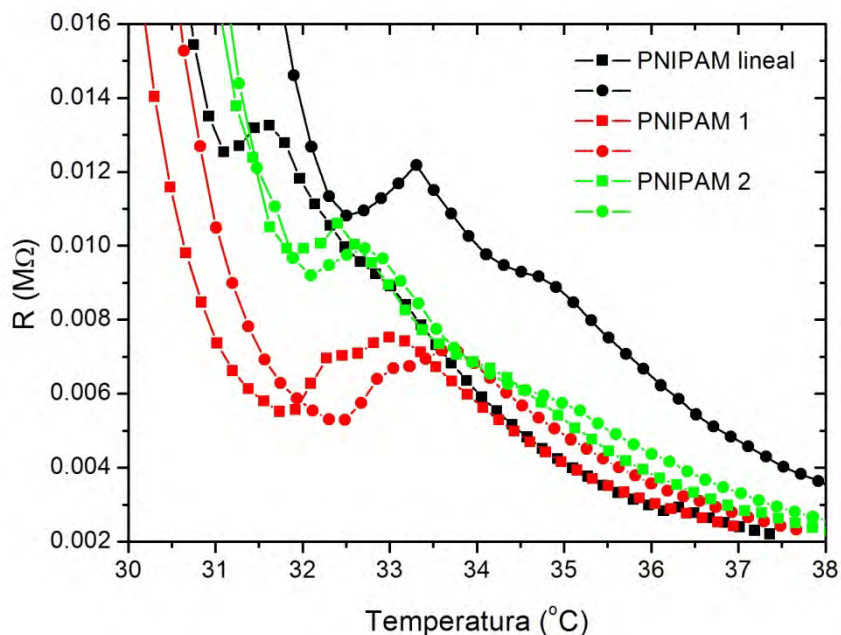
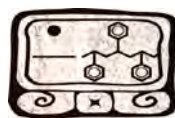


Figura 2. Resistencia eléctrica de la fotocelda en función de la temperatura para muestras de PNIPAM lineal, PNIPAM 1 y PNIPAM 2, a una tasa de calentamiento $0.5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, en orden ascendente (cuadrados) y descendente (círculos).

La figura 3 muestra la resistencia eléctrica de la fotocelda en función de la temperatura para PNIPAM lineal, PNIPAM 1 y PNIPAM 2, a una tasa de calentamiento de $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. La LCST para PNIPAM lineal se presenta a los $32\text{ }^{\circ}\text{C}$ (ascendente) y $33.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ (descendente), con una resistencia de $5\text{ k}\Omega$, de nueva cuenta se observa un desfase en la LCST. La segunda meseta se observa en $33.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ (ascendente) y $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ (descendente), con una resistencia de $4\text{ k}\Omega$, aproximadamente. En PNIPAM 1 se presenta una sola meseta, a los $34\text{ }^{\circ}\text{C}$ (ascendente) y $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ (descendente), con una resistencia de $3\text{ k}\Omega$. Se observa también un desfase de la LCST de la curva ascendente respecto a la descendente. La LCST de PNIPAM 2 aparece en los $34\text{ }^{\circ}\text{C}$ (ascendente y descendente) con una resistencia de $4\text{ k}\Omega$, observamos que para esta muestra no existe un desfase en la LCST.

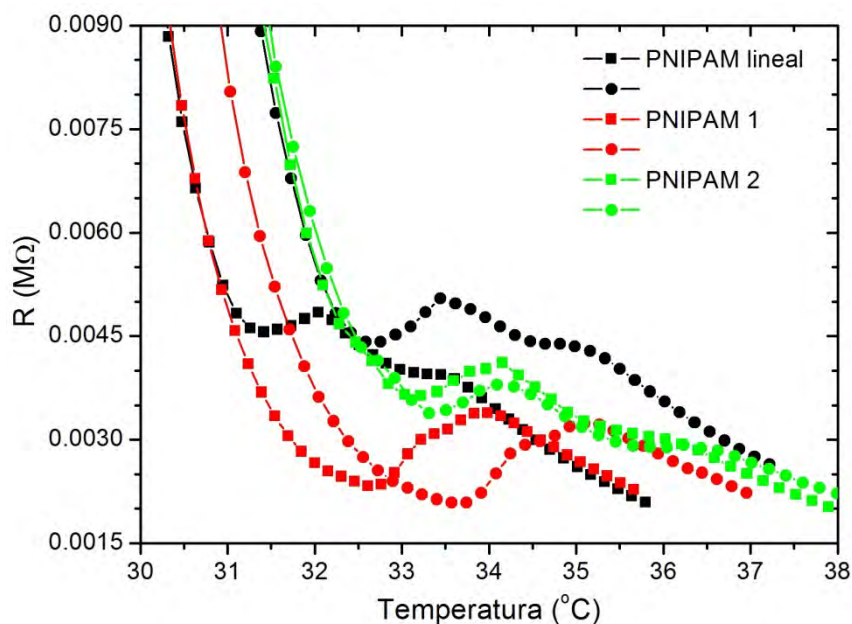


Figura 3. Resistencia eléctrica de la fotocelda en función de la temperatura para muestras de PNIPAM lineal, PNIPAM 1 y PNIPAM 2, a una tasa de calentamiento 1 °C/min, en orden ascendente (cuadrados) y descendente (círculos).

Comparando los resultados anteriores para las tres tasas de calentamiento estudiadas, podemos destacar varios puntos importantes: Primero, existe un corrimiento de la LCST hacia temperaturas mayores con el aumento de la tasa de calentamiento. Segundo, a la misma tasa de calentamiento, estas muestras presentan diferencias entre sí en la LCST. Y por último, el desfase en la LCST entre las curvas ascendente y descendente de las muestras PNIPAM lineal y PNIPAM 1 nos indica que la reversibilidad térmica afecta la transición de fase de las muestras.

Envejecimiento

La figura 4 muestra la resistencia eléctrica de la fotocelda en función de la temperatura de PNIPAM lineal, PNIPAM 1 y PNIPAM 2 para la prueba de envejecimiento a una tasa de calentamiento de 0.1 °C/min. Para PNIPAM lineal y PNIPAM 2 se alcanza a apreciar ligeramente que ocurre la LCST alrededor de los 31 °C con una resistencia de 60 kΩ. A diferencia de la figura 1, observamos que las mesetas no son tan marcadas. Para PNIPAM 1 la LCST se presenta alrededor de los 32 °C con una resistencia de 15 kΩ.

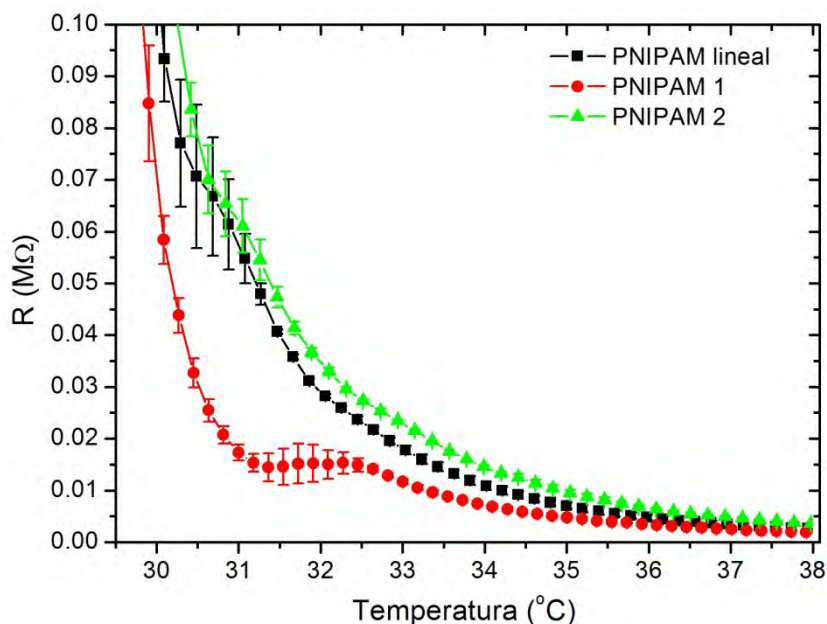


Figura 4. Resistencia eléctrica de la fotocelda en función de la temperatura para muestras de envejecimiento PNIPAM lineal, PNIPAM 1 y PNIPAM 2, a una tasa de calentamiento 0.1 °C/min.

La figura 5 presenta los resultados para la tasa de 0.5 °C/min de las muestras PNIPAM Lineal, PNIPAM 1 y PNIPAM 2, donde se muestra la resistencia eléctrica de la fotocelda en función de la temperatura. Para PNIPAM lineal la LCST se encuentra alrededor de los 32.5 °C (18 kΩ). Para PNIPAM 1, la LCST ocurre alrededor de los 34 °C con una resistencia de 6 kΩ. Mientras que PNIPAM 2 presenta la transición de fase en 31.5 °C (14 kΩ). Se observa una notable diferencia en las temperaturas donde ocurre la LCST, respecto a los resultados de la figura 4. Para la PNIPAM lineal y PNIPAM 1 existe un corrimiento hacia temperaturas mayores. En el caso de la PNIPAM 2, la temperatura de transición de fase se corre hacia temperaturas más bajas.

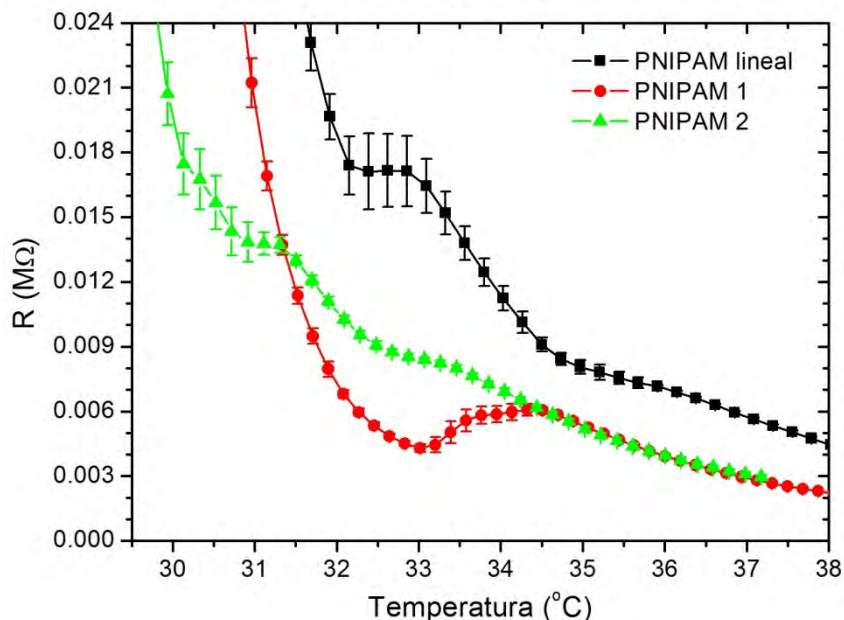
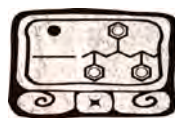


Figura 5. Resistencia eléctrica de la fotocelda en función de la temperatura para PNIPAM lineal, PNIPAM 1 y PNIPAM 2, a una tasa de calentamiento 0.5 °C/min.

En la figura 6 se muestra la resistencia eléctrica de la fotocelda en función de la temperatura para PNIPAM lineal, PNIPAM 1 y PNIPAM 2 a una tasa de calentamiento de 1 °C/min. Para PNIPAM lineal la LCST se presenta en 34 °C (6 kΩ), para PNIPAM 1 en 34 °C (4 kΩ) y en el caso de PNIPAM 2 en 33 °C (5 kΩ). Las LCST de PNIPAM lineal y PNIPAM 1 son muy parecidas para las tasas de calentamiento de 0.5 y 1 °C/min, pero en el caso de PNIPAM 2 se observa un corrimiento de la LCST a temperaturas mayores para la tasa de 1 °C/min. Comparando los resultados con los de la figura 3, vemos que la LCST de la PNIPAM lineal aumenta 2 °C, para la prueba de envejecimiento.

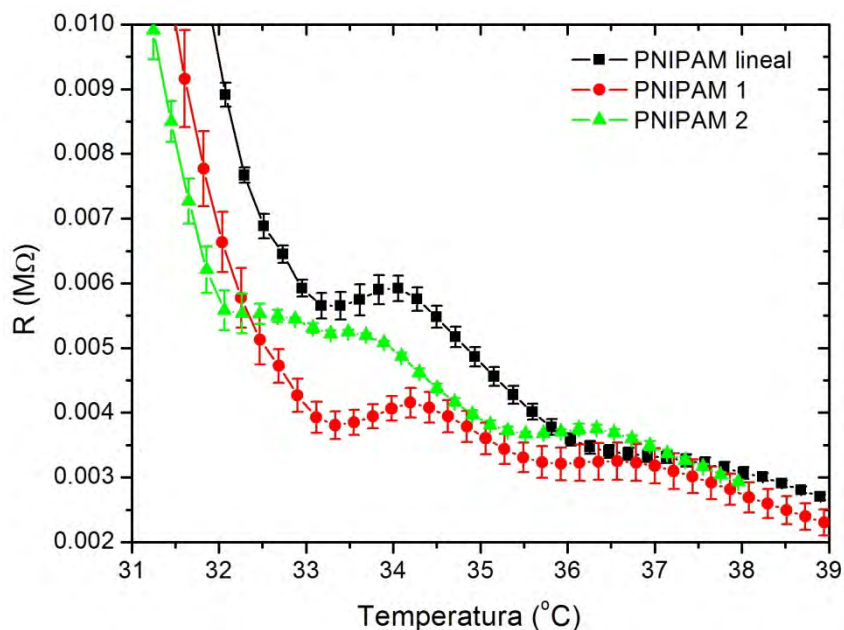


Figura 6. Resistencia eléctrica de la fotocelda en función de la temperatura para PNIPAM Lineal, PNIPAM 1 y PNIPAM 2, a una tasa de calentamiento 1 °C/min.

Los resultados anteriores indican que el envejecimiento de las muestras estudiadas impacta en la transición de fase hacia una menor o mayor LCST con respecto a las muestras que no presentan envejecimiento. Dichas diferencias son más notables para las tasas de calentamiento de 0.5 y 1 °C/min. Esto podría deberse a un cambio estructural en los hidrogeles de PNIPAM. También, como ya se mencionó, la reversibilidad térmica afecta la transición de fase (prueba de tasas consecutivas ascendentes y descendentes), que puede ser a causa de un posible historial térmico del sistema.

Conclusiones

Este trabajo se realizó un protocolo experimental para estudiar el efecto de la temperatura y envejecimiento en la reversibilidad y la LCST de hidrogeles de PNIPAM. Se implementó un arreglo experimental novedoso mediante el cual pudimos medir la LCST mediante mediciones de la resistencia eléctrica de la fotocelda en función de la temperatura. Los resultados obtenidos mostraron que la LCST se ve afectada no solo con las tasas de calentamiento sino también con el envejecimiento de las muestras. Se encontró también que la reversibilidad térmica es otro factor influyente en la LCST. Los resultados obtenidos amplían la caracterización de estos sistemas para su posible aplicación en el futuro.

Referencias

- [1] Heskins, M.; Guillet, J. E.; *J Macromol Sci Chem*, 1968, 2, 1441.
- [2] Ono, Y.; Shikata, T.J.; *J Phys Chem*, 2007, 111, 1511.
- [3] Bergbreiter, D. E.; Fu, H.; *J Polym. Sci. Part A: Polym. Chem*, 2008, 46, 186.
- [4] Ding, Y.; Ye, Y.; Zhang, G.; *Macromolecules*, 2005, 38, 904.
- [5] Otake, K.; Inomata, H.; Konno, M.; Saito, S.; *Macromolecules*, 1990, 23, 283.
- [6] Zhu, P. W.; Napper, P. H.; *Phys. Rev. E*, 1998, 57, 3101.
- [7] Meng, Z.; Cho, J. K.; Breedveld, V.; Lyon, L. A.; *J Phys. Chem. B*, 2009, 113, 4590.
- [8] Purnomo, E. H.; van den Ende, D.; Mellema, J.; Mugele, F.; *Europhys. Lett.*, 2006, 76, 74.
- [9] Purnomo, E. H.; van den Ende, D.; Mellema, J.; Mugele, F.; *Phys. Rev. E*, 2007, 76, 021404.



Elaboración de películas comestibles a partir de la mezcla Dátil (*Phoenix dactylifera* L) – Higo (*Ficus carica* L).

Luz C. Montoya Ballesteros*; Luis E. Ozuna; Yéssica Martínez Núñez; Anahí Cozaín Montiel; Tomás J. Madera Santana

Centro de Investigación en Alimentación y Desarrollo, A.C. Km 0.6 Carr. a La Victoria. Hermosillo, Sonora. México.
(lmontoya@ciad.mx).

RESUMEN

Los extractos de las frutas naturales son fuente importante de biopolímeros, con los cuales se pueden producir películas comestibles [1]. El dátil (*Phoenix dactylifera* L) de la variedad Medjool, posee un alto contenido de fibra dietaria (17.4%) y sólidos solubles (70%). En el caso del higo (*Ficus carica* L) de la variedad Kadota tiene 9% una fibra dietaria 9%, donde un porcentaje significativo son pectinas de alto metoxilo (73-89%) y peso molecular viscosimétrico en el intervalo de 26,000 a 58,000 Da. Estas características son importantes para desarrollar películas comestibles. El objetivo de este estudio fue elaborar películas comestibles a partir de la mezcla de extractos de dátil e higo, y evaluar sus propiedades fisicoquímicas. Las formulaciones de los extractos de dátil:higo ensayadas fueron: 100:0, 88:12, 80:20, 72:28 y 64:36. Las películas de las mezclas de los extractos se obtuvieron por el proceso de solución-vaciado en moldes de teflón y secadas en una estufa de convección a 40 °C. Las películas obtenidas fueron caracterizadas en sus propiedades fisicoquímicas, como son: humedad, espesor, mecánicas y térmicas. Así, la formulación 80:20 ha mostrado la mayor elongación (55 %) y resistencia a la tensión (5.97 MPa). Los resultados de las propiedades térmicas mostraron que la temperatura de fusión (T_m) disminuye significativamente conforme se incrementa el contenido de extracto de higo en la mezcla. Sin embargo, la temperatura de descomposición (T_d) de las mezclas no mostró un cambio significativo ($p > 0.05$). La velocidad de transmisión al vapor de agua (WVTR) de las formulaciones experimentadas presentó una disminución conforme se incrementó el contenido de higo hasta la formulación (80:20) a partir de la cual, se observó un incremento significativo en los valores de WVTR. Los cambios en las propiedades antes mencionadas se atribuyen a que los componentes de las formulaciones (pectinas, gomas, oligosacáridos, proteínas, etc.) presentaron interacciones, las cuales se manifiestan en sinergismos (incrementos en las propiedades) y en otras antagonismos [2]. Los resultados de este estudio indican que es posible producir películas comestibles a partir de las mezclas de extractos de dátil e higo, las cuales podrían ser utilizadas en recubrimientos comestibles de frutos frescos cortados entre otros.

Introducción

Las películas comestibles se definen como una o varias capas delgadas de un material que pueden ser consumidas por los seres humanos, y se utilizan para proteger frutas y vegetales de los efectos ambientales. Su empleo ha demostrado la capacidad para mejorar la calidad y prolongar la vida de anaquel, debido a que constituyen una barrera semipermeable a los gases y al vapor de agua que retrasa el deterioro del alimento [3]. Mejoran las propiedades mecánicas, ayudan a mantener la integridad estructural del producto que envuelven y retener compuestos volátiles [4]; además pueden actuar como vehículo de aditivos alimentarios (antimicrobianos, antioxidantes, aromatizantes, colorantes, etc.) [5]. Además, proporcionan brillo a los frutos y lo protegen de daños físicos, producidos por impacto mecánico, presión y vibraciones. Por otro lado, existe una creciente exigencia por parte del consumidor de materiales biodegradables, reciclables o reutilizables, de forma que se minimice el impacto ambiental generado durante los procesos de producción y eliminación de envases.



En la elaboración de recubrimientos comestibles, la selección de los materiales se basa en la solubilidad en agua, naturaleza hidrofóbica o hidrofílica, fácil formación de la cobertura y propiedades sensoriales. Los principales componentes con los cuales se ha elaborado recubrimientos comestibles son polisacáridos, proteínas, lípidos y resinas. Las formulaciones pueden incluir, además, plastificantes y emulsificantes de distinta naturaleza química que mejoran las propiedades de los recubrimientos [6]. Las cubiertas elaboradas a partir de lípidos incluyen a las ceras naturales, parafinas, aceites minerales, etc. Los lípidos y las resinas, por su naturaleza hidrofóbica, ejercen buena barrera al vapor de agua. Sin embargo, su falta de cohesividad e integridad estructural hace que presenten malas propiedades mecánicas formando recubrimientos quebradizos [7].

Los polisacáridos y las proteínas son polímeros que forman redes moleculares cohesionadas por una alta interacción entre sus moléculas (puentes de hidrógeno, fuerzas de Van der Waals, etc.). Su cohesión molecular les confiere buenas propiedades mecánicas, pudiendo ejercer matriz estructural del recubrimiento y buenas propiedades de barrera a gases (O_2 y CO_2) [5].

Algunos polisacáridos (pectinas, alginatos, y carragenatos), forman geles que evitan la deshidratación del producto que recubren. Las pectinas son un complejo de polisacáridos, formados por cadenas lineales de α -D-galactopiranoúricos unidos a través de enlaces (1-4) y metilado en diferentes grados [8]. Las sustancias pécticas y celulósicas constituyen los polisacáridos primarios en los purés de frutas, siendo la matriz estructural de este tipo de recubrimientos comestibles. Además, la variedad de azúcares presentes en los purés de frutas funcionan como agentes plastificantes. Las primeras coberturas desarrolladas a partir de puré de frutas fueron elaboradas a base de manzana, pera, melocotón y albaricoque [9]. El mecanismo de gelificación de las pectinas se rige por el grado de esterificación (GE), el peso molecular, pH, contenido de sales o buffers y la concentración de azúcar [10,11].

Experimental

En este trabajo se estudiaron las características fisicoquímicas (mecánicas, ópticas y térmicas) de películas elaboradas a base de puré de dátil e higo. Para la elaboración de los recubrimientos, se produjeron dos pastas independientes, una de dátil y otra de higo. Las pastas fueron filtradas y se mezclaron a las concentraciones 64:36, 72:28, 80:20, 88:12, 100:0 (Dátil:Higo). Las películas se elaboraron con base a 100 g de pasta y colocadas en recipientes de teflón, y secadas a 40 °C por 48 h en una estufa de convección. Posteriormente, estas son cubiertas con papel encerado, selladas en bolsas de plástico y almacenadas a 25 °C.

Caracterización de películas comestibles

Espesor

Esta medición se realizó con un micrómetro (Mitutoyo Dial Thickness), en diferentes posiciones de las películas. Los resultados fueron reportados en mm.

Propiedades ópticas

Para realizar el análisis de estas propiedades se realizaron dos determinaciones: porcentaje de transmitancia (%T) y color. Respecto a %T las muestras fueron colocadas en un espectrofotómetro (CARY 50 UV-VIS) para realizar mediciones mediante un barrido en un rango



de 200-800 nm. Los parámetros de color (L^* , a^* , b^* , C^* y h°) fueron evaluados en las películas con un colorímetro Minolta Hunter CR-300 utilizando el método Hunter Lab., con los resultados obtenidos se determinó C^* y h° con las siguientes fórmulas:

$$C^* = ((a^*)^2 + (b^*)^2)^{1/2}$$

$$h^\circ = (\tan^{-1} b^*/a^*)$$

Donde:

C^* = Índice de saturación (Croma métrico).

a^* , b^* = Coordenadas de cromaticidad en el espacio de color L^* , a^* , b^* .

h° = Ángulo de matiz (ángulo hue métrico).

Propiedades mecánicas a tensión

Esta evaluación consistió en determinar el esfuerzo máximo, la elongación a la ruptura y el módulo elástico de películas, utilizando un texturómetro (Texture Analyser TA-XT2, Texture Technologies Co). Se emplearon 10 réplicas por película, las cuales midieron 1.5 cm de ancho por 7 cm de largo, las muestras fueron acondicionadas a 25 °C y 50% de humedad relativa. La distancia entre mordazas fue de 3 cm.

Propiedades térmicas

Los parámetros térmicos que se determinaron a las películas fueron la temperatura transición vítrea (T_g), temperatura de fusión (T_f), temperatura de descomposición (T_d) y la entalpía de descomposición (ΔH_d , J/g). Se empleó un calorímetro diferencial de barrido (DSC, Perkin Elmer). Las muestras de películas (5-10 mg) fueron pesadas en cápsulas de aluminio y selladas a presión. La velocidad de calentamiento fue de 10 °C/min en el intervalo de temperatura de 25 a 160 °C.

Resultados y Discusión

Caracterización de las películas comestibles

Espesor

El espesor de las películas (Tabla 1) varió significativamente en las formulaciones elaboradas ($p \leq 0.05$). El valor más alto (0.048 mm) fue presentado por la película de mayor concentración de dátil (100:0), y fue disminuyendo al incrementar la concentración del puré de higo. Los valores de este estudio (0.037-0.048 mm) son mayores al reportado (0.025 mm) en películas elaboradas a partir de mezclas de gelatina y almidón [7]; y similar al valor reportado (0.035 mm) en películas compuestas de quitosano y goma guar [12].

Propiedades ópticas

Color. El color en las películas de dátil se realizó en base al sistema Hunter LAB (L^* , a^* , b^* , C^* y h°), los resultados obtenidos mostraron diferencia significativa ($p \leq 0.05$) en los parámetros L^* , b^* y C^* ; varió en la formulaciones 64:36 y 100:0 (Tabla 1). Los resultados indican que las películas dátil:higo presentan una tendencia hacia el color naranja.

% Transmitancia (%T). En la Tabla 2 se muestran los resultados de %T, los cuales presentan diferencias significativas ($p \leq 0.05$) entre las formulaciones. El %T varió de 4.60 a 11.09% y la

longitud de onda de 748.33 a 765.03 nm. Estudios anteriores han reportado un rango de valores de 1.32 a 2.18 %T y longitud de onda de 755 a 773 nm en películas elaboradas a partir de puré de dátil [13]. Un rango similar fue 6.33 a 11.5 %T reportado en películas con puré de higo, pero la longitud de onda fue de 520 a 585 nm [14]. Películas hechas a base de higo reportaron valores de 6.82 a 17 %T con longitud de onda de 744 a 737 nm [15]. Es importante señalar que en los resultados presentados en este estudio, ninguno de los casos existe el paso de luz UV, ya que este se absorbe a menos de 200 nm. Esta característica se considera una ventaja en formulaciones elaboradas con lípidos, ya que se puede disminuir el paso de la luz UV y podría disminuir la rancidez oxidativa en el caso de aplicar las películas en alimentos ricos en ácidos grasos.

Tabla 1. Espesor y propiedades ópticas de películas de dátil:higo¹.

Concentración dátil:higo	Espesor (mm)	Propiedades ópticas				
		L*	a*	b*	C*	h°
64:36	0.039 ^{bc}	37.95 ^b	5.87 ^a	11.71 ^b	13.10 ^b	63.37 ^a
72:28	0.037 ^c	38.62 ^b	5.99 ^a	13.14 ^a	14.46 ^a	65.47 ^a
80:20	0.042 ^b	38.62 ^b	5.99 ^a	13.14 ^a	14.46 ^a	65.47 ^a
88:12	0.037 ^c	38.62 ^b	5.99 ^a	13.14 ^a	14.46 ^a	65.47 ^a
100:0	0.048 ^a	44.12 ^a	6.65 ^a	14.11 ^a	15.59 ^a	64.77 ^a

¹Diferente letra por columna indica diferencia significativa ($p < 0.05$) por la prueba de (LSD).

Tabla 2. % de transmitancia y propiedades mecánicas de las películas de puré de dátil:higo¹.

Concentración dátil:higo	Transmitancia (%)	Longitud de onda (nm)	Esfuerzo máximo (MPa)	Elongación (%)	Módulo de elasticidad (%)
64:36	10.64 ^b	748.33 ^a	15.63 ^a	10.02 ^c	17.42 ^a
72:28	7.49 ^d	761.63 ^b	4.87 ^b	24.04 ^{bc}	6.39 ^c
80:20	11.09 ^a	760 ^b	5.97 ^b	55 ^a	13.41 ^{ab}
88:12	9.51 ^c	765.03 ^b	5.72 ^b	36.22 ^b	9.01 ^{bc}
100:0	4.60 ^e	750 ^a	3.65 ^b	29.93 ^b	5.3 ^c

¹Diferente letra por columna indica diferencia significativa ($p < 0.05$) por la prueba de (LSD).

Propiedades mecánicas de las películas

En la Tabla 2 se presentan los resultados de los parámetros mecánicos medidos a las películas. El valor más alto de esfuerzo fue obtenido en las películas de dátil:higo (64:36), siendo ésta la formulación con mayor concentración de pasta de higo, el valor del esfuerzo disminuyó conforme se incrementó la concentración de dátil. Estudios previos, han reportado valores en el rango (0.006 a 0.564 MPa) en películas de higo [14]. El estiramiento de las películas comestibles puede ser evaluado mediante su elongación a la ruptura. Los resultados de éste parámetro indican que fue diferente ($p < 0.05$) en las formulaciones elaboradas. El valor más alto de 55% en la formulación 80:20, se atribuye a que las pectinas de los componentes del dátil y del higo son de alto metoxilo y le imparten buenas propiedades mecánicas a las películas, dándole fuerza y

cohesividad [14]. Un indicador de la rigidez de las películas es el módulo de elasticidad, la película de dátil:higo más rígida y más flexible han sido la 64:36 y 100:0, respectivamente. Películas comestibles de puré de manzana reportan valores de módulo entre 3.66 y 5.16 MPa y atribuyen la disminución a la presencia de aceites esenciales y pectinas.

Propiedades térmicas

La fusión de un material implica que los componentes pasan de estar en un retículo a desordenarse en un estado líquido, se incrementa la movilidad de las moléculas [7]. El rango de valores obtenido en éste parámetro para películas de dátil:higo varió de 128.6 a 145.8 °C (Tabla 3), valores similares fueron reportados en películas elaboradas a partir de puré de dátil indicándose un rango de 129.6 a 144.5 °C [13], los resultados de este estudio son comparables con el rango de 127.9 a 131.1 °C en datos reportados para formulaciones con puré de higo [14]. Otro estudio realizado con puré de higo indica un valor de Tf en 131.5 °C [15]. Es importante señalar que las temperaturas utilizadas para la aplicación de las películas de dátil:higo fue de 40°C, lo cual es muy inferior a la Tf y Td obtenidas en las diferentes formulaciones estudiadas.

Tabla 3. Propiedades térmicas y de barrera de las películas dátil:higo¹.

Concentración dátil:higo	Tg (°C)	Tf (°C)	Td (°C)	ΔHd (J/g)	(WVTR) (g/m ² * d)
64:36	61.8 ^b	128.6 ^a	184.0 ^a	250.1 ^a	1427.19 ^{bc}
72:28	76.9 ^a	137.7 ^a	185.5 ^a	243.4 ^a	1257.54 ^d
80:20	77.7 ^a	133.4 ^a	185.1 ^a	266.5 ^a	1167.71 ^d
88:12	51.8 ^c	132.3 ^a	185.4 ^a	252.3 ^a	1352.98 ^c
100	54.9 ^c	145.8 ^a	186.8 ^a	263.1 ^a	1541.05 ^{ab}

¹Diferente letra por columna indica diferencia significativa ($p < 0.05$) por la prueba de (LSD).

Muchos procesos físicos y químicos que limitan la vida de anaquel de los productos son dependientes de la posición de la temperatura de almacenamiento. Los resultados de Tg de las películas elaboradas fueron diferentes significativamente ($p \leq 0.05$) (Tabla 3). El rango de valores varió de 51.8 a 77.8 °C. Sin embargo, en películas elaboradas de puré de mango y nanofibras de celulosa se indicó un intervalo de -5.88 a -10.63 °C [2]; estos datos son extremadamente bajos comparados con Tg de las películas de dátil:higo. La adición de plastificantes incluida el agua, resulta en una disminución de Tg de los materiales amorfos. La medición de la Tg ha sido tomada como criterio para establecer la miscibilidad entre biopolímeros de diversos sistemas. En el caso del envasado de los alimentos los valores de Tf y Tg determinan el intervalo de temperatura de aplicación de un envase [7]. En la Tabla 3 se presentan los valores de las temperaturas y la entalpía de descomposición (Td y ΔHd, respectivamente). Las películas dátil:higo no presentan diferencias significativas ($p \leq 0.05$) en la Td y en ΔHd, cuyos valores se ubicaron en los rangos 184 a 186.7 °C y 243.3 a 266.5 J/g, respectivamente. Esto se atribuye a la variación del espesor

en las formulaciones por consiguiente, el calor necesario para producir un cambio de estado varió. Estudios anteriores reportaron un intervalo de 34.25 a 75.43 J/g para películas elaboradas a base de puré de dátil a distintas concentraciones [13]. Recubrimientos elaborados a partir de puré de higo presentaron un rango de 28.70 J/g a 61.99 J/g [14], y películas elaboradas a partir de puré de higo mostró valores de 147.2 a 253.5 J/g, estos datos muy similares a los reportados en esta investigación [15].

Propiedad barrera

Las películas basadas en biopolímeros pueden ser usadas para reducir la migración del vapor de agua. El agua absorbida por los biopolímeros en las películas plastifica la matriz estructural de las mismas y que conduce a una estructura menos densa, donde los extremos de la cadena son móviles, lo que aumenta la velocidad de transmisión de vapor de agua. Los resultados presentados en este estudio el valor mayor lo obtuvo la concentración 100:0 y el dato menor la película 80:20 (Tabla 3). Estos valores son muy inferiores al rango 4003- 4141 g/m²/día reportado para películas elaboradas a base de mezclas de quitosano y goma guar [12].

Conclusiones

El uso de películas comestibles constituye un nuevo enfoque de conservación en alimentos, ya que pueden modificar el intercambio gaseoso, controlar la pérdida de agua y por ende la deshidratación superficial del alimento, ser buenos portadores de agentes conservantes, además de ser una alternativa de envasado natural y biodegradable, lo que lo convierte en una técnica innovadora para la conservación de la calidad y extensión de la vida útil de este tipo de alimento. Las películas estudiadas muestran que no hay variación en cuanto al color, con respecto al % de transmitancia, ninguna concentración permite el paso de los rayos UV, por lo que pueden emplearse para la protección de alimentos ricos en ácidos grasos. Todas las formulaciones soportan altas Tf por lo que al ser aplicadas en alimento amplían el rango de aplicación y protección a temperaturas altas durante almacenamiento. La WVTR es baja en todas las películas elaboradas, esto significa que son efectivas para evitar la pérdida de humedad del alimento que recubren.

Referencias

- [1] Lin D., Zhao Y. *Compreh. Rev. Food Sci. Food Safet.* 6, 60-75 (2007).
- [2] Azeredo H., Mattoso L., Wood D., Williams T., Avena-Bustillos R., McHugh T. *J. Food Sci.* 74, N31-N35 (2009).
- [3] Krochta J., De Mulder-Johnston C. *Food Technol.* 51, 61-74 (1997).
- [4] Nisperos-Carriedo M.O. Edible Coatings and Films Based on Polysaccharides. En: Edible coatings and Films to Improve Food Quality. J.M. Krochta, E.A. Baldwin y M. Nisperos-Carriedo (Eds.) Technomic, Lancaster, Pensilvania, Estados Unidos de América, (1994).
- [5] Kester J.J., Fennema O.R. *Food Technol.* 12, 47-59 (1986).
- [6] McHugh, T.H. y Krochta, J. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 71, 307-312 (1994).
- [7] Aguilar M.M.A. Propiedades físicas y mecánicas de las películas biodegradables y su empleo en el recubrimiento de frutos de aguacate, IPN, (2005).
- [8] Matsuhiro B., Rubio M.J. *Bol. Soc. Chilena Quím.* 46, 481-486 (2001).

- [9] McHugh T.H., Huxsoll C., Kroetha J. *J. Food Sci.* 61, 88-91 (1996).
- [10] Goycoolea V., Cárdenas B. *J. Prof. Assoc. Cactus Develop.* 5, 17-29 (2003).
- [11] Badui D.S. Química de los Alimentos, 4° ed., Longman México Ed. S.A. de C.V., México, (1999).
- [12] Rao M., Kanatt S., Chawla S., Sharma A. *Carboh. Polym.* 82, 1243-1247 (2010).
- [13] Rodríguez P. Caracterización de dátil (*Phoenix dactylifera* L.) variedad Medjool y su uso potencial como película comestible, CIAD A.C., Hermosillo, Sonora, Mexico, (2012).
- [14] Ayala-Chavez G.M., Establecimiento de las Condiciones de Proceso para dar Valor Agregado a la Producción de Nuez (*Carya illinoensis* L.) e Higo (*Ficus carica* L.) en el Estado de Sonora, CIAD A.C., Hermosillo, Sonora, México, (2009).
- [15] Murrieta-Becerra M. L., Caracterización de Higo (*Ficus carica* L.) Variedad Kadota y su Potencial como Película Comestible, ITVY, Hermosillo, Sonora, México, (2010).

Polímeros naturales utilizados para la modificación de una membrana de polipropileno mediante fotopolimerización

Omar A. Hernández-Aguirre¹, Rosa M. Gómez-Espinosa¹, Fernando Cortés-Gúzman¹, Iván García-Orozco¹.
¹ Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM, Carretera Toluca-Atlacomulco Km 14.5, Toluca, Estado de México, C.P. 50200, México.

RESUMEN

Las membranas poliméricas tienen una gran variedad de aplicaciones, principalmente en el tratamiento de aguas residuales, sin embargo debido a las características propias de algunos de los polímeros, las aplicaciones de este tipo de membranas se ven limitadas. Por esta razón, requieren ser modificadas incorporando grupos funcionales reactivos a la cadena polimérica. Estos grupos funcionales le otorgan a los polímeros diferente reactividad frente a distintos agentes e introducen nuevas propiedades o potencian propiedades ya presentes.

Dentro de las ventajas ofrecidas por los materiales poliméricos funcionalizados se encuentra la modificación de materiales inertes, los cuales una vez funcionalizados pueden ser utilizados como adhesivos, materiales biocompatibles, catalizadores y hasta incluso ser reciclados. Además, la introducción de grupos funcionales sirve como punto de anclaje de diferentes moléculas orgánicas, partículas metálicas, etc., teniendo una gran variedad de aplicaciones tanto de interés biológico como en otras aéreas.

Así mismo, debido a las tendencias hacia la sustentabilidad de los procesos químicos, se hace necesario la disminución de residuos sintéticos por resinas naturales o biodegradables.

La modificación de la membrana de polipropileno se llevo a cabo utilizando monómeros naturales como celulosa y almidón, con el uso de ácido acrílico (AAc) como reactivo entrecruzante, benzofenona como fotoiniciador radicalario y radiación ultravioleta. La membrana modificada se caracterizó utilizando las técnicas FT-IR-ATR, ángulo de contacto y la evaluación de su permeabilidad mediante una curva de hinchamiento.

Introducción

La modificación tanto de la superficie como el cuerpo del polímero permite la mejora en sus propiedades, derivado de lo anterior es que la modificación de los polímeros ha recibido gran atención hoy en día. Algunas veces, el balanceo de alguna de las propiedades es necesario, y esto es posible solo a través de la modificación de los polímeros.

Las membranas poliméricas, tales como la membrana de polipropileno (PP), exhiben un alto potencial para un gran número de aplicaciones debido a su elevado volumen de huecos, bien controlada porosidad, alta estabilidad térmica y química, y bajo costo. Sin embargo, la superficie de baja energía y relativamente alta hidrofobicidad probablemente conducirá a un taponamiento rápido de la membrana. Para resolver este problema, las modificaciones tanto química como física de la superficie, han sido ampliamente utilizadas para mejorar su rendimiento, tales como flujo y selectividad sin cambiar todas sus propiedades [1].

Como se menciono anteriormente en el caso de la modificación de las membranas poliméricas estos cambios se reflejan de manera directa en su operación, ejemplo de ello es el taponamiento, el cual disminuye en las membranas hidrofílicas en comparación con las hidrofóbicas [2,3].



Derivado de esto, es que actualmente se ha ahondado en la búsqueda de metodologías para la modificación de los polímeros, siendo la polimerización por injerto el método más conocido. La polimerización por injerto puede ser llevada a cabo por métodos como la exposición del material a radiación ionizante o luz ultravioleta mediante el uso de fotoiniciadores [4].

Siendo este método de modificación el más prometedor ya que la luz ultravioleta puede penetrar la matriz del polímero, resultando en una rápida y uniforme formación de sitios activos, pudiendo modificar no solo la superficie sino a través del material [4], logrando con esto la modificación de sus propiedades iniciales.

Experimental

Para la modificación de las membranas de PP, se prepararon soluciones a una concentración de 1% de almidón y celulosa, utilizando como disolventes agua y ácido fosfórico al 95% respectivamente. Así mismo, se preparó una solución de ácido acrílico (AAc) en agua desionizada y benzofenona.

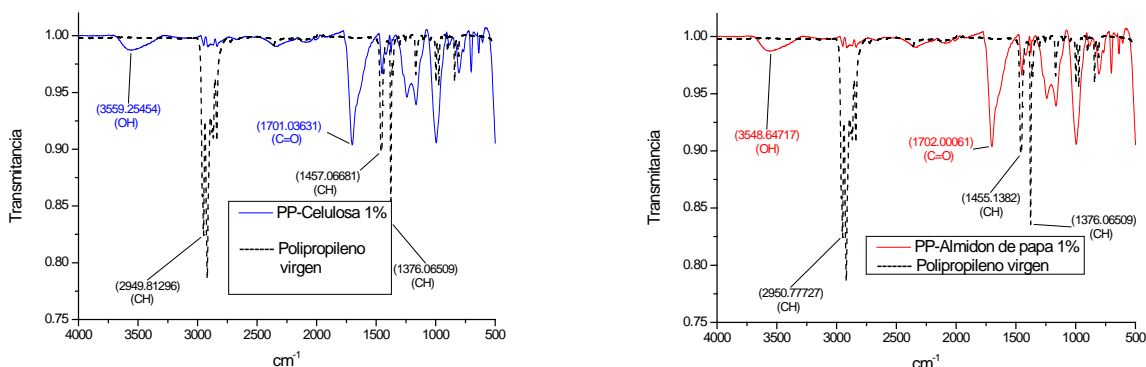
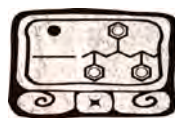
Posteriormente, la membrana de PP con dimensiones de 1 x 1 cm, se impregno con la benzofenona y sin dejar secar se adicionó la solución de AAc y del polímero natural, almidón o celulosa según sea el caso, las membranas ya impregnadas se llevaron a fotopolimerización en atmósfera inerte.

Al terminar la fotopolimerización, las membranas ya modificadas fueron lavadas de manera rigurosa con agua desionizada, con el fin de retirar el exceso la mezcla de polímero natural y AAc. Después del lavado, las membranas modificadas se secaron a alto vacío durante un periodo de tiempo de 1 hora.

Por último, las membranas modificadas fueron caracterizadas mediante FT-IR-ATR, ángulo de contacto y pruebas de hinchamiento. La prueba de hinchamiento se llevó a cabo como lo indica Bucio y Burillo (1997), con agua desionizada a temperatura ambiente, en periodos de tiempo de 5, 10, 20, 30, 40 y 50 minutos. Para la prueba de ángulo de contacto, fue colocada una gota de 50 μL de agua desionizada sobre la superficie totalmente plana de la membrana de polipropileno, modificada con almidón y con celulosa llevándose la medición mediante la toma de la imagen de la gota sobre la superficie de la membrana.

Resultados y Discusión

Los espectros de infrarrojo obtenidos muestran que la membrana de PP se modificó de manera adecuada, ya que como lo indica la figura 1 presentan las vibraciones características del polipropileno a 2925, 1470 y 1250 cm^{-1} , además de las vibraciones en el rango de los 1700 cm^{-1} correspondientes al grupo carbonilo (C=O) característico del ácido acrílico y vibraciones en el rango de los 3400 cm^{-1} correspondientes al grupo OH tanto del almidón como de la celulosa, para las membranas sometidas a fotopolimerización.



a) Polipropileno modificado con celulosa b) Polipropileno modificado con almidón

Figura 1. Espectros infrarrojos de polipropileno modificado con almidón y celulosa

En cuanto a las pruebas de hinchamiento se puede notar en la figura 2 una gran diferencia entre las membranas modificadas con respecto a la membrana virgen; ya que la membrana de polipropileno no presenta hinchamiento, mientras que con almidón se logra un hinchamiento de 345 % a los 20 minutos de inmersión, y para la celulosa se tuvo un hinchamiento del 294%, mostrando con esto que la membrana logro su máxima absorción a 20 minutos en ambos casos. Así como, un mayor hinchamiento para la membrana modificada con almidón en comparación con la membrana modificada con celulosa, este comportamiento se puede atribuir a las características intrínsecas de los polímeros en si, ya que el almidón es soluble en agua mientras que la celulosa no se solubiliza.

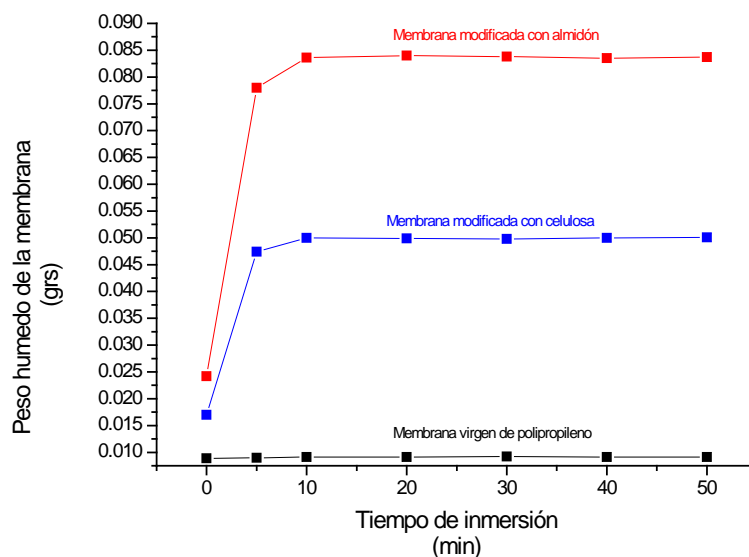


Figura 2. Gráfica de prueba de hinchamiento para membrana de PP virgen y modificada

En cuanto al ángulo de contacto como era de esperarse de acuerdo con las pruebas de hinchamiento; se disminuyó de manera muy importante como se muestra en la tabla 1.

Tabla 1. Ángulo de contacto para membrana de PP virgen y modificada

Membrana	Angulo de contacto
PP-Virgen	85
PP-Celulosa 1%	25
PP-Almidón de papa 1%	0

Este resultado muestra la misma tendencia que en la prueba de hinchamiento, lo cual muestra un cambio en el carácter del PP al pasar de un material hidrofóbico a ser un material prácticamente hidrofílico en el caso de la modificación con almidón.

Conclusiones

La modificación del PP es posible mediante la reacción de injerto con luz ultravioleta como fuente de energía, cambiando las propiedades del PP dándole un carácter hidrofílico. Lo anterior, abre un gran campo de aplicaciones para este material modificado.

Así mismo, este estudio muestra que las propiedades de cada uno de los polímeros pueden ser modificadas de manera controlada, ya que cada material tiene propiedades diferentes y estas pueden aportar nuevas propiedades al material modificado.

Agradecimientos

Al CCIQS Por las facilidades dadas para poder realizar el presente trabajo.

A la Secretaria de investigación y estudios avanzados de la UAEM por el apoyo económico otorgado al proyecto 3195/2012U.

Agradezco a la M en C. Alejandra Núñez Pineda por la obtención de los espectros infrarrojo.

Referencias

- [1] Hai-YY, Zhi-Kang X, Hao L, Meng-Xin H, Qian Y. 2007. Photoinduced graft polymerization of acrylamide on polypropylene microporous membranes for the improvement of antifouling characteristics in a submerged membrane-bioreactor. *Separation and purification technology*. 53:119-125.
- [2] Musale DA, Kulkarni SS. 1996. Fouling reduction in poly(acrylonitrile-co-acrylamide) ultrafiltrationmembrnaes. *JMembr Sci* 111:49-56.
- [3] Hester JF, Banerjee P, Mayes AM. 1999. Preparation of protein-resistant surface on poly (vinylidene fluoride) membranes via surface segregation. *Macromolecules* 32:1643-50.
- [4] Bucio E, Burillo G. 1996. Radiation-grafting of 2-bromoethylacrylate onto polyethylene film by preirradiation Method. *Radiat. Phys Chem*. 48:805-810.
- [5] Bucio E, Burillo G. 1997. Radiation-grafting of N,N-dimethylaminoethylmetacrylate onto polyethylene film by preirradiation method. *Polymer bulletin*. 38:587-594.