

II International Conference on Science and Composite Materials

XVI National Meeting of the Mexican Polymer Society

Composites in the Land of the Maya
Mérida, Yucatán, México
4-7 November 2003

Conference Proceedings

[General Technical Programme](#)

[SPM Technical Programme](#)

[COMAT Technical Programme](#)

[Search](#)



COMAT
2003

SPM

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

*II International Conference
on Science and Technology of
Composite Materials-COMAT 2003*



*XVI National Meeting of the
Mexican Polymer Society*

“Composites...in the Land of the Maya”

**PROGRAMA TÉCNICO
FINAL
TECHNICAL PROGRAMME**

Editado por/Edited by
R.H. Cruz-Estrada & G. Canché-Escamilla



**November 4-7, 2003
MERIDA, YUCATAN, MEXICO**

CONTENIDO/CONTENTS

INTRODUCCIÓN/INTRODUCTION.....	1
COMITÉ ORGANIZADOR/ORGANIZING COMMITTEE	3
PLENARISTAS/PLENARY SPEAKERS	4
LISTA DE EXPOSITORES Y/O PATROCINADORES OF EXHIBITORS AND/OR SPONSORS.....	10
TUESDAY, NOVEMBER 4, 2003	12
SESIONES PLENARIAS/PLENARY SESSIONS	12
SESIONES TÉCNICAS DE LA SPM / SPM TECHNICAL SESSIONS	12
SESIONES TÉCNICAS DEL COMAT / COMAT TECHNICAL SESSIONS	14
WEDNESDAY, NOVEMBER 5, 2003	16
SESIONES PLENARIAS/PLENARY SESSIONS	16
SESIONES TÉCNICAS DE LA SPM / SPM TECHNICAL SESSIONS	16
SESIONES TÉCNICAS DEL COMAT / COMAT TECHNICAL SESSIONS	17
THURSDAY, NOVEMBER 6, 2003	18
SESIONES PLENARIAS/PLENARY SESSIONS	18
SESIONES TÉCNICAS DE LA SPM / SPM TECHNICAL SESSIONS	18
SESIONES TÉCNICAS DEL COMAT / COMAT TECHNICAL SESSIONS	19
FRIDAY, NOVEMBER 7, 2003.....	21
SESIONES PLENARIAS/PLENARY SESSIONS	21
SESIONES TÉCNICAS DE LA SPM / SPM TECHNICAL SESSIONS	21
SESIONES TÉCNICAS DEL COMAT / COMAT TECHNICAL SESSIONS	22
SESIONES DEL MINI-SIMPOSIO	23
SESIONES DE CARTELES/POSTERS' SESSIONS.....	24
SESIONES DE CARTELES 1/POSTERS' SESSIONS 1	24
<i>SESIONES DE LA SPM/SPM SESSIONS.....</i>	<i>24</i>
<i>SESIONES DEL COMAT/COMAT SESSIONS.....</i>	<i>25</i>
SESIONES DE CARTELES 2/POSTERS' SESSIONS 2	27
<i>SESIONES DE LA SPM/SPM SESSIONS.....</i>	<i>27</i>
DÍA POR DÍA DE UN VISTAZO/DAYS AT A GLANCE	30
SESIONES PLENARIAS/PLENARY SESSIONS	30
PROGRAMA TECNICO DE LA SPM/SPM TECHNICAL PROGRAMME.....	30
PROGRAMA TECNICO DEL COMAT /COMAT TECHNICAL PROGRAMME.....	31
MINI-SIMPOSIO / MINI-SYMPOSIUM	32
SESION DE CARTELES 1. / POSTERS' SESSIONS 1.	32
SESION DE CARTELES 2. / POSTERS' SESSIONS 2.	32
CLAVES/CODES.....	33
AGRADECIMIENTOS / ACKNOWLEDGEMENTS	34

INTRODUCCIÓN

Este Programa tiene como finalidad brindarles información, de una manera concisa y efectiva, sobre las diferentes presentaciones que se estarán llevando a cabo durante la II Conferencia Internacional sobre Ciencia y Tecnología de Materiales Compuestos (COMAT2003) y el XVI Congreso Nacional de la Sociedad Polimérica de México (SPM). Para tal efecto, los trabajos, ya sea que estos se presenten oralmente o en cartel, han sido clasificados en dos grandes grupos: Sesiones de la SPM, y Sesiones del COMAT. La primera clasificación incluye a aquellos trabajos que estuvieron principalmente relacionados con la ciencia y tecnología de Polímeros, mientras que la segunda, incluye los trabajos relacionados directamente con Materiales Compuestos. De igual manera, cada uno de estos dos grandes grupos ha sido subdividido dependiendo del tema del trabajo. Estas subdivisiones podrán encontrarse en la sección correspondiente de este Programa. Adicionalmente, se estará llevado a cabo un Mini-Simposio sobre temas selectos. La información al respecto está disponible en la sección correspondiente. Se le ha asignado una clave a cada trabajo para facilitar su identificación (fecha y hora de presentación, título del trabajo y autores, etc.). Dichas claves se encuentran también en la sección correspondiente de este Programa.

Para facilitar aún mas la ubicación de cualquier presentación, autores, horarios, etc., en el Programa General, se ha incluido una sección especial ("Día por día de un vistazo"), la cual presenta un resumen por días y horarios de todo lo que acontece en estos Eventos.

INTRODUCTION

The purpose of this Programme is to provide you with concise and effective information on the different presentations that will be taking place during the II International Conference on Science and Technology of Composite Materials (COMAT2003) and the XVI National Meeting of the Mexican Polymer Society (SPM). For this, the contributions, either to be presented orally, or as a poster, have been classified into two main groups: SPM Sessions and COMAT Sessions. The first one includes those works which were mainly related to science and technology of Polymers, whereas the second one, includes works directly related to Composite Materials. In the same way, each of these two main groups has been subdivided into other groups depending on the subject of the work. These subdivisions can be found in the corresponding section of this Programme. Additionally, a Mini-Symposium on selected topics will be taking place. Information on this can be found in the corresponding section. A code has been given to each work to facilitate its identification (presentation date and time, work title and authors, etc.). Such codes can also be found in the corresponding section of this Programme.

To ease even more finding any presentation, authors, times, etc., in the General Programme, it has also been included a special section ("Days at a glance"), which presents a summary, by day and time, on all what is going on during these Events.

COMAT 2003-XVI Congreso Nacional de la SPM. Programa Técnico

COMAT 2003-XVI SPM National Meeting. Technical Programme

Queremos recordarles que todas las presentaciones se llevarán a cabo en las salas asignadas del Centro de Convenciones del Hotel Holiday Inn-Mérida. Por otro lado, por favor no olvide que los idiomas oficiales de estos Congresos son el español y el Inglés, por lo que será muy común encontrar presentaciones en cualquiera de estos dos idiomas. Por tal motivo, le sugerimos que planee con anticipación su asistencia a las presentaciones de su preferencia para prever lo necesario.

Este Programa también incluye información adicional, tal como una pequeña semblanza de cada uno de los plenaristas invitados a estos Congresos. De igual manera, se incluye información sobre las diferentes compañías que estarán participando en este Evento promoviendo sus productos mas recientes y servicios.

No nos queda mas que agradecerles su asistencia a estos Congresos, y desearles que ésta sea de lo mas provechosa posible. Aquí seguramente estarán algunos de los autores de algunas de las publicaciones que son de su interés. Pues bien, esta es su oportunidad, acérquese a ellos y pregúnteles todo cuanto quiera saber sobre su tema favorito. De igual manera, le invitamos a interactuar, en la medida de sus posibilidades, con los demás asistentes a este Evento intercambiando puntos de vista, o simplemente para brindarles un saludo.

Son ustedes bienvenidos a Mérida...
la de Yucatán, México.
Bienvenidos a esta Tierra...
la de los Mayas.

“Hablemos sobre Materiales Compuestos en la
Tierra de los Mayas”

El Comité Organizador

We want to remind you that all presentations will take place at the Convention Centre of the Holiday Inn Hotel. In the same way, please bear in mind that the official languages for these Conferences are Spanish and English. So it will not be a surprise to find *presentations prepared using any of these languages*. For that reason, we suggest you that you plan in advance attendance to the presentation of your choice to make the necessary provisions.

This Programme also includes additional information such as a short biography of each of the plenary speakers invited to these Conferences. In the same way, information is included on the different companies participating in this Event discussing their latest products and services.

Finally, we just want to express you our gratitude for attending these Conferences and wish that you have a rewarding experience by doing so. Here surely will be some of the authors of some publications that are of your interest. Well, this is your opportunity, approach them and ask all what you want to know on your favourite subject. In the same way, we invite you to interact, if possible, with the rest of the attendees to exchange points of view, or simply to say hello!.

Welcome to Merida...
the one from The Yucatan in Mexico.
Welcome to this Land...
the one of the Maya.

“Let’s talk about Composites in the Land of
the Maya”

The Organizing Committee

COMAT 2003-XVI Congreso Nacional de la SPM. Programa Técnico
COMAT 2003-XVI SPM National Meeting. Technical Programme

COMITÉ ORGANIZADOR/ORGANIZING COMMITTEE

Dr. Pedro Herrera-Franco
President
Director Académico
CICY
México

Dr. Ricardo H. Cruz-Estrada
Secretary
Unidad de Materiales
CICY
México

Dr. Javier Guillén-Mallette
Treasurer
Unidad de Materiales
CICY
México

Dr. Eduardo Vivaldo-Lima
President SPM
UNAM
México

Dr. Enrique Saldívar-Guerra
Secretary SPM
CID
México

Dr. Analía Vázquez
U. de Mar del Plata
Argentina

Dr. José Keny
U. degli Studi di Perugia
Italia

TECHNICAL PROGRAMME COMMITTEE

Dr. Pedro Herrera-Franco, Dr. Manuel Aguilar-Vega & Dr. Gonzalo Canché-Escamilla
Unidad de Materiales, Centro de Investigación Científica de Yucatán (CICY)
México

FINANCES COMMITTEE

Dr. Javier Guillén-Mallette & Dr. Rolando Ríos-Soberánis
Unidad de Materiales, Centro de Investigación Científica de Yucatán (CICY)
México

OPERATING COMMITTEE

Dr. Alex Valadez,
Dr. Fernando Hernández,
Mrs. Verónica Gamboa,
Company Secretary
Unidad de Materiales
CICY
México

Rosaura L. Martín, Syst.Eng.
José F. Aguilar, Syst.Eng.
Luis F. Corona, Syst.Eng.
Departamento de Cómputo
CICY
México

Rossana E. Marrufo,
Architect
Departamento de Difusión
CICY
México

PLENARISTAS/PLENARY SPEAKERS

Dr. Stephen L. Ogin

*Centre for Engineering Materials and Structures
University of Surrey
United Kingdom*



Título de la Presentación/Presentation Title: MATRIX CRACKING DAMAGE IN COMPOSITE MATERIALS: CONSEQUENCES, MODELLING AND DETECTION USING FIBRE OPTICAL SENSORS.

Dr Stephen Louis Ogin (who is a Senior Lecturer in Composite Materials in the School of Engineering, University of Surrey) carried out his PhD research on the fatigue of metals at the Cavendish Laboratory, Cambridge, having completed a first degree in Physics at the University of Manchester. He then moved to the Cambridge Engineering Department where he began research on Composite Materials, working initially on damage accumulation during the fatigue of GFRP. Since joining the University of Surrey in 1986, he has researched many aspects of the relationship between damage accumulation and the mechanical properties of composite materials, including continuous fibre, short fibre, woven, non-crimp and knitted fabric composites. In addition, for the past six years, he has been researching in what can loosely be called the area of "Smart Composite Materials." This research is concerned with the possibility of detecting damage in composites by using fibre optical sensors (currently employing either the polarimetric sensor or fibre Bragg gratings), and the benefits of incorporating shape-memory alloys into composite materials. He has published over ninety journal and conference papers on composite materials.

Professor Richard J. Spontak

*Department of Chemical Engineering
North Carolina State University
United States of America*



Título de la Presentación/Presentation Title: EMERGING USES OF POLYMER NANOCOMPOSITES FOR CATALYSIS AND SELECTIVE MOLECULAR SEPARATIONS.

Richard J. Spontak, Alumni Distinguished Professor of Chemical Engineering and Materials Science & Engineering at North Carolina State University, is an internationally recognized expert in the design and morphological characterization of nanostructured polymer and nanocomposite systems. He received his B.S. (honors/high distinction) and Ph.D. degrees in Chemical Engineering from The Pennsylvania State University (1983) and the University of California at Berkeley (1988), respectively, and then pursued post-doctoral studies at the University of Cambridge in England and the Institutt for Energiteknikk in Norway. After spending two years in the Corporate Research Division of The Procter & Gamble Company, he joined the faculty at North Carolina State University in 1992. He has published over 170 peer-reviewed papers on the subjects of polymer blends, block copolymers, gel networks, porous media and nanocomposites. His work has been featured on ten covers of international

COMAT 2003-XVI Congreso Nacional de la SPM. Programa Técnico

COMAT 2003-XVI SPM National Meeting. Technical Programme

journals. He has been awarded *Sigma Xi* and Alcoa Foundation Research Achievement Awards, Outstanding Teaching and Advising Awards at North Carolina State University, and National Center for Electron Microscopy and Alexander von Humboldt Research Fellowships in recognition of his professional accomplishments. He currently sits on the editorial advisory boards of *Macromolecules*, *Macromolecular Rapid Communications*, *Macromolecular Chemistry & Physics* and *Materials Today*.

Professor Iwona M. Jasiuk



*The George W. Woodruff School of
Mechanical Engineering
Georgia Institute of Technology
United States of America*

**Título de la Presentación/Presentation Title: MODELING OF
TRABECULAR BONE AS A HIERARCHICAL MATERIAL.**

Iwona Marie Jasiuk received her Ph.D. in 1986 from Northwestern University. In 1986 she joined faculty at Michigan State University, and from 1996 she has been a professor of mechanical engineering at the Georgia Institute of Technology. Her research is generally in micromechanics of materials. Her research contributions include studies of interface effects in composite materials, reduced parameter dependence in mechanics of composite materials, scale and boundary conditions effects on properties of composite materials, micromechanics-based prediction of couple-stress moduli of composite materials, and fracture in heterogeneous materials. All these results are documented in 50 refereed journal papers and numerous conference papers. In her current research projects she extends the micromechanics concepts to the areas of electronic packaging (interfacial fracture), biomechanics (modeling of bone), and nanotechnology (modeling of nanomaterials). She (co-) edited 4 journal special issues, and (co-) organized many symposia and conferences. Since 1996 she has been on the Editorial Board of the *International Journal of Solids and Structures*, and in 2000-2003 she has served on the Board of Directors of the *Society of Engineering Science*.

Professor Athanasios G. Mamalis



*Head of Manufacturing Technology Division
National Technical University of Athens
Greece*

**Título de la Presentación/Presentation Title: NUMERICAL AND
PHYSICAL MODELLING OF CRASHWORTHY THIN-WALL
STRUCTURES.**

Education and Degrees: Diplom Ingenieur National Technical University of Athens 1964, Master of Science (M.Sc.) 1973, Ph.D. Mechanical Engineering, University Manchester Institute Science and Technology (UMIST), England 1975. Career: 1967-72 Chief Engineer - Technical Manager Solinourgia Athinon Ltd (Athens Steel- and Pipeworks) Athens, Greece, 1969-72 Part-time Lecturer,

COMAT 2003-XVI Congreso Nacional de la SPM. Programa Técnico

COMAT 2003-XVI SPM National Meeting. Technical Programme

Mechanical Engineering Department, National Technical University of Athens, Athens, Greece, 1975-78 Research Fellow, Engineering Department, Cambridge University, England, 1978-79 Visiting Professor, IFUM, Universität Hannover, Germany, 1979-80 Visiting Professor, WZL, RW Technische Hochschule Aachen, Germany, 1980-82 Visiting Professor, Department Mechanical and Aeronautical Engineering, Carleton University Ottawa, Canada, 1982- Professor Department Mechanical Engineering and Engineering Mechanics, Michigan Technological University, USA, 1982- Professor, Head of Manufacturing Technology Division, Department of Mechanical Engineering, National Technical University of Athens, Athens, Greece, 1973-83 Technischer Berater, J. Banning A.G., Hamm, Germany, 1973- Cooperation in research and industrial activities with the American-, British-, German-, European Union-, Japanese-, ex Soviet Union Republic-, Hungarian- and Greek-Industry, 1973- Over 500 invited lectures and participations in conferences, congresses etc worldwide. Academic Degrees: Elected Member of Hungarian Academy of Sciences, Elected Member of Ukraine Academy of Sciences. Memberships: Technical Chamber of Greece (TEE), Verein Deutscher Ingenieure (VDI), Verein Deutscher Eisenhüttenleute (VDEh), American Society of Mechanical Engineers (ASME), Society of Automotive Engineers (SAE), USA, Society of Manufacturing Engineers (SME), USA, International Institution of Production Engineering Research (CIRP), International Cold Forging Group (ICFG), British Cold Forging Group (BCFG), International Union Theoretical Applied Mechanics (IUTAM), European Ceramic Society (ECS), European Society Precision Engineering and Nanotechnology (EuSPEN) (National Node), European Network for Superconductivity (SCENET) (National Node), International Group Environmental Manufacturing (ICEM), Superconductivity Society (Founder and Chairman), New York Academy of Sciences, Journal of Materials Processing Technology (Editorial Board), England, Journal of Crashworthiness (Editorial Board), England, Journal of Education Systems (Editorial Board), Ukraine. Previously: Commission of the European Communities European Coal and Steel Community (ECSC), International Journal Mechanical Sciences (Editorial Board), England, Journal Engineering Manufacture (Editorial Board), England, Journal Materials Product Technology (Guest Editor), England. Citation: Who's Who in Greece, Who's Who in Engineering, USA, Who's Who in the World, USA, Dictionary of International Biography, England, American Biographical Institute 5000 Personalities in the World, England, Hungarian Encyclopedia, Hungary. Published Work: The published work until today is related to Mechanics, Manufacturing Technology, Structural Plasticity and Materials Technology and consists of 23 Books and Monographs, 10 Textbooks and Over 350 Papers in refereed Journals and Conference Proceedings.



Dr. Eduardo Mendizábal-Mijares

Centre for Exact Sciences and Engineering (CUCEI)

University of Guadalajara

Mexico

Título de la Presentación/Presentation Title: POLYMERIZACIÓN EN MICROEMULSIÓN.

Eduardo Mendizábal Mijares es profesor en la Universidad de Guadalajara, obtuvo su Licenciatura en Ingeniería Química en la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad de Guadalajara, la Maestría en Ingeniería Química en la Universidad de California. Berkeley y el Doctorado en Ciencias en la Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, México (1998). Es Miembro de la Academia Mexicana de Ciencias, del Sistema Nacional de Investigadores y del Foro Consultivo Científico y Tecnológico del CONACyT. Recibió el Premio al Ingeniero Químico del año 2001. Colegio de Ingenieros Químicos de Jalisco y el Premio al Mérito Profesional, Federación de Colegios de Profesionistas de Jalisco, 1996. Ha impartido cursos en la Universidad del País Vasco y en la Escuela

COMAT 2003-XVI Congreso Nacional de la SPM. Programa Técnico

COMAT 2003-XVI SPM National Meeting. Technical Programme

Internacional de Polímeros, Venezuela. Ha publicado 67 artículos en revistas internacionales. Es consultor de empresas del ramo de polímeros y cuenta con una patente.

Professor Krzysztof Matyjaszewski

*Department of Chemistry
Carnegie Mellon University
United States of America*



Título de la Presentación/Presentation Title: CONTROL OF MICROSTRUCTURE AND MACROMOLECULAR STRUCTURE BY LIVING RADICAL POLYMERIZATION.

Education: Polish Academy of Sciences, Ph.D., 1976. Professional Interests: Dr. Kris Matyjaszewski joined the Department of Chemistry of Carnegie Mellon University as an adjunct professor in 2000. He has been at Carnegie Mellon University since 1985, where he has served as a Head of the Chemistry Department from 1994 to 1998 and is currently a J.C. Warner Professor. Prior to that he held postdoctoral research appointment at the University of Paris, University of Florida and Polish Academy of Sciences. Dr. Matyjaszewski has been a Visiting Professor at the University of Freiburg, Ulm, Payreuth (Germany) and in Paris, Strasbourg, and Bordeaux (France). Dr. Matyjaszewski's research encompasses two major areas: controlled/living polymerization by radical/ionic mechanisms and inorganic/organometallic polymers. Recent work has focused on: Mechanistic and synthetic aspects of atom transfer, radical polymerization (ATRP); Various controlled radical polymerization (nitroxide mediated and degenerative transfer); Structure-reactivity in controlled/living radical polymerization; Novel block, graft and gradient copolymers; Functional polymers and telechelics; Hyperbranched and star-like (co)polymers; Hydrogels, water soluble and amphiphilic copolymers; Polymerization in homogenous and dispersed aqueous media; Inorganic-organic hybrids; Nanocomposites and nanopatterned surfaces; Structure-property correlation for various polymer systems. Selected Publications: K. Matyjaszewski, "Transition Metal Catalysis in Controlled Radical Polymerization: Atom Transfer Radical Polymerization," *Chem. Eur. J.*, 5, 3095 (1999); T.E. Patten, J. Xia, T. Abernathy, K. Matyjaszewski, "Polymers with Very Low Polydispersities from Atom Transfer Radical Polymerization", *Science*, 272, 866 (1996); K. Matyjaszewski, Ed., "Controlled Radical Polymerization", *Amer. Chem. Soc.*, Washington D.C., 1998 and three Chapters therein; K. Matyjaszewski, Ed., "Controlled/Living Radical Polymerization", *Amer. Chem. Soc.*, Washington D.C., 2000 and six Chapters therein.

Professor Hanoch D. Wagner

*Department of Materials and Interfaces
The Weizmann Institute of Science
Israel*



Título de la Presentación/Presentation Title: RECENT ADVANCES IN THE MECHANICS OF CARBON NANOTUBES AND THEIR COMPOSITES.

Born: December 26, 1953, in Tel-Aviv, Israel. Lived in Brussels, Belgium (1956-1975). Professional Experience: *The Weizmann Institute of Science, Department of Materials and Interfaces:* Professor (2000–present), Associate Professor (1991-2000), Senior Scientist (1987-1991), Scientist (1986–1987),

COMAT 2003-XVI Congreso Nacional de la SPM. Programa Técnico

COMAT 2003-XVI SPM National Meeting. Technical Programme

Postdoctoral Fellow (1985–1986); *Cornell University, Sibley School of Mechanical and Aerospace Engineering, Ithaca, New York*; Postdoctoral Associate and Lecturer (1982–1985); *The Hebrew University of Jerusalem*; Instructor (1979–1982). Research Interests: Composite Materials, Interfaces and Surfaces, Carbon nanotubes, Fracture Physics and Micromechanics, Fiber and Polymer Science, Stochastic Processes and Reliability, Biological Composites. Education: 1982-1985 - *Postdoctoral Associate (Mech. & Aerospace Engng)*, Cornell University (with S. Leigh Phoenix); 1983 - *Ph.D (Materials Science)*, The Hebrew University of Jerusalem, Israel; 1977 - *M. Sc. (Materials Science)*, The Hebrew University of Jerusalem, Israel; 1975 - *License (Physics)*, The Free University of Brussels, Belgium. Visiting Positions: *Guest Professor* (University of Sheffield, UK, June-September 2002; Technical University Hamburg-Harburg, German Science Foundation, June-October 2000 & University of Connecticut, June-August 1999); *Guest Scientist*, CNRS Lyon, Summer 2000; Technical University Hamburg-Harburg, German Science Foundation (DFG), November 1998; Institute of Polymer Research Dresden, Germany, July 1998; Federal Institute for Materials Research & Testing (BAM), Berlin, Germany, August 1996, August 1997; Technical University Hamburg-Harburg, German Science Foundation (DFG), September 1995; Stein Fellow at Drexel University, July-September 1994; Department of Materials, University of Trento, Italy, March 1994; Exxon Research and Engineering, Annandale, New Jersey; August 1992 - July 1993; Université de Rennes, France; November 1990, December 1991, November 1992; National Institute of Industrial Technology, Buenos Aires; Argentina; August 1989; Centre for Composite Materials, Imperial College of Science and Technology, London, U. K.; July 1987; Department of Mathematics, Imperial College of Science and Technology, London, U. K., and Department of Mathematics, the University of Guilford Surrey, U. K.; July 1986. Awards and Distinctions: The Stein Visiting Fellowship at Drexel University, July-September 1994; The Fiber Society Award for Distinguished Achievement, New Orleans, December 1991; The Somach-Sachs Prize in Chemistry, The Weizmann Institute of Science, 1990; J. and A. Laniado Career Development Chair, The Weizmann Institute of Science, 1986-1991. Professional Affiliations: American Physical Society, Materials Research Society, The Fiber Society, Israel Polymer and Plastics Society, Society for Advancement of Materials and Process Engineering, Sigma Xi. Additional Professional Activities: 1998: Chairman of the Plueddemann Award Committee for Excellence in Interface Science (ICCI-7, Japan); 1997: Chairman of the International Award Committee, The Fiber Society; 1996-1998: Member of the International Award Committee, The Fiber Society; 1992-1995: Secretary of the Israeli Plastics and Polymers Society.

Professor Alexander N. Guz

*Head of the Institute of Mechanics
National Academy of Sciences of Ukraine
Ukraine*



Título de la Presentación/Presentation Title: THE STUDY AND ANALYSIS OF NON-CLASSICAL PROBLEMS OF FRACTURE AND FAILURE MECHANICS OF COMPOSITES.

Alexander N. Guz was born January 29, 1939 in Ichnia of Chernigov region of Ukraine and graduated from the Mechanics and Mathematics Department of Kiev State University in 1961. He has worked at the Institute of Mechanics of the NASU (National Academy of Sciences of Ukraine) since 1960, receiving an appointment as Chairman of the Department on Continuum Dynamics and Stability (1967) and serving as Director of the Institute of Mechanics of the NASU (from 1976 until present). He received the Candidate of Sciences degree (1962) and the Doctor of Sciences degree (1965). He was named Professor (1969). He is Academician of the NASU (1978), the Member of the Academia Europea (1992), Fellow of the New York Academy of Sciences (1997), Fellow of the World

COMAT 2003-XVI Congreso Nacional de la SPM. Programa Técnico
COMAT 2003-XVI SPM National Meeting. Technical Programme

Innovation Foundation (2001) and Member of the European Academy of Sciences (2002). His principal scientific results have been obtained in the mechanics of deformable solids and related problems of continuum mechanics: the three-dimensional theory of stability of deformable bodies, the theory of propagation and diffraction of elastic waves in multi-connected bodies with initial stresses, stress concentration around holes in shells, the mechanics of composites and constructive utilizing them, aerohydroelasticity, non-classical problems of fracture mechanics, rock mechanics, dynamics of viscous compressible liquid, contact problems, and non-destructive methods of stress determination. He is the author or co-author of 51 monographs and more than 800 scientific paper. He has trained 31 Doctors and more than 90 candidates of Sciences. He is a recipient of State Prize of USSR (1985) and State Prizes of Ukraine (1979, 1988), Nominative Prize of NASU (1979, 1983, 2000). He serves in the editorial boards of some foreign scientific journals, is the editor-in-chief of the international journal *Prikladnaya Mekhanika* (since 1976), and in Chairman of the National Committee of Ukraine on Theoretical and Applied Mechanics since 1993. Multivolume collective books of a fundamental character have been written, compiled, and published under his direction and with his direct participation.

Dr. Manuel Aguilar-Vega

Head of the Materials Unit

*Centre for Scientific Investigation of Yucatan (CICY)
Mexico*



Título de la Presentación/Presentation Title: ESTRUCTURA DE ARAMIDAS Y LA RELACIÓN CON SU CAPACIDAD DE TRANSPORTE Y SEPARACIÓN DE GASES.

Manuel de Jesús Aguilar Vega es Investigador Titular B, en la Unidad de Materiales del Centro de Investigación Científica de Yucatán A.C., en donde desarrolla proyectos de investigación en las áreas de síntesis de polímeros aromáticos y la determinación de sus propiedades de transporte de gases y sobre la modificación de fibras naturales para su uso en materiales compuestos. Se recibió de Ingeniero Químico en la Universidad Autónoma de Zacatecas, y después de varios años de trabajo en la industria, curso estudios de maestría en Ingeniería Química en la Universidad del Sur de California en los Ángeles. Posteriormente curso estudios de doctorado en Ingeniería Química en la Universidad de Texas en Austin. Ha realizado 25 publicaciones arbitradas principalmente en el área de polímeros para uso en materiales compuestos y membranas para separación de gases. Es actualmente el Director de la Unidad de Materiales, y es profesor del posgrado en Materiales Poliméricos del Centro.

LISTA DE EXPOSITORES Y/O PATROCINADORES

(al momento de imprimir)

LIST OF EXHIBITORS AND/OR SPONSORS

(at press time)

- ACADEMIA MEXICANA DE CIENCIAS

Mexico

Contact: Renata Villalba Cohen

E-mail: academia@amc.unam.mx

Tel: +52 (55) 5849-5522

- B. MEDINA

Mexico

Contact: Beatriz Medina

E-mail: bmedina@sureste.com

Tel: +52 (999) 926-0726

- BROOKHAVEN INSTRUMENTS CORP. / SATELSA, S.A. DE C.V.

Mexico/USA

Contact: Marcela Palafox

E-mail: satel@infosel.net.mx

Tel: +52 (442) 218-87-29

- CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA DE YUCATÁN, A.C (CICY)

Mexico

Contact: Alfonso Larqué

E-mail: dirgen@cicy.mx

Tel: +52 (999) 981-39-61

- DIRECCIÓN DE CONVENCIONES Y EXPOSICIONES DEL GOBIERNO DEL ESTADO DE YUCATÁN

Mexico

Contact: Kitzia Morales

E-mail: kitzia.morales@mayayucatan.com.mx

Tel: +52 (999) 942-19-55

- HARRY MAZAL, S.A. DE C.V.

Mexico

Contact: Javier Nava

E-mail: jnava@mazal.com.mx

Tel: +52 (55) 5396-4991

COMAT 2003-XVI Congreso Nacional de la SPM. Programa Técnico
COMAT 2003-XVI SPM National Meeting. Technical Programme

- PERKIN ELMER DE MÉXICO, S.A. (MERIEQUIPOS)

Mexico

Contact: Joaquín Cano

E-mail: Joaquin.Cano@perkinelmer.com

Tel: +52 (55) 5651-7077

- SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO (SPM)

Mexico

Contact: Eduardo Vivaldo

E-mail: vivaldo@servidor.unam.mx

Tel: +52 (55) 5622-5361

- THIRD WORLD ACADEMY OF SCIENCE

Italy

Contact: Mohamed H.A. Hassan

E-mail: info@twas.org

Tel: +39 040 224559

- WATERS S.A. DE C.V.

Mexico

Contact: Miguel Santini

E-mail: miguel_santini@Waters.com

Tel: +52 (55) 5524-7636

PROGRAMA TÉCNICO/TECHNICAL PROGRAMME

MONDAY, NOVEMBER 3, 2003

REGISTRATION	17:00 - 19:00 hrs
WELCOME RECEPTION	19:00 - 20:00 hrs

TUESDAY, NOVEMBER 4, 2003

CEREMONIA DE INAUGURACIÓN OPENING CEREMONY	8:30 - 9:00 hrs
---	-----------------

REGISTRATION	11:00 - 13:00 hrs
--------------	-------------------

SALA/ROOM 1: SESIONES PLENARIAS/PLENARY SESSIONS

Hora/Time	Clave/Code	Título de la Presentación y Ponente Presentation Title and Speaker
09:00-09:50	PLE1	MODELING OF TRABECULAR BONE AS A HIERARCHICAL MATERIAL Iwona M. Jasiuk <i>The Gorge W. Woodruff School of Mechanical Engineering Georgia Institute of Technology (USA)</i>
09:50-10:40	PLE2	ESTRUCTURA DE ARAMIDAS Y LA RELACIÓN CON SU CAPACIDAD DE TRANSPORTE Y SEPARACIÓN DE GASES Manuel de Jesús Aguilar-Vega <i>Head of the Materials Unit Centre for Scientific Investigation of Yucatan-CICY (Mexico)</i>
16:00-16:50	PLE9	RECENT ADVANCES IN THE MECHANICS OF CARBON NANOTUBES AND THEIR COMPOSITES Hanoch Daniel Wagner <i>Department of Materials and Interfaces The Weizmann Institute of Science (Israel)</i>

SALA/ROOM 1: SESIONES TÉCNICAS DE LA SPM / SPM TECHNICAL SESSIONS

Hora/Time	Clave/Code	Título de la Presentación y Autor(es) Presentation Title and Author(s)
10:50-11:10	SMC1	Desempeño De Iniciadores Multifuncionales Cíclicos En La Síntesis De HIPS <i>P. Acuña, G. Morales, R. Díaz, F. Avalos</i>

COMAT 2003-XVI Congreso Nacional de la SPM. Programa Técnico
COMAT 2003-XVI SPM National Meeting. Technical Programme

11:10-11:30	SMC2	Polimerización De Cloruro De Vinilo Con El Sistema Tricloroindeniltitanio-Metilaluminoxano (Primera Parte) <i>G. Cadenas, V. Ponce, R. Benavides, I. Palos, B. Huerta</i>
11:30-11:50	SMC3	Estudio De La Polimerización De Poli- Isobutilvinil Éter Con El Sistema Catalítico $C_9H_7TiCl_3/MAO$ <i>I. Palos, V. H. Ponce, S. Kniajanski, G. Cadenas</i>
11:50-12:10		RECESO/BREAK
12:10-12:30	SMC4	Heterogenización Del Sistema $(nBuCp)_2ZrHAlH_4$ Activado Con Metilaluminoxano (MAO) Para La Obtención De Polietileno <i>R. A. Charles Galindo, O. Pérez Camacho, S. Kniajanski</i>
12:30-12:50	SMC5	Obtención De Una Resina De Intercambio Iónico A Base De La N-4-Carboxibutilmaleimida <i>S. Sepúlveda Guzmán, O. Pérez Camacho, O. Rodríguez Fernández</i>
12:50-13:10	SMC6	Síntesis Enzimática De Polianilina En Malla Molecular MCM-41 Con Diferentes Diámetros De Poro <i>E. Flores Loyola, J. L. Angulo Sánchez, J. Romero García, G. Sandoval Robles</i>
13:10-13:30	SMC7	Síntesis De Nuevas Estructuras Poliméricas Con Propiedades De Conductores Iónicos <i>J. Cardoso, M. Ramírez, D. Islas, M. Albores Velasco</i>
13:30-13:50	SMC8	Síntesis Y Caracterización Del Sistema $(Me_3Si-Cp)_2ZrHAlH_4/B(C_6F_5)_3$ Para La Polimerización De Etileno En Solución <i>R. González, O. Pérez, S. Kniajanski</i>
13:50-14:10	SMC9	Polimerización En Microemulsión Inversa De Poli(N-Isopropilacrilamida) Con Alto Contenido De Sólidos <i>E. Mendizábal, J. E. Puig, J. Cortes</i>
14:10-16:00		COMIDA/LUNCH
16:00-16:50	PLE9	Sesión Plenaria. Ver sala correspondiente Plenary Session. See corresponding room
17:00-17:20	SMC10	Cinética de la Polimerización Aniónica de Butadieno-Estireno <i>J. A. Tenorio, J. J. Benvenuta, C. Montiel, A. E. Chavéz, R. Herrera</i>
17:20-17:40	SMC11	Síntesis De Polianilinas Por Plasmas Inductivos <i>G. Fernández, G.J. Cruz, M.G. Olayo, J. Morales, R. Olayo</i>
17:40-18:00	SMC12	Efecto De La Concentración De Almidón En Una Red Polimérica Interpenetrada (IPN) A Partir De Poliuretano (PU)-Almidón Y Polimetilmetacrilato (PMMA) <i>R. Antonio Cruz, V. Olvera Izaguirre, A. M. Mendoza, M. Y. Chávez Cinco, M. Martínez Martínez</i>
18:00-18:20		RECESO/BREAK
18:20-18:40	SMC13	Modificación De Espumas De Poliuretano Con Diferentes

COMAT 2003-XVI Congreso Nacional de la SPM. Programa Técnico
COMAT 2003-XVI SPM National Meeting. Technical Programme

		Tipos De Celulosa Funcionalizada <i>A. M. Mendoza Martínez, J. L. Rivera Armenta, R. C. Antonio Cruz, M. Martínez Martínez, Y. Chávez Cinco, T. Heinze</i>
18:40-19:00	SMC14	Síntesis Y Caracterización De Hidrogeles Convencionales Y Microestructurados Termosensibles De Poli N-Isopropil Acrilamida <i>N. Tepale, V. V. Fernández, E. Mendizábal, J.E. Puig</i>
19:00-19:20	SMC15	Smart Hydrogels For Application In Microsystems: Synthesis And Characterization <i>K. F. Arndt, A. Richter, Th. Schmidt, D. Kuckling</i>
19:20-19:40	SMC16	Copolymerization Reactivity Ratios Estimation: A Differential Approach <i>F. López-Serrano, J. E. Puig and J. Álvarez</i>
19:40-20:00	SMC17	Kinetic And Colloidal Aspects On The Microemulsion Copolymerization Of Vinyl Acetate And Butyl Acrylate <i>H. Torres, N. Sosa and R. Peralta</i>

SALA/ROOM 2:

SESIONES TÉCNICAS DEL COMAT / COMAT TECHNICAL SESSIONS

Hora/Time	Clave/Code	Título de la Presentación y Autor(es) Presentation Title and Author(s)
10:50-11:10	CNG1	Neat PE Fiber Composites by Crosslinking Compaction <i>S. Ratner, A. Weinberg, G. Marom</i>
11:10-11:30	CNG2	Orientation Of Shear Flow Induced Crystallinity In Short UHMWPE And Aramid Fiber Reinforced IPP Composites <i>D. Dikovsky, G. Marom, C. Avila Orta, R. Somani, L. Yang and B. Hsiao</i>
11:30-11:50	CNG3	Formación De Estructuras Fibrilares Y Laminas De Un Complejo Conductor De Polianilina Embebidas En Una Matriz De Polipropileno Mediante Un Proceso In-Situ <i>R. H. Cruz-Estrada, C. V. Cupul-Manzano, F. I. Lizama-Tzec, G. A. Moguel-Campos</i>
11:50-12:10		RECESO/BREAK
12:10-12:30	CNG4	Una Alternativa para la Reutilización de Materiales de Desecho del Sector Salud. <i>L. Mena Cáceres, H. Carrillo Escalante, A. Valadez González y F. Hernández-Sánchez</i>
12:30-12:50	CNG5	Production Of Fibrillar Structures Of A Polyaniline Complex Using An In-Situ Deformation Process <i>R. H. Cruz-Estrada</i>
12:50-13:10	CNG6	Ternary Post-Consumer Polypropylene / High Impact Polystyrene / Filler Composite For Uniaxially Oriented Film <i>R. M. Campomanes Santana and S. Manrich</i>

COMAT 2003-XVI Congreso Nacional de la SPM. Programa Técnico
COMAT 2003-XVI SPM National Meeting. Technical Programme

13:10-13:30	CNG7	Development Of Low-Cost Polymeric Composites With Flame Retarding And Antimicrobial Properties <i>L. R. M. Estevão, M. Le Bras, R. Delobel, L. C. Mendonça Hagler, R. S. V. Nascimento</i>
13:30-13:50	CNG8	LPDE/MMT Nanocomposites for Film Applications <i>L. Mendez, C. Guerrero, P. Lafleur, K. Stoeffler</i>
13:50-14:10	CNG 9	Preparación Y Caracterización De Materiales Compuestos Poliméricos Electroconductores Con Uso Potencial En Sensores Químicos <i>M. M. Castillo Ortega, T. Castillo Castro, M. I. Villarreal Robles, P. Herrera Franco, R. Olayo González</i>
14:10-16:00		COMIDA/LUNCH
16:00-16:50	PLE9	Sesión Plenaria. Ver sala correspondiente Plenary Session. See corresponding room
17:00-17:20	CNG10	Biomposites Con Propiedades De Retardancia De Flama Para La Industria De La Construcción <i>C. Hernández, C. Algravez, M. L. Camacho, J. L. Correa y E. A. Zaragoza</i>
17:20-17:40	CNG11	Biodegradable Composite Materials For Food Packaging <i>A. Iannoni, A. Terenzi, A. Jimenez, J. M. Kenny</i>
17:40-18:00	CNG12	Foams and nanocomposites from biodegradable polymers <i>S. Iannace, E. Di Maio, Y. Di, L. Nicolais</i>
18:00-18:20		RECESO/BREAK
18:20-18:40	CNG13	Chemical Modification Of Sugar Cane Bagasse Fibers For Eco-Friendly Composites With Improved Properties <i>A. Zizumbo, E. García Hernández, R. Y. De Coss, A. Álvarez Castillo, P. J. Herrera Franco and A. Licea Claverie</i>
18:40-19:00	CNG14	Sisal CTMP Paper Treated Under Pentafluorophenyl-Dimethyl Silane Cold-Plasma Conditions For Hydrophobic Properties <i>F. Navarro, F. Dávalos, J. Turrado, F. Denes, R. Young and J. Ramos</i>
19:00-19:20	CNG15	Preparación y Caracterización de Materiales Compuestos Termoplásticos Unidireccionales por Polvos vs. Solución <i>J.A. Argáez-Canul, J.G. Carrillo-Baeza, P.I. González -Chi</i>
19:20-19:40	CNG16	Structure Properties Relationship Of Cellulose Derivatives/Starch Blends Reinforced With Short Sisal Fiber <i>Vera Álvarez, A. Vázquez</i>
19:40-20:00	CNG17	The Influence Of A Nanoparticulate Mineral Filler Addition On Water Sorption And Mechanical Properties Of Polyurethane/Sisal Composites <i>M. R. O. Pinto, S. M. L. Silva, L. H. Carvalho, V. M. Fonseca</i>

COMAT 2003-XVI Congreso Nacional de la SPM. Programa Técnico
COMAT 2003-XVI SPM National Meeting. Technical Programme

WEDNESDAY, NOVEMBER 5, 2003

REGISTRATION

11:00 - 13:00 hrs

SALA/ROOM 1:

SESIONES PLENARIAS/PLENARY SESSIONS

Hora/Time	Clave/Code	Título de la Presentación y Ponente Presentation Title and Speaker
09:00-09:50	PLE3	POLIMERIZACION EN MICROEMULSION Eduardo Mendizábal <i>Centre for Exact Sciences and Engineering (CUCEI) University of Guadalajara (Mexico)</i>
09:50-10:40	PLE4	EMERGING USES OF POLYMER NANOCOMPOSITES FOR CATALYSIS AND SELECTIVE MOLECULAR SEPARATIONS Richard J. Spontak <i>Department of Chemical Engineering North Carolina State University (USA)</i>

SALA/ROOM 1:

SESIONES TÉCNICAS DE LA SPM / SPM TECHNICAL SESSIONS

Hora/Time	Clave/Code	Título de la Presentación y Autor(es) Presentation Title and Author(s)
10:50-11:10	SPB1	Estudio De Las Propiedades Reológicas De Polímeros Asociativos Combinados Por Copolimerización Micelar <i>A. C. Lara Cenicerros, E. J. Jiménez Regalado</i>
11:10-11:30	SPB2	Aplicación Del Quitosano Al Tratamiento De Aguas Residuales <i>J. Cardoso, M. Ramírez, D. Islas, K. Shirai</i>
11:30-11:50	SPB3	Thin Films Of A Poly(Phenyl Alcoxy Ethynylene) For Led Devices <i>H. Barrientos, T. Del Rosso, E. Giorgetti, G. Margheri, E. Arias, I. Moggio, J. Romero</i>
11:50-12:10		RECESO/BREAK
12:10-12:30	SPB4	Cinética De Cristalización En Fibras De PET <i>L. H. May Hernández, F. Hernández Sánchez, P. I. González Chi</i>
12:30-12:50	SPB5	Crystallization Of Polypropylene From The Interval Where Both Melt And Crystals <i>H. Carrillo Escalante, R. Vera Graziano, L. F. Del Castillo, F. Hernández Sánchez</i>
12:50-13:10	SPB6	Estructura Y Propiedades De Copolímeros De Gradiente Sintetizados Por Emulsión <i>L. C. López Ureta, I. Reyes, C. F. Jasso</i>
13:10-13:30	SPB7	Estudio De Conductividad Eléctrica De Policloroanilinas Por Plasma <i>M. A. Enríquez, M. G. Olayo, J. Morales, R. Olayo</i>

COMAT 2003-XVI Congreso Nacional de la SPM. Programa Técnico
COMAT 2003-XVI SPM National Meeting. Technical Programme

13:30-13:50	SPB8	Evaluación Del Grado De Hinchamiento De Un Hidrogel De Poliacrilamida (PAAM) Y Un Derivado De Celulosa (TMSC) <i>R. Antonio Cruz, M. Y. Chávez Cinco, A. M. Mendoza, M. Martínez, V. Rivas Orta</i>
13:50-14:10	SPB9	Síntesis De Polímeros Biodegradables Por Biocatálisis Y Su Caracterización Por RMN-1H <i>J. G. Ancona León, A. Martínez Richa y A. Flores Carreón</i>
14:10-16:00		COMIDA/LUNCH
16:00-19:00		SESION DE CARTELES 1/POSTERS' SESSION 1

SALA/ROOM 2:

SESIONES TÉCNICAS DEL COMAT / COMAT TECHNICAL SESSIONS

Hora/Time	Clave/Code	Título de la Presentación y Autor(es) Presentation Title and Author(s)
10:50-11:10	MCAD1	Síntesis Y Caracterización De Un Vidrio Híbrido Orgánico-Inorgánico Fluorescente <i>M. Trejo-Durán, A. Martínez-Richa, V. M. Castaño, R. Vera Graziano</i>
11:10-11:30	MCAD2	Cristalización Isotérmica Del Nylon 6 Hibridizado Con Nanoarcillas <i>F. J. Medellín Rodríguez, A. Zapata Espinosa</i>
11:30-11:50	MCAD3	Nanoporous And Surface Modification Of Inorganic Substrates With Enzymatically Synthesized Polyaniline <i>J. L. Angulo Sánchez, J. Romero García, E. Flores Loyola, R. Cruz Silva, M. Farías, F. Castellón, A. Diaz, G. Sandoval Robles</i>
11:50-12:10		RECESO/BREAK
12:10-12:30	MCAD4	Rheological properties of PCL/clay nanocomposites <i>E. Di Maio, S. Iannace, L. Nicolais</i>
12:30-12:50	MCAD5	Síntesis De Recubrimientos Compósito De Materiales Refractarios <i>J. A. Montes de Oca Valero, J. P. Manaud, Y. LePetitcorps</i>
12:50-13:10	MCAD6	Transcrystallinity In Bromine Treated Fiber Reinforced Composites <i>A. Feldman, L. Vaisman, M. F. Gonzalez and G. Marom</i>
13:10-13:30	MCAD7	Syntheses Of Polyhedric Oligomeric Silsesquioxanes (Poss) And Their Use As Fillers On Methylmetacrylic-Based Dental Composites. <i>A. J. García, M. A. Carpio, J. A. Rivera, M. R. Estrada</i>
13:30-13:50	MCAD8	Mechanical Properties Of Hybrid Vegetable / Glass Fiber Fabric Reinforced Unsaturated Polyester Composites <i>W. S. Cavalcanti, L. H. de Carvalho</i>
14:10-16:00		COMIDA/LUNCH
16:00-19:00		SESION DE CARTELES 1/POSTERS' SESSION 1

COMAT 2003-XVI Congreso Nacional de la SPM. Programa Técnico
COMAT 2003-XVI SPM National Meeting. Technical Programme

THURSDAY, NOVEMBER 6, 2003

REGISTRATION

11:00 - 13:00 hrs

SALA/ROOM 1:

SESIONES PLENARIAS/PLENARY SESSIONS

Hora/Time	Clave/Code	Título de la Presentación y Ponente Presentation Title and Speaker
9:00-9:50	PLE5	CONTROL OF MICROSTRUCTURE AND MACROMOLECULAR STRUCTURE BY LIVING RADICAL POLYMERIZATION Krzysztof Matyjaszewski <i>Department of Chemistry Carnegie Mellon University (USA)</i>
9:50-10:40	PLE6	NUMERICAL AND PHYSICAL MODELLING OF CRASHWORTHY THIN-WALL STRUCTURES A.G. Mamalis <i>Head of the Manufacturing Technology Division National Technical University of Athens (Greece)</i>

SALA/ROOM 1:

SESIONES TÉCNICAS DE LA SPM / SPM TECHNICAL SESSIONS

Hora/Time	Clave/Code	Título de la Presentación y Autor(es) Presentation Title and Author(s)
10:50-11:10	PPB1	Determinación límite de esfuerzos para un sistema continuo en materiales Elasto-viscoplásticos <i>J.L. Pulido Delgado, F.J. Medellín Rodríguez</i>
11:10-11:30	PPB2	Effect Of The Electrostatic Interactions On The Shear Banding Flow Of Complex Fluids <i>M. A. González Arroyo, E. R. Macías, J. I. Escalante, F. Bautista, J. E. Puig</i>
11:30-11:50	PPB3	Caracterización De Mezclas De Poliolefinas Mediante Aplicación De La Técnica SSA (Sucesive Self Nucleation) <i>B.M. Huerta Martínez</i>
11:50-12:10		RECESO/BREAK
12:10-12:30	PPB4	Degradación A Baja Temperatura De Formulaciones De PVC Entrecruzadas Con Radiación Gamma <i>R. Benavides, A. Castañeda, M. E. Martínez Pardo, M. Sánchez Adame</i>
12:30-12:50	PPB5	Measurements of Heat Capacity using a Differential Scanning Calorimeter: Measuring Areas. <i>F. Hernández Sánchez</i>
12:50-13:10	PPB6	Efecto De La Relación De Viscosidad Y La Composición En La Coalescencia De Mezclas De Polímeros Inmiscibles PS/PEAD

COMAT 2003-XVI Congreso Nacional de la SPM. Programa Técnico
COMAT 2003-XVI SPM National Meeting. Technical Programme

		<i>M. O. Vázquez, O. G. Bello, y R. González Núñez</i>
13:10-13:30	PPB7	Physical Interpretation Of Rheological Parameter Used In A Fractional Model Of Maxwell On The Modeling Of End-Functionalized Polybutadienes <i>O. Robles Vásquez, J. I. Escalante, J. E. Puig, and O. Manero</i>
13:30-13:50	PPB8	Diagramas De Separación En Fases Para El Sistema Poliestireno/Poli(Metacrilato De Metilo)/Estireno <i>C. Sánchez Peña, L. J. González-Ortiz</i>
13:50-14:10	PPB8-A	Migración De Partículas Deformables A La Superficie De Un Frente Móvil De Un Fluido En Un Canal Rectangular <i>R. Montiel Campos, R. A. Katz Kauffmann, O. Manero Brito</i>
14:10-16:00		COMIDA/LUNCH
16:00-19:00		SESION DE CARTELES 2/POSTERS' SESSION 2

SALA/ROOM 2:

SESIONES TÉCNICAS DEL COMAT / COMAT TECHNICAL SESSIONS

Hora/Time	Clave/Code	Título de la Presentación y Autor(es) Presentation Title and Author(s)
10:50-11:10	MCAD9	Comportamiento De Nanopartículas Magnéticas Tratadas Con Diferentes Cantidades De Agentes De Acoplamiento Introducidas En HDPE <i>R. G. Ruiz Moreno, L. A. García Cerda, O. Rodríguez Hernandez</i>
11:10-11:30	MCAD10	Non-Linear Analysis Of Cement Matrix Reinforced With Sisal Fibers In Bending <i>P. R. L. Lima and R. D. Toledo Filho</i>
11:30-11:50	MCAD11	Preparation And Characterization Of Bentonite/Poly Vinylbutyral Nanocomposite Film <i>A. G. Moreira, H. Wiebeck, J. Dweck, P. Souza Santos, F. R. Valenzuela Díaz</i>
11:50-12:10		RECESO/BREAK
12:10-12:30	MCAD12	Caracterización Mecánica De Un Material Compuesto Para Su Uso En Prótesis Por Arriba De La Rodilla <i>C. Ley Leal, R. F. Vargas Coronado, J. V. Cauich Rodríguez</i>
12:30-12:50	MCAD13	Percolación Eléctrica De Mezclas De Polímeros Inmiscibles Y Negro De Humo <i>J. Guillén Mallette</i>
12:50-13:10	MCAD14	Percolación Eléctrica De Compuestos Bifásicos Polímero-Negro De Humo <i>J. Guillén Mallette, P. Fuentes Carrillo, J. Canché Barrera, C. Cupul Manzano</i>
13:10-13:30	MCAD15	Efecto Del Tiempo De Curado En La Caracterización Mecánica De Materiales Compuestos Reforzados Con

COMAT 2003-XVI Congreso Nacional de la SPM. Programa Técnico

COMAT 2003-XVI SPM National Meeting. Technical Programme

		Tejido Tipo Petatillo <i>Y. Gamboa Ku, J. Flores Estrella, <u>J. Rodríguez Laviada</u>, C. R. Rios Soberanis</i>
13:30-13:50	MCAD16	Compression Failure of Sandwich Specimens with and Without Face/Core Debonds <i>V.P. Vadakkeveedu, <u>L. A. Carlson</u> and F. Aviles</i>
14:10-16:00		COMIDA/LUNCH
16:00-19:00		SESION DE CARTELES 2/POSTERS' SESSION 2

COMAT 2003-XVI Congreso Nacional de la SPM. Programa Técnico
COMAT 2003-XVI SPM National Meeting. Technical Programme

FRIDAY, NOVEMBER 7, 2003

SALA/ROOM 1:

SESIONES PLENARIAS/PLENARY SESSIONS

Hora/Time	Clave/Code	Título de la Presentación y Ponente Presentation Title and Speaker
9:00-9:50	PLE7	THE STUDY AND ANALYSIS OF NON-CLASSICAL PROBLEMS OF FRACTURE AND FAILURE MECHANICS OF COMPOSITES Alexander Guz <i>Head of the Institute of Mechanics National Academy of Sciences of Ukraine (Ukraine)</i>
9:50-10:40	PLE8	MATRIX CRACKING DAMAGE IN COMPOSITE MATERIALS: CONSEQUENCES, MODELLING AND DETECTION USING FIBRE OPTICAL SENSORS Stephen L Ogin <i>Centre for Engineering Materials and Structures University of Surrey (United Kingdom)</i>

SALA/ROOM 1:

SESIONES TÉCNICAS DE LA SPM / SPM TECHNICAL SESSIONS

Hora/Time	Clave/Code	Título de la Presentación y Autor(es) Presentation Title and Author(s)
10:50-11:10	PPB9	Influencia Del Poli(Estireno-Inj-Metacrilato De Metilo) En El Comportamiento De Fases Inicial Y Envejecido De Mezclas PS/PMMA <i>D. Quintero González, S. M. Nuño Donlucas, <u>L. J. González Ortiz</u></i>
11:10-11:30	PPB10	Efecto De La Adición De Polisulfona Sobre Las Propiedades Mecánicas Del Sistema Epóxico DGEBA/DDS <i>J. Rodríguez Laviada, K. Cota Álvarez y M. Arellano</i>
11:30-11:50	PPB11	Estudio Reologico De Las Fases Vesiculares Sometidas A Esfuerzos De Corte <i>M. A. Medrano Zúñiga, J. I. Escalante Vázquez</i>
11:50-12:10		RECESO/BREAK
12:10-12:30	PPB12	Efecto Del Tamaño De Partícula Sobre Las Propiedades Mecánicas De Polímeros Núcleo-Coraza <i>M. Puca Pacheco, M. Rabelero Velasco, G. Canché Escamilla, E. Mendizábal Mijares y J. E. Puig Arévalo</i>
12:30-12:50	PPB13	Unsteady State Bidirectional Heat Transfer Processes In Polypropylene With Heat Generation By Crystallization: The Ozawa Equation <i>C. Albano, J. Papa, L. León, W. Bare, J. F. Fernández, T. Perez, M. Cadenas</i>

COMAT 2003-XVI Congreso Nacional de la SPM. Programa Técnico
COMAT 2003-XVI SPM National Meeting. Technical Programme

12:50-13:10	PPB14	Propiedades de Separación de Gases de Poliamidas Aromáticas que Contienen el Grupo Hexafluoroisopreno <i>C. Carrera Figueiras, M. Aguilar Vega</i>
13:10-14:30		ASAMBLEA GENERAL DE LA SPM SPM GENERAL ASSEMBLY

SALA/ROOM 2:

SESIONES TÉCNICAS DEL COMAT / COMAT TECHNICAL SESSIONS

Hora/Time	Clave/Code	Título de la Presentación y Autor(es) Presentation Title and Author(s)
10:50-11:10	MI1	Model Of Laminated Composites With Unilateral Contact And Friction Between Laminas <i>V. V. Zozulya</i>
11:10-11:30	MI2	Numerical Simulation Of The Mechanical Behavior Of A Composite Pressure Vessel By Using The Finite Element Method <i>G. Vargas Silva, A. Miravete de Marco, and J. Cruz Riaño</i>
11:30-11:50	MI3 (Se presentará como cartel/To be presented as poster)	About The Formation Of Epoxy-Diamine/Aluminum Interphase <i>S. N. Goyanes, F. Saavedra, G. Rubiolo and A.J. Roncaglia</i>
11:50-12:10		RECESO/BREAK
12:10-12:30	MI4	Análisis Micromecánico De Interfases En Materiales Compuestos De Fibra Termoplástica Y Matriz Termofija Por Medio De La Técnica De Fotoelasticidad II <i>J. M. Vázquez, P. I. González-Chi</i>
12:30-12:50	MI5	Mecánica De Fractura Aplicada A La Delaminación De Materiales Compuestos Laminados <i>A. Díaz Díaz, Jean-François Caron</i>
12:50-13:10	MI6	Influencia De La Humedad Absorbida Sobre Las Propiedades De La Interface Resina Epóxica / Fibra De Carbón <i>J. Cauich Cupul, A. Valadez González, M. Moreno Chulim. y P. Herrera-Franco</i>

COMAT 2003-XVI Congreso Nacional de la SPM. Programa Técnico
COMAT 2003-XVI SPM National Meeting. Technical Programme

SALA 3:
SESIONES DEL MINI-SIMPOSIO
“NUEVOS PROCESOS DE POLIMERIZACION”

ROOM 3: MINI-SYMPOSIUM SESSIONS:
“NEW POLIMERIZATION PROCESSES”

Hora/Time	Clave/Code	Título de la Presentación y Autor(es) Presentation Title and Author(s)
10:50-11:20	SIMP1	Importance of Catalysis in Controlled/Living Radical Polymerization <i>K. Matyjaszewski</i>
11:20-11:50	SIMP2	Polymers in Supercritical Carbon Dioxide: Science and Technology <i>G. Luna Bárcenas</i>
11:50-12:10		RECESO/BREAK
12:10-12:30	SIMP3	Nitroxided Mediated Styrene-Maleic Anhydride Copolymerization <i>E. Saldivar, E. Fernández, G. Fuentes, J. Bonilla, G. Zacahua, L. Alexandrova</i>
12:30-12:50	SIMP4	Modeling of Free Radical Copolymerization with Crosslinking of Vinyl/Divinyl Monomers in Carbon Dioxide at Supercritical Conditions <i>I.A. Quintero-Ortega and E. Vivaldo-Lima</i>
12:50-13:10	SIMP5	Living Radical Synthesis and Morphology of Styrene-Acrilonitrile Block Copolymers. <i>G. Zacahua, R. Alexander-Katz, E. Saldivar and J. Bonilla</i>

SESIONES DE CARTELES/POSTERS' SESSIONS

SESIONES DE CARTELES 1/POSTERS' SESSIONS 1

WEDNESDAY, NOVEMBER 5, 2003

16:00 - 19:00 hrs

SESIONES DE LA SPM/SPM SESSIONS

CLAVE/CODE	TITULO DEL TRABAJO Y AUTOR(ES) WORK TITLE AND AUTHOR(S)
PPB1P	Compatibilización De Una Mezcla De HDPE/LDPE/LLDPE/PET <i>J. G. Martínez, R. Benavides, C. Guerrero, B. E. Reyes</i>
PPB2P	Melting-Recrystallization Process In Polyethylenes <i>A. Rocha and A. Manzur</i>
PPB3P	Caracterización Molecular Y Reológica De Poliolefinas Comerciales <i>M. T. Rodríguez Hernández, A. Pérez Chantaco, J. L. Angulo Sánchez</i>
PPB4P	Estudio Dinámico Mecánico De Mezclas Tricomponentes Formadas Por Polietileno-Polipropileno-Hule Natural <i>F. Hernández-Sánchez, A. Manzur y R. Olayo</i>
PPB5P	Desarrollo De Una Pelicula Termocontroladora Para Aplicación En Invernadero <i>M. C. González Cantú, J. Oliva Padilla, S. Sánchez López</i>
PPB6P	Cristalización De Polipropileno Isotáctico <i>M. Barba Gutiérrez, M. R. Arellano Martínez, A. González Álvarez</i>
SPB1P	Structure and properties of model polybutadienes and HIPS <i>M. R. Rivera, R. Herrera Nájera, and L. Ríos Guerrero</i>
SPB2P	Distributed Micro-Bend Optical Sensor With Directional Swelling And Optimal Elastomer Performance <i>M. Mendoza, A. Carrillo, A. Rosas, and A. Márquez</i>
SPB3P	Reforzamiento De Una Matriz De Resina Epóxica Con Partículas Estructuradas Multicapa <i>S. Duarte Aranda, G. Canché Escamilla</i>
SPB4P	Rheological Characterization And Modeling Of End - Functionalized Block Copolymers <i>J. Cruz, O. Robles Vásques, J. I. Escalante</i>
SPB5P	Diagrama De Fases Del Sistema Ternario Di-(2-Etilhexil) Sulfosuccinato De Sodio – Isoctano -Agua <i>A. López Cruz, J. Arellano Ceja, F. Bautista Rico</i>
SPB6P	Efecto Del Hinchamiento De Un Hidrogel De Alcohol Polivinílico (PVA) Con Carboximetilcelulosa (CMC) Y Acetato De Celulosa (AC) <i>R. Antonio Cruz, M. Y. Chávez Cinco, A. M. Mendoza M., M. Martínez M., E. A. Morales Cepeda</i>
SPB7P	Actividad Superficial en Sistemas Complejos: (Polímeros y Lodos) <i>J.A. Barrera, R. Olayo, J. Morales, J. Gomes, F.M. Cuervo</i>

COMAT 2003-XVI Congreso Nacional de la SPM. Programa Técnico
COMAT 2003-XVI SPM National Meeting. Technical Programme

SESIONES DEL COMAT/COMAT SESSIONS

CLAVE/CODE	TITULO DEL TRABAJO Y AUTOR(ES) WORK TITLE AND AUTHOR(S)
CNG1P	Estudio de la estructura de la celulosa mediante espectroscopia IR en madera de especies de eucalipto <i>U. Orea Igarza, R. Caple, L. R. Carballo Abreu, E. Cordero Machado, A. Bermello</i>
CNG2P	Empleo De La Calorimetría Diferencial De Barrido (DSC) En El Estudio De La Estructura De Biopolímeros Naturales (Celulosa) De Madera De Especies De Eucaliptos <i>U. Orea Igarza, R. Caple, L. R. Carballo Abreu, E. Cordero Machado, A. Bermello</i>
CNG3P	Rheology Of Melt Polypropylene Filled With Woodflour <i>N. E. Marcovich, J. M. Kenny, M. M. Reboredo, M. I. Aranguren</i>
CNG4P	Forward Roll Coating of Viscoelastic Fluids <i>M. Alcalá Sobrevilla, C. Guerrero, P. Tanguy, G. Ascanio</i>
CNG5P	A Novel Thermoplastic Composite Materials Made By The Powder Cloud Method <i>J. G. Carrillo Baeza, L. H. May Hernández, J. A. Argáez Canul, P. I. González Chi</i>
CNG6P	Development Of PET-Clay Nanocomposites <i>A. Sánchez Solís, I. Romero Ibarra, F. Calderas, M. R. Estrada, and O. Manero</i>
CNG7P (Se presentará oralmente/To be presented orally)	Preparación Y Caracterización De Materiales Compuestos Termoplásticos Unidireccionales Por Polvos Vs Solución <i>J. A. Argáez Canul, J. G. Carrillo Baeza, P. I. González Chi</i>
CNG8P	Modificación Superficial De Fibras De Madera Para La Formulación De Composites Termoplásticos <i>G. Gardea, R. Ibarra, E. A. Zaragoza</i>
CNG9P	Natural Fibers Based Composites – An Commercial Approach to Replace Man Made Fibers <i>Alcides Leao, J. C. Caraschi, N. Giacomini, Vagner Boer</i>
CNG10P	Efecto Del Mezclado En Fundido Sobre Las Propiedades Eléctricas De Mezclas PMMA/PEAD/NH <i>C. Cupul Manzano, P. Fuentes Carrillo, J. Gómez Martín, J. Guillén Mallette</i>
CNG11P	Efecto del Espesante en la Reología de las Suspensiones Empleadas como Recubrimiento <i>A. Sosa, C. Guerrero, G. Ascanio, P.J. Carreau, P.A. Tanguy</i>
CNG12P	Reflectivity Measurements Of Pan Nonwoven Treated By Acid And Impregnated With Polyaniline <i>L.C. Folgueras1, M.C. Rezende2*, and R. Faez</i>
MCAD1P	Efecto De La Degradación Higroscópica De Un Compuesto Fibra De Carbón/Resina Epóxica Sobre Las Propiedades Mecánicas.

COMAT 2003-XVI Congreso Nacional de la SPM. Programa Técnico
COMAT 2003-XVI SPM National Meeting. Technical Programme

	<i>E Pérez Pacheco, A Valadez González, P Herrera Franco</i>
MCAD2P	Incorporation Of Muds From Water Treatment Station In Red Ceramic Bodies <i>S. Cosin, V. F. Justo Kozievitch, M. Torres Moreno, P. Souza Santos, F. Valenzuela Díaz</i>
MCAD3P	Characterization Of The Mineral / Carbonous Material Nanocomposites Obtained From Smectitic Clay <i>J. Ramirez Franco, M. Ramos Vianna, D. Dos Reis, P. M. Buchler, J. Dweck, F. Valenzuela Diaz</i>
MCAD4P	Dependence Of The Glass Transition Temperature Of Epoxy-Diamiine / Aluminum Systems With The Coating Thickness <i>G. H. Rubiolo, F. Saavedra, A. J. Roncaglia, and S. Goyanes</i>
MCAD5P	Obtaining Carbon Fibers From Polyacrinolytrile <i>H. Carrillo Escalante, A. Valadez González, F. Hernández Sánchez</i>
MCAD6P	Estudio Termodinámico B-F-N-H-Si-C-O Para La Elaboración De BN A Gradiente De Propiedades. Para La Elaboración De Materiales Compósitos Unidireccionales <i>A. Lopez Marure, J. Bouix</i>
MCAD7P	Obtención De Materiales Compuestos Usando La Corteza Fibrosa (Bonote) De Coco Y Una Matriz De PMMA <i>C. Cid Antonio, E. Zapata Castillo , A. Canul Chuil, S. Duarte Aranda, G. Canché-Escamilla</i>
MI1P	Prediction Of Mechanical Behavior Of Thermoplastic ABS/PC For Composite Matrix <i>R. Balart, J. López, L. Sánchez, D. García</i>
MI2P	Surface Treatments On Flax Fibers. Interfacial And Mechanical Behavior Of Polypropylene Matrix Composites <i>P. Alvarez, A. Retegi, M. Tomassini, A. Arbelaiz, and I. Mondragon</i>
MI3P	About The Formation Of Epoxy-Diamine/Aluminum Interphase <i>S. N. Goyanes, F. Saavedra, G. Rubiolo and A.J. Roncaglia</i>

SESIONES DE CARTELES 2/POSTERS' SESSIONS 2

THURSDAY, NOVEMBER 6, 2003

16:00 - 19:00 hrs

SESIONES DE LA SPM/SPM SESSIONS

CLAVE/CODE	TITULO DEL TRABAJO Y AUTOR(ES) WORK TITLE AND AUTHOR(S)
SMC1P	Study of the Aggregation on a Novel Azo-dye Bearing a Poly (ethylene glycol) Side Chain and its Precursors by UV-vis and ¹ H-NMR Spectroscopy <i>G. Cedillo, I. Buendía, and E. Rivera</i>
SMC2P	Síntesis Y Caracterización De Polímeros Asociativos Hidrosolubles Conteniendo Grupos Cromóforos Obtenidos Por Copolimerización Micelar <i>E. J. Jiménez Regalado, S. A. Sandoval Lozano</i>
SMC3P	Hidrogeles Sensibles A La Temperatura Y Al pH En Base A Copolímeros De N-Isopropilacrilamida Con Espaciadores Alifáticos <i>A. Licea Claverie, R. Salgado Rodríguez, K. Friedrich Arndt</i>
SMC4P	Correlation Between the Expansion Factor and the Second Virial Coefficient of a Series of Poly(dimethylsiloxanes) <i>J. A. Villegas Gasca</i>
SMC5P	Propiedades Mecánicas A Tensión De Membranas A Base De Polidimetilsiloxano Comercial A Diferentes Tiempos De Curado <i>Y. Pérez Padilla, T. Toledano Thompson, A. Salas Padrón, M. Aguilar Vega</i>
SMC6P	Síntesis y Propiedades Mecánicas de Películas Obtenidas a Partir de Mezclas de Poli(estireno), St, y Copolímeros Estireno-co-Butil acrilato, St-co-BA. <i>W. Herrera Kao, M. Aguilar Vega</i>
SMC7P	Síntesis Por Plasma Y Caracterización De Compuestos Derivados Del Acetileno <i>M. Vásquez, G. J. Cruz, T. Timoshina, R. Olayo</i>
SMC8P	Conductividad Eléctrica En Polietileno Modificado Por Plasma <i>E. Colín, M. G. Olayo, G. J. Cruz, J. Morales, R. Olayo</i>
SMC9P	Síntesis Y Aplicación De Polímeros De Ácido Acrílico Superabsorbentes <i>L. Ramírez Zaleta, H. E. de Alva Salazar</i>
SMC10P	Determination Of The Crystal Structure Of Octyl-Carbamic Acid 8-Octylcarbamoxyloxy-Octa-3,5-Diynyl Ester (O3,5DE) In The Unexpected Space Group <i>P</i> 1 <i>C. Chavarín, C. Rodríguez de Barbarín, S. Bernès, and O. Manero</i>
SMC11P	Efecto De La Funcionalidad De La Policaprolactona En Redes Poliméricas Interpenetradas (IPN's) A Partir De Poliuretano/Policaprolactona/Poliestireno (PU/PCL/PS) <i>E. F. Rubio Cruz, R. C. Antonio Cruz, M. Martínez Martínez, A. M. Mendoza Martínez</i>
SMC12P	Influences Of The Heating Rate In The Maximum Degree Of Reticulation Of Unsaturated Polyesters

COMAT 2003-XVI Congreso Nacional de la SPM. Programa Técnico
COMAT 2003-XVI SPM National Meeting. Technical Programme

	<i>L. Sánchez, R. Balart, J. E. Crespo, F. Parres</i>
SMC13P	Síntesis Del Ionómero Poli(Estiren-Co-Acrilato De Potasio) Por Polimerización En Emulsión <i>C. García Aguirre, S. M. Nuño Donlucas</i>
SMC14P	Controlled/"Living" Polymerization Of Styrene By Tempo And Oxotempo: Rate Enhancement With AIBN <i>F. Díaz Camacho, L. Flores Santos, L. Alexandrova, E. Saldivar Guerra, R. Vera Graziano.</i>
SMC15P	Preparación De Nuevos Éteres Y Ésteres Derivados De La Hidroxipropilcelulosa <i>D. López, A. R. Hernández S., C. Carro, E. Pèrez</i>
SMC16P	Derivado De Clorofila Obtenido Del Follaje Verde De Conífera <i>E. Cordero Machado, S. Luz Toledo, L. Carballo Abreu, U. Orea Igarza</i>
SMC17P	Purification And Characterization Of Zircon For Sorption Barriers <i>G. García Rosales, E. Ordóñez Regil</i>
SMC18P	Síntesis De Poli(Estiren-co-e-Caprolactona) Por Polimerización En Microemulsión <i>R. García Velásquez, M. Rabelero Velasco, S. M. Nuño Donlucas</i>
SMC19P	Análisis Cinético Del Mecanismo De Polimerización Vía Nitróxidos <i>E. Espinosa Rodríguez, E. Vivaldo Lima, M. Albores Velasco, L. Alexandrova, E. Saldivar Guerra</i>
SMC20P	Kinetics Studies Of The Curing Of A Resin Modified By Ppsu By Conventional And Modulated Temperature DSC <i>A. Cedeño, and H. Vázquez</i>
SMC21P	Modificación De La Actividad Superficial De Tintas Encapsuladas Para Su Eliminación Por Lavado <i>M. G. Peña Hernández, J. Turrado Saucedo, A. R. Saucedo Corona, R. Gómez Villicaña, J. Arellano Ceja</i>
SMC22P	Entrecruzamiento De Formulaciones De PVC Sometidas A Tratamiento Con Radiaciones Gamma De ⁶⁰ Co <i>A. Castañeda, R. Benavides, M. E. Martínez Pardo, M. R. Rancel</i>
SMC23P	Síntesis De Arcillas Pilareadas Usando Poli(Estireno) Compartimentalizado <i>N. Sosa, R. García, L. I. Pérez, J. R. Coronado, R. Antonio, G. Sandoval, L. A. García</i>
SMC24P	Estudio Del Efecto Sinérgico Entre HALS Y Aminas Oligoméricas Parcialmente Impedidas En Polietileno <i>M. L. Berlanga Duarte, A. Rosales Jasso</i>
SMC25P	Preparation Of Poly(Vinyl Alcohol) Microcapsules Containing Photochromic Compounds <i>R. A. Ramírez Rodríguez, A. García Valdez, L. E. Elizalde Herrera, J. Zamora Rodríguez, E. Saucedo Salazar</i>
SCM26P	Estudio De Las Propiedades De Copolímeros Metacrílicos Fotoiniciados <i>M. M. Téllez R., R. Benavides C., L. Farias C</i>
SMC27P	Studies Of The Cross-Linking Process Of Bis-GMA/TEGDMA Polymers By A Photo-Acoustic Technique <i>F. Rivera Torres, M. Navarrete Montesinos, R. Vera Graziano</i>

COMAT 2003-XVI Congreso Nacional de la SPM. Programa Técnico
COMAT 2003-XVI SPM National Meeting. Technical Programme

SMC28P	Reología De Un Biopolímero Funcionalizado: Quitosan–Metacrilato De Glicidilo <i>E. A. Elizalde Peña, G. Luna Bárcenas, A. Martínez Ruvalcaba</i>
SMC29P	Polimerización De Cloruro De Vinilo Con El Sistema Tricloroindeniltitanio-Metilaluminoxano (Segunda Parte) <i>V. Ponce, I. Palos, R. Benavides, H. Maldonado, G. Cadenas</i>
SMC30P	Síntesis, Caracterización Y Propiedades En Solución Acuosa De Copolímeros Asociativos Hidrosolubles Combinados Preparados Por Polimerización En Solución <i>E. J. Jiménez Regalado, Y. Hernández Valdez, M. Pérez Álvarez</i>
SMC31	Modelo que Predice la Viscosidad de Suspensiones, para Encontrar la Mínima Viscosidad con Alto Contenido de Sólido. <i>P.X. Viveros Méndez P.X, J. Herrera Ordóñez, J.C. Ramírez, R. Olayo</i>
SMC32	Synthesis of Pyrrol Polymers by Pulsed Plasma <i>I. E. Jacobo-Herrera, J. Morales, R. Olayo, G.J. Cruz, M.G. Olayo</i>
SMC33	Síntesis by Pulsed Plasma and Characterization of Thiofene Polymer Films <i>R. Neria, R. Olayo, J. Morales, M. G. Olayo, G. J. Cruz</i>

COMAT 2003-XVI Congreso Nacional de la SPM. Programa Técnico
COMAT 2003-XVI SPM National Meeting. Technical Programme

DÍA POR DÍA DE UN VISTAZO/DAYS AT A GLANCE

SESIONES PLENARIAS/PLENARY SESSIONS

SALA/ROOM 1

HORA/TIME	MARTES/ TUESDAY	MIERCOLES/ WEDNESDAY	JUEVES/ THURSDAY	VIERNES/ FRIDAY
9:00-9:50	PLE1	PLE2	PLE3	PLE4
9.50-10:40	PLE5	PLE6	PLE7	PLE8
16:00-16:50	PLE9			

PROGRAMA TECNICO DE LA SPM/SPM TECHNICAL PROGRAMME

SALA/ROOM 1

HORA/TIME	MARTES/ TUESDAY	MIERCOLES/ WEDNESDAY	JUEVES/ THURSDAY	VIERNES/ FRIDAY
10:50-11:10	SMC1	SPB1	PPB1	PPB9
11:10-11:30	SMC2	SPB2	PPB2	PPB10
11:30-11:50	SMC3	SPB3	PPB3	PPB11
11:50-12:10	RECESO/ BREAK	RECESO/ BREAK	RECESO/ BREAK	RECESO/ BREAK
12:10-12:30	SMC4	SPB4	PPB4	PPB12
12:30-12:50	SMC5	SPB5	PPB5	PPB13
12:50-13:10	SMC6	SPB6	PPB6	PPB14
13:10-13:30	SMC7	SPB7	PPB7	ASAMBLEA SPM ASSEMBLY
13:30-13:50	SMC8	SPB8	PPB8	
13:50-14:10	SMC9	SPB9	PPB8-A	
14:10-16:00	COMIDA/ LUNCH	COMIDA/ LUNCH	COMIDA/ LUNCH	
16:00-16:50	PLENARIA PLENARY	SESION DE CARTELES 1/ POSTERS SESSIONS 1 16:00-19:00	SESION DE CARTELES 2/ POSTERS SESSIONS 2 16:00-19:00	
17:00-17:20	SMC10			
17:20-17:40	SMC11			
17:40-18:00	SMC12			
18:00-18:20	RECESO/ BREAK			
18:20-18:40	SMC13			
18:40-19:00	SMC14			

COMAT 2003-XVI Congreso Nacional de la SPM. Programa Técnico
COMAT 2003-XVI SPM National Meeting. Technical Programme

19:00-19:20	SMC15			
19:20-19:40	SMC16			
19:40-20:00	SMC17			

PROGRAMA TECNICO DEL COMAT /COMAT TECHNICAL PROGRAMME
SALA 2 / ROOM 2

HORA/TIME	MARTES/ TUESDAY	MIERCOLES/ WEDNESDAY	JUEVES/ THURSDAY	VIERNES/ FRIDAY
10:50-11:10	CNG1	MCAD1	MCAD9	MI1
11:10-11:30	CNG2	MCAD2	MCAD10	MI2
11:30-11:50	CNG3	MCAD 3	MCAD11	MI3
11:50-12:10	RECESO BREAK	RECESO BREAK	RECESO BREAK	RECESO BREAK
12:10-12:30	CNG4	MCAD 4	MCAD12	MI4
12:30-12:50	CNG5	MCAD 5	MCAD13	MI5
12:50-13:10	CNG6	MCAD 6	MCAD14	MI6
13:10-13:30	CNG7	MCAD 7	MCAD15	ASAMBLEA SPM ASSEMBLY
13:30-13:50	CNG8	MCAD 8		
13:50-14:10	CNG9			
14:10-16:00	COMIDA LUNCH	COMIDA LUNCH	COMIDA LUNCH	
16:00-16:50	PLENARIA PLENARY	SESION DE CARTELES 1 POSTERS SESSIONS 1 16:00-19:00		
17:00-17:20	CNG10			
17:20-17:40	CNG11			
17:40-18:00	CNG12			
18:00-18:20	RECESO BREAK			
18:20-18:40	CNG13			
18:40-19:00	CNG14			
19:00-19:20	CNG15			
19:20-19:40	CNG16			
19:40-20:00	CNG17			

COMAT 2003-XVI Congreso Nacional de la SPM. Programa Técnico
COMAT 2003-XVI SPM National Meeting. Technical Programme

MINI-SIMPOSIO / MINI-SYMPOSIUM
SALA 3 / ROOM 3

HORA/TIME	VIERNES/ FRIDAY
10:50-11:20	SIMP1
11:20-11:50	SIMP2
11:50-12:10	RECESO / BREAK
12:10-12:30	SIMP3
12:30-12:50	SIMP4
12:50-13:10	SIMP5
13:10-13:30	ASAMBLEA SPM ASSEMBLY
13:30-13:50	
13:50-14:10	

SESION DE CARTELES 1. / POSTERS' SESSIONS 1.
MIERCOLES DE 16:00 A 19:00 hrs / WEDNESDAY 16:00 – 19:00 hrs

COMAT		SPM	
CNG1P	MCAD1P	PPB1P	SPB1P
CNG2P	MCAD2P	PPB2P	SPB2P
CNG3P	MCAD3P	PPB3P	SPB3P
CNG4P	MCAD4P	PPB4P	SPB4P
CNG5P	MCAD5P	PPB5P	SPB5P
CNG6P	MCAD6P	PPB6P	SPB6P
CNG7P	MCAD7P		
CNG8P			
CNG9P	MI1P		
CNG10P	MI2P		

SESION DE CARTELES 2. / POSTERS' SESSIONS 2.
JUEVES DE 16:00 A 19:00 hrs / THURSDAY 16:00 – 19:00 hrs

SPM			
SMC1P	SMC9P	SMC17P	SMC25P
SMC2P	SMC10P	SMC18P	SMC26P
SMC3P	SMC11P	SMC19P	SMC27P
SMC4P	SMC12P	SMC20P	SMC28P
SMC5P	SMC13P	SMC21P	SMC29P
SMC6P	SMC14P	SMC22P	SMC30P
SMC7P	SMC15P	SMC23P	SMC31P
SMC8P	SMC16P	SMC24P	

COMAT 2003-XVI Congreso Nacional de la SPM. Programa Técnico

COMAT 2003-XVI SPM National Meeting. Technical Programme

CLAVES/CODES

PLE	SESIONES PLENARIAS/PLENARY SESSIONS
SOCIEDAD POLIMERICA DE MÉXICO-SPM-MEXICAN POLYMER SOCIETY	
SMC	SYNTHESIS AND MODIFICATION, CHARACTERIZATION
PPB	POLYMER PROCESSING, POLYMER BLENDS
SPB	STRUCTURE-PROPERTIES, BIOMATERIALS AND BIOPOLYMER
COMAT	
CNG	COMPOSITES PROCESSING, NANOCOMPOSITES, GREEN COMPOSITES
MCAD	METAL, CERAMIC AND POLYMER COMPOSITES; AGING AND DEGRADATION
MI	INTERFACES AND INTERPHASES, MODELLING
SIMP	SIMPOSIO/SYMPOSIUM

AGRADECIMIENTOS

El Comité Organizador desea agradecer a los técnicos académicos, estudiantes de posgrado y de licenciatura de la Unidad de Materiales del CICY, quienes amablemente están ayudando en la organización de este Evento; y cuyos nombres se encuentran listados líneas abajo. Sin lugar a dudas, sin su ayuda no sería posible lograr el éxito planeado para estos Congresos.

¡ Muchas gracias...buen trabajo !

ACKNOWLEDGEMENTS

The Organizing Committee wants to thank to the research assistants, postgraduate and undergraduate students from the Materials Unit at CICY that are kindly helping in the organization of this Event, and whose names are listed below. Undoubtedly, without their help it would not be possible to achieve the success planned for these Conferences.

Thank you very much...well done !

Research Assistants:

Rossana F. Vargas-Coronado
María Isabel Loria-Bastarrachea
Verónica Moreno-Chulim
Silvia Andrade-Canto
Tanit Toledano-Thompson
Hugo Carrillo-Escalante
Javier Cauich-Cupul
Pedro Fuentes-Carrillo
Wilberth Herrera-Kao
Miguel Rivero-Ayala
Alejandro May-Pat

Postgraduate Students:

Miriam Cardeña (Ph.D.)
Silvio Villajuana-Cervantes (Ph.D.)
Emilio Pérez-Pacheco (M.Sc.)
Manuel de Jesús Ku (M.Sc.)
Gilmer Chi-Borges (M.Sc.)
Genaro Soberánis-Monforte (M.Sc.)
Emmanuel Flores-Johnson (M.Sc.)
Rafael Ley-Bonilla (M.Sc.)

Undergraduate Students:

Rubí Cob-Tzum
Luis Monzón-Chablé
Yazaret Alcocer-Pinzón
Yeymy Gamboa-Ku
Perla Garrido-Vivas

PLENARY SESSIONS

CONTENIDO

MODELING OF TRABECULAR BONE AS A HIERARCHICAL MATERIAL.....	1
ESTRUCTURA DE ARAMIDAS Y LA RELACIÓN CON SU CAPACIDAD DE TRANSPORTE Y SEPARACIÓN DE GASES.....	3
POLYMERIZACION EN MICROEMULSION	4
EMERGING USES OF POLYMER NANOCOMPOSITES FOR CATALYSIS AND SELECTIVE MOLECULAR SEPARATIONS	6
CONTROL OF MICROSTRUCTURE AND MACROMOLECULAR STRUCTURE BY LIVING RADICAL POLYMERIZATION.....	8
NUMERICAL AND PHYSICAL MODELLING OF CRASHWORTHY THIN-WALL STRUCTURES.....	9
THE STUDY AND ANALYSIS OF NON-CLASSICAL PROBLEMS OF FRACTURE AND FAILURE MECHANICS OF COMPOSITES	17
MATRIX CRACKING DAMAGE IN COMPOSITE MATERIALS: CONSEQUENCES, MODELLING AND DETECTION USING FIBRE OPTICAL SENSORS	19
RECENT ADVANCES IN THE MECHANICS OF CARBON NANOTUBES AND THEIR COMPOSITES	21

MODELING OF TRABECULAR BONE AS A HIERARCHICAL MATERIAL

Iwona Jasiuk

1The G.W.W. School of Mechanical Engineering, Georgia Institute of Technology,
Atlanta, GA 30332-0405, U.S.A.

Abstract

Trabecular bone is studied as a hierarchical material. The analysis includes the experimental characterization of bone's structure, the measurement of its mechanical properties, and the mechanics modeling at several different length scales: nanoscale, sub-microscale, microscale, mesoscale, and macroscale. Bone is studied analytically using micromechanics approaches and numerically using finite element, spring network and beam network approaches. Experiments focus on the characterization of bone structure and the measurement of bone properties at these several different scales. These serve as inputs in the theoretical study.

Introduction

There are two types of bone: high density compact (or cortical) bone forming an outer core and porous trabecular (also called cancellous) bone filling the inner portion. In mechanical terms bone can be described as a hierarchical composite material consisting of several phases. The main two components are apatite crystals of calcium phosphate and collagen fibers. The apatite crystals are in the shape of platelets, which have the dimensions of about 50 x 25 x 10 nm. These crystals are placed in and around collagen fibrils, which in turn are arranged in lamella (3-7 μm in thickness). In trabecular bone these lamellar sheets form trabecular pockets, which wind around to make randomly oriented cylindrical struts (about 0.1 mm in diameter and about 1 mm long) or platelike walls. This results in a porous structure of the trabecular bone. Thus, bone has a complex hierarchical structure in which different geometrical features occur on several length scales. For trabecular bone these scales can be classified as follows: nanoscale (1 nm - 1 μm , crystal/fibril level),

sub-microscale (1-10 μm , single lamella level), microscale (10-500 μm , single trabecula level), and mesoscale (1-10 cm, trabecular structure, random network of struts or plates) [1-2].

Experimental Procedures

This research benefits from already existing data on bone's hierarchical structure. However, there are still open issues regarding the exact ultrastructure of bone. Thus, we conduct our SEM (scanning electron microscopy) and TEM (transmission electron microscopy) observations of the trabecular bone at nanoscale and sub-microscale levels. In addition, the results from x-ray microtomography, a nondestructive technique, which can provide the three-dimensional details of bone at the microstructural level, are reported. The experimental measurements using a mechanical testing machine to determine the constitutive (load-deformation curves) relations of bone at mesoscale and a nanoindentation technique to determine the properties at micro and sub-microscales are also presented.

Theoretical approach

Then, the observations of bone's hierarchical structure are used in the theoretical predictions of constitutive laws at each scale. The results are compared with experimentally measured ones. In the analysis, for simplicity, we assume a linear elastic material response at each scale. We determine the material properties at each scale either analytically (using micromechanics theories) or numerically (using a finite element method, a spring network, or beam network approaches). The macroscopic structure of bone is analyzed in a "descending" order by starting with finest details of substructure.

At the nanoscale level, the apatite crystals are treated, for simplicity, as ellipsoidal

inclusions, which are placed in a collagen matrix. At the next higher up scale (sub-microscale) collagen fibrils are arranged in a lamella, which then are stacked up together to form trabecular walls in cancellous bone. We model them using a beam network approach involving a system of hundreds (or thousands) of randomly connected collagen fibrils [3]. Then we employ laminate theory from mechanics of composite materials to model the microscale response. The trabecular geometry poses modeling challenges because of its irregular and functionally graded structure. Initially, we model this microstructure by assuming idealized periodic geometry and we treat this material as a generalized continuum, using a micropolar theory. This allows us to account for microstructural features, which are captured by the characteristic length [4]. Then, we model numerically the actual specimen mesostructure, with the structural information obtained from microCT (X-ray microtomography). The computational challenges include a complex irregular, random microstructure, and in general the dependence of properties on specimen size and boundary conditions. Following Huet [5], when the specimen size is smaller than the representative volume element, apparent properties are obtained. More specifically, we apply displacement and traction boundary conditions to bound apparent properties. One of our interests is for what size of observation the properties converge to effective ones. Good agreement is found between theoretical and experimental predictions.

Concluding remarks

Bone is a natural polymer matrix nanocomposite material with hierarchical structure. It has remarkable properties: high stiffness and strength, which are attributed to ceramic reinforcement (apatite crystals) and high fracture toughness due to ductile polymer matrix (collagen). Trabecular bone was modeled by using analytical micro-mechanics and computational mechanics approaches.

This research is of importance in the understanding of bone remodeling and fracture processes in bone. For example, the loads at sub-microscale, where bone remodeling takes place, can only be determined if the constitutive laws are known at that scale. Similarly, in fracture mechanics analysis, the crack tip “sees” a local bone structure. The characterization and modeling of the complex bone structure will permit the development of a micromechanics-based fracture criterion for this class of materials.

References

1. J.B. PARK and R.S. LAKES, “Biomaterials: An Introduction” (Plenum Press, NY, 2nd ed. 1992), p.
2. J.Y. RHO, L. KUHN-SPEARING, AND P. ZIOUPOS *Medical Eng. & Physics* **20** (1998) 92.
3. M. OSTOJA-STARZEWSKI, M. QUADRELLI, AND D.C. STAHL *C.R. Acad. Sci. Paris – Iib* **327** (1999) 1223.
4. F. BOUYGE, M. OSTOJA-STARZEWSKI, and I. JASIUK *Intl. J. Solids Structures* **38** (2001) 1721.
5. C. HUET *J. Mech. Phys. Solids* **38** (1990) 813.

ESTRUCTURA DE ARAMIDAS Y LA RELACIÓN CON SU CAPACIDAD DE TRANSPORTE Y SEPARACIÓN DE GASES

Manuel de Jesús Aguilar Vega, Unidad de Materiales, Centro de Investigación Científica de Yucatán A.C., Calle 43 No. 130, Col. Chuburná de Hidalgo, Mérida, Yucatán, 97200, México.

Email: mjav@cicy.mx

Resumen

Las poliamidas aromáticas, también conocidas como aramidas, son polímeros de ingeniería que presentan excelentes propiedades mecánicas y alta resistencia a la temperatura. Esto se debe a que su estructura es muy rígida por el alto contenido de anillos fenilo a lo largo de la cadena polimérica. Sus excelentes propiedades mecánicas y resistencia a la temperatura representan ventajas muy atractivas comparadas con otros polímeros; sin embargo, una de sus principales desventajas es la dificultad para procesarlas, ya que son insolubles en solventes comunes, generalmente altamente cristalinas, y cuando funden se encuentran muy cerca de su temperatura de descomposición. La introducción de modificaciones estructurales en las aramidas puede proporcionar una ruta para facilitar su procesamiento y ampliar su rango de aplicaciones. La ruta para realizar las modificaciones es importante, ya que se sabe que la introducción de grupos flexibles, por ejemplo éter, aumenta su solubilidad y reduce su temperatura de transición vítrea, aunque también reduce su resistencia a la temperatura. Otra posible ruta es la adición de grupos voluminosos a la cadena principal para permitir que sean solubles o faciliten su procesamiento manteniendo temperaturas de transición vítrea o de fusión altas. Esta última ruta se escogió para estudiar el efecto que diferentes substituyentes laterales tienen sobre las propiedades de una serie de aramidas. Las modificaciones en la estructura se realizaron mediante la síntesis de poliamidas, en las que se usaron los monómeros adecuados para su preparación, de tal manera que fue posible estudiar en forma sistemática el efecto, que sobre las propiedades de las aramidas tienen estos cambios. Una vez obtenidas estas

variaciones se determinaron las características de las poliamidas y la influencia de las variación en los grupos laterales sobre las propiedades físicas, químicas y de transporte de gases. Los resultados indican que la substitución de grupos laterales voluminosos, hexafluoro y fluoreno, tiende a aumentar la distancia intermolecular entre cadenas y aumenta solubilidad y capacidad para transportar gases. Al mismo tiempo, estas aramidas conservan sus propiedades de alta resistencia a la temperatura. Por otro lado, cuando se conserva la tendencia a tener grupos funcionales poco voluminosos, en este caso carbonilo en lugar de hexafluoro o fluoreno, la distancia intermolecular disminuye y las estructuras obtenidas tienden a ser menos solubles con la consecuente disminución de sus propiedades de transporte y separación de gases.

POLYMERIZACION EN MICROEMULSION

E. Mendizábal

Departamento de Química, Universidad de Guadalajara, Blvd.. Marcelino García Barragán # 1451, Guadalajara, Jal. México.

Introducción

La polimerización en micro-emulsión es un proceso novedoso que permite obtener látex con partículas nanométricas con diámetros menores a 50 nm y con una distribución de tamaños de partícula relativamente estrecha. Se obtienen polímeros de alto peso molecular (similar a los obtenidos en polimerización en emulsión), y partículas con estructuras y formas únicas. Los microlátex tienen baja viscosidad, son transparentes o translúcidos y presentan una gran estabilidad, lo que permite su almacenaje por largos periodos de tiempo sin que se pierdan sus propiedades. Por estas razones, este método de polimerización tiene un gran potencial en aplicaciones industriales, médicas y biológicas. Sin embargo, entre otras cosas, se requiere aumentar la cantidad de sólidos en el producto final. Además de optimizar las cantidades de producto final en este tipo de polimerización, es importante poder predecir las características de las partículas y de los polímeros como función de las condiciones de reacción. Para llevar a cabo la optimización y la predicción de propiedades, se requiere de un conocimiento de todas las etapas de la reacción. Por ello, es necesario contar con un modelo cinético adecuado de la polimerización en microemulsión.

En este trabajo se presentan los modelos propuestos para la polimerización en microemulsión, algunos resultados de la comparación de la simulación con datos experimentales, así como dos ejemplos de la obtención mediante este proceso de polímeros con posible uso industrial (hidrogeles microestructurados y polímeros núcleo-coraza funcionalizados).

Métodos

La reacciones de polimerización para obtener los microlátex se llevaron a cabo en

un reactor de vidrio de tres bocas, mantenido a temperatura constante, bajo atmósfera de nitrógeno. El contenido de sólidos se incrementaba mediante adición semicontinua de monómero al reactor.

Para incorporar el polímero que formaría la coraza, el látex con alto contenido de sólidos se diluía con agua hasta una concentración de 10 % en sólidos. La semilla diluida se adicionaba al reactor. A continuación se agregaba una parte del monómero y el agente funcionalizante para formar la coraza. A los 60 minutos de la primera adición se adicionaba en forma semicontinua más monómero y agente funcionalizante hasta obtener la composición deseada.

Los hidrogeles microestructurados se sintetizaron mediante una polimerización en dos etapas. Primero las partículas fueron obtenidas mediante polimerización en microemulsión directa (poliestireno) y polimerización inversa (poli(acrilato de butilo)), luego las partículas fueron secadas y redispersadas en una solución acuosa de archilamida (AM) y polimerizadas.

La cinética de reacción se determinó mediante dilatometría

Los tamaños de partícula y su distribución se determinaron mediante microscopía de transmisión electrónica (TEM) (JEOL modelo CX-100) y dispersión de luz cuasielástica (Malvern modelo 4700). Las propiedades mecánico-dinámicas se determinaron en un analizador térmico dinámico-mecánico marca Perkin Elmer, modelo DMA-7. Las pruebas mecánico-estáticas se realizaron en una máquina de pruebas Universal marca United.

Para determinar la cinética de hinchamiento y la cantidad de agua absorbida en el equilibrio, discos de hidrogel fueron pesados e inmersos en agua a 25 °C. A determinados tiempos los discos se removían

del agua, se eliminaba el exceso de agua con papel adsorbente y se pesaban. Pruebas de compresión se realizaron sobre los hidrogeles hinchados al equilibrio a 20 °C en un analizador termomecánico TMA-7 (Perkin Elmer).

Resultados y discusión

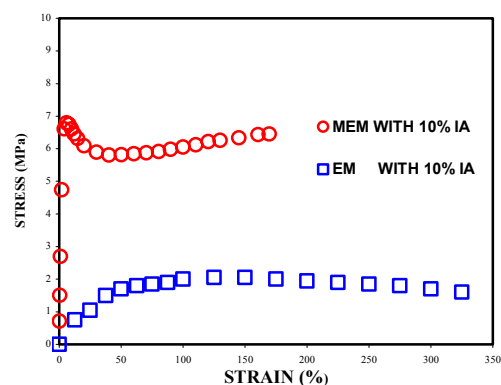
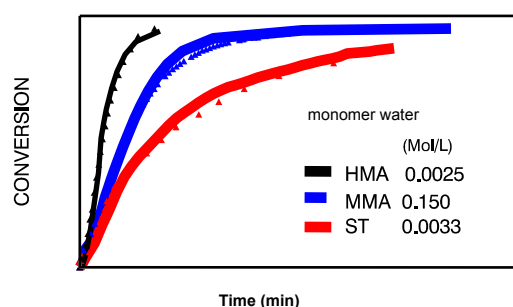
Las simulaciones fueron comparadas contra datos experimentales de la polimerización en microemulsión de monómeros con distinta solubilidad en agua y estructura química (estireno, acrilato de butilo y acrilato de hexilo) y se encontró que un modelo predecía bastante bien la cinética de reacción, así como tamaño de partícula, número densidad de partículas y peso molecular. También se encontró que la nucleación homogénea es importante aun para monómeros poco solubles en agua y que la conversión a la cual ocurre el máximo en velocidad de reacción depende principalmente en el valor del volumen de equilibrio de monómero en las partículas.

Se obtuvieron microlátex de poliestireno y poli(acrilato de butilo) con alto contenido de sólidos (~ 40%) manteniendo el tamaño de partícula a valores menores a 50 nm. En una segunda etapa, a estos microlátex (semilla) se les agregó un segundo monómero (y agente funcionalizante) el cual se polimerizó para formar la coraza. Se obtuvieron polímeros núcleo-coraza de diferente composición con tamaños de partícula menores a 60 nm. El incremento en tamaño de las partículas es muy parecido al que se obtendría si todo el monómero que se adiciona se incorpora a la semilla, lo que indica que muy probablemente se forma la estructura núcleo-coraza.

Mediante análisis térmico se encontró que se tenían dos fases, una con una Tg alrededor de -40 °C que se asocia al poli(acrilato de butilo) y otra con una Tg alrededor de 100 °C que se asocia con el poliestireno. Las pruebas mecánico-estáticas mostraron que al incrementar el contenido de poliestireno en la muestra los polímeros eran más rígidos y que al compararlos con polímeros núcleo-coraza de la misma composición obtenidos mediante

polimerización en emulsión tenían un mayor modulo y resistencia a la tensión, y una resistencia al impacto similar, lo que los hace mejores materiales.

En el caso de los hidrogeles microestructurados se encontró que la presencia de las nanopartículas (hidrofilicas o hidrofóbicas) causaban un incremento en la capacidad de absorber agua, pero sorprendentemente el modulo de compresión no disminuía. Este efecto de reforzamiento es más notorio cuando se utilizan nanopartículas hidrofóbicas.



Conclusiones

El proceso de polimerización en microemulsión es muy promisorio.

EMERGING USES OF POLYMER NANOCOMPOSITES FOR CATALYSIS AND SELECTIVE MOLECULAR SEPARATIONS

Nikunj P. Patel,¹ Andrew C. Miller,¹ Lyudmila M. Bronstein² and Richard J. Spontak^{1*}

¹Departments of Chemical Engineering and Materials Science & Engineering, North Carolina State University, Raleigh, NC 27695

²Department of Chemistry, Indiana University, Bloomington, IN 47405

Introduction

The systematic development of novel organic/inorganic nanocomposites from nanostructured polymers for reaction and separations purposes is of considerable and growing interest. Due to their size and correspondingly high surface-to-volume ratio, nanoparticles tend to exhibit properties that differ from those in the bulk, thereby making them ideal candidates for catalysis, non-linear optics, biotechnology, and separations.¹ One of the most intriguing prospects and important promises of nanotechnology is the development of unique and multifunctional materials for immediate use in such technologies. The specific properties of nanosized metal colloids depend strongly on their size, size distribution, shape and chemical environment. Their stabilization, however, renders a very formidable task.

Use of polymeric matrices as a growth medium for metal nanoparticle formation provides improved stabilization and control of nanoparticle formation, while synergistically imparting new properties to the polymer. In this fashion, the nanoparticle surface can be judiciously and permanently modified by the functional groups of the polymer, which explains why these fascinating hybrid materials presently constitute the interface between chemistry and materials engineering. An important feature that distinguishes the present work from previous attempts to develop nanoscale hybrid materials is that inorganic materials of interest are prepared as stable nanoparticles dispersed within an organic matrix that is inherently multifunctional due to the presence of a nanostructured matrix.

In this case, the organic nanostructure will act as a template in which to design and grow, in controllable fashion, nanoparticles of precise size and, hence, surface area. The nanostructured organic matrix not only serves as the growth and support medium of the nanoparticles, but also provides nanoscale reactor chambers in which the nanoparticles are protected against aggregation and surface fouling. From a catalysis standpoint, our nanoparticles are unique in the sense that they require no additional support and are available as polymer-encapsulated metal particles. These nanoparticle-containing composites can be used directly in batch and continuous slurry reactors for a variety of commercially important reactions. Such encapsulation protects the nanocatalysts from leaching and deposition of reaction products, thus preserving the properties of the nanocatalysts for repetitive use, in contrast to other catalysts.

Physical incorporation of nanoparticles to a nanostructured polymer matrix constitutes an area of tremendous commercial potential, especially with regard to selective molecular separations. While such nanoparticles have traditionally imparted properties similar to those of conventional impermeable fillers, recent efforts have demonstrated² that, depending on the size of the nanoparticle and the nature of the nanostructured polymer matrix, the nanoparticles can induce Cahn frustration and alter the fashion in which the chains pack and, hence, the free volume available for molecular transport. Through judicious selection of penetrant species and polymer to optimize solubility, it is possible to allow larger molecules to permeate at a higher rate than smaller molecules. Such materials are referred to as "reverseselective"

membranes and afford unique opportunities to develop new materials that compare favorably with expensive mixedmatrix membranes. Moreover, surfacemodified nanoparticles may possess a chemical affinity for a particular diffusing species, thereby enhancing the solubility of a given penetrant and, if its diffusivity is not adversely affected, its overall permeability.

In this work, the topics of nanoparticles (i) grown in nanostructured polymers for catalytic applications and (ii) incorporated into nanostructured polymers for separations are addressed.

Results and discussion

In the first part of this work, metal nanoparticles chemically or thermally reduced from metal salts in the nanocavities of hypercross-linked polystyrene³ (HPS) or the nanochannels of polysilsesquioxanes (PSQs) have been produced under different reaction conditions and analyzed with respect to size and morphology. In general, the resultant nanoparticles are found to measure on the order of a few nanometers in diameter. In several cases, metal nanoscale rods (see Fig. 1) and macroscale dendritic structures are observed to form.⁴ Production of protected Pt nanoparticles is of particular interest with regard to catalysis, as evidenced by the high selectivity, conversion and cyclability afforded by Pt/HPS in the catalytic oxidation of L-sorbose.³

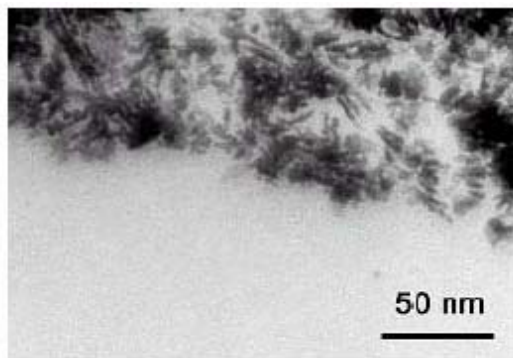


Fig. 1. TEM image of Pt nanorods in a branched siloxy-functional PSQ.

In the second part of this work, physical nanocomposites are formed through the

addition of nanoscale objects, such as fumed silica and organoclays, to nanostructured polymers. Polymers containing ethylene glycol units are examined as reverseselective membranes for the removal of CO₂ from mixed gas streams containing H₂ or N₂.

The separation efficacy and mechanical properties of networks produced by crosslinking PEG diacrylate with and without methacrylate-terminated fumed silica⁵ or montmorillonite organoclays are described.

The high permeability of CO₂ in these polyethers reflects their high CO₂ solubility.

The CO₂/H₂ selectivity in PEG/fumed silica nanocomposites, for instance, is nearly independent of silica content (see Fig. 2).

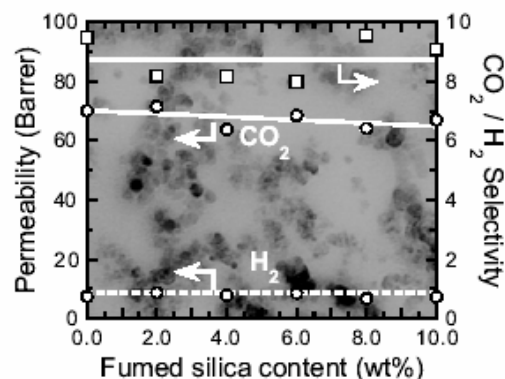


Fig. 2. Permeability of CO₂ and H₂, and the corresponding selectivity, as functions of nanoparticle content (on a TEM image of the cross-linked PEG nanocomposite).

References

1. G. SCHMID "Clusters and Colloids" (Wiley-VCH, New York, 1994).
2. T.C. MERKEL, *et al.*, *Science* **296** (2002) 519.
3. S.N. SIDOROV, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **123** (2001) 10502.
4. L.M. BRONSTEIN, *et al.*, *Nano Lett.* **2** (2002) 873.
5. N.P. PATEL, *et al.*, *Adv. Mater.* **15** (2003) 729.

CONTROL OF MICROSTRUCTURE AND MACROMOLECULAR STRUCTURE BY LIVING RADICAL POLYMERIZATION

Krzysztof Matyjaszewski
Carnegie Mellon University,
Center for Macromolecular Engineering
Pittsburgh, PA, 15213, USA
matyjaszewski@cmu.edu

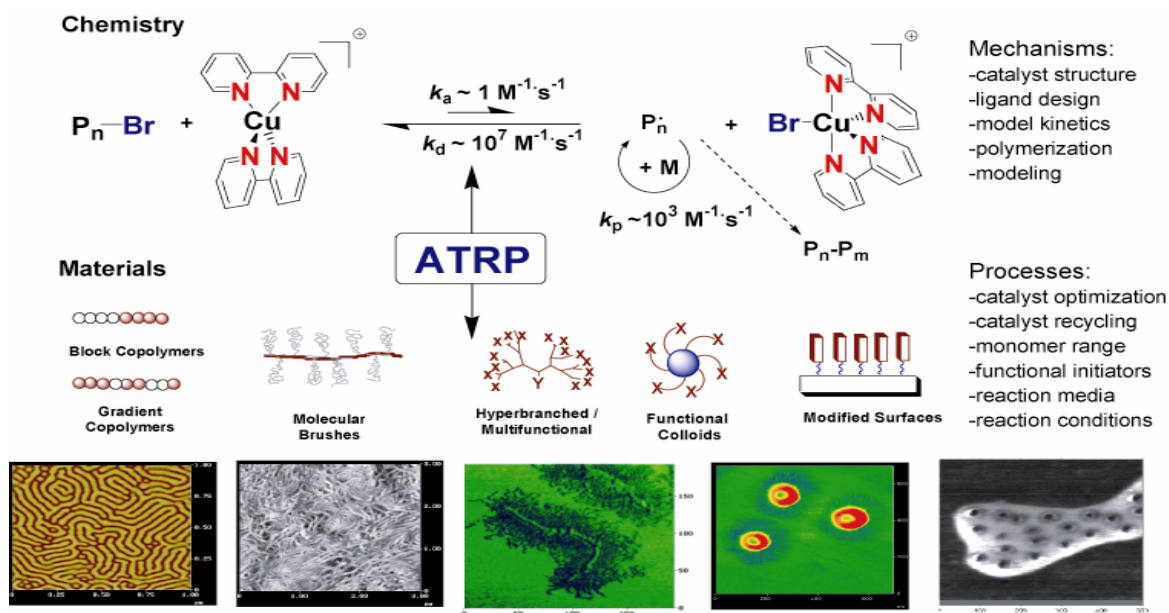
Recently several controlled/living radical polymerization (CRP) systems have been developed.¹ Copper-based ATRP (atom transfer radical polymerization) catalytic systems with polydentate nitrogen ligands such as bpy and aliphatic polyamines is among most efficient CRPs.² ATRP is based on reversible halogen atom transfer from dormant initiating/macromolecular alkyl halides to transition metal complexes with the intermediate radicals capable of propagation.

ATRP of styrenes, (meth)acrylates, acrylamides and other vinyl monomers provides polymers with molecular weights predetermined by the $[M]/[I]_0$ ratio in a large range $200 < M_n < 20,000,000$ and with low polydispersities ($1.05 < M_w/M_n < 1.5$). In addition microstructure (sequences and tacticity) can be also controlled in some CRPs. Various block, graft, star, hyperbranched, gradient and periodic copolymers were

prepared.² The (co)polymers made by ATRP and other CRPs have potential applications as components of coatings, polar thermoplastic elastomers, adhesives, surfactants, dispersants, lubricants, additives, as specialty materials in electronic and biomedical areas and are expected to affect the market of ~\$20 billion/year

References

1. Matyjaszewski, K., Davis, T. P., Eds. *Handbook of Radical Polymerization*; Wiley, Hoboken 2002
2. Wang, J. S., Matyjaszewski, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5614



NUMERICAL AND PHYSICAL MODELLING OF CRASHWORTHY THIN-WALL STRUCTURES

Academician Prof. Dr.-Ing. A. G. Mamalis

National Technical University of Athens, Greece. E-mail: mamalis@central.ntua.gr

Introduction

Research works in the field of crashworthiness in automotive and aerospace applications in the recent decades have shown that the use of FRP (Fibre-Reinforced Plastic) composite materials may result in significant functional and economic benefits, that include amongst others increased strength and toughness features, considerable weight reduction and reduced fuel consumption [1-2].

Researchers worldwide have focused on the improvement of structural vehicle crashworthiness by using FRP composites as collapsible crash energy absorbers and trying to develop composite materials that are capable of absorbing large amounts of impact energy while collapsing progressively in a controlled manner reducing in this way the forces experienced by the passengers and the transported cargo in the case of a collision.

Various types of composite materials and structures, such as FRP tubes and sandwich panels have been tried in the effort to attain improved level of crashworthiness [4-12]. The main difficulty in achieving this comes from the fact that most thin-walled FRP composite structures on the contrary to conventional materials such as metals and polymers, are not deformed plastically when subjected to compressive load, but they collapse at various modes featured by extensive micro-cracking development as the predominant failure mechanism [1, 3-9]. These failure modes depend on the geometric and material characteristics of the structures and the testing parameters such as the strain rate and the environmental conditions.

In the present paper the results of several experimental investigation and numerical simulation works that were performed in the Laboratory of manufacturing technology in NTUA pertaining to the crashworthiness of

composite thin-walled structures are briefly outlined, underlining the main findings.

1. Axial loading of tubular components

1.1 Square CFRP tubes

Among the various types of FRPs carbon fibre reinforced plastics (CFRP) in various shapes, such as thin-wall circular and square tubes and frustum, have proven to be very efficient crash energy absorbing components featured by excellent stiffness to weight ratio [1,3].

Experimental works recently performed in NTUA investigated the collapse modes and energy absorption characteristics of square CFRP tubes made of carbon woven fabric in epoxy resin, that were subjected to static (strain rate $\dot{\epsilon} = 2.6 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$) and dynamic ($\dot{\epsilon} = 20 \text{s}^{-1}$) axial compressive loading. [8]

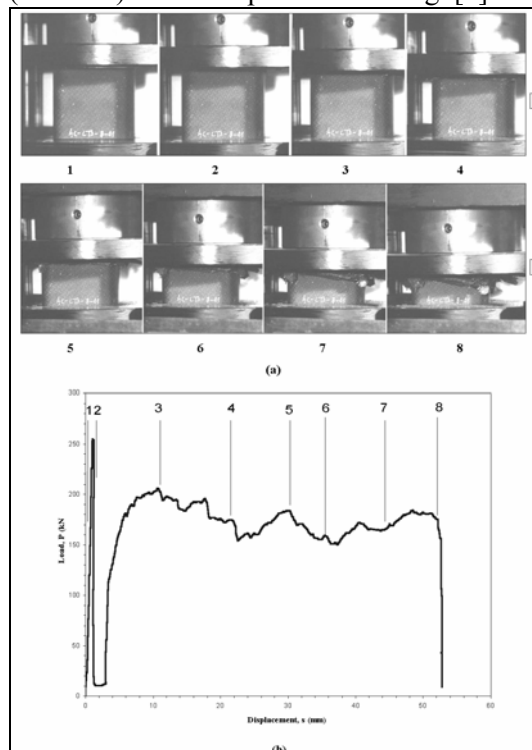


Figure 1 Progressive end crushing collapse mode

In order to compare the crushing behaviour in static and dynamic loading the specimens tested in both series of tests were exactly the same, i.e. they were CFRP tubes of the same cross-section but different length, thickness, number of reinforcing plies and fibre volume content.

The influence of the most significant specimen geometric features, such as tube wall thickness and geometric aspect ratio, and laminate material properties –such as the fibre content and stacking sequence, on the compressive response and collapse modes of the tested square tubes was examined in detail.

In addition, experimental works focused - by means of macroscopic observations and microscopic examination of selected specimens- on the analysis of the collapse mechanisms appearing during the tube compression and related to the crash energy absorption.

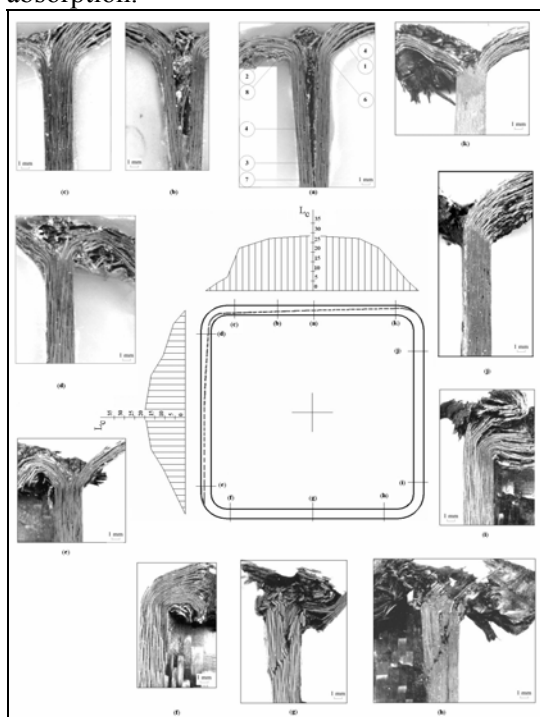


Figure 2 Failure map of CFRP tube that collapsed progressively

In particular, the examination concentrated on the types of micro-failure acting on the corners of the square tubes in the case of progressive collapse mode, since these are

important for the spreading of collapse mechanisms in the whole section of the tube, as depicted in the detailed map of failure mechanisms distribution prepared for the specimen featured by the maximum crash energy absorption. See Fig.2 for a complete failure map of one of the specimens that collapsed progressively.

The main characteristics of the tested square CFRP tubes related to crashworthiness were the following:

Under static and dynamic compressive load the tested CFRP tubes collapsed not by progressive folding with buckle formation, but in a brittle manner, mainly because of the brittle characteristics of the laminate constituent materials i.e. carbon reinforcing fibres and thermosetting epoxy resin. As the tested tubes were relatively short and featured by low length to side width aspect ratio, Euler buckling failure was not observed during the testing works.

Three modes of brittle collapse were observed during the testing works: the first one (progressive end-crushing Mode I) being stable, while the other two modes (local shell buckling Mode II & mid-length collapse Mode III) being unstable failure modes.

The recorded progressive crushing mode I corresponded to tube wall splaying and lamina bending failure mode rather than transverse shearing crushing of the tube walls.

Among the three collapse modes, only the progressive stable crushing mode -which is featured by a relatively low load uniformity index and high average crushing load, is associated with high absorption of crash energy.

The main failure mechanisms associated with energy absorption are the frictional effects in the crush zone of the FRP materials and in the contact area between the crushed composite material and the press heads, the flexural damage of the lamina bundles and the inter-laminar and longitudinal crack growth

1.2 Square hybrid composite sandwich tubes

Extensive experimental and simulation research works -including the ones referenced

herein [7,9-13]- have proven that sandwich composite structures -typically consisting of FRP laminate faces enclosing a polymeric foam such as PVC, PMI, polyurethane, XPS and phenolic, with or without internal reinforcements in the form of tubular inserts or corrugation- are excellent collapsible energy absorbers which could substantially ensure increased level of crashworthiness in various types of transportation vehicles (e.g. cars, buses, trucks, containers and rail vehicle cabs).

The components of the sandwich structures that contribute mostly to the impact energy absorption are the FRP faceplates and reinforcements which during a crash, collapse progressively -being stably deformed, delaminated and fractured- when subjected to compressive loading.

Important also is the contribution of the foam core to the overall strength and energy absorption capability of a sandwich construction, as the foam -especially the rigid types of foams- prevent extensive wrinkling and distortion of the faceplates during crushing and absorb significant amounts of crash energy.

A representative picture of the progressive stable crushing of such a hybrid composite structure is given in the finite element modelling of the axial compressive collapse of a square sandwich tube with syntactic type of foam core and internal FRP corrugation [11].

The simulation was performed using carefully selected material models, failure criteria and modelling techniques of the well-known LS-DYNA3D computer code that was developed by the Livermore Software Technology Corporation. The symmetric configuration of the square tube allowed modelling of one quarter of the whole structure only without loss of accuracy in the calculations but reducing considerably the required computational time. See Fig. 3 for experimental and numerical views of the progressive sandwich tube collapse

Although the response of this structure in compressive loading was rather complex from macro and microscopic point of view, the computed results from the simulation model

approached to a satisfactory degree the results obtained by the corresponding experimental works. [9]

This was proven at first by means of a series of photographs and computer pictures that enabled the macroscopic comparison between the calculated and the experimentally observed collapse of the sandwich tube (see Fig.3) and sequentially by comparing the calculated load/displacement curve and main crushing characteristics to the ones obtained by the experimental works (see Fig.4).

The satisfactory approach of the test results by the developed finite element model - especially concerning the calculation of significant parameters of sandwich structures design such as the amount of absorbed deformation energy and average crushing load- shows that modelling may effectively be used to predict the response of composite structures in a wide range of different types of loading, reducing in this way the size of the absolutely necessary but expensive experimental works.

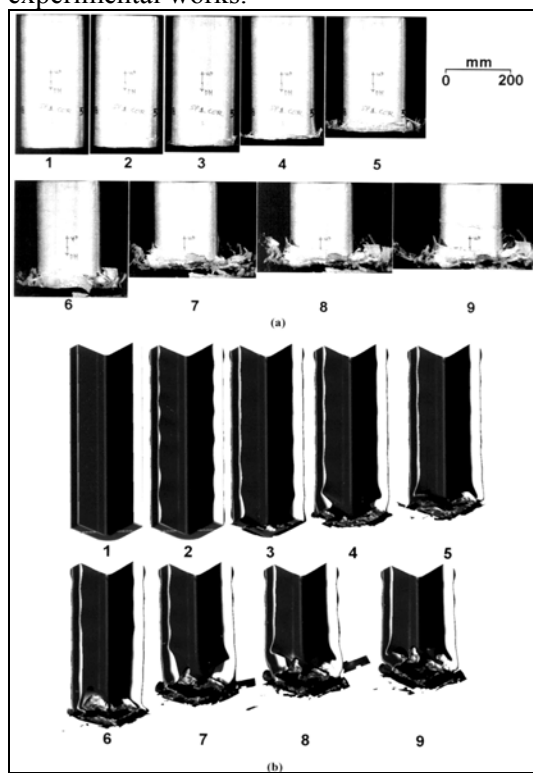


Figure 3 Experimental (a) and numerical (b) views of the axial progressive collapse

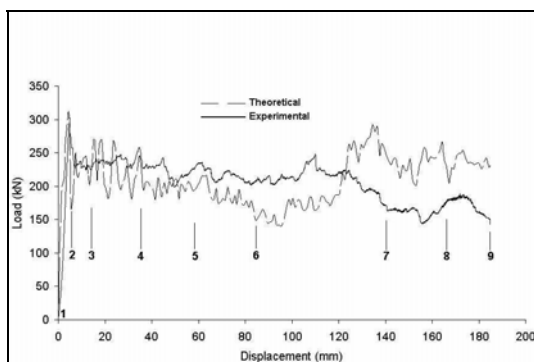


Figure 4 Load-displacement curves (experimental-numerical)

2. compression of sandwich panels

Sandwich structures made of composite materials -in the form of flat or curved panels- are significant construction elements in various crashworthiness applications as they are featured by excellent energy absorption capability and strength to weight ratio. Similar to the previously described square sandwich tubes, sandwich panels in the most typical case consist of FRP laminate faceplates and polymeric foam, with or without internal reinforcements. As a result, experimental and numerical investigation of their crushing characteristics is a significant step in improving panel design and optimising the crashworthiness characteristics.

A case that clearly demonstrates the crushing characteristics of sandwich panels is the herebelow described experimental investigation of flatwise and edgewise compressive properties of 150x150x30mm square sandwich panels with internal reinforcements in the form of longitudinal and transverse tubular FRP inserts. [7]

See Figs 5 and 6 for two representative sets of test results from the series of edgewise and flatwise compression tests respectively.

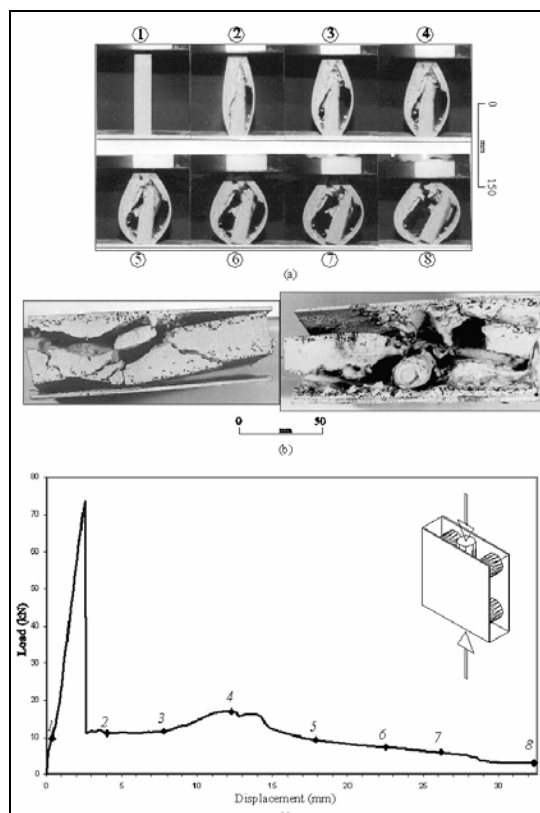


Figure 5 Photographs of the progressive collapse (a) terminal views of the deformed specimen (b) and load-displacement curve (c) of a representative edgewise compressed sandwich panel

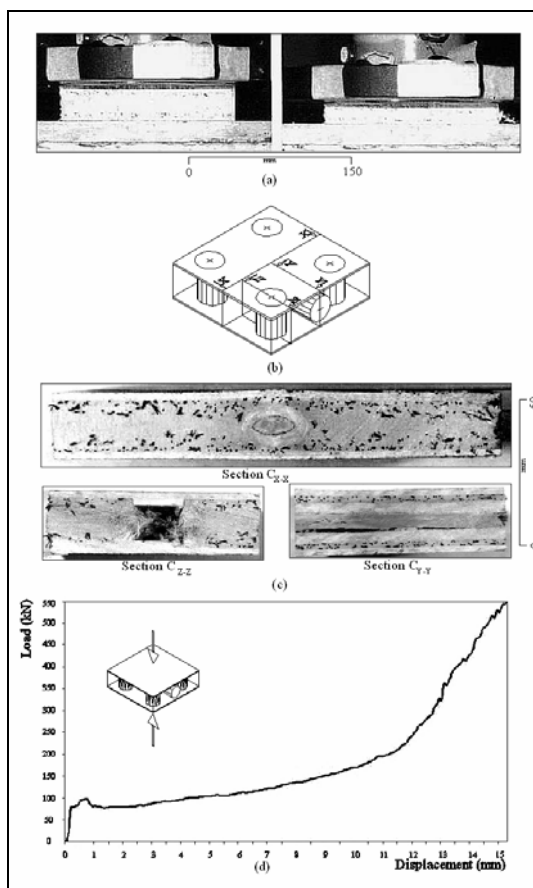


Figure 6 Initial and final view of compression (a) sectional views of the deformed specimen (b) and load-displacement curve (c) of a flatwise compressed sandwich panel

The tested sandwich panels consisted of two parallel 2.2mm thick FRP faceplates (formed by two fibreglass layers of 1.168 kg/m² non-crimp quadriaxial mat impregnated in phenolic resin, placed back-to-back to produce a symmetric laminate with laminate stacking sequence [0/45/90/-45]_s) with a gap of 25.6mm between them, filled with closed-cell phenolic foam of 130 kg/m³ density. The five internal reinforcing tubes (four transversely and one parallel placed with respect to the panel plane) were fabricated from the same materials as the faceplates

Summarising the features of the results pertaining to the edgewise and flatwise compression of sandwich panels, the following conclusions may be drawn:

The primary failure mode of the test panels that were loaded edgewise, was buckling of the faceplates and core-to-facing bond failure, followed by collapse of the internal reinforcing tubular inserts, extensive crack propagation and pulverisation of the foam core under compressive load.

The contribution of the longitudinal FRP tube inserts, placed parallel to the direction of the applied compressive load- to the increase of the edgewise compression strength and the capability of absorbing deformation energy is significant for a sandwich structure.

On the contrary, the transverse short FRP inserted tubes did not substantially contribute in the avoidance of faceplates buckling and subsequent rapid specimen failure under edgewise compressive load, due to insufficient bonding between these tubes and the faceplates of the sandwich panels.

The collapse of the test panels that were subjected to flatwise compressive load, was rather stable and predictable. It took place initially by collapse of the reinforcing transverse FRP tubes in axial compression and followed by transverse compression of the longitudinal reinforcing element, which resulted in delamination and fracture of this tube and finally densification of the foam core of the sandwich structure.

The use of internal reinforcements in the sandwich structure in the form of longitudinal and transverse FRP tubes improved significantly the stiffness and the crash energy absorption features of the tested sandwich panels.

3. flexural testing of carbon and aramid frp laminates

The flexural properties of FRP laminates are of particular importance in the compressive response and collapse modes of various types of composite structures in which FRPs are used as structural shell elements, such as thin-walled tubular components and sandwich structures. As a result, the investigation of bending properties of FRP laminates apart from being a significant tool for the characterization of these materials

provides useful information in the analysis of collapse of more complex structures.

Experimental works performed in NTUA within the previous year examined the flexural properties of carbon and aramid FRP laminates in which the reinforcing fibre layers were in the form of woven fabric impregnated in epoxy resin. The tested specimens were rectangular FRP strips of length and width equal to 144mm and 25mm respectively, and thickness that varied between 2.0mm and 4.2mm, cut at three different angles (0° , 45° and 90°) with respect to the reinforcing fabric warp direction. Four different laminate stacking sequences ($[\pm 0]_{10}$, $[45]_{12}$, $[\pm 0]_{18}$, $[45]_{20}$) were tried in the case of the carbon FRP specimens and another four ($[\pm 0]_{14}$, $[(+45/-45)_8]_s$, $[\pm 0]_{28}$, $[(+45/-45)_{14}]_s$) in the case of the aramid FRP specimens. (The angle $\pm 0^\circ$ in this notation is coincident with the warp direction of the fabric).

The ASTM D790 standard procedure for three-point bending of reinforced plastics was followed in the testing works. All tests were performed at quasi-static conditions i.e. at strain rate not exceeding $5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ constant during the tests.

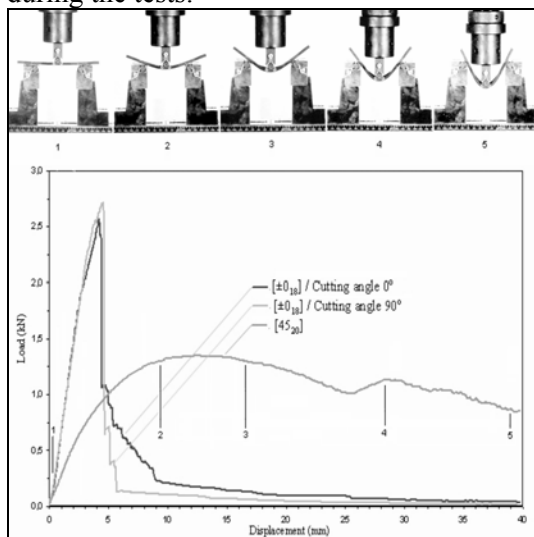


Figure 7 (a) Progressive deformation views of 3-point bending test of CFRP specimen with 45° with cutting angles (b) load-displacement curves of bending tests of CFRP strips cut at 0° , 90° & 45° to warp direction

The main findings of the flexural tests are the following:

The flexural modulus of the tested carbon and aramid FRP specimens –represented by the slope of the linear elastic part of the load–displacement curves – is strongly dependent on the fibre orientation of the specimens. The same is also true for the yield stress. (See Fig.7) Specimens cut at 45° angle to the woven fabric warp direction were featured by much lower flexural modulus and yield stress compared to specimens cut parallel and transversely to the warp direction of the symmetric FRPs. The higher values of these properties were observed –as expected- in the case of specimens cut at 0° angle to the warp direction.

The absorbed deformation energy and maximum deflection at failure are also highly dependent on the fibre orientation of the test specimens. Specimens cut at 45° angle to the warp orientation were found to be capable of absorbing much larger amounts of deformation energy compared to the specimens with cutting angles 0° and 90° . The same also happens with the fracture strain: outer fibre failure of the FRP specimens cut parallel and transversely to the warp direction takes place at low values of deflection –even though the peak load is significantly high. Fracture is clearly depicted in the load –displacement diagrams by a sudden significant drop of the load required to continue the bending test (See Fig.7). On the contrary, carbon and aramid FRP specimens with 45° cutting angle were permanently deformed but not fractured in the series of flexural tests even though they were deflected to a higher level.

4. delamination resistance testing of carbon and aramid frp laminates (“curling test”)

Delamination between the plies of an FRP laminate is one of the collapse mechanisms that contribute significantly to crash energy absorption in crashworthiness applications of composite materials [1]. Experimental investigation of the FRP resistance to delamination gives valuable data for assessing more precisely the role of this failure type in the crushing of complex FRP structures. So far,

the most widely used methods for the characterization of delamination failure are the ASTM standard double cantilever method (ASTM D5528), the end-notched flexure method (ENF) proposed by A.J. Russell and K.N. Street and the mixed mode bending (MMB) test method proposed by J.R. Reeder and J.H. Crews [13]. An alternative method was developed in NTUA for the assessment of the delamination resistance of FRP materials in a series of tests that were recently performed using carbon and aramid FRP laminate specimens. This method made use of the special curling test fixture depicted in the Fig.8 that was attached to a standard INSTRON 4482 testing machine.

The tested specimens were the same as the ones used in the previously described 3-point bending tests with the exception of their length, which was equal to 170-180mm.

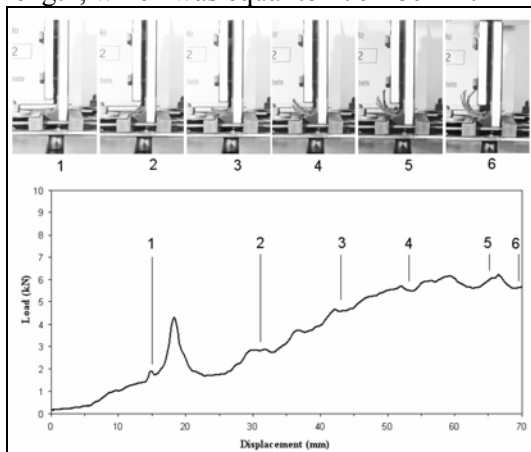


Figure 8 Photographs of the progressive delamination and load-displacement curve of an aramid FRP laminate used in the delamination resistance tests.

The main findings of the delamination resistance tests of the carbon and aramid CFRP specimens are the following:

The loading applied to a laminate strip during the test is end-bending moment with simultaneous external single-sided surface traction due to friction between the specimen and the steel curling test fixture. Delamination occurs as a result of the non-uniform through-thickness distribution of strain along the length of the specimen that

causes shear failure of the bonding between the laminate plies.

During the first part of a curling test the deflection of the “inner” fibre layers –which are subject to compressive bending load– reaches a critical value after which wrinkles and cracks appear on the specimen surface. Following that, the first delamination occurs clearly indicated by a sudden drop of the load required to continue the test (1st peak load of the curve) in the load - displacement diagrams.

The slope of the first part of load-displacement curves obtained by the curling tests is characterised by the flexural modulus of the tested carbon and aramid FRP specimens. As a result it is much higher in the case of the carbon FRP specimens compared to the aramid FRP specimens. The relation between the slope of the curve and the material flexural modulus is also depicted in the dependence of the curve slope to the fibre orientation of the tested specimens. Specimens featured by cutting angle 0° to the warp direction are slightly stiffer compared to the ones with cutting angle 90° to the warp orientation and both of them are much stiffer compared to specimens cut at 45°.

The number of delaminations was higher in the case of specimens cut at 45° angle to warp direction of the reinforcing fabric for both material combinations independently of the laminate stacking sequence.

The deformed specimens cut from aramid plates curled upwards permanently deformed as displacement increased during the curling tests while this was not the case of the carbon fibre reinforced strips which are featured by much higher flexural modulus and tend to be more brittle compared to aramid specimens .

4. Conclusions

The results of the experimental and numerical research works briefly described herein, pertaining to the testing of candidate materials for use in automotive and aerospace projects - such as the CFRP and sandwich tubes, the hybrid composite sandwich panels, and the carbon and aramid FRP, confirm that the use of FRPs and composite sandwich

structures in the design of vehicles may result -apart from significant weight reduction and reduced fuel consumption- in improved level of crashworthiness compared to conventional materials.

However, there is still much work to be done in order to thoroughly analyse and completely understand the effect of composite material properties –such as the laminate stacking sequence in an FRP, and the selected type of foam core material and internal reinforcements in a sandwich construction- in the complex failure of composite collapsible energy absorbers.

References

- [1] Mamalis A, Manolakos D, Demosthenous G, Ioannidis M. Crashworthiness of composite thin-walled structural components. Lancaster: Technomic Publishing Company; 1998.
- [2] Thorton P, Jeryan R. Crash energy management in composite automotive structures. *Int J Impact Engineering* 1988; 7:167-180.
- [3] Hull D. A unified approach to progressive crushing of fibre-reinforced tubes. *Composite science & technology* 1991; 40:377-421.
- [4] Mamalis A, Yuan. Y, Viegelaan G. Collapse of thin-wall composite sections subjected to high speed axial loading. *Int J Vehicle Design* 1992; 13:564.
- [5] Mamalis A, Manolakos D, Demosthenous, G, Ioannidis M. Axial collapse of thin-walled fibreglass composite tubular components at elevated strain rates. *Composites Engineering* 1994; 3.
- [6] Mamalis A, Manolakos D, Demosthenous G, Ioannidis M. The static and dynamic axial crumbling of thin-walled fibreglass composite square tubes. *Composites Part B* 1997; 28B:439-451.
- [7] Mamalis A, Manolakos D, Ioannidis M, Papapostolou D, Kostazos P, Konstantinidis D. On the compression of hybrid sandwich composite panels reinforced with internal tube inserts: experimental. *Compos Struct* 2002; 56 (2): 191-199.
- [8] Mamalis A, Manolakos D, Ioannidis M, Papapostolou D. Crashworthy characteristics of axially statically compressed thin-walled square CFRP composite tubes: experimental. (Submitted for publication in *Composite Structures* in 2003).
- [9] Mamalis A, Manolakos D, Ioannidis M, Kostazos P. Axial collapse of hybrid square sandwich composite tubular components with corrugated core: Experimental, *IJ Crashworthiness*, 2000, 5:315-331
- [10] Mamalis A, Manolakos D, Ioannidis M, Kostazos P. Axial crushing of hybrid square sandwich composite vehicle hollow bodysells with reinforced core: Experimental, *IJ Crashworthiness*, 2001, 6: 363-375
- [11] Mamalis A, Manolakos D, Ioannidis M, Kostazos P, Papapostolou D. Axial collapse of hybrid square sandwich composite tubular components with corrugated core: Numerical simulation *Compos Struct* 2002; 58: 571-582
- [12] Mamalis A, Manolakos D, Ioannidis M, Kostazos P. Crushing of hybrid square sandwich composite vehicle hollow bodysells with reinforced core subjected to axial loading: Numerical simulation (Submitted for publication in *Composite Structures* in 2003).
- [13] Carlsson L, Pipes R. Experimental characterization of advanced composite materials Lancaster: Technomic Publishing Company; 1997; 2nd Ed.

THE STUDY AND ANALYSIS OF NON-CLASSICAL PROBLEMS OF FRACTURE AND FAILURE MECHANICS OF COMPOSITES

A.N.Guz (Institute of Mechanics, Nesterov str. 3, 03680, Kiev, Ukraine;

Fax: +380-44-4560319; Tel.: +380-44-4569351;

e-mail: ang@inmech.kiev.ua; guz@carrier.kiev.ua

Extended abstract

Nowadays main concepts and approaches to formulation of fracture and failure criteria were established, which used for teaching and education within the framework of failure analysis and safety engineering. Basic Griffith theory on the mechanics of brittle fracture, the concept of quasibrittle fracture (Irwin, Orowan and others), Griffith energetic criterion of fracture and equivalent to it (but rather easily realized) Irwin force criterion, concept of non-depending on the contour of integrating (J or Γ) of an integral (Eshelby, Cherepanov and Rice) and the criterion of critical crack opening must be marked. The mentioned approaches and concepts are assumed and realized: 1. When tension and shear (except compression) occurs in the vicinity of a crack; 2. When in the process of deforming the sharp change of the body configuration does not occur (loss of stability does not precede to fracture); 3. When the sufficient change of deforming character before the fracture or failure does not occur. In the defined sense the mentioned problems may be considered as classic problems of fracture and failure mechanics.

The following investigations may be related to the second trend, which we conditionally will call as non-classical problems of fracture mechanics. 1. The study of new mechanisms of fracture, which are not described within the framework of the above mentioned concepts, using appropriate analysis and the attempt to formulate new fracture criteria according to phenomena under consideration. 2. The investigation of separate problems for materials and structural elements as applied to new mechanisms of fracture under consideration with application of corresponding specially formulated fracture criteria.

It must be noted, that a number of fracture mechanics is sufficiently expanded with allowance for microstructure of materials at various level of its description; this quantity, first of all, relates to fracture mechanics of composite materials, the account of microstructure of which is character.

The report is devoted to presentation a quite brief description (as an annotation) results or investigation of non-classical problems of fracture mechanics and mechanisms, obtained in the Institute of Mechanics (Kiev). Seven following problems and fracture mechanisms relative sequentially are considered: 1. Fracture in compression along reinforcing elements in composite materials; 2. Fracture in the form of bearing strain of ends in compression of composite materials; 3. Fracture in the form of "separating into fibers" in tension or compression along reinforcing elements in composite materials; 4. Brittle fracture of materials with allowance for action of initial stresses; 5. Fracture in compression along parallel cracks; 6. Brittle fracture of materials with cracks under dynamic loads with allowance for contact interaction of crack edges; 7. Fracture of thin-walled bodies with cracks in tension in case of preliminary stability loss.

Thus, results on the problem 1-3 relate only to mechanics of composite materials; but results on the problems 4-7 refer equally to mechanics of composite materials and to traditional mechanics of metal and alloys.

Above mentioned main results are presented in a simple form, which permits to use ones into methods and methodologies for teaching and education in fracture mechanics and safety engineering. Additional

information can be obtained from four-volume monograph [1].

References

1. Non-classical problems of fracture mechanics, V.1-4 (Guz A.N., Chief Editor), Kiev, Naukova Dumka, (1990-1993), (in Russian).

MATRIX CRACKING DAMAGE IN COMPOSITE MATERIALS: CONSEQUENCES, MODELLING AND DETECTION USING FIBRE OPTICAL SENSORS

Stephen L Ogin

Centre for Engineering Materials and Structures, School of Engineering, University of Surrey,
Guildford, Surrey, GU2 5XH, UK (S.Ogin@surrey.ac.uk)

Of the various types of damage that can occur in composite laminates, matrix cracking damage has probably received the most attention in recent years^{eg 1-6}. Matrix cracking damage occurs as a consequence of overloading in tension, fatigue cycling, thermal cycling or bending. This type of damage is to be found in all types of conventional composite laminates containing off-axis plies, in a wide variety of textile fabric reinforced composites and, perhaps surprisingly, in some short fibre injection moulded composites. In many structural applications, matrix cracking is the first type of damage at a stress raiser, such as a notch, or an impact damage site, and it is usually the precursor for the development of delaminations. In components such as pressure vessels or pipes, matrix cracking can lead directly to failure, since linkage of intra- and inter-laminar matrix crack paths can lead to weepage. Additionally, the strain magnifications local to matrix cracks can lead to premature fibre fracture in adjacent plies. This paper addresses (i) the development of matrix cracking damage and its consequences for mechanical properties in certain composites, (ii) the modelling of matrix cracking, and (iii) the detection of matrix crack development in laminated composites using fibre optical sensors.

The use of transparent “model” composite materials has facilitated a better understanding of matrix crack accumulation occurring in a variety of composite architectures under various types of thermomechanical loading. Bailey and co-workers^{eg1} carried out some of the earliest work using transparent systems. In its simplest form, such “model” materials consist of transparent glass/epoxy or glass/polyester composite systems used to

manufacture cross-ply laminates or angle ply laminates. Damage development studies in textile-reinforced composites can similarly be informed by observations of crack development in transparent non-crimp fabric, woven fabric or knitted fabric reinforced epoxy resin. For example, it has been shown recently⁷ that sandwiching a layer of knitted fabric between transparent unidirectional plies leads to an enhanced understanding of the relationship between the knitted fabric architecture and damage accumulation.

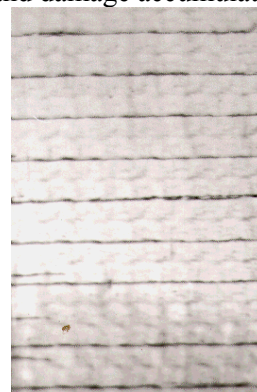


Figure 1. Matrix crack development in the course direction of a knitted fabric reinforcement. The model specimen consists of a knitted glass reinforcement sandwiched between two layers of unidirectional reinforcement⁷ Coupon is 20 mm wide.

Of course, any conclusions reached about matrix crack accumulation using such model transparent systems has to be validated on systems which are not transparent; to date, it has been found that the insights gained from using transparent systems are readily applicable to CFRP or KFRP composites, or indeed to GFRP systems which are not transparent.

In composite aerospace applications, where the design philosophy is to avoid any type of cracking and where damage development is

difficult to monitor, it would be useful to be able to detect the onset of damage such as matrix cracking occurring due to overload, fatigue or impact. This requirement to be able to monitor the structural integrity has led to the desire to develop a 'nervous system' of sensors. A number of candidate sensor systems are under consideration at present based, for example, on acoustic emission sensors or fibre optical sensors. Fibre optical sensors are particularly attractive because they do not suffer from electro-magnetic interference and are readily incorporated into fibre-reinforced composites.

Various types of fibre optical sensors have been used to detect a range of damage in composite materials. Focussing here particularly on matrix cracking damage, Fibre Bragg Grating (FBG) optical sensors have been located near the 0/90 interface in CFRP laminates to detect matrix crack development under quasi-static loading in a cross-ply laminate⁸. The reflection spectra from the Bragg gratings showed subtle changes with crack accumulation. Recent work using FBG sensors in a transparent GFRP cross-ply composite⁹ has shown that there appear to be characteristic changes in the reflection spectra when individual matrix cracks pass the sensor. New secondary reflection peaks appear in the spectra at longer wavelengths than the major peak (see Figure 2). Current work is aimed at evaluating the significance of these changes to establish whether, in addition to strain monitoring, such a grating could be used to monitor matrix crack development.

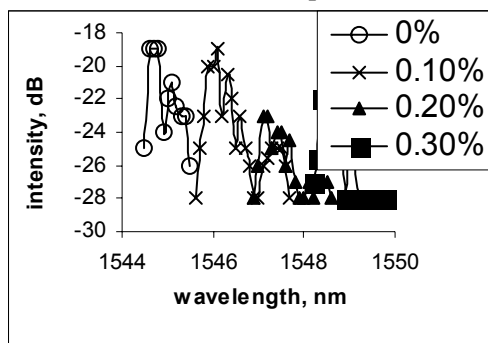


Figure 2. Reflection spectra at increasing strains from a FBG sensor in a GFRP cross-ply composite

material after the development of a matrix crack. The side bands have developed as a consequence of the development of the crack.⁹

FBG sensors monitor damage, or strain, at specific locations and even when multiplexed cannot be said to be distributed sensors. Recent work¹⁰ has shown that a polarimetric fibre optical sensor can detect the development of matrix cracks at any location along its length. Such a sensor could form the basis of a real-time nervous system for monitoring matrix crack development in composite structures.

References

1. Garrett K W and Bailey J E 1977. *J Mat Sci*, **12**, 157
2. Highsmith A L and Reifsnider K L 1982. *ASTM STP* 775, 103.
3. Ogin S L, Smith P A and Beaumont 1985. *Comp Sci and Tech*, **24**, 23
4. Nairn J A 1989. *J Comp Mater*, **23**, 1106
5. McCartney L N 1992. *J Mech Phys Sol*, **40**, 27
6. Smith P A and Ogin S L 2000. *Proc Roy Soc Lond*, **A456**, 2755
7. Rios C R, Lekakou C, Ogin S L and Leong K H 2002. In *Proc ECCM10*, Brugge, Belgium.
8. Okabe Y, Yashiro S, Kosaka T and Takeda N 2000. *Smart Mater Struct*, **9**, 832
9. Ussorio M, Wang H, Ogin S L, Thorne A M, Reed G T, Tjin S C 2003. In *Proc. "Advancing with Composites"*, Milan, Italy, May 2003.
10. Wang H, Ogin S L, Thorne A M and Reed G T 2003. In *Proc 2nd Int Conf on Applied Mechanics and Materials*, ICAMM 2003, Durban, South Africa.

RECENT ADVANCES IN THE MECHANICS OF CARBON NANOTUBES AND THEIR COMPOSITES

H. Daniel Wagner

Weizmann Institute of Science, Department of Materials and Interfaces,
Rehovot 76100, Israel.

Extended abstract

This lecture consists of three parts:

1. New techniques to investigate the adhesion of carbon nanotubes to a polymer matrix are described and recently produced data are presented. A nano-pullout technique has been used to obtain quantitative values for the interfacial strength in carbon nanotube-polymer systems, using a nanotube attached to the tip of an AFM (Figure 1). In some cases the measured interfacial shear strengths for both single- and multi-wall carbon nanotube nanocomposites are predicted and indeed found to be high¹⁻³.

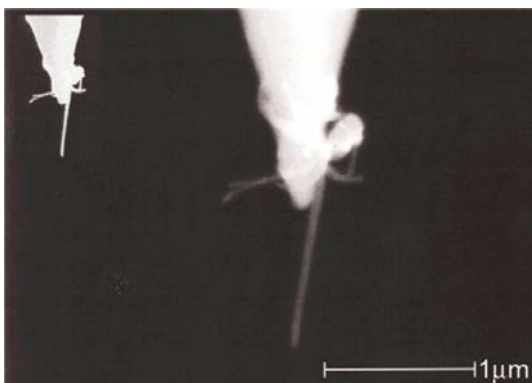


Figure 1 – Multiwall carbon nanotube on an AFM tip

2. The stress field in a polymer matrix in the vicinity of a single glass fiber break was mapped on the micron scale using the strain-response of the Raman spectrum of single-wall carbon nanotubes (SWNTs) embedded in the matrix. A stress concentration zone is observed around the fiber end, and measured (Figure 2). Far away from the fiber, the applied stress value is recovered⁴. Our results are similar to (but improve on) early classical works using macroscopic model fibres such as

Schuster & Scala (1964) or Tyson & Davies (1965).

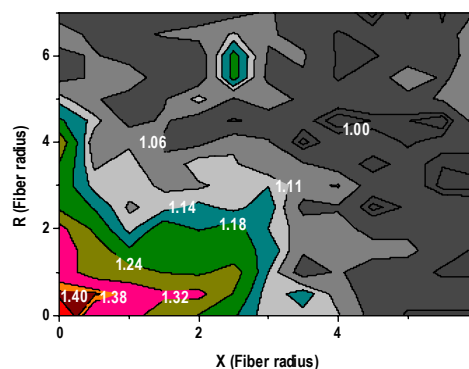


Figure 2 - Contour plot of the stress concentration factor around a fiber edge

3. On-going nanotube composites research in our laboratory will be briefly outlined.

References

1. H.D. Wagner, "Nanotube-polymer adhesion: a mechanics approach", *Chemical Physics Letters*, 361 (2002), 57-61.
2. C.A. Cooper, S.R. Cohen, A.H. Barber, H.D. Wagner, "Detachment of nanotubes from a polymer matrix", *Applied Physics Letters*, 80 (20)(2002), 3873-3875.
3. A.H. Barber, S. Cohen, H.D. Wagner, "Measurement of carbon nanotube-polymer interfacial strength" *Applied Physics Letters*, 82 (23) (2003), 4140-4142.
4. Zhao, Q., Wood, J.R., Wagner, H.D., "Stress fields around defects and fibers in a polymer using carbon nanotube sensors", *Applied Physics Letters* 78 (12) (2001), 1748-1750.

II International Conference on Science and Composite Materials

XVI National Meeting of the Mexican Polymer Society

Composites in the Land of the Maya
Mérida, Yucatán, México
4-7 November 2003

SPM Technical Programme

[Symposium](#)

[Technical Sessions](#)

[Posters' Sessions](#)

[Back to Main](#)



COMAT
2003

SPM

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

SYMPOSIUM "NEW POLIMERIZATION PROCESSES"

CONTENIDO

IMPORTANCE OF CATALYSIS IN CONTROLLED/LIVING RADICAL POLYMERIZATION	1
POLYMERS IN SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE: SCIENCE & TECHNOLOGY.....	2
NITROXIDED MEDIATED STYRENE-MALEIC ANHYDRIDE COPOLYMERIZATION	3
MODELING OF FREE-RADICAL COPOLYMERIZATION WITH CROSSLINKING OF VINYL/DIVINYL MONOMERS IN CARBON DIOXIDE AT SUPERCRITICAL CONDITIONS.....	5
LIVING RADICAL SYNTHESIS AND MORPHOLOGY OF STYRENE- ACRILONITRILE BLOCK COPOLYMERS.	7

**IMPORTANCE OF CATALYSIS IN CONTROLLED/LIVING RADICAL
POLYMERIZATION**

Krzysztof Matyjaszewski *
Carnegie Mellon University,
Center for Macromolecular Engineering
Pittsburgh, PA, 15213, USA
matyjaszewski@cmu.edu

Controlled/living radical polymerization is among the most rapidly developing areas of synthetic polymer chemistry. Atom transfer radical polymerization (ATRP) employs transition metal complexes similar to those used in coordination polymerization, yet

operating via the reversible redox process occurring by halogen atom transfer. Structure and reactivity of the transition metal complexes will be correlated to show importance of various structural parameters on catalysis in ATRP.

**POLYMERS IN SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE:
SCIENCE & TECHNOLOGY**

Gabriel Luna Bárcenas
Profesor Investigador
CINVESTAV Unidad Querétaro
MEXICO
Prepared for COMAT '03
Merida, Yucatan, MEXICO
November 2003

In recent years, supercritical (SCF) and liquid carbon dioxide (CO₂) have emerged as leading alternatives to toxic organic solvents. Annually, over 30 billion pounds of organic and halogenated solvents are used in industrial processes. Environmental concerns over the use of these toxic solvents have spurred the search for viable alternatives. Carbon dioxide is an attractive alternative because it is abundant, relatively non-toxic, inflammable, and the critical point is relatively mild: T_c = 31 °C, P_c = 73.8 bar. Furthermore, large changes in the density of supercritical CO₂ can be achieved with small changes in pressure and/or temperature. Thus, the solvent quality of CO₂ can be tuned with pressure and temperature. In addition to environmental benefits, CO₂ offers other advantages in materials processing due to its ability to swell, plasticize, and selectively dissolve compounds. The unique properties of CO₂ have been used advantageously in the modification of polymeric materials through extractions and impregnations, foaming, coating, developing

and drying of photoresist films in lithography, synthesis of homo- and block copolymers, preparation of polymer particles with sub-micron features, and drug delivery systems.

In this talk, I will cover the fundamentals of supercritical fluids and its relevance to many of the above interesting applications including the formation polymeric nanoparticles and water-in-CO₂ miniemulsions stabilized with block copolymers. Due to the highly compressible nature of such systems, i.e. large density changes with modest changes in pressure, lower critical solution temperature (LCST) behavior is highly expected. With the advent of computer simulation, we have performed extensive molecular simulation studies to relate LCST phase boundaries with molecular architecture in a polymer-SCF mixture. In summary, I will discuss the work of our group that combine both experimental and theoretical studies needed to fully understand the role of molecular interactions that will help the discovery of potentially industrial applications.

NITROXIDED MEDIATED STYRENE-MALEIC ANHYDRIDE COPOLYMERIZATION

¹Enrique Saldivar, ¹Elsa Fernández, ¹Gladys Fuentes, ¹José Bonilla, ¹Gregorio Zacahua, ²Larissa Alexandrova

¹ CID Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico, Desc Sector Químico, Av. De los Sauces 87 M. 6, Parque Industrial Lerma, Edo. de México, CP 52000, ² Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México

Introduction

The nitroxide mediated copolymerization of styrene (S) and maleic anhydride (MA) has been studied by Hawker's group (Benoit et al., Harth et. al (1)) and Park et. al (2). Benoit et al. copolymerized a 9:1 molar S:MA mixture at 120 °C obtaining copolymer of up to about 100,000 molecular weight and they conclude that control is only achieved by using the combination of a special α -hydride alkoxyamine and an excess of its corresponding nitroxide radical. On the other hand, Park et al. reported a controlled S-MA copolymerization at 120 °C with as much as 17.5 % MA by the use of simple TEMPO in a ratio of 1.8:1, obtaining molecular weights (M_n) up to about 24,000. In this work the level of control that can be obtained in this copolymerization for high molecular weights and using commercially available TEMPO derivatives is explored. Mechanistic considerations are also discussed.

Materials and methods

Maleic anhydride from Aldrich, TEMPO from Fluka, as well as 4-hidroxy-TEMPO from Ciba, were used as received. Styrene from Aldrich was washed with a NaOH solution in order to remove the inhibitor. Experiments were performed in a Symyx 48-parallel polymerization reactor with temperature control and in vials immersed in a constant temperature oil circulation bath. All reactions were performed at temperatures between 120 and 130 °C. Resulting polymers were analyzed for molecular weight in one of two GPC apparatus: i) Waters 410, RI detector, THF eluent, 1.0 mL/min, at 40°C; Styragel linear columns HR 5, HR 4, HR 3, employing polystyrene as a standard and ii) rapid GPC

from Symyx, with Evaporative Light Scattering Detector (ELSD), THF eluent, 40°C and 3 serial columns Plgel 10 μ m mixed-B from Polymer Labs. Copolymer composition was determined by ¹H NMR spectra, recorded at room temperature on a Bruker AC-250 FT NMR spectrometer. Conversion was measured by gravimetry. All experiments were run with concentrations of MA with respect to total monomer in the range of 0.1 to 10 % in weight.

Results and discussion

Fig. 1 shows the typical behavior of curves conversion – time for different reaction conditions. In general, it is observed an initial region of very fast reaction rate followed by a change of slope and a more moderate reaction rate. Fig 2 shows the evolution of accumulated copolymer composition vs conversion. The results from Fig. 2 suggest an initial period of nearly perfect alternate copolymerization. This period is characterized by a fast reaction rate, which can be associated with an effective large propagation rate coefficient. After all MA is consumed the effective propagation rate coefficient decays down to the value corresponding to styrene polymerization. During the initial stage the rate of radical trapping by TEMPO cannot effectively cope with the fast propagation rate of the alternating copolymer, leading to poor control at that initial stage. This also explains the initial maximum in molecular weight that is consistently observed in all polymerizations (see Fig. 3). Although the control of chain growth is not very effective during the initial stage, still a significant number of chains seem to keep their living character. Therefore, once the ratio of propagation rate to temporary deactivation rate decreases (once the MA is

consumed), the polydispersity tends to lower due to the relatively faster cycles of deactivation – activation of the growing chains. Also, a low ratio of propagation to deactivation rates is confirmed by the initial value of molecular weight, different from zero. The above description applies in general to all the reactions performed, regardless of the initial composition of MA in the reaction mixture; however, the effects are more marked the larger the initial composition of MA.

On the other hand, a series of experiments were run in order to find the effect of increasing ratios of controller / initiator (N/I) on the living character of the polymerization. The results obtained (not shown due to space limitations) indicate that the optimum ratio N/I is obtained at about 2.5. Larger ratios lead to much lower molecular weights than the theoretical ones, presumably due to the enhancement of the rate of autothermal styrene initiation in the presence of excess nitroxide radicals (3).

Conclusions

It is possible to copolymerize maleic anhydride and styrene in the presence of simple TEMPO derivatives and getting a reasonable level of control. The reaction proceeds by an initial period of high reaction rate in which the MA copolymerizes in a nearly alternate fashion. A ratio of nitroxide to initiator of about 2.5 is excellent for a good balance of high molecular weight and level of control (relatively low polydispersity).

References

1. Harth et al., *Macromol* (2001), 34, 3856; Benoit et al., *Macromol.* (2000), 33, 1505
2. Park et al., *JAPS* (2000), 38, 2239

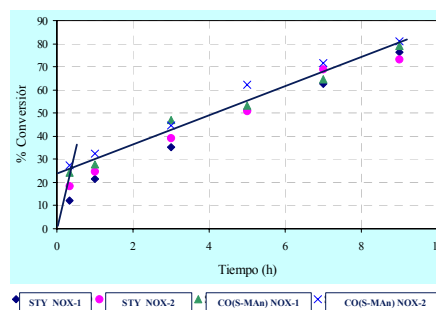


Figure 1. Conversion – time curves for S-MA copolymerization with 3 different nitroxides (NOX-2 is 4-hidroxy TEMPO; the nature of NOX-1 is not revealed due to proprietary reasons) at 120°C and MA concentration of 2 %

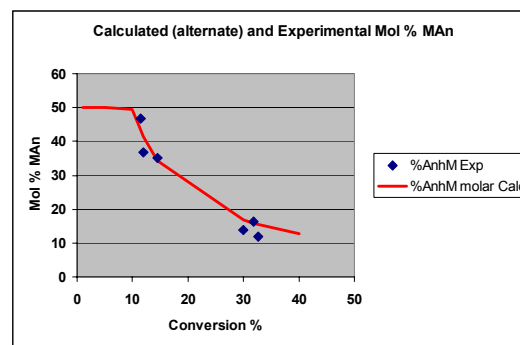


Figure 2. Copolymer composition by NMR for S-MA copolymerization in the presence of nitroxide derivatives at 120°C and MA concentration of 4.8 %

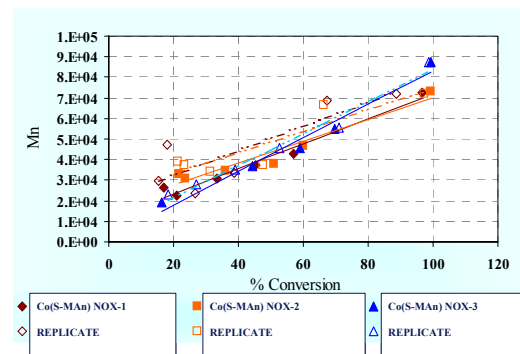


Figure 3. Evolution of molecular weight vs conversion for 3 different nitroxides (NOX-2 is 4-hidroxy TEMPO; the nature of NOX-1 and NOX-3 is not revealed due to proprietary reasons) at 120°C and MA concentration of 2 %

MODELING OF FREE-RADICAL COPOLYMERIZATION WITH CROSSLINKING OF VINYL/DIVINYL MONOMERS IN CARBON DIOXIDE AT SUPERCRITICAL CONDITIONS

Iraís Amaranta Quintero-Ortega and Eduardo Vivaldo-Lima*

Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Química, UNAM, Ciudad Universitaria, CP 04510, México D. F., E-mail: vivaldo@servidor.unam.mx

Introduction

The fluid properties of supercritical fluids, and the environmental advantages that they offer when used as solvents for polymerizations, have increased the attention of the people in polymer science and engineering community for this topic [1]. The literature on the chemistry of the topic is extensive, and keeps increasing, as can be evidenced from the review by Kendall et al.[1]. However, the modeling of polymerization processes in fluids at supercritical conditions has not received much attention to date. The only specific references addressing this topic, detected by the authors, come from the group of Kiparissides [2].

Many polymerization reactions in carbon dioxide at supercritical conditions are conducted under heterogeneous processes, either as precipitation, dispersion, or emulsion polymerizations, due to the inherent insolubility of most polymers in carbon dioxide [1]. The specific type of heterogeneous process will depend on the solubilities of the monomers and initiators in carbon dioxide.

Among the polymerization reactions that have been carried out in carbon dioxide at supercritical conditions, we find the free-radical crosslinking copolymerization of commercial divinylbenzene (ethyl vinyl benzene/divinylbenzene) [3]. However, only final particle size distribution, and final conversions were reported.

In this contribution, the modeling of the dispersion copolymerization with crosslinking of styrene/divinylbenzene in carbon dioxide at supercritical conditions is addressed.

Model development

The free-radical homopolymerization in carbon dioxide at supercritical conditions of styrene proceeds as a dispersion polymerization process, starting as a single phase with the later appearance of a second phase. When divinylbenzene is added as the second monomer (in a major proportion), two phases are reported to be present from the beginning of the polymerization, and the copolymerization may proceed as an unstabilized suspension copolymerization, or as an emulsion copolymerization, depending on whether or not a stabilizing agent is present [3]. The model used here basically considers a dispersion copolymerization process. Two phases are considered, a dispersed organic liquid/viscous phase, and a continuous, "fluid" phase. In the following subsections, brief descriptions of the kinetic and partition equations used in this contribution, are presented.

Kinetics and Molecular Weight Development

The vinyl/divinyl crosslinking free-radical copolymerization model of Vivaldo-Lima et al. [5] is extended to two phase dispersion copolymerization. The model consists of a set of ordinary differential and algebraic equations that describe the most important reactions that take place during the copolymerization: initiation, inhibition, propagation, propagation through pendant double bonds (crosslinking, primary and secondary cyclizations), chain transfer to monomers, chain transfer to other small molecules (either solvent or chain transfer agents), and bimolecular termination.

The extension of the batch bulk/solution model described above to a two-phase

dispersion copolymerization situation, implies:

(i) writing down the material balance equations for each phase, with the possibility of having different kinetic rate constants for the same reaction, in different phases, and (ii) establishing the phase equilibria equations that determine the partition of components among the phases. Step (i) is straightforward, if an effective model for the single phase case is available, as in our case. Considering that all the reactions can take place in both phases, all that is needed is to write down the same equations for both phases. Simplified equations for calculation of partition of components among the phases are used, as a first approach, although more rigorous phase equilibria calculations are being developed, and will be reported in the near future.

Results

Figures 1 and 2 show model predictions of number and weight average chain lengths, as well as crosslink density, at different values of the crosslinking kinetic rate constant (propagation through pendant double bonds) for the copolymerization of commercial divinylbenzene in CO₂ at 3000 psia and 65 °C. Parameter sensitivity analyses will be presented and discussed in the presentation.

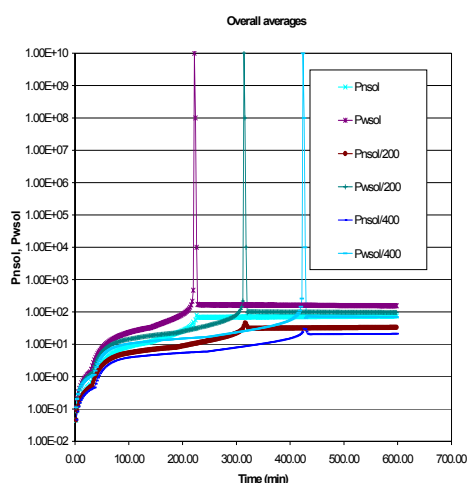


Figure 1. Effect of k_p^* on molecular weight development for sty/dvb copolymerization in sc-CO₂.

References

- Kendall, J.L.; Canelas, D.A.; Young, J.L.; DeSimone, J.M. *Chemical Reviews*, **1999**, 2, 543.
- Kiparissides, C.; Pagalos, N.; Chatzidoukas, Ch.; Mantells, Ch. "Mathematical Modeling of Dispersion Polymerization of Vinyl Monomers in Supercritical Fluids", In High Pressure Chemical Engineering, Germany, March 1999.
- Cooper, A. I; Hems, W. P.; and Holmes, A. B. *Macromol. Rapid Commun.* **1998**, 19, 353.
- Vivaldo-Lima, E.; Hamielec, A. E.; and Wood, P. E. *Polym. React. Eng.*, **1994**, 1&2, 17.
- Vivaldo-Lima, E.; Hamielec, A. E.; and Wood, P. E. *Polym. React. Eng.*, **1994**, 1&2, 87.
- O'Neill, M.L.; Yates, M.Z; Jhonston, K.P.; Smith, C.D.; Wilkinson, S.P. *Macromolecules*, **1998**, 31, 2838.

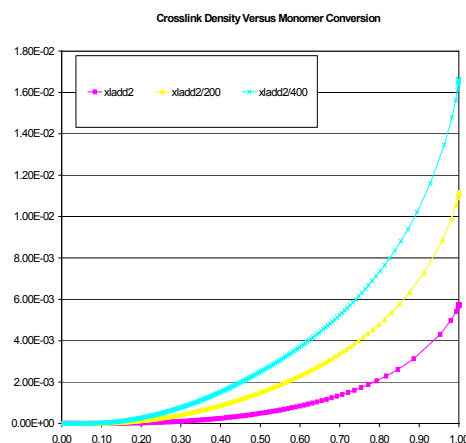


Figure 2. Effect of k_p on crosslink density for sty/dvb copolymerization in sc-CO₂.

Acknowledgement

Financial support from Conacyt (Projects 31170-U and U40259-Y) and DGAPA-UNAM (PAPIIT IN100702) is acknowledged.

LIVING RADICAL SYNTHESIS AND MORPHOLOGY OF STYRENE- ACRILONITRILE BLOCK COPOLYMERS.

Gregorio Zacahua⁽¹⁾, Roberto Alexander-Katz^{(2)*}, Enrique Saldivar⁽¹⁾ and José Bonilla⁽¹⁾

⁽¹⁾CID. Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico S.A. de C.V. Av. de los Sauces # 87 Mz. 6 Parque Industrial Lerma. C.P. 52000, Lerma Edo. de México.

⁽²⁾ Departamento de Física-DCBI, Universidad Autónoma Metropolitana- Iztapalapa. Apdo. Postal 55-534, México D.F. . C.P. 09340.

Introduction

Living Radical polymerization of PS-PSAN has been studied by some authors. Fukuda and coworkersⁱ have synthesized block copolymers of PS-PSAN using a nitroxide (TEMPO) as controller and a peroxide as initiator. In all the block copolymers polymerized by these authors the block of SAN had an azeotropic composition. The number fraction f_{SAN} covered by the study of Fukuda *et al.* covers the range from 0.44 to 0.72. On the other hand Baumert and Mülhauptⁱⁱ synthesized carboxylated PS-PSAN block copolymers using azo bimolecular initiators and TEMPO and functionalizing with dicarboxylic acid. The f_{SAN} covered by this study are 0.19, 0.37 and 0.42 respectively.

This work presents a systematic study of this system where the synthesis is carried out with a new alcoxamine by CIBA as controller. Our study includes the synthesis of different block copolymer compositions, the characterization by GPC of the molecular weight of the blocks, the morphological characterization by TEM of selected block compositions and the kinetic study of polymerization reaction.

Data for conversion - time and molecular weight - conversion were fitted with the mathematical model published before by some of usⁱⁱⁱ (J.B. and E.S.). The model includes the following reactions: chemical initiation, reversible nitroxyl ether decomposition, monomer dimerization, thermal initiation, propagation, reversible monomeric and polymeric alcoxamine formation, alcoxamine decomposition, rate enhancement, transfer to monomer and dimer as well as conventional termination.

Results

Figure 1 shows the experimental data for conversion vs. time at different concentrations of alcoxamine for the PS block. The full lines represent the model predictions. The parameters fitted were essentially the kinetic constants describing the equilibrium of activation-deactivation and the kinetic constant of the reaction of SFR with dimer. The agreement of the model with the experimental data is reasonably good.

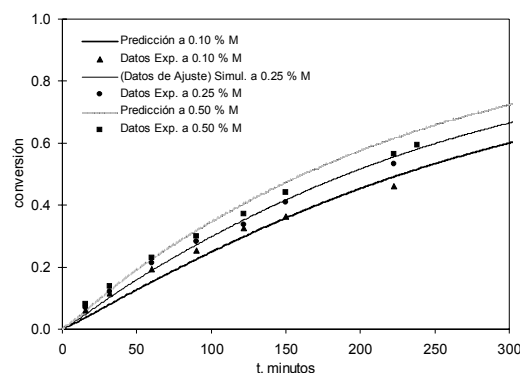


Fig. 1. Conversion-time curve for several initial concentrations of alcoxamine.

Figure 2 shows the molecular weight as a function of conversion. As observed, the kinetic model proposed predicts adequately the molecular weight for all alcoxamine concentrations.

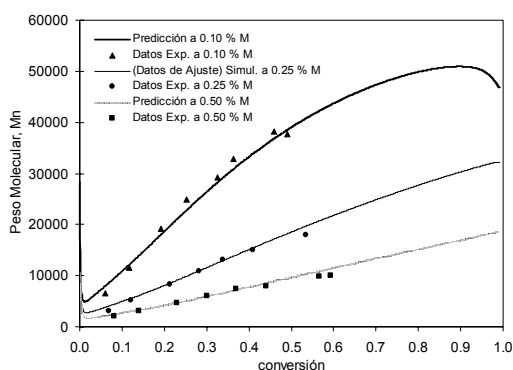


Fig. 2. Molecular weight - Conversion curve for several initial concentrations of alcoxamine.

Figure 3 shows the morphologies obtained with a block PS-PSAN copolymer with a PS block of 20,000 molecular weight and a f_{SAN} of 53.5. The PSAN block has an azeotropic composition.

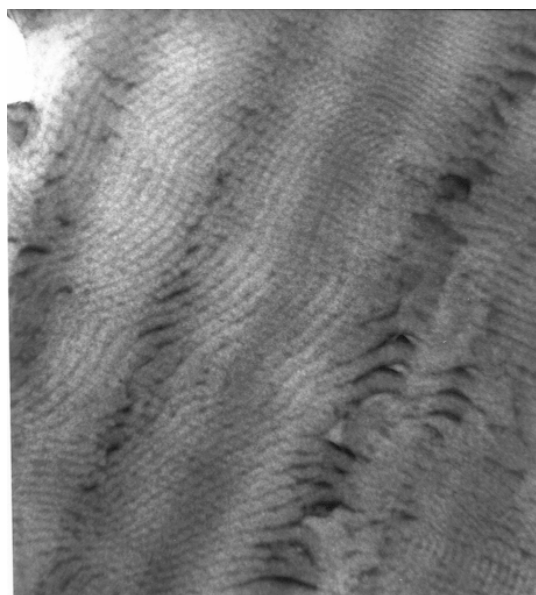


Figure 3

ⁱT. Fukuda, T. Terauchi, A. Goto, Y. Tsujii, T. Miyamoto, Y. Shimizu, *Macromolecules* **29**, 3050 (1996).

ⁱⁱM. Baumert y R. Mülhaupt, *Macromol. Rapid Commun.* **18**, 787 (1997).

ⁱⁱⁱJ. Bonilla, E. Saldívar, A. Flores-Tlacuahuac, E. Vivaldo-Lima, R. Pfaendner y F. Tiscareño-Lechuga, *Polymer Reaction Engineering*, 29(1), 1-57 (2002).

II International Conference on Science and Composite Materials

XVI National Meeting of the Mexican Polymer Society

Composites in the Land of the Maya
Mérida, Yucatán, México
4-7 November 2003

SPM Technical Sessions

Synthesis and Modification,
Characterization

Structure-Properties, Biomaterials
and Biopolymer

Polymer Processing, Polymer Blends

[Back to Main](#)



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

SYNTHESIS AND MODIFICATION, CHARACTERIZATION

CONTENIDO

DESEMPEÑO DE INICIADORES MULTIFUNCIONALES CICLICOS EN LA SINTESIS DE HIPS	1
POLIMERIZACIÓN DE CLORURO DE VINILO CON EL SISTEMA TRICLOROINDENILTITANIO-METILALUMINOXANO (PRIMERA PARTE)	3
ESTUDIO DE LA POLIMERIZACIÓN DE POLI- ISOBUTILVINIL ETER CON EL SISTEMA CATALÍTICO $C_9H_7TiCl_3/MAO$.....	5
HETEROGENIZACIÓN DEL SISTEMA $(NBUCP)_2ZrHALH_4$ ACTIVADO CON METILALUMINOXANO (MAO) PARA LA OBTENCIÓN DE POLIETILENO.....	7
OBTENCIÓN DE UNA RESINA DE INTERCAMBIO IÓNICO A BASE DE LA N-4-CARBOXIBUTILMALEIMIDA.	9
SÍNTESIS ENZIMÁTICA DE POLIANILINA EN MALLA MOLECULAR MCM-41 CON DIFERENTES DIÁMETROS DE PORO.....	11
SÍNTESIS DE NUEVAS ESTRUCTURAS POLIMERICAS CON PROPIEDADES DE CONDUCTORES IÓNICOS.....	13
SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL SISTEMA $(ME_3Si-CP)_2ZrHALH_4/ B(C_6F_5)_3$ PARA LA POLIMERIZACIÓN DE ETILENO EN SOLUCIÓN.	15
POLIMERIZACIÓN EN MICROEMULSIÓN INVERSA DE POLI(N-ISOPROPILACRILAMIDA) CON ALTO CONTENIDO DE SÓLIDOS	17
CINÉTICA DE LA POLIMERIZACIÓN ANIÓNICA DE BUTADIENO-ESTIRENO.....	19
SÍNTESIS DE POLIANILINAS POR PLASMAS INDUCTIVOS	20
EFFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE ALMIDÓN EN UNA RED POLIMERICA INTERPENETRADA (IPN) A PARTIR DE POLIURETANO (PU)–ALMIDÓN Y POLIMETILMETACRILATO (PMMA).....	22
MODIFICACIÓN DE ESPUMAS DE POLIURETANO CON DIFERENTES TIPOS DE CELULOSA FUNCIONALIZADA	24
SINTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE HIDROGELES CONVENCIONALES Y MICROESTRUTURADOS TERMOSENSIBLES DE POLI N-ISOPROPIL ACRILAMIDA.....	26
SMART HYDROGELS FOR APPLICATION IN MICROSYSTEMS: SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION	28
COPOLYMERIZATION REACTIVITY RATIOS ESTIMATION: A DIFFERENTIAL APPROACH	29
KINETIC AND COLLOIDAL ASPECTS ON THE MICROEMULSION COPOLYMERIZATION OF VINYL ACETATE AND BUTYL ACRYLATE.....	31

DESEMPEÑO DE INICIADORES MULTIFUNCIONALES CICLICOS EN LA SINTESIS DE HIPS

*P. Acuña¹, G. Morales¹, R. Díaz¹, F. Avalos²

¹Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA), Blvd. Enrique Reyna Hermosillo 140 C.P. 25100 Saltillo, Coahuila.

²Facultad de Ciencias Químicas, U.A de C, Saltillo, Coahuila.

E-mail: pacuna@polimex.ciqa.mx [Antecedentes](#)

En la síntesis radicalica de HIPS se han empleado preferentemente como precursores de la polimerización, iniciadores monofuncionales de tipo peroxídico entre ellos, el peróxido de benzoilo (BPO), el cual produce una alta reacción de injerto⁽¹⁾ y da lugar a estructuras morfológicas que le confieren a los materiales buenas propiedades mecánicas. Sin embargo, los tiempos de polimerización al emplear estos iniciadores son largos, del orden de 8 a 12 horas. Con la finalidad de disminuir dichos tiempos sin provocar detrimentos en las propiedades finales de los materiales, se han implementado diferentes alternativas, las cuales no implican cambios significativos ni en el proceso ni en el diseño de los reactores, tales como el empleo de iniciadores multifuncionales⁽²⁻³⁾. El empleo de iniciadores radicalicos de tipo peroxídicos cíclicos bi- y trifuncionales por otra parte, ha sido evaluado en la polimerización de estireno, demostrando estos iniciadores que pueden incrementar las velocidades de polimerización hasta en un 50-60%, conjuntamente con parámetros moleculares tales como el peso molecular de estos materiales⁽⁴⁾. En este trabajo se reporta la obtención de poliestireno de alto impacto (HIPS) a partir de un iniciador cíclico trifuncional, el triperóxido de dietilcetona (TPDEC) y se evalúa su desempeño sobre los tiempos de prepolimerización así como sobre las propiedades mecánicas y de flujo de los materiales sintetizados.

Parte experimental

Los HIPS se sintetizaron mediante un proceso de polimerización en masa-suspensión, empleando polibutadieno (Mn=217 Kg/mol) al 8% P/P, en presencia de estireno (grado

industrial), a una velocidad de agitación de 70 rpm en la etapa de pre-polimerización. Se evaluaron y compararon tres diferentes tipos de iniciadores: TPDEC (iniciador cíclico trifuncional), peróxido de benzoilo (BPO, iniciador monofuncional y Luperox 256 (L 256). Durante la etapa de masa (pre-polimerización) la temperatura empleada en cada caso se estableció de acuerdo al tiempo de vida media de cada iniciador de forma que $t_{1/2} = 1$ hora y se trabajó a temperatura constante (*TC*) y con rampas de temperatura (*RT*). En la etapa de suspensión se empleó en todos los casos, la siguiente rampa de temperatura: 2 horas a 125°C y 2 horas a 145°C.

Discusión de resultados

Las condiciones de reacción, parámetros moleculares, propiedades mecánicas y de flujo de los HIPS obtenidos con los tres diferentes iniciadores se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Propiedades mecánicas, de flujo y parámetros moleculares de diferentes HIPS

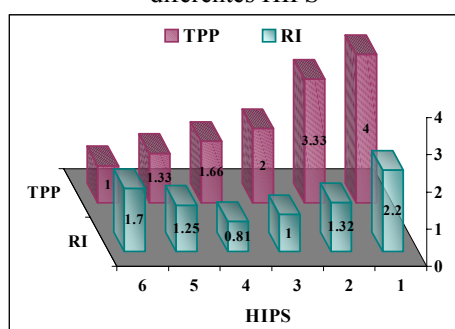
HIPS	Iniciador Tipo [I]	(%P/P)	Mw (Kg/mol)	TP P (h)	RI (ft- lb/in)	M (Kg/mm ²)
1	BPO	0.05 ^a	281	4.00	2.20	161
2	PDEC	0.15 ^b	248	1.00	1.70	162
3	L 256	0.05 ^a	344	3.33	1.32	188
4	PDEC	0.10 ^b	254	1.33	1.25	178
5	PDEC	0.05 ^b	266	2.00	1.00	192
6	PDEC	0.10 ^a	267	1.66	0.81	191
7	PDEC	0.10 ^a	301	2.00	0.61	194
8	PDEC	0.05 ^a	288	1.83	0.60	195
9	PDEC	0.025 ^b	301	2.33	0.60	199
10	PDEC	0.05 ^a	341	3.00	0.48	204

TPP = tiempo de prepolimerización, a= T=cte=120°C, b= con rampas (110-130°C), RI= resistencia al impacto, M = módulo de Young.

Los resultados permiten establecer que bajo las mismas condiciones experimentales,

la RI de los HIPS se incrementa con la concentración de TPDEC, conjuntamente con una disminución del TPP (Gráfica 1), siendo este tiempo mucho menor al empleado con BPO y L256. Los HIPS obtenidos empleando BPO y TPDEC como iniciadores, independientemente de la concentración empleada, presentan valores de RI dentro de las especificaciones técnicas requeridas para un poliestireno de alto impacto, y el módulo de Young no presenta variaciones significativas.

Gráfica 1. Tiempo de pre-polimerización y RI de diferentes HIPS



Por otro lado, el empleo de TPDEC permite el acceso a materiales con índices de fluidez mayores a aquellos obtenidos con BPO o L256 (Gráfica 2), debido no solo a una disminución en los valores de Mw sino también como consecuencia del contenido de gel (fracción volumen). Por otro lado, el tamaño de partícula se incrementa (mayores valores de DPP) en la medida que se incrementa la concentración de iniciador (Figura 1), favoreciendo así el reforzamiento de los materiales (mayores valores de RI).

Gráfica 2. Evolución del MFI y peso molecular (Mw) para diferentes HIPS.

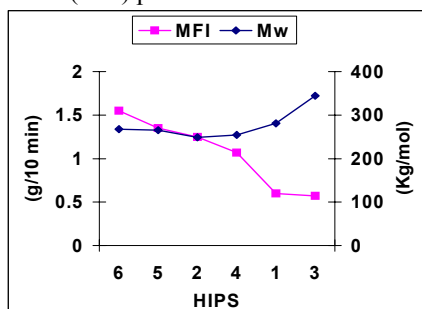
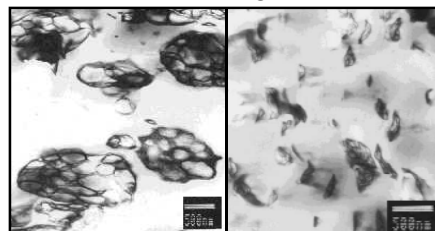


Figura 1. DPP en función de la concentración de TPDEC



[I]=0.15 %P/P, DPP=0.75 μm [I]=0.025 %P/P, DPP=0.3 μm

Conclusiones

El empleo de TPDEC como promotor de la formación *in situ* de HIPS permite la obtención de materiales a altas velocidades de polimerización, lo que se traduce en una disminución del tiempo de prepolimerización del 75% respecto al tiempo empleado con iniciadores de tipo monofuncional, siendo este comportamiento fuertemente dependiente de la concentración del iniciador multifuncional.

Asimismo, los materiales obtenidos a partir de TPDEC presentan un buen balance entre el tamaño de partícula (del orden de 0.75μm) y el peso molecular de la matriz de poliestireno, confiriéndole a los materiales buena resistencia al impacto y buena procesabilidad, sin necesidad del empleo de ayudas de proceso.

El TPDEC presenta así, un buen desempeño como promotor tanto de la homopolimerización del poliestireno (PS) como de la polimerización de injerto del PS sobre el polibutadieno generando especies mixtas (PB-g-PS) en forma de salami que permiten un adecuado reforzamiento de los materiales.

Referencias bibliográficas

- 1.- F. Haaf, H. Breuer, A. Achte, B.J. Schmitt and J. Stabenow, "Journal of Scientific and Industrial Research", Vol 40, p. 659-679 (1981).
- 2.- S.S. Ivanchev, G.D. Ballova, E.I. Egorova, L.F. Maladzyanova, K.A. Vyleghanina, I.L. Gol'dstein and M.P. Potiforova, "International Polymer Science and Technology", Vol. 1, No. 4, (1974).
- 3.- D. A. Estenoz and G. R. Meira, *AIChE Journal*, Vol. 44, No. 2, p. 427 (1998).
- 4.- J. Cerna, G. Morales, A. Cañizo, N. Eyler, *J. Appl. Polym Sci.* Vol. 83, 1-11, (2002).

POLIMERIZACIÓN DE CLORURO DE VINILO CON EL SISTEMA TRICLOROINDENILTITANIO-METILALUMINOXANO (PRIMERA PARTE)

Gregorio Cadenas*, Víctor Ponce, Roberto Benavides, Isidro Palos, Blanca Huerta
Centro de Investigación en Química Aplicada
gpliego@polimex.ciqa.mx

Introducción

El poli(cloruro de vinilo) es un termoplástico de gran tonelaje por su alto consumo mundial, tiene alta versatilidad y varios tipos de presentaciones, pero tiene un problema de origen: es inestable frente a la temperatura y la luz, la incidencia de estos factores externos provoca liberación de ácido clorhídrico induciendo al amarillamiento del material (presencia de polienos), y en menor medida productos aromáticos, entrecruzamiento (formación de geles) y otras reacciones secundarias por el mecanismo zipper. Esta inestabilidad ha sido solucionada hasta ahora mediante la adición de estabilizadores que mediante los mecanismos mas variados impiden y/o retardan la degradación. Las investigaciones en torno a este sugieren que los errores estructurales presentes en la cadena, producto de la desordenada polimerización radicalica, son las principales responsables de la baja estabilidad del PVC.

En este contexto es de interés resaltar la capacidad de los catalizadores metallocenos, que han demostrado poder polimerizar el etileno, propileno y estireno, controlando el peso molecular, polidispersidad, número de ramificaciones y tacticidad^{1,2}.

Lo anteriormente escrito sugiere que una investigación dirigida a emplear un sistema catalítico del tipo metalloceno a la polimerización de cloruro de vinilo es de interés académico debido a la posibilidad de reducir o eliminar por completo los errores estructurales presentes en el PVC, y una diferencia eventual en la tacticidad presente en el polímero. Esta investigación, hasta hace pocos años, no había sido llevada a cabo³, y es interés de este grupo de trabajo explorar

sistemas metallocénicos capaces de producir PVC.

Parte experimental

El $[C_9H_7]TiCl_3$ fue sintetizado tal como se describe en la literatura¹, el cloruro de vinilo (Aldrich) y los solventes fueron purificados de acuerdo a la literatura⁴, el metilalumoxano se utilizó sin purificación previa.

Las polimerizaciones fueron llevadas a cabo en matraces schlenk, el disolvente y sistema catalítico fueron inyectados con jeringas a través de tapones de hule, el monómero fue introducido mediante la técnica schlenk. Al término de la reacción el sistema catalítico fue desactivado con una solución de HCl/metanol al 1% en peso, El polímero se precipita en metanol y se seca a 40°C con vacío.

La caracterización se llevó a cabo por GPC con THF como eluente y estándares de poliestireno, RMN de 1H y ^{13}C en THF- d_8 a 50°C.

Resultados y discusiones

La polimerización de CV se realizó a 25°C durante 40 horas, el disolvente empleado fue tolueno (A) y CH_2Cl_2 (B), los resultados se presentan en la tabla 1.

Tabla 1. Primeras polimerizaciones

	Disolvente	Conv (% peso)	Mn	IP
A	Tolueno	8	5600	1.86
B	CH_2Cl_2	40	17100	2.09

$$[VC]/[IndTiCl_3]=285, [IndTiCl_3]/[MAO]=10$$

La polimerización realizada en CH_2Cl_2 presentó una conversión mayor respecto a la efectuada en tolueno, el comportamiento fue similar en los pesos moleculares de los polímeros. Este hecho se explica por la naturaleza iónica del sistema catalítico $[C_9H_7]TiCl_3$ -MAO en tolueno la especie activa

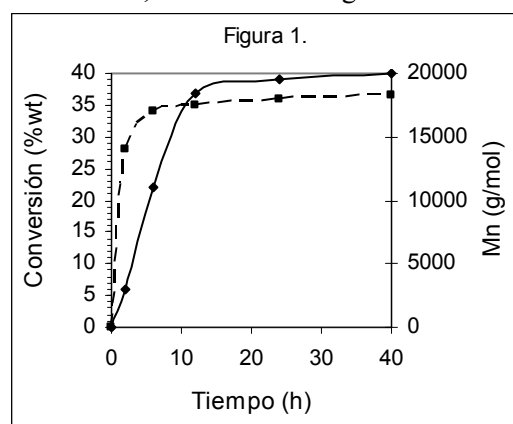
existe como un par iónico y en CH_2Cl_2 como especies libres. La tacticidad y temperatura de transición vítrea de los polímeros obtenidos se presenta en la tabla 2, junto con los datos de un PVC obtenido por polimerización con radicales libres.

Tabla 2. Tacticidad (triadas) de los polímeros

	rr (%)	mr (%)	mm (%)	rr - mm
A	34	48	17.2	16.8
B	35.7	50	14	21.7
*R	28	49.6	21.6	6.4

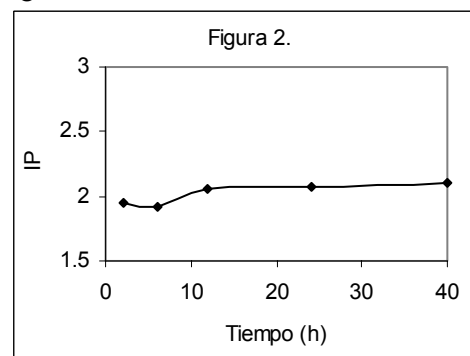
*R = Proceso radicalico

Se observa que las polimerizaciones realizadas con el catalizador metalloceno favorecen la formación de secuencias sindiotácticas con respecto a las isotácticas. Esta situación también se observa en la polimerización por radicales libres, sin embargo la diferencia en porcentajes de las triadas sindiotácticas e isotácticas es más pequeña. Con la finalidad de establecer el tiempo óptimo de polimerización efectuada en CH_2Cl_2 se hizo un seguimiento de tiempo a esta reacción, obteniendo la figura 1.



Se observa claramente que la conversión (línea continua) llega a su máximo al término de 12 horas, después de lo cual el aumento es mínimo, algo parecido le sucede al peso molecular en número (línea discontinua), que tiene su máximo al transcurrir 6 horas de reacción. Esta diferencia se puede interpretar como un proceso de desactivación-reactivación, en el que una parte de las especies catalíticas sufren reactivación después de haber sido desactivadas al

transcurrir seis horas, y luego al término de 12 horas se desactivan totalmente, quedando una cantidad mínima de catalizador, que incrementa muy poco la conversión. El índice de polidispersidad (IP) obtenido se observa en la figura 2.



Es de notarse que éste varía de 1.9 a 2.1, propio de un sistema catalítico de sitio simple, cabe mencionar también que las curvas de elución de GPC fueron unimodales, y que los valores característicos de IP en un proceso radicalico varían de 2.5 a 3.0.

Conclusiones

Se obtuvo PVC a partir de la polimerización de cloruro de vinilo con el sistema catalítico $[\text{C}_9\text{H}_7]\text{TiCl}_3\text{-MAO}$, las evidencias experimentales presentadas en este trabajo sugieren que la polimerización se realiza por un mecanismo de coordinación, sin embargo será necesario hacer más experimentos para determinar su mecanismo.

Referencias

- 1.- A.D. Horton, TRIP, **2**, 5 (1994) 158-166
- 2.- Ready T. H., Day R. O., Chien J. C., Rausch M. D., *Macromolecules*, **26** (1993) 5822
- 3.- Endo K., Saitoh M., *Polymer Journal*, **32** (2000) 300.
- 4.- Armarego W.L., Perrin D.D., *Purification of Laboratory Chemicals*, Fourth Edition (2000), Butterworth-Heinemann

ESTUDIO DE LA POLIMERIZACIÓN DE POLI- ISOBUTILVINIL ÉTER CON EL SISTEMA CATALÍTICO $C_9H_7TiCl_3/MAO$.

Isidro Palos P., Victor H. Ponce, Sergei Kniajanski, Gregorio Cadenas P*.

Centro de Investigación en Química Aplicada

Blvd. Enrique reyna #140 C.P 25100

gpliego@polimex.ciqa.mx

Introducción

La estereoregularidad es un factor que influye de manera determinante en las propiedades de los polímeros, por esta razón la polimerización estereoselectiva ha sido extensamente estudiada para varios monómeros. Entre los ejemplos clásicos está la polimerización por coordinación de olefinas con catalizadores Ziegler- Natta y/o con metallocenos, y la polimerización aniónica de metacrilatos con t-BuMgBr y t-BuLi/alquilaluminio [1]. El control de la estereregularidad en la polimerización catiónica, en sistemas homogéneos ha sido difícil, aunque se ha logrado un buen control del peso molecular con varios sistemas vivientes.

La síntesis de polivinil éteres (PVE) continúa llamando la atención desde perspectivas científicas y tecnológicas debido a sus propiedades interesantes [2]. Es iniciada por el sistema binario protón ácido (HB) y un ácido de Lewis (MX_n). En la última década ha sido extensamente investigado el efecto del catalizador, o contraaniones, sustituyentes de los monómeros, polaridad del disolvente y la temperatura sobre la tacticidad.

En este trabajo presentamos los resultados obtenidos del estudio de la polimerización de isobutil vinil éter (IBVE) con el sistema catalítico $C_9H_7TiCl_3/MAO$ **1**, empleando CH_2Cl_2 como disolvente.

Parte experimental

Todos los experimentos se llevaron a cabo en atmósfera de argón usando la técnica de Schlenk. Las polimerizaciones se llevaron a cabo adicionando el sistema catalítico 0.06 gr de $C_9H_7TiCl_3$ y 2 ml de MAO 10% a una solución de IBVE en CH_2Cl_2 a 0° o 25°C.

Resultados y discusión

La polimerización de IBVE con el sistema catalítico **1** en CH_2Cl_2 fue estudiada a las temperaturas de 0 y 25°C empleando una relación Monómero /Catalizador (M/C) de 400 y 209. Las curvas conversión-tiempo se presentan en la figura 1. Las polimerizaciones en CH_2Cl_2 son muy rápidas y alcanzan conversiones mayores al 90% en los primeros 5 minutos de polimerización, después de este tiempo la polimerización es muy lenta.

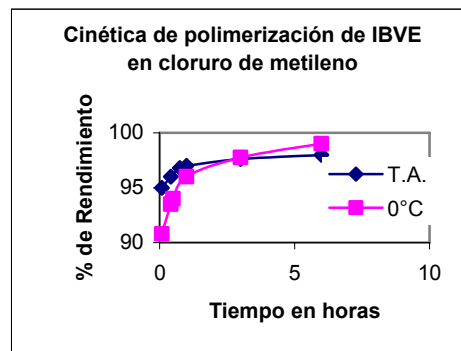


Figura 1.- Curvas conversión-tiempo de la polimerización de IBVE en CH_2Cl_2 a 0 y 25 °C

Los pesos moleculares experimentales (M_{ne}) y calculados (M_{nc}) de diferentes polimerizaciones se presentan en la tabla 1. En la polimerización con CH_2Cl_2 a 0°C el M_{ne} es ligeramente menor al calculado. Cuando la relación M/C es de 400 el M_{ne} es mayor respecto al calculado. El comportamiento es similar a 25°C. También se determinó que se obtienen M_n más altos a 0°C (Tabla 1).

Cabe mencionar que aun cuando el índice de polidispersidad no es alto, no hay un buen control de la polimerización y es posible obtener dos fracciones de diferente peso molecular (Tabla 1), separados por su diferente solubilidad. Las cadenas no crecen del mismo tamaño muy probablemente debido

a que la polimerización es muy exotérmica y depende de la velocidad de adición del sistema catalítico.

Tabla 1.- Polimerización en CH_2Cl_2

Tp	Mne	Mnc	IP
0°C ^a	14544	20909	2.4
	9290		2.5
0°C ^b	59312	40000	2.3
	39145		2.5
25°C ^c	49358	40000	2.4
	37998		2.5

a) M/C=209; b) y c) M/C=400; Mn en g/mol

Otra situación que indica un descontrol en el proceso se observó al analizar los Mn obtenidos durante el seguimiento de polimerización: no siguen una tendencia clara, en los primeros minutos de polimerización son altos, posteriormente disminuyen y suben cuando la conversión es cercana al 99% (Figura 2).

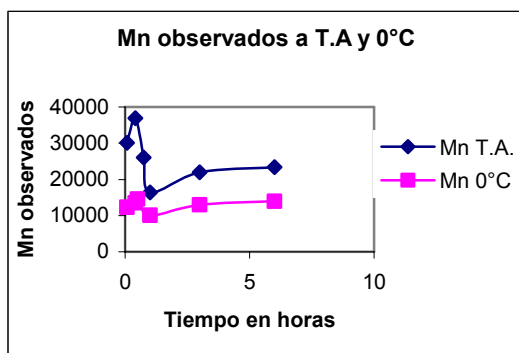


Figura 2.- Pesos moleculares en función del tiempo.

Es importante mencionar que la polimerización de EV vía cationica generalmente se realiza de -78°C a 0°C para evitar las reacciones laterales y de transferencia de cadena que conducen a oligómeros. El sistema de polimerización empleado en éste trabajo es capaz de lograr conversiones altas y Mn elevados aún a temperatura ambiente.

En general son pocos los sistemas de polimerización para IBVE que funcionan a temperaturas mayores de 0°C y producen polímeros de alto peso molecular. Recientemente se ha reportado la

polimerización de IBVE a -78°C con el sistema binario $\text{HCl/TiCl}_2(\text{OAr})_2$ [3]. El sistema conduce a conversiones altas en los primeros minutos y polímeros con Mn de 50300 g/mol. Sin embargo a pesar de realizarse a -78°C, el IP (3.8) es mayor respecto al encontrado en el presente trabajo.

La tacticidad de los polímeros a 0 y 25°C se determinó por RMN de ^{13}C ; los espectros indican que la tacticidad no es muy diferente (Figura 3), en ambos casos se observa que la formación de las fracciones isotácticas es ligeramente favorecida respecto a las sindiotácticas (62 y 38%).

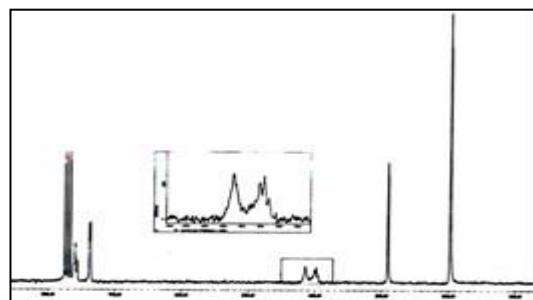


Figura 3.- Espectro de RMN de ^{13}C del PIBVE en CDCl_3 .

Conclusiones

El sistema catalítico $\text{C}_9\text{H}_7\text{TiCl}_3/\text{MAO}$ resultó ser muy activo en la polimerización de IBVE a temperatura ambiente y conduce a polímeros de alto peso molecular e IP relativamente estrecha. En general el sistema conduce a dos fracciones de polímeros de similar peso molecular, lo que indica una posible desactivación de la especie activa a conversiones altas.

Referencias Bibliográficas

- 1.- a) Brinzinger, H. H.; Fisher, D.; Mülhaupt, R.; Rieger, B.; Waymouth, R. M. *Angew.Chem., Int Ed. Engl.* 1995, 34, 1143. b) Hatada, K.; Kitayama, T. In *Macromolecular Design of Polymeric Materials*; Vogl O.; Marcel Dekker: New York, 1997; 139.
- 2.- Cho, C.; Feit, B. A.; Webster, O.W. *U.S. Patent* 5,196,491. 1993. (to du Pont de Nemours, E.I., and Co.)
- 3.- Makoto Ouchi, Masami Kamigaito, Mitsuo Sawamoto. *Macromolecules* 1999, 32, 6407.

HETEROGENIZACIÓN DEL SISTEMA (NBUCP)₂ZRHALH₄ ACTIVADO CON METILALUMINOXANO (MAO) PARA LA OBTENCIÓN DE POLIETILENO.

Rogelio A. Charles Galindo,
Odilia Pérez Camacho, Sergei Kniajanski,
Centro de Investigación en Química Aplicada.
lic_charles@hotmail.com

Introducción

Los metallocenos soportados activados con MAO fueron estudiados por primera vez por Sinn y col en 1983 [1] y por Kaminsky y col en 1985 [2]. La heterogenización de los catalizadores metallocenos/MAO ha sido de gran importancia en la industria por tres razones: (1) mejora la morfología del polímero, (2) reduce la contaminación en los reactores y (3) reduce la cantidad de MAO necesario en el sistema.

En la heterogenización de los metallocenos soportados, la sílica ha sido uno de los materiales más efectivos como soporte [3].

Uno de los metallocenos soportados sobre sílica, es el (nBuCp)₂ZrCl₂, y activado con MAO, se ha empleado en la homopolimerización del etileno así como en la copolimerización de etileno-1-hexeno y etileno-1-buteno [4].

Los hidruro alumohidruros de zirconocenos, son compuestos heterobimetálicos, sintetizados a partir del dicloruro de zirconoceno con dos equivalentes de LiAlH₄. Estos compuestos han sido probados en la polimerización de propileno dando buenos resultados [5], sin embargo estas polimerizaciones solo se han llevado a cabo en solución, de ahí la importancia de fijar este tipo de catalizadores sobre un soporte como es el caso de la sílica.

Parte experimental

Todas las reacciones se llevaron a cabo bajo atmósfera inerte utilizando la técnica Schlenk.

2.1 Preparación del Hidruro alumohidruro de zirconoceno

El hidruro alumohidruro de zirconoceno se sintetizó del (nBuCp)₂ZrCl₂ con dos

equivalentes de LiAlH₄ en éter etílico de acuerdo al método reportado [6].

El compuesto se caracterizó por RMN de ¹H a -40°C y por IR.

2.2 Preparación del catalizador soportado

La sílica fue tratada a 800°C antes de ser modificada con MAO y se caracterizó por espectroscopia infrarroja antes y después de ser tratada térmicamente.

Una vez modificada la sílica (MSiO₂) se hizo reaccionar con el hidruro alumohidruro en solución de tolueno para dar lugar al precatalizador soportado, el cual se lavó varias veces con tolueno y se secó a vacío. El precatalizador soportado se activó con MAO y se probó en la polimerización de etileno

2.3 Reacciones de polimerización

Las reacciones de polimerización se llevaron a cabo utilizando un reactor "Parr 5100" de 600 ml, enchaquetado y equipado con agitación mecánica. La polimerización se llevó a cabo a dos temperaturas de reacción (55°C y 85°C), a una presión de etileno de 4 atmósferas y utilizando 80 ml de isooctano o tolueno como disolvente. Los polímeros obtenidos se caracterizaron por GPC, DSC y RMN de ¹³C.

Resultados y discusión

Los espectros de infrarrojo de la sílica con y sin tratamiento térmico se muestran en la figura 1, donde se observa que después del tratamiento térmico los grupos OH de la sílica desaparecen casi en su totalidad.

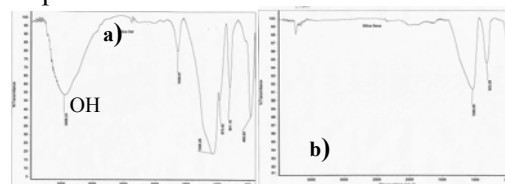


Figura 1. Espectro FTIR de la sílica (a) antes y (b) después de tratamiento térmico.

El espectro de RMN de ^1H (Fig.2) del $(n\text{BuCp})_2\text{ZrHAlH}_4$ muestra las diferentes señales correspondientes a los hidruros terminales (Al-Ht), puenteados (Zr-Hp-Al) y zirconio terminal (Zr-H).

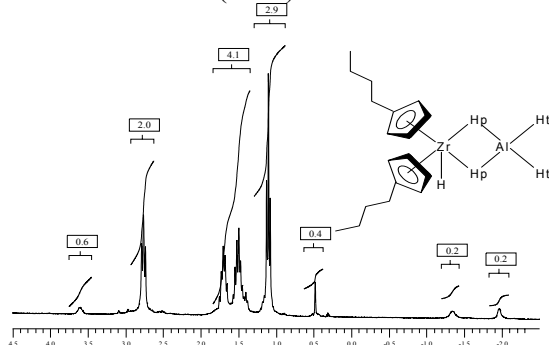


Figura 2. RMN ^1H de hidruro alumohidruro de zirconoceno en tol-d.

La impregnación de la sílica modificada con el exceso de $(\text{Cp}')_2\text{ZrAlH}_5$ en tolueno durante 6 horas resulta en la formación de un producto que contiene 60 μmol de zirconoceno/g.

El análisis por infrarrojo muestra dos bandas anchas en 1784 y 1646 cm^{-1} correspondientes a los enlaces Al-H y Zr-H respectivamente, como se observa en la figura 3.

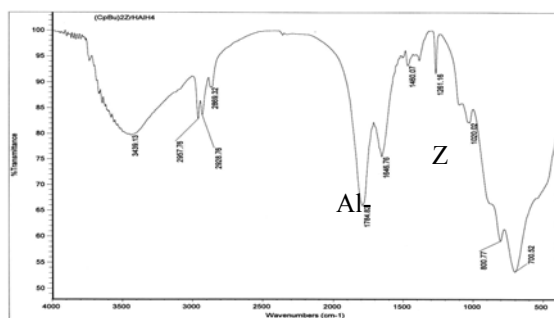


Figura 3. Espectro FTIR de hidruro alumohidruro zirconoceno soportado sobre sílica modificada con MAO (KBr).

La actividad catalítica del catalizador $(n\text{BuCp})_2\text{ZrHAlH}_4/\text{MAO}$ soportado sobre sílica se comparó con la de su análogo clásico $(\text{Cp}')_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ y con la actividad del mismo catalizador en solución. Los resultados de las polymerizaciones se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Resultados de la polymerización de etileno con diferentes catalizadores a base de $(n\text{BuCp})_2\text{Zr}$ activados con MAO

Catalizador Disolvente	Tem (°C)	Kg PE/mol Zr-h	Mn $\times 10^{-3}$
$(\text{Cp}')_2\text{ZrCl}_2$ isooctano	50	11800	
$(\text{Cp}')_2\text{ZrCl}_2$ isooctano	85	50600	
$(\text{Cp}')_2\text{ZrAlH}_5$ isooctano	52	16500	
$(\text{Cp}')_2\text{ZrAlH}_5/\text{SiO}_2$ isooctano	56	9900	202
$(\text{Cp}')_2\text{ZrAlH}_5/\text{SiO}_2$ tolueno	55	10800	145

El análisis por DSC de los polietilenos obtenidos, muestra que las temperaturas de cristalización (T_c) oscilan entre 114 y 118°C y las temperaturas de fusión (T_m) varían entre 134 y 137°C, lo que corresponde a HDPE.

Conclusiones

El hidruro alumohidruro de zirconoceno puede ser soportado sobre sílica tratada térmicamente y modificada con MAO. El catalizador así preparado y activado con MAO posee actividad catalítica similar o mayor a la de $(\text{Cp}')_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$.

Referencias

- [1] Sinn H., Kaminsky W. O. y Woldt R. (1983) US Pat. 403 344 para BASF.
- [2] Kaminsky W. Journal of Poly. Science part A. Chem. Ed **23**, p 2151 (1985).
- [3] Fink Gerhard, Steinmetz B. *Chemical Review*, **100** p 1377-1390 (2000)
- [4] Dos Santos J. H. Z. Da Rosa M. B. *Macromol. Chem. Phys.* **200**, p 751-757 (1999).
- [5] Tesis doctoral de Odilia Pérez Camacho, CIQA Saltillo Coah., 2000.
- [6] Khan K., Raston C. L. *Organometallics* **16**, p 3252-3254 (1997).

OBTENCIÓN DE UNA RESINA DE INTERCAMBIO IÓNICO A BASE DE LA N-4-CARBOXIBUTILMALEIMIDA.

Selene Sepúlveda Guzmán, Odilia Pérez Camacho* odilia@polimex.ciq.mx, Oliverio Rodríguez Fernández.

Centro de Investigación en Química Aplicada. Blvd. Ing. Enrique Reyna N° 140 C.P. 25100 Saltillo, Coahuila, México

Introducción

La retención de iones metálicos en soluciones acuosas es de gran interés en el área de la industria metalúrgica y ambiental [1]. Las resinas de intercambio iónico específico, son aquellas que bajo las adecuadas condiciones de operación son selectivas hacia ciertos iones y dentro de las propiedades importantes de estos intercambiadores destaca la alta capacidad, alta selectividad y rápida cinética [ii]. Existen dos métodos para obtener una resina de intercambio iónico funcionalizada, el primero es incorporar el grupo funcional durante la polimerización, por ejemplo empleando monómeros ya funcionalizados [ii]; el segundo, es llevar a cabo el proceso de polimerización y después introducir los grupos funcionales mediante las reacciones químicas adecuadas como sulfonación ó cloración-amidación [iii]. A pesar de que el primer proceso produce resinas más homogéneas, las limitaciones que provoca el entrecruzamiento hace que el segundo método sea el más utilizado.

En este trabajo se sintetizaron resinas de intercambio iónico, a partir de la copolimerización de la N-4-carboxibutyl maleimida, estireno en presencia de divinilbenceno (DVB) como agente entrecruzante. Los polímeros obtenidos fueron caracterizados por FTIR, TGA, DSC y se determinaron sus propiedades de intercambio iónico.

Parte Experimental

Se obtuvieron resinas de poli(estireno-co-4-carboxibutylmaleimida) sin entrecruzar y con diferente grado de entrecruzamiento variando la relación de DVB en un 5, 8 y 12 %, utilizando AIBN como iniciador en clororformo. La caracterización química de las

resinas insolubles se llevó a cabo mediante espectroscopía de infrarrojo (FTIR). Con el fin de determinar el comportamiento térmico de las resinas se realizaron estudios de análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC).

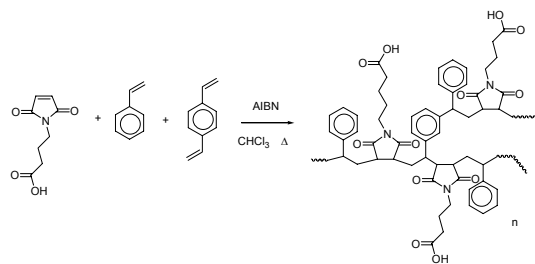
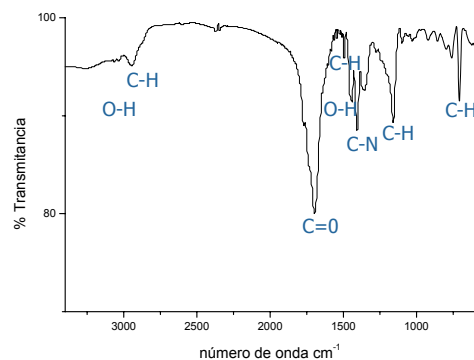


Figura 1. Esquema de reacción de la obtención del PSMI/DVB.

Previo a la determinación de las propiedades de intercambio las resinas fueron tamizadas y posteriormente se determinó el por ciento de inchamiento y la capacidad de



intercambio iónico mediante métodos de prueba ASTM.

Resultados

El espectro de infrarrojo de la resina entrecruzada con 8 % de DVB (figura 2) muestra las bandas correspondientes a los

grupos OH del ácido carboxílico en 3090 cm^{-1} , en 2900 cm^{-1} se observa la banda de tensión C-H, y en 1709 cm^{-1} la banda correspondiente a los grupos carboxilo.

Figura 2. Espectro de infrarrojo obtenido en pastilla de KBr para el PSMI/DVB (8%)

Los espectros de FTIR para las resinas con 5 y 12% de DVB son muy similares al mostrado en la figura 2.

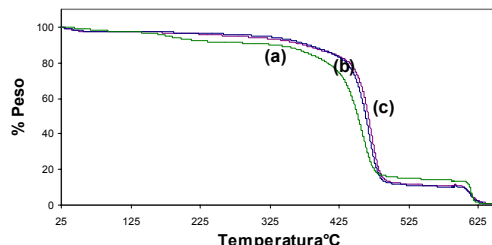


Figura 3. Análisis termogravimétrico de las resinas con 5% (a), 8% (b) y 12 % (c) de DVB

En la figura 3 se muestran los termogramas obtenidos por el TGA, donde se observa que al incrementar el contenido de DVB se incrementa la temperatura donde se presenta la máxima pérdida de peso, lo que sugiere un incremento en la resistencia térmica de la resina.

En cuanto a los resultados obtenidos por DSC se observa un incremento en la temperatura de transición vítrea del copolímero sin entrecruzar PSMI (124°C) comparada con la temperatura de transición vítrea del PS (95°C) debido a la presencia del grupo maleimida en el copolímero. Los resultados de DSC de las resinas entrecruzadas se presentan en la tabla 1, en donde se observa un aumento de la temperatura de transición vítrea en función del contenido de agente entrecruzante, indicando el aumento en el grado de entrecruzamiento del material.

Tabla 1. Temperatura de Transición Vítrea de las diferentes resinas

DVB (%)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)
5	148
8	187
12	186

Los resultados preliminares de las propiedades de intercambio iónico se muestran en la tabla 2, donde se puede observar que a menor contenido de agente entrecruzante la capacidad de retención de agua es mayor, favoreciendo la capacidad de intercambio iónico. Lo anterior es debido a que al aumentar el grado de entrecruzamiento, se incrementa la dificultad de difusión de los iones a través de la resina.

Tabla 2. Propiedades de intercambio de las resinas de PSM/DVB.

DVB (%)	% Retención de Agua	Capacidad de intercambio (meq/g)
5	82.19	1.11
8	81.33	0.80
12	80.06	0.81

Así también, se puede observar que los valores de capacidad de intercambio se encuentran entre 0.8 y 1.1, esto se atribuye a que, durante la copolimerización de los monómeros con grupos funcionales en presencia de un agente entrecruzante, algunos grupos quedan impedidos dentro de la red entrecruzada provocando una disminución en la capacidad de intercambio.

Conclusiones

En base a los resultados obtenidos las resinas PSMI/DVB presentan un buen comportamiento térmico debido a la presencia del grupo maleimida. Los copolímeros obtenidos pueden funcionar como resinas de intercambio iónico catiónico debido a la presencia de los grupos funcionales de la N-carboxibutylmaleimida.

Referencias

- ⁱA. Akelah, D.C. Sherrington, Chem. Rev., 81, 557 (1981)
- ⁱⁱD. Horak, M. J. Benes, K. Gumargalieva, G. Zaikov, J. Appl. Polym. Sci. 80, 913 (2001)
- ⁱⁱⁱN. Jayaswal, S. Sinha, A. Kumar, J. Appl. Polym. Sci., 79, 1735 (2001)

SÍNTESIS ENZIMÁTICA DE POLIANILINA EN MALLA MOLECULAR MCM-41 CON DIFERENTES DIÁMETROS DE PORO

Erika Flores Loyola¹, José Luis Angulo Sánchez¹, Jorge Romero García^{1*}, Guillermo Sandoval Robles².

¹Centro de Investigación en Química Aplicada, Blvd.. Enrique Reyna H. #140, C. P. 25100, Saltillo Coahuila, México. E-mail: jromero@polimex.ciqa.mx

²División de Estudios de Posgrado, Instituto Tecnológico de Ciudad Madero, Juventino Rosas y Jesús Urueta s/n, Col. Los Mangos, C. P. 89440, Cd. Madero Tamaulipas, México

La gran demanda de materiales con propiedades específicas como conductividad eléctrica y propiedades mecánicas excepcionales, ha motivado la investigación y desarrollo en una nueva área de materiales con propiedades nuevas y diferentes, comparadas con las de los componentes originales, el área de los composites, y más recientemente los nanocompositos.

Los nanocompositos son una clase especial de materiales preparados a partir de la combinación adecuada de dos o más materiales de tamaño nanométrico mediante técnicas apropiadas. Estos materiales poseen propiedades físicas únicas y una amplia aplicación en áreas muy diversas como la medicina, ciencia de materiales, biología, entre otras^[1]. Las novedosas características de estos materiales resultan de la combinación de las propiedades de cada uno de los constituyentes en un solo material.

En la elaboración de nanocompositos, la síntesis por plantillas es una herramienta comúnmente utilizada en la preparación de polímeros con cadenas confinadas a través del uso de diferentes materiales porosos estructuralmente regulares. Esto permite estudiar al polímero confinado en los canales o poros inorgánicos de tamaño nanométrico.

Debido a que los polímeros conductores presentan una alta conductividad eléctrica con muchas aplicaciones en almacenamiento de energía, equipo antiestático y microelectrónica entre muchas otras^[2], la inserción de polímeros conjugados en sustratos inorgánicos microporosos (tridimensionales) ha recibido una gran atención en los años pasados y muchos nanocompositos base polímeros

conjugados/ sustratos inorgánicos han sido sintetizados y estudiados^[3-4]. En la polimerización por intercalación, el sustrato sirve como una plantilla dentro de la cual una molécula huésped de dimensiones nanométricas es ensamblada. Se espera que el ambiente restringido en el que se sintetiza el polímero conduzca a un alto grado de ordenamiento del mismo y por lo tanto a propiedades útiles y especiales.

En este trabajo elegimos polianilina como polímero conductor debido a sus interesantes propiedades eléctricas y ópticas, así como por su buena estabilidad ambiental. La conductividad de la PANi está controlada no solo por el grado de oxidación-reducción sino también por el nivel de protonación, lo cual hacen a este polímero potencialmente atractivo como material electrónico para la elaboración de nanocompositos que tengan propiedades nuevas y específicas.

En el presente se reporta la preparación de materiales híbridos PANi/MCM-41 con diferentes diámetros de poro. La síntesis de mallas moleculares MCM-41 se llevó a cabo mediante el método descrito por Beck y colaboradores^[5], haciendo uso de tres diferentes agentes surfactantes (moldeante).

La polimerización enzimática de anilina contenida en los poros de los sustratos inorgánicos fue llevada a cabo utilizando un medio acuoso a 0 °C, con cantidades estequiométricas de anilina recién destilada (Productos Monterrey), ácido p-toluen sulfónico monohidratado (Merck) y peróxido de hidrógeno (Sigma). Esta reacción fue llevada a cabo con agitación constante y bajo atmósfera de Nitrógeno. Las enzimas

utilizadas en este proceso fueron peroxidasa de rábano y peroxidasa de soya. Los tiempos de reacción fueron variables dependiendo de la cantidad de anilina contenida en los poros de las mallas moleculares.

La caracterización de los materiales compuestos (PANi/MCM) fue realizada por espectroscopia UV-Visible e Infrarroja, Análisis Termo-gravimétrico, Difracción de Rayos-X, Espectroscopia Fotoelectrónica por Rayos-X (XPS) y Microanálisis Elemental por Espectroscopia de Rayos-X de energía dispersiva de (EDS).

Los difractogramas por rayos X de las mallas moleculares sintetizadas mostraron un patrón de difracción correspondiente a una estructura hexagonal típica de estos materiales^[5].

La caracterización de la estructura del polímero extraído con NMP de los sustratos inorgánicos por espectroscopia UV-Visible muestra, para el caso de ambas enzimas, una estructura típica de emeraldina base (Figuras 1 y 2). Puede observarse que en la síntesis con SBP, los valores de la relación de intensidad entre las bandas I y II del espectro, relacionada con el estado de oxidación de la PANi (alrededor de 1.2 para la PANi sintetizada con SBP, y entre 1.4-1.6 para lam sintetizada con HRP), concuerdan con los valores reportados para la emeraldina sintetizada químicamente (1.23)^[6].

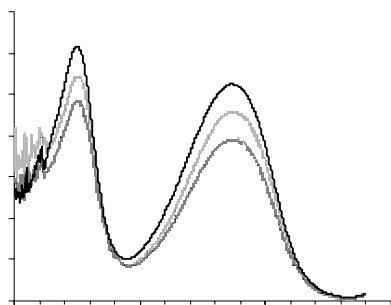


Figura 1. Espectro de UV-Vis de PANi sintetizada con SBP en MCM-41 preparada con (a)CTAB, (b)MES/CTAB y (c) DTAB.

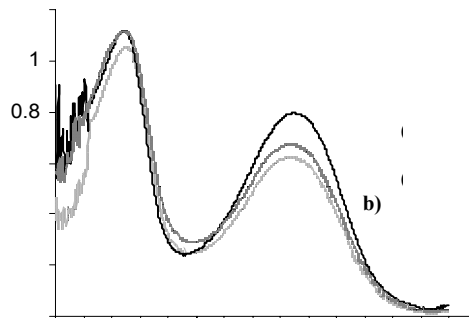


Figura 2. Espectro de UV-Vis de PANi sintetizada con HRP en MCM-41 preparada con (a)DTAB, (b) CTAB y (c) MES/CTAB.

El análisis por espectroscopia Infrarroja del polímero extraído del sustrato inorgánico mostró las señales características de la polianilina (1300, 1560 y 1600 cm^{-1}). La presencia del polímero en los materiales inorgánicos fue comprobada por (EDS) y por (XPS).

Los termogramas obtenidos para todas las muestras revelaron un alto contenido de polímero en las mallas moleculares, de entre 20 y 50% en peso, mientras que el volumen de poro de las muestras inorgánicas, calculado por fisisorción de N_2 a 77 K, disminuyó hasta en un 85% al ser depositada la PANi.

Referencias

- R. Gangopadhyay and A. De. *Chem. Mater.*, Vol 1, No. 3, 2000.
- J.J. Hopfield, J. N. Onuchic, D. N. Beratan, *Science* 1988, 241, 817-820.
- P. Enzel, T. Bein, *J. Phys. Chem.* 1989, 93:17, 6272.
- M.G. Kanadzidis, C. Wu, *J. Am. Chem. Soc.* 1989, 111, 4139-4142
- J. S. Beck, J. C. Vartulli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K.D. Schmidt, C. T-W. Chu, y col, *J. Am. Chem. Soc.* 1992, 114, 10834.
- Y. Wei, K.F. Hsueh, G-W. Jang. *Macromolecules*, 1994, 27, 518.

SÍNTESIS DE NUEVAS ESTRUCTURAS POLIMERICAS CON PROPIEDADES DE CONDUCTORES IÓNICOS

Judith Cardoso^{*(1)}, Minerva Ramírez⁽¹⁾, Diana Islas⁽¹⁾, Martha Albores-Velasco⁽²⁾

⁽¹⁾Área de Polímeros, Depto. de Física,

UAM - Iztapalapa, San Rafael Atlixco 186, Col. Vicentina, CP. 09340, México, D.F.

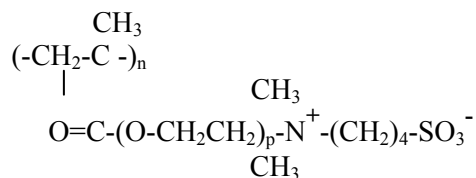
⁽²⁾ Facultad de Química, UNAM Circuito Interior, CU, Coyoacán C.P. 04510, México, D.F.

Introducción

El desarrollo de materiales poliméricos con propiedades conductoras iónicas ha incrementado su interés en diversos grupos de investigación en la generación de tecnologías limpias. El uso de películas poliméricas con esta propiedad ha sido utilizadas en el diseño de celdas solares y en la microelectrónica como base para la obtención de las llamadas “pilas secas”. Dentro de las características estructurales deseadas en una macromolécula se encuentran altos momentos dipolares, bajas Tg, bajo grado de cristalinidad, grupos capaces de interactuar con sales metálicas y generar soluciones sólidas verdaderas. Estructuras teniendo como base al poli(óxido de etileno)(PEO), compuestos iónicos del tipo de aminas cuaternarias, carboxílicos, sulfobetainas, etc. han sido ampliamente estudiadas. Las sulfobetainas cumplen muchas de las características estructurales deseadas, aunque sus Tg son relativamente altas. Una buena estrategia para abatir el valor de Tg es la del introducir grupos laterales a las bases monoméricas del ácido metacrílico.

El objetivo de este trabajo es diseñar estructuras sulfobetáinicas derivadas del metacrílico con grupos etóxidos en la cadena lateral con propiedades conductoras. Ver esquema I.

La estrategia consiste en sintetizar el monómero con diferentes fragmentos de grupo etóxido, abatiendo de esta forma el valor de la temperatura de transición vítrea, generando rasgos estructurales semejantes al PEO y con la ventaja de tener grupos anfólicos que permiten ser centros de interacción durante la movilidad iónica de las sales metálicas.



Si p=3 -> P-3 y p=4 -> P-4

Parte Experimental

Los reactivos utilizados son: resina polimerica, dietilamina(98%) 1,4-butanosultona 99%), cloruro de metacrililo trietilén- y tetraetilenglicol (Aldrich), piridina (99%), cloruro de tosilo, cloroformo (99%), acetonitrilo (99%) y tolueno(99%) (Baker), HCl (Merck 37%), los cuales fueron purificados de acuerdo a las técnicas reportadas en la literatura. La síntesis de los diferentes intermediarios es el resultado de una serie de reacciones de sustitución nucleofílica, cada una de éstas se llevaron a cabo en atmósfera de nitrógeno y reflujo por un periodo de 72 a 120 h y con un rendimiento de al menos el 80% en cada etapa, las cuales fueron:

A)Dioles monoprotegidos: se realizó la protección del alcohol formando un éter entre la resina polimérica y el glicol en piridina a temperatura ambiente.

B)Tosilación: el tosilo es formado con cloruro de tosilo y al alcohol monoprotegido en piridina seca por 72 h a temperatura ambiente.

C) Formación de la amina del poliol. La dietilamina realiza la sustitución sobre el grupo tosilo. La reacción se llevó a cabo por 72 h a temperatura ambiente y en atmósfera de nitrógeno.

D) Cuaternización. Se realizó con la 1,4-butanodisulfona en acetonitrilo a 60° C, **durante 24 h.**

E) Hidrólisis del alcohol monoprotectado.

La reacción fue realizada con una solución de ácido bromídrico 1M en dioxano por 24 h.

F) Condensación con cloruro de metacrililo. La reacción se realizó en tolueno a temperatura de 0°C, generando primero el alcóxido con NaH.

G) Polimerización. La reacción se realizó en masa y a vacío a 50 mm Hg por 24 h.

Caracterización

La caracterización de los intermediarios obtenidos, comprende el uso de la técnica de espectroscopia infrarroja (IR) y resonancia magnética nuclear (NMR). En el caso de los polímeros, se determinó el peso molecular utilizando la técnica de dispersión de luz (DL), la Tg utilizando DSC, la temperatura de descomposición utilizando TGA (TA Instruments) y las propiedades dieléctricas utilizando un puente de impedancias HP 4192A.

Resultados y discusión

La metodología para sintetizar estas estructuras resultó ser conveniente con altos rendimientos en las diversas etapas. En la figura 1 se muestran los espectros de los intermediarios sintetizados. Como resultado del uso del análisis de IR se observan bandas importantes (ver tabla I).

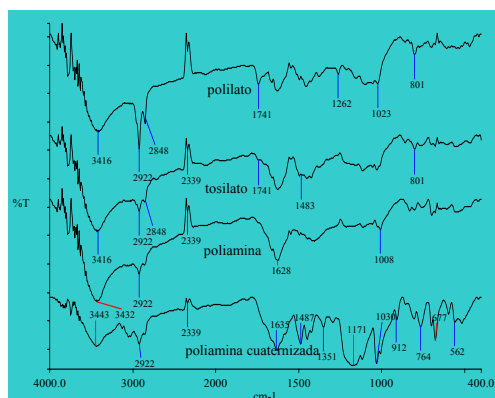


Fig. 1. Espectros de FTIR para los intermediarios indicados.

La determinación del peso molecular de los polímeros se obtuvo por DL, utilizando el valor de 0.185 mLg⁻¹ para el dn/dc. El valor del peso molecular para ambos polímeros fue de 5x10⁵Da.

La solubilidad en agua de los polímeros sulfobetáinicos disminuyó cuando el número de grupos epoxi aumentó.

La temperatura de transición vítrea (Tg) disminuyó como función del número de grupos etoxi siendo para P-3 de 27°C y P-4 de -37°C. La temperatura de descomposición no varió apreciablemente y fue de 290 °C.

Tabla I. Principales bandas para los intermediarios sintetizados

Grupo	Número de onda (cm ⁻¹)	Asignación
O-H	3100 a 3500	alcohol
C-OH	1250 a 1350	Alcohol 1o.
N-C	1025 a 1230	amina
C-O	1050 a 1175	Éteres alifáticos
R-SO ₃ ⁻	1000 a 1080	Vibración asimétrica
R-SO ₃ ⁻	1120 a 1170	simétrica

La determinación de la conductividad iónica se realizó sobre el P-3 obteniéndose una respuesta dieléctrica a partir de una temperatura de 182 °C con valores de 10⁻⁷ y a 253°C de 10⁻⁴ Scm⁻¹. La constante dieléctrica en el intervalo de temperaturas estudiado fue 24-35. La determinación de las propiedades dieléctricas de P-4 se encuentra actualmente en estudio en nuestro laboratorio.

Bibliografía

- Fréchet J, Nuyens L.: Can. J. Chem. 54, 926 (1976).
 Fyles, T. M., Leznoff, C.C.: Can. J. Chem. 54, 935 (1976).
 Galin, J. C., Monroy, Soto V. M., Mathis, A., Marchal, E., Meurer, B. y Galin, M. Polymer 28 1937 (1987)
 Galin J. C., Galin M.: J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys., 30, 1103 (1992).

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL SISTEMA $(\text{ME}_3\text{SI-CP})_2\text{ZRHALH}_4/\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ PARA LA POLIMERIZACIÓN DE ETILENO EN SOLUCIÓN.

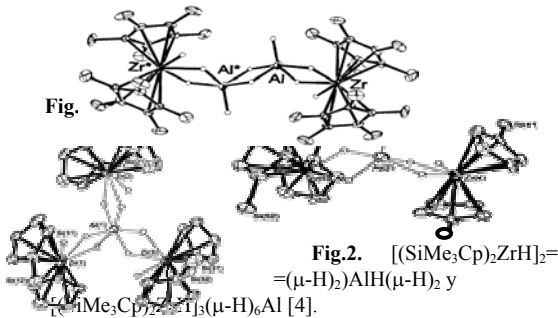
*R. González¹, O. Pérez¹, S. Kniajanski¹

¹Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA), Blvd. Enrique Reyna Hermosillo 140 C.P. 25100, Saltillo Coahuila. E-mail: odilia@polimex.ciqa.mx.

Antecedentes

En 1969 (1) se reportaron los primeros complejos de hidruros e hidruro-alumohidruros de zirconocenos los cuales fueron caracterizando únicamente por IR ya que mostraron ser insolubles en la mayoría de los disolventes orgánicos.

Después de treinta años los hidruro-alumohidruros de zirconocenos, fueron caracterizados por rayos X, confirmando la presencia de enlaces deficientes en electrones en $\text{Cp}_2\text{ZrH}(\mu\text{-H})_2\text{AlH}_2\text{NR}_3$ (NR_3 = trietilamina o quinuclidina)(2). Posteriormente se reportaron los complejos con ligantes CpMe_5 (3) y CpSiMe_3 (4), donde se observó la formación del dímero $[(\text{CpMe}_5)_2\text{ZrH}(\mu\text{-H}_2)\text{AlH}(\mu\text{-H})_2]_2$ (3) (Fig.1) o de agregados moleculares de Zr_3Al y Zr_2Al en la misma celda cristalina. [4] (Fig.2).



En 1999 los sistemas hidruro-alumohidruros de diferentes zirconocenos activados con $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, fueron probados por primera vez en la polimerización propileno, obteniendo mediana actividad catalítica(5). En éste trabajo se reporta la caracterización del sistema $(\text{CpSiMe}_3)_2\text{ZrHALH}_4/\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ y su actividad catalítica en la polimerización de etileno en solución.

Parte experimental

La síntesis del hidruro-alumohidruro y las reacciones de polimerizaciones se llevaron a

cabo en atmósfera de Ar, utilizando la técnica Schlenk. Los espectros de RMN se registraron en un espectrómetro JEOL de 300MHz, el estudio diferencial calorimétrico de barrido en un TA Instruments MDSC 2929.

2.1.- Síntesis y activación de $[\text{CpSiMe}_3]_2\text{ZrHALH}_4$.- $[\text{CpSiMe}_3]_2\text{ZrHALH}_4$ (1) fue sintetizado a partir de $[\text{CpSiMe}_3]_2\text{ZrCl}_2$ (2) y 2.2 equivalentes de LiAlH_4 en éter etílico de acuerdo al método reportado [5], y caracterizado por RMN de ^1H , ^{13}C y ^{27}Al . El compuesto (1) fue activado con 2 equivalentes de $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ para formar el catalizador (3) caracterizado por RMN de ^1H , ^{11}B , ^{19}F y ^{27}Al .

2.2.- Reacciones de polimerización.-Las polimerizaciones de etileno se llevaron a cabo en un reactor de vidrio Parr 5100 de 600 ml, provisto de: un sistema de agitación controlada, control de temperatura y presión, un sistema de adición de catalizador a presión, sistemas de medición de disolventes y reactivos. El reactor fue previamente tratado para eliminar cualquier presencia de sustancias próticas.

El reactor fue cargado con triisobutilaluminio (200 equiv), 200 mL de disolvente, etileno a una presión de 40 psi y equilibrado a la temperatura deseada. Por último se adicionó 1-5 μmol del catalizador en 5 ml de tolueno. Los polímeros obtenidos fueron caracterizados por GPC, DSC y RMN ^{13}C .

Resultados y discusiones

El espectro de RMN de ^1H a 25°C de (1) (Fig. 3) muestra 5 señales de hidruros (asignados en la figura) indicando la presencia del dímero $\text{Zr}_2\text{-Al}_2$. Esta suposición se corrobora por el espectro de ^{27}Al (Fig. 4), donde se observa una señal ancha centrada en 60 ppm la cual corresponde al átomo de aluminio pentacoordinado (6).

Los espectros de ^1H y de ^{13}C (Fig. 5) indican la rotación impedida de los anillos Cp' en (1): cuatro señales entre 5 y 6 ppm correspondientes a los 4 hidrógenos de los Cp (Fig.3), y 10 señales de carbonos aromáticos (Fig.5).

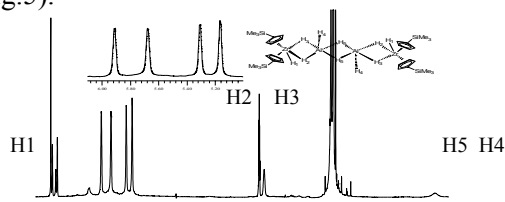


Figura 3. Espectro de RMN de ^1H del $[\text{CpSiMe}_3]_2\text{ZrHAlH}_4$ en tol-d_8 a 25°C .

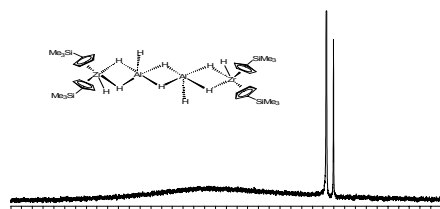


Figura 4. Espectro de RMN de ^{27}Al del $[\text{CpSiMe}_3]_2\text{ZrHAlH}_4$ en tol-d_8 a 25°C .

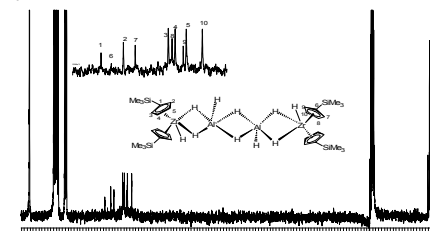


Figura 5. Espectro de RMN de ^{13}C del $[\text{CpSiMe}_3]_2\text{ZrHAlH}_4$ en tol-d_8 a 25°C .

Mientras que el espectro de RMN de ^1H de (3) no es informativo, en su espectro de RMN de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ (Fig.6) se observan 2 tripletes y un doblete indicando la presencia de tres tipos de pares iónicos que contienen diferentes aniones. Uno de estos es de tipo $[\text{HBPh}^*_3]^-$ y los otros dos son de tipo $[\text{H}_2\text{BPh}^*_2]^-$. Lo observado es consistente con el intercambio de ligantes entre los átomos de B y Al. En el espectro de ^{19}F de (3) se observan tres juegos de 3 señales cada uno lo que coincide con el número de especies de boro observado en el espectro de ^{11}B . Sorprendentemente, el espectro de ^{27}Al de (3) no difiere del espectro de (1) indicando con eso que tanto el tipo de coordinación del átomo de Al como la densidad electrónica en él no cambian al activar (1) con BPh^*_3 .

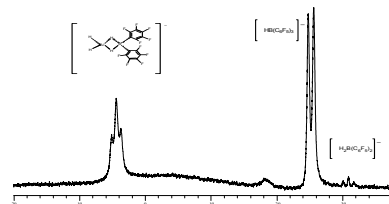


Figura 6. Espectro de RMN ^{11}B acoplado del hidruro-alumohidruro de zirconoceno/ $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$

La actividad catalítica de (3) en la polimerización de etileno fue comparada con las de los sistemas $\text{Cp}'_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ (1:8000, 2) y $\text{Cp}'_2\text{ZrMe}_2/\text{BPh}^*_3$ (4). Los resultados se compilan en la Tabla 1.

Tabla 1. Resultados de polimerización de etileno

Cat	T, $^\circ\text{C}$	Actividad Kg PE/mol Zr*h	Tm, $^\circ\text{C}$
2	25	350	135
2	85	18000	134
3	30	1800	135
3	50	15800	135

Conclusiones

El sistema $(\text{Me}_3\text{SiCp})_2\text{ZrHAlH}_4/\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (3) muestra alta actividad catalítica aun a temperatura ambiente mientras sus análogos convencionales 4 y 5 son poco activos bajo estas condiciones. Los PE formados por 3 son de alto peso molecular y de alta densidad. Los resultados muestran que las especies bimetalicas Zr-Al son mas activas que las monometalicas y no afectan el peso molecular del polímero.

Referencias

- 1- N.Etkin, D.W. Stephan, *Organometallics*, 17,763, **1998**.
- 2- K. Khan, C. Raston, J.E. McGrady, B.W. Skelton, A.H. White, *Organometallics*, 16, 3252-3252, **1997**.
- 3- J.M. Manriquez, D.R. McAlister, R.D. Sanner, J.E. Bercar, *J. Am. Chem. Soc.*, 100, 2716, **1978**.
- 4- A.M. Larssonneur, R. Choukron, J. Jaud, *Organometallics*, 12, 3216, **1993**.
- 5- O. Pérez, Tesis de doctorado en polímeros, Agosto **2000**.
- 6- Multinuclear NMR, The Open University, Milton Keynes, Buckinghamshirw, England, Ed by Joan Manson, Plenum press New York, **1989**.

POLIMERIZACIÓN EN MICROEMULSIÓN INVERSA DE POLI(N-ISOPROPILACRILAMIDA) CON ALTO CONTENIDO DE SÓLIDOS

Eduardo Mendizábal¹, Jorge E. Puig², Jorge Cortes¹

¹Departamento de Química, CUCEI, Universidad de Guadalajara

Blvd. Marcelino García Barragán 1451, Guadalajara Jal. México, 44430

²Departamento de Ingeniería Química, CUCEI, Universidad de Guadalajara

Blvd. Marcelino García Barragán 1451, Guadalajara Jal. México, 44430

Introducción

En años recientes se ha incrementado el interés en el estudio de materiales que presenten diversas aplicaciones en el campo biomédico, por lo que se ha incrementado la preparación de hidrogeles con diversos métodos¹. Este interés es causado por la capacidad de estos materiales de absorber agua. Esta capacidad depende de la naturaleza del polímero, y su respuesta a los cambios en el medio en el cual se encuentran. Bajo este contexto se buscan materiales que respondan a cambios en la temperatura, pH, luz, constituyentes iónicos. Uno de estos materiales es la N-isopropilacrilamida que presenta una temperatura de transición entre 33-34°C², la cual ha sido ampliamente investigada en diversos aspectos fundamentales y aplicaciones. Muchos trabajos han sido reportados sobre las aplicaciones de hidrogeles de poliNIPA, como herramientas en biología, en separación de proteínas, liberación de drogas, control de la actividad de enzimas, soporte para Biomoléculas, terapéutica y de diagnóstico.^{3,4}

Se ha encontrado que estas aplicaciones tienen mejores perspectivas con partículas coloidales de microgeles que pueden ser preparadas con diferentes métodos, entre los que destacan la polimerización por precipitación en agua de alquilamidas (especialmente la N-isopropilacrilamida) en presencia de N,N-metilenbisacrilamida (NMBA como agente entrecruzante) con o sin surfactante

Uno de estos métodos es la polimerización en microemulsión que puede obtener un tamaño de micela de entre 10 y 50 nm. Por lo que este es un buen método de obtención de

nanopolímeros con el tamaño de partícula deseado.

En este trabajo se realizan polimerizaciones en microemulsión inversa utilizando el sistema AOT/TOLUENO/AGUA.

Experimental

Se preparó el diagrama de fase de tolueno/AOT/NIPA_(acuosa). Escogiéndose el punto en el cual la composición es 20 g de solución acuosa al 20% de NIPA, 14 gramos de AOT y una cantidad variable de tolueno. La polimerización se realizó de la siguiente manera, se colocan en un reactor de fondo redondo de 500ml de capacidad, (con flujo de nitrógeno y agitación constante), a agitar el tolueno y el AOT durante 30 minutos, una vez transcurrido este tiempo se adicionó la solución de NIPA con un contenido de entrecruzante del 1% con respecto del monómero. Agitándose durante 5 minutos para la homogenización del monómero. Se adiciona una solución de 32 gramos de tolueno con peróxido de benzoilo (1% con respecto del monómero) y 0.1 gramo de acelerador. Y se coloca a reaccionar durante dos horas a temperatura ambiente. Posteriormente se adiciona 1 gramo de NIPA_(sólida) cada 15 minutos, hasta alcanzar una cantidad de NIPA igual a la masa de AOT, y se deja reaccionar durante dos horas. Se tomaron muestras de la microemulsión cada 15 minutos, una vez que se apreciaba visualmente la disolución del monómero adicionado.

El tamaño de partícula se determinó mediante dispersión cuasielástica de luz.

Resultados

Se obtuvieron microlátex estables con contenidos altos de sólidos. Las conversiones fueron altas (mayores al 90%)

Se encontró que al disminuir la concentración de la NIPA en la fase orgánica, el tamaño de la partícula se incrementaba.

Composición AOT/TOL/agua/NIPA	Tamaño de partícula nm
14/60/16/4	20.02
14/52/16/4	21.25
14/48/16/4	20.30
14/44/16/4	68.55
14/40/16/4	35.57
14/36/16/4	200.50
14/32/16/4	264.17
14/28/16/4	400

Conclusiones

Es posible obtener partículas de microlátex con alto contenido de sólidos y con tamaño de partículas en el rango de nanómetros.

Bibliografía

- 1.- Kawaguchi, H; Fujimoto K.; Mizuhara Y. Hydrogel microspheres III. Temperature dependent adsorption of proteins on poly-N-isopropylacrylamide hydrogel microspheres. Colloids Polymer Sci. 1992; 270: 53-57
- 2.- Mears, S.J.; Deng, Y. Cosgrove, T.; Pelton, R., Structure of sodium dodecyl sulfate bound to poly(NIPAM) microgel particles. Langmuir 1997; 13: 1901-1906
- 3.- Attorbett, T; Ratner, B.D.; Kost, J. "In Recent Advances in Drug Delivery Systems"; Anderson, J.M., Kim, S.W., Eds.; Plenum Press New York, 1984. pp. 209-254
- 4.- Vakkalanka S.K.; Peppas N.A. Swelling behavior of temperature and pH sensitive block terpolymers for drug delivery. Polym. Bull. 1996; 36: 221-225

CINÉTICA DE LA POLIMERIZACIÓN ANIÓICA DE BUTADIENO-ESTIRENO

J. A. Tenorio L.*, J. J. Benvenuta T., C. Montiel M., A. E. Chavéz C., R. Herrera N.
Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México

La copolimerización aniónica de butadieno y estireno ha sido estudiada por diversos autores. La velocidad de polimerización del sistema se determinó considerando un esquema del tipo Mayo-Lewis, determinándose los valores de reactividad [1,2,3]. También se usan las constantes de homopropagación para determinar las constantes de velocidad de cruzamiento. Pero el problema con este modo de calcular las constantes es que la rapidez de polimerización del butadieno y estireno por separado son diferentes al realizarse estas en las copolimerización.

Los trabajos realizados sobre la cinética del sistema en estudio tienen poca información acerca de la reactividad de los centros activos. Tales centros activos deben mostrar comportamiento diferente al realizar la homopolimerización. Este trabajo muestra los resultados obtenidos al proponer un mecanismo de reacción donde a las estructuras del polibutadieno: cis, trans, vinil y al poliestireno se consideran como especies reactivas.

Trabajo Experimental

Se realizó la copolimerización aniónica simultánea en solución de butadieno y estireno en un reactor batch enchaquetado con agitador eléctrico. Usando un sistema catalítico, n-BuLi como iniciador y alcóxido de bario como modificador de la microestructura. El solvente y los monómeros fueron purificados manteniéndolos y haciéndolos pasar por una serie de columnas empacadas con alúmina activada y malla molecular de 3 Å, bajo atmósfera de nitrógeno. Los reactivos en el reactor fueron titulados volumetricamente con un complejo 1-10 fenontralina a fin de eliminar sustancias proticas remanentes del

proceso de purificación. Las reacciones se realizaron a temperatura constante 50, 65 y 80 °C, por lo cual se obtuvo un polímero con bajo peso molecular. La conversión total se determinó por gravimetría. La microestructura del copolímero se calculó por IR, RMN ¹H y ¹³C, el peso molecular y índice de polidispersidad se determinó por GPC.

Resultados

Por medio del mecanismo propuesto, se plantea la probabilidad de reacción de las especies. Las diadas se calcularon considerando que estas se pueden predecir por el modelo de Bernoulli, el método difiere con el desarrollado por Ying (4). Conociendo la microestructura, diadas, conversión total, y la de los monómeros por separado se calcularon las 16 constantes de velocidad del sistema. Esto se realizó empleando el programa de optimización UWHAUS. Se calcularon las constantes de Arrhenius y los parámetros termodinámicos de activación.

Referencias

- A.F. JOHNSON, D.J. WORSFOLD, Makomol. Chem. 85, 273 (1965).
SOPHIE ROBIN, Modelisation cinetique de la copolimerisation par voie anionique du styrene et du butadiene, Rapport de DEA, Institut National Polytechnique de Lorraine, (1997).
C.C. CHANG, A.F. HALASA, J.W. MILLER, G.R. SCHORR, A.R.H. CRUZ ESTRADA, Modeling studies of the controlled anionic co-polymerization of butadiene and styrene, Presented at meeting of the Rubber Division, American Chemical Society, Las Vegas, Nevada (1990).
SHENGKANG YING, Some aspects of anionic butadiene copolymerization, Macromol. Symp. 85, 267-277 (1994).

SÍNTESIS DE POLIANILINAS POR PLASMAS INDUCTIVOS

¹G. Fernández, ¹G.J. Cruz, ¹M.G. Olayo, ²J. Morales, ²R. Olayo

¹Departamento de Síntesis y Caracterización, ININ, Apdo. Postal 18-1027, D.F., CP 11801, México.

²Departamento de Física, UAM-I, Apdo. Postal 55-534, D.F., CP 09340, México.

[*gcc@nuclear.inin.mx](mailto:gcc@nuclear.inin.mx)

Introducción

En la síntesis de polímeros por plasma con descargas de resplandor, el arreglo geométrico y eléctrico del reactor juegan un papel importante en las propiedades de los polímeros obtenidos. Existen varios mecanismos de acoplamiento para estas descargas: resistivo, capacitivo e inductivo. Con anterioridad se han realizado síntesis con arreglo resistivo como función del tiempo y la potencia [1-2]. En el mecanismo inductivo, el plasma se genera por la oscilación de campos magnéticos en el reactor que se forman por el paso de corrientes eléctricas a través de bobinas que envuelven al reactor. En este trabajo se presentan los resultados obtenidos de la síntesis de polianilina (PAn) por plasma con acoplamiento inductivo a diferentes potencias.

Experimentación

La Fig. 1 muestra el reactor de síntesis con una bobina exterior para el acoplamiento inductivo. El reactor es tubular con tapas de acero inoxidable y dos puertos de acceso en cada una. La bobina se conecta a un generador de rf a 13.5 MHz. Las potencias a las que se realizaron las síntesis fueron de 70, 50, 30 y 10 W, todas con un tiempo de 60 minutos.

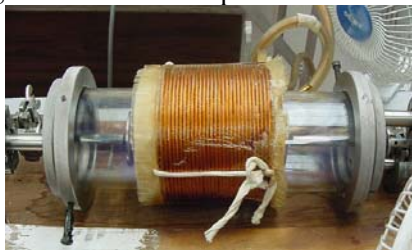


Fig. 1 – Fotografía del reactor de polimerización con arreglo inductivo.

Espesor

La Figura 2 muestra el espesor promedio de PAn como función de la potencia de la

descarga. En forma general, a menor potencia hay mayor espesor. A 10 W el espesor es del orden de 8.6 μm . En 30 W disminuye a 7.33 μm . A 50 W aumenta ligeramente a 7.6 para después disminuir hasta aproximadamente 6 μm en 70 W. No existen grandes cambios en el espesor pues la diferencia entre el más grueso y el menor es de 2.6 μm .

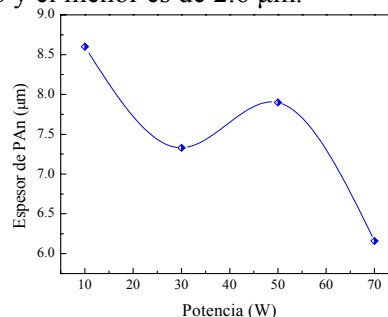


Fig. 2 – Espesor de PAn en función de la potencia.

Análisis IR

La Fig. 3 muestra los espectros IR de PAn sintetizado a 70, 50 y 30 W de potencia. Los espectros muestran las bandas de la deformación y vibración del enlace N-H en 3360 y 1600 cm^{-1} . En el espectro de 50 W se encuentra la absorción de la banda 1080 cm^{-1} que corresponde a la disubstitución *meta* del anillo de benceno. La banda en 829 cm^{-1} , presente en 70 y 30 W, corresponde a la substitución *para* (1,4) del anillo de benceno. La absorción en 798 y 698 cm^{-1} se presenta en los tres espectros, con mayor intensidad en 50 W, es debida a la presencia de tres hidrógenos adyacentes en el anillo aromático, que se presenta cuando esta sustituido en la posición *meta* (1,3). La absorción en 752 cm^{-1} indica la substitución del anillo aromático en posición *orto* (1,2). El análisis estructural de PAn con acoplamiento inductivo presenta diferencias en las disubstituciones del anillo de benceno con respecto a las obtenidas por acoplamiento resistivo [3].

Las absorciones de las 3 disubstituciones del anillo de benceno en PAn resistivo aparecen en todas las zonas del reactor. Esto no sucede con las PAn inductivas por lo que es posible que estas PAn presenten menor entrecruzamiento que las PAn resistivas.

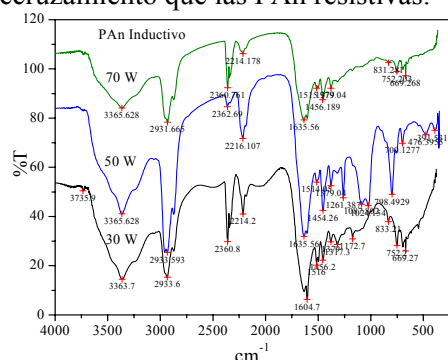


Fig. 3 – Espectros IR de PAn sintetizado a diferentes potencias.

Morfología

En general la morfología de PAn sintetizado con acoplamiento inductivo muestra superficies más lisas que con acoplamiento resistivo [1]. La micrografía de la Fig. 4 es el perfil de PAn a 70 W de potencia. La superficie es bastante lisa con algunas rayas que son parte de la última capa del polímero. El perfil muestra un polímero de una sola capa compacta.

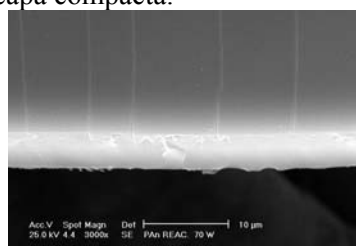


Fig. 4 – Micrografía de perfil de PAn a 70 W.

El perfil de PAn sintetizada a 50 W de potencia se muestra en la micrografía de la Fig. 5. Tiene dos capas, una compacta y otra más delgada, con formaciones de pequeños grumos entre las dos capas. En la superficie de la capa superior se ven muchos fragmentos de polímero. Además, no muestra un corte uniforme, posiblemente por los gránulos que se formaron en la cara inferior.

La Fig. 6 muestra una micrografía de perfil de PAn a 30 W de potencia. En la superficie se

observan gránulos distribuido al azar. En el perfil se ve una capa compacta formada por dos morfologías. La que se encuentra próxima a la superficie se ve uniforme y la que se encuentra en la parte inferior de la micrografía tiene apariencia rugosa y compacta.

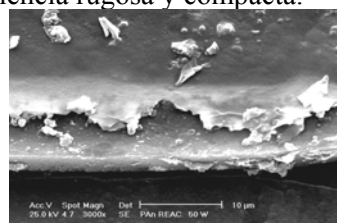


Fig. 5 – Micrografía de perfil de PAn a 50 W.

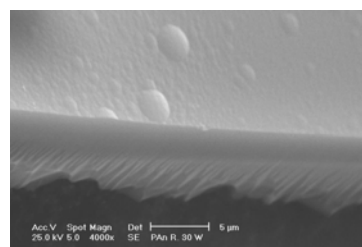


Fig. 6 – Micrografía de perfil de PAn a 30 W.

Conclusiones

En la tendencia de crecimiento de las capas del polímero se nota un proceso competitivo de formación y ablación en función de la potencia de la descarga. Los polímeros inductivos presentan superficies con algunos gránulos y capas compactas. Las absorciones IR muestran grupos muy similares que coinciden con los de las polianilinas obtenidas por mecanismos resistivos.

Agradecimiento

Se agradece la participación de Leticia Carapia del Laboratorio de Microscopía Electrónica del ININ y a CONACyT proyecto No. 33077 por el apoyo parcial para la realización de este trabajo.

Referencias

- 1- G. J. Cruz, J. Morales, M. M. Castillo-Ortega, R. Olayo, *Synthetic Metals*, Vol. 39, 213-218, 1997.
- 2- Z.S. Tong, M.Z. Wu, T.S. Pu, F. Zhou, H.Z. Liu, *Synthetic Metals*, 68, 125-131, 1995.
- 3- M.G. Olayo, J. Morales, G.J. Cruz, S.R. Barocio, R. Olayo, *J. of Polym. Sci., Part B: Polym. Phys*, Vol. 41, 1501-1508, Mayo, 2003.

EFFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE ALMIDÓN EN UNA RED POLIMERICA INTERPENETRADA (IPN) A PARTIR DE POLIURETANO (PU)–ALMIDÓN Y POLIMETILMETACRILATO (PMMA)

Rocio Antonio Cruz, Verónica Olvera Izaguirre, Ana M. Mendoza Mtz., M. Yolanda Chávez Cinco, Martina Martínez Martínez*

Instituto Tecnológico de Ciudad Madero (I.T.C.M.)

Juventino Rosas y Jesús Urueta s/n, Col. Los Mangos, Cd. Madero, Tamps. C.P. 89440

Tel y Fax: 2158544 E-mail: mmartinez_b@yahoo.com.mx verolveraiza@hotmail.com

Introducción

La combinación física de dos o más polímeros estructuralmente diferentes, provee una ruta conveniente para la modificación de propiedades [1,2]. Estas propiedades físicas de las mezclas de polímeros dependen de las propiedades de los homopolímeros y del método de síntesis empleado. En este trabajo, se preparo la primera red utilizando como polímero de origen natural al almidón, haciéndolo reaccionar con el poliisocianato alifático y con poliol, a diferentes concentraciones, después se hizo reaccionar con el metilmetacrilato como monómero y el TRIM como agente de entrecruzamiento, para formar la segunda red (IPN). Estas fueron caracterizadas por medio de Microscopia Electrónica de Barrido (SEM), Análisis Térmico (DSC) y Pruebas Mecánicas.

Tabla 1. Reactivos utilizados en la síntesis de IPN's de PU–almidón/PMMA.

REACTIVOS	DESCRIPCIÓN
Isocianato	Poliisocianato alifático basado en hexametileno diisocianato (HDI)
Poliol	Poliéter
Catalizador	Dibutil dilaureato de estaño
Monómero	Metil metacrilato
Entrecruzante	Trimetacrilato de trimetilol propano (TRIM)
Iniciador	Azobisisobutironitrilo (AIBN)

Metodología

En un reactor de vidrio se adicionó el poliol, poliisocianato, metilmetacrilato, TRIM, solvente y fueron mezclados por cinco minutos, transcurrido el tiempo se agregó el

(AIBN), se mezcló por otros cinco minutos. Posteriormente se adicionó el dibutil dilaureato de estaño y se dejó en agitación por dos minutos. La mezcla es colocada en un molde de aluminio y se deja reposar por una hora a temperatura ambiente, para formar la primera red elastomérica (red de PUR). Posteriormente, el molde es transferido a un reactor de vidrio, el cual es mantenido a 60°C, para llevar a cabo la polimerización del MMA durante 24 horas de reacción en una atmósfera inerte para formar la segunda red. Una vez formada la red (PU–almidón/ PMMA) se procedió a realizar los análisis de caracterización mediante DSC, SEM y pruebas mecánicas. Los Análisis de Calorimetría Diferencial de Barrido se realizaron utilizando un equipo TA Instruments modelo DSC 2010 con una velocidad de calentamiento de 5°C/min en un intervalo de –100 a 150°C, con atmósfera de N₂. Las pruebas mecánicas se realizaron utilizando una máquina Universal Instron modelo 5564.

Resultados y discusión

En la figura 1 se muestran los resultados de las IPN's con 0%, 3%, 6% y 12% de almidón, en donde se observa que a medida que aumenta la concentración de PU–almidón la resistencia a la ruptura disminuye, esto se debe a que el PMMA le da al material la característica de rigidez por lo que a medida que disminuye la concentración de este, la resistencia a la ruptura y la rigidez también disminuye.

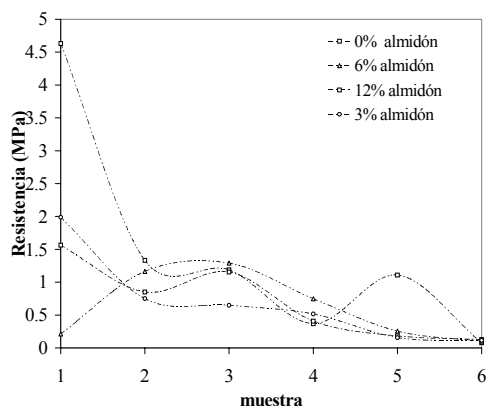


Figura 1. Valores de resistencia de IPN's a diferentes concentraciones de PU/PMMA

En la tabla 2 se muestran los resultados del análisis térmico, donde los polímeros interpenetrados muestran dos Tg correspondientes a las redes individuales, esto confirma que en una IPN existe separación de dos fases, por consiguiente hay un verdadero efecto de interpenetración. De acuerdo a estudios realizados esto es atribuido al entrecruzamiento de las cadenas de los polímeros.

Tabla 2. Valores de Tg de IPNs a diferentes concentraciones.

Muestra	Tg (PU) °C	Tg (PMMA) °C
0PU/100PMMA	—	60.46
20PU/80PMMA	-59.83	23.81
40PU/60PMMA	-61.58	35.74
60PU/40PMMA	-61.34	14.89
80PU/20PMMA	-60.99	44.31
100PU/0PMMA	-62.46	—

En la figura 2 se muestra un termograma de DSC para IPN's con 6% de almidón, donde se pueden observar las dos transiciones correspondientes a las redes individuales.

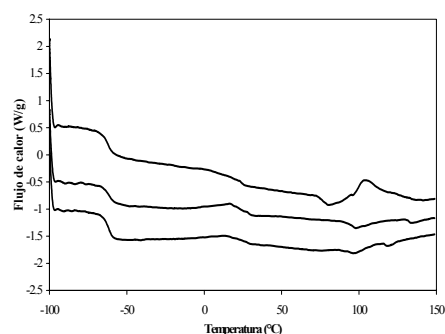


Figura 2. Termograma de DSC para IPN's de PU/PMMA (a) 20/80-3, (b) 50/50-3 y (c) 80/20-3

Los resultados obtenidos del análisis de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) son mostrados en la figura 3, aquí podemos observar la separación de fases entre ambas redes, lo que corrobora que se está llevando a cabo la interpenetración.

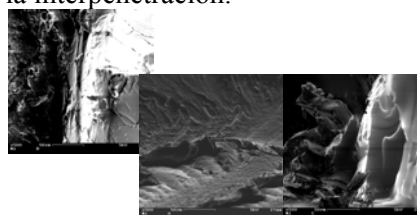


Figura 3. Micrografías de IPN's de PU/PMMA (a) 20/80, (b) 50/50 y (c) 80/20

Conclusiones

Se puede concluir que el estudio del comportamiento de la transición establece que existe una separación de las dos fases. Mediante SEM se corrobora que existe la presencia de microdominios de fases separadas. Las pruebas mecánicas indican que al momento de adicionar el almidón la resistencia de las IPNs disminuye.

Referencias

- 1- L. H. Sperling, Interpenetrating Polymer Networks and Related Material, Plenum Press, New York, 1981.
- 2- L. H. Sperling, Interpenetrating Polymer Networks. Advances in Chemistry, American Chemical society, Washington, DC, 1994, p.3.

MODIFICACIÓN DE ESPUMAS DE POLIURETANO CON DIFERENTES TIPOS DE CELULOSA FUNCIONALIZADA

Ana María Mendoza Martínez^{(1)*}, José Luis Rivera Armenta^(1,2), Rocio del Carmen Antonio Cruz¹, Martina Martínez Martínez¹, Yolanda Chavez Cinco¹, Thomas Heinze⁽²⁾

⁽¹⁾División de Estudios de Posgrado e Investigación (DEPI) del Instituto Tecnológico de Cd. Madero (ITCM).

Juventino Rosas y Jesús Urueta S/N, Col. Los Mangos, C.P.89440, Cd. Madero, Tamp., México.
Tel. (833) 2-15-85-44. Fax. (833) 2-15-85-44.

⁽²⁾Bergische Universität Wuppertal, Fachbereich 9, Chemie, Gauss Strasse 20, D-42097 Wuppertal, Germany

Introducción

En años recientes se ha realizado investigaciones en las que se modifican las espumas de PU con la adición de compuestos que contienen en su estructura más de un grupo OH, como por ejemplo polisacáridos (almidón, fructosa, glucosa, sacarosa) (Alfani y colab., 1998; Cunningham y colab., 1998; Ge y colab., 2000; Guo y colab., 2000, Zeterlund y col., 1997). Sin embargo, uno de los polisacáridos más conocido y abundante, la celulosa, no se ha estudiado en este tipo de materiales (Ryabov y col., 2001, Hanada y col., 2001).

La celulosa es un polisacárido con 3 grupos OH en las posiciones 2, 3 y 6 que puede ser modificado para obtener ésteres o éteres de celulosa. Los grupos OH libres son sustituidos de manera que pueden tener un grado de sustitución desde 0.1 hasta 3, modificando con esto sus propiedades. Algunos de los derivados de celulosa más conocidos son carboximetil celulosa y acetato de celulosa, que tienen una aplicación industrial muy amplia, y la trimetilsilil celulosa que tienen aplicación como intermediarios en funcionalización.

En este trabajo, se sintetizaron espumas flexibles de PU modificadas con diferentes derivados de celulosa, y se estudiaron sus propiedades.

Metodología

2.1 Materiales.-Se utilizó para la preparación de las espumas un polioli poliéter comercial (Arcol F-3020, peso molecular 3000 y número de OH 55-58), un surfactante a base de copolímero silicón-glicol, un catalizador a

base de amina terciaria, 2.4-toluen diisocianato 80%, y acetato de celulosa con grados de sustitución (DS) 2.5 y 1.8, carboximetil celulosa con DS de 1.3 y 0.9, sulfato de celulosa con DS de 1.5 y 1.0 y trimetilsilil celulosa con DS de 2.9 y 2.1. Los solventes utilizados fueron grado reactivo.

2.2 Preparación de las espumas de PU-derivados de celulosa.-La preparación de las espumas se llevo a cabo por el método de un solo paso. El polioli, el derivado de celulosa, agua, surfactante y catalizador se mezclaron en un vaso de polietileno durante 3 minutos con agitación mecánica, posteriormente, se adicionó el TDI y el cloruro de metileno y se dejo agitando la mezcla durante 30 segundos hasta que la espuma empezó a crecer. Las muestras se dejaron durante 48 horas curando a temperatura ambiente antes de realizar cualquier prueba.

2.3 Caracterización de las espumas.-Las espumas se sometieron a extracción soxhlet por un periodo de 2 horas para eliminar el exceso de derivado de celulosa que no estuviera adicionado químicamente. El solvente utilizado cambio dependiendo de cada derivado y su DS. Se determinó la densidad de las espumas utilizando el método ASTM-D-1622-63, con un mínimo de 5 replicas de cada muestra. Las espumas se analizaron por Espectroscopía Infrarroja (FTIR), por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) con una velocidad de calentamiento de 5°C/min en el rango de -100 a 100°C. Las micrografías fueron elaboradas en un Microscopio óptico un tamaño de muestra de 28 mm.

Resultados y discusión

Los resultados pérdida de peso de las espumas después de la extracción soxhlet, indican que las espumas preparadas con derivados de celulosa con valores de DS bajo presentan menor pérdida de peso comparado con las espumas que se prepararon con derivados de celulosa con alto DS. Esto tiene sentido ya que los derivados de celulosa con bajo DS tienen mas grupos OH libres que pudieran reaccionar con los isocianatos presentes en el sistema.

Tabla 1. Valores de temperaturas de transición vítrea para las espumas de PU-derivados de celulosa

	Grado de Sustitución	Concentración	
		11pphp	44pphp
Control	-----	-63.7	---
PU-CA	DS=2.5	-61.3	-59.6
PU-CA	DS=1.7	-54.5	-53.0
PU-CMC	DS=1.3	-55.0	-49.4
PU-CMC	DS=0.8	-60.5	-48.1
PU-CS	DS=1.5	-51.3	-49.3
PU-CS	DS=1.0	-52.9	-49.0
PU-TMSC	DS=2.9	-62.4	-58.9
PU-TMSC	DS=2.1	-60.0	-57.2

Los valores de densidad aparente de las espumas preparadas con derivados de celulosa, están dentro del rango que se considera para espumas flexibles. Únicamente las espumas preparadas con sulfato de celulosa presentan valores muy elevados. Por medio de IR se pudo observar las diferentes asignaciones del PU en la espuma control (grupo uretano a 3300, 1650 y 1550 cm^{-1} N-H, CO-NH, NH_2 , y de C-O 1100 cm^{-1} del polioli poliéter), y cuando se utilizó derivados de celulosa se presentaron las asignaciones típicas de los derivados de celulosa (CA 1720 cm^{-1} C=O; CMC 1630 y 1410 cm^{-1} de -COO; CS 810 y 1240 cm^{-1} del SO y TMSC a 840 y 1470 cm^{-1} del Si-C). En la tabla 1 se muestran los valores de las temperaturas de transición vítrea (Tg) para las diferentes espumas obtenidas mediante DSC, y se puede observar que los valores de Tg se incrementan a medida que se

aumenta la cantidad de derivado de celulosa presente en la espuma. Este comportamiento se debe a que la presencia de los derivados de celulosa ocasionan mayor entrecruzamiento en las espumas. Las micrografías de las espumas preparadas con derivados de celulosa mostraron diferencias en tamaño y forma respecto a la espuma control. El tamaño de las celdas fue menor en las espumas modificadas con derivados de celulosa respecto a la espuma control.

Conclusiones

La modificación de espumas PU con derivados de celulosa es posible, obteniéndose materiales con propiedades similares al control. Mediante las técnicas empleadas se comprobó que el derivado de celulosa esta presente en la espuma y que las propiedades térmicas no se ven afectadas considerablemente.

Referencias

- * Alfani, R., Iannace, S., Nicolais, L., (1998) *J. Appl. Polym. Sci.*, **68**, 739-745.
- * Cunningham, R. L., Gordon, S. H., Felker, F. C., Eskins, K., (1998) *J. Appl. Polym. Sci.*, **69**, 957-964.
- * Ge, J., Zhong, W., Guo, Z., Li, W., Sakai, K., (2000) *J. Appl. Polym. Sci.*, **77**, 2575-2580.
- * Guo, A., Javni, I., Petrovic, Z., (2000) *J. Appl. Polym. Sci.*, **77**, 467-473.
- * Hanada, T., Li, Y., Nakaya, T., (2001) *Macromol. Chem. Phys.*, **202**, 97-104.
- * Ryabov, S., Kotelnikova, N., Kercha, Y., Laptiy, S., Gaiduk, R., Kosenko, L., Yakovenko, A., (2001) *Macromol. Symp.*, **164**, 421-428.
- * Zetterlund, P., Hirose, S., Hatakeyama, T., Hatakeyama, H., Albertsson, A., (1997) *Polymer International*, **42**, 1-8.

SINTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE HIDROGELES CONVENCIONALES Y MICROESTRUTURADOS TERMOSENSIBLES DE POLI N-ISOPROPIL ACRILAMIDA

N. Tepale^{(a)*}, V.V. Fernández^(a), E. Mendizábal^(b), J.E. Puig^(a)

(a)Depto. de Ingeniería Química, Universidad de Guadalajara

(b) Depto. de Química, Universidad de Guadalajara

Bvd. M. García Barragán #1451, Guadalajara, Jal. 44430 México

Tel. (33) 36-50-34-01. FAX. (33) 36-19-40-28. E-Mail. ntepale@hotmail.com

Introducción

Los hidrogeles son redes poliméricas que absorben grandes cantidades de agua, manteniendo su forma sin disolverse (1).

Los hidrogeles termosensibles presentan un cambio de fase en su estructura en función de la temperatura (2). Particularmente, la poli N-isopropilacrilamida poli(NIPA) presenta una temperatura de transición en disolución acuosa (T_{TDA}) a 32 °C (3).

Para numerosas aplicaciones, se requiere que los hidrogeles posean una gran capacidad de hinchamiento con propiedades mecánicas favorables en su estado hinchado (4).

En este trabajo se reporta la síntesis de hidrogeles convencionales de poli(NIPA) preparados a diferentes temperaturas; así como la síntesis de hidrogeles microestructurados y microestructurados macroporosos de poli(NIPA) preparados a 22°C por un proceso de polimerización en dos etapas.

Materiales

N-Isopropilacrilamida (NIPAAm, ACROS Organics, USA), N,N'-Metilbisacrilamida (NMBA, TCI, Japan), N, N, N',N'-tetrametiletilendiamina (TMEDA, TCI, Japan), Peroxisulfato de potasio (KPS, ACS Alfa Aesar, USA). Peroxiso de benzoilo (Aldrich Chemical Co. Inc, USA), Tolueno (Lab. Sealab, Mexico), di(2-etilhexil) sulfocianato de sodio (AOT, TCI America), Polietilenglicol (PEG, Lancaster, USA) con diferente peso molecular 600 y 1000.

Metodología

Los hidrogeles convencionales (hidrogeles sin nanopartículas) se elaboraron por un proceso de polimerización en solución, empleando NMBA como entrecruzante,

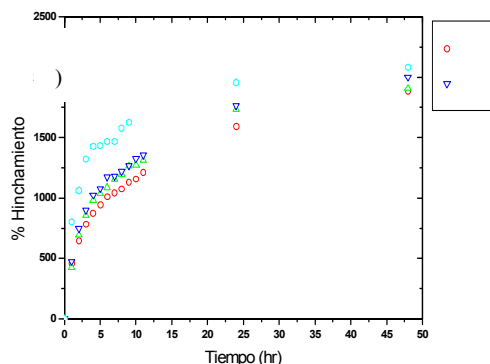
TMEDA como acelerador y $K_2S_2O_8$ como iniciador. Los hidrogeles microestructurados y microestructurados macroporosos (modificados con PEG) se llevaron a cabo mediante un proceso de polimerización en dos etapas. En la primera etapa se sintetizaron nanopartículas por medio de una polimerización en microemulsión inversa, utilizando tolueno como fase continua y Aerosol-OT como surfactante. En la segunda etapa, se dispersaron las nanopartículas en una solución acuosa junto con el monómero de NIPA y se llevó a cabo una polimerización en solución a 22 °C, con las siguientes relaciones de monómero/nanopartículas: 80/20 y 70/30. La diferencia entre los hidrogeles microestructurados y los microestructurados macroporosos, es la adición de PEG durante la reacción de polimerización en la que se forman los hidrogeles, el PEG se empleó como agente formador de poros con diferente peso molecular.

Los hidrogeles sintetizados fueron cortados en forma de discos y lavados en agua destilada. Posteriormente fueron secados a temperatura ambiente y estandarizados a un diámetro y espesor dados. Después, fueron sumergidos en agua y se les midió el hinchamiento en función del tiempo. Así mismo, estos hidrogeles fueron sometidos a cambios de temperatura para poder seguir su hinchamiento en equilibrio. Las propiedades mecánicas se obtuvieron con la determinación del módulo de Young (E) en un analizador termomecánico (TMA-7, Perkin Elmer).

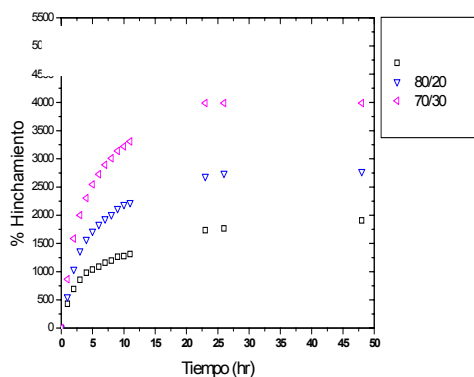
Resultados

En la figura 1 se muestra el porcentaje de hinchamiento de hidrogeles convencionales de poli(NIPA) y se puede observar que al

aumentar la temperatura de preparación de los hidrogeles convencionales, aumenta su capacidad de hinchamiento.



En la figura 2 se reporta el porcentaje de hinchamiento en función del tiempo, del hidrogel convencional de poli(NIPA) y de los hidrogeles microestructurados, y se puede observar que el porcentaje de hinchamiento es mayor para los hidrogeles microestructurados que los convencionales (todos los hidrogeles son elaborados a 22°C).



Conclusiones

Se encontró que La temperatura de preparación de los hidrogeles define su capacidad de absorción y sus propiedades mecánicas (modulo de compresión).

En el caso de hidrogeles convencionales, al aumentar la temperatura se obtienen materiales menos consistentes.

Los hidrogeles microestructurados presentan mejores grados de hinchamiento.

Finalmente se probó que se pueden obtener hidrogeles de polinipa macroporosos sensibles a la temperatura aplicando PEG como agente formados de poros durante la polimerización los cuales mejoran las propiedades de hinchamiento.

Bibliografía

- 1- G. Pedley, P.J. Skelley y B.J. Tigre, Brit.Polym. J., 12,99(1980)
- 2- H. G. Schild, Prog. Polym. Sci. 17 (1992) 163-249
- 3- M. Ilavsky, Y. Hrouz, J., Polym. Bull. (Berlin),8, pág. 387-394 (1982).
- 4- B. D. Ratner and Hoffman, A.S., en hydrogels for Medical and Related Applications” (J.D. Andrade, Ed.), ACS symp. Ser. Vol. 31,pp.1-36, Am. Chem. Soc., Washington, DC, 1976.

SMART HYDROGELS FOR APPLICATION IN MICROSYSTEMS: SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION

K.-F. Arndt^{*1}, A. Richter¹, Th. Schmidt¹, D. Kuckling²

¹Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry,

²Institute of Macromolecular and Textile Chemistry

Technische Universität Dresden, D-01062 Dresden, Germany.

karl-friedrich.arndt@chemie.tu-dresden.de

Introduction

Stimuli-responsive hydrogels change their volume and elasticity in dependence on the properties of the liquid phase. The amount of solvent uptake is dependent upon the chemical nature of the gel and the nature of its environment (T, solvent composition, pH). The volume change is governed by the cooperative diffusion of the network and the solvent. The swelling/deswelling is often very time consuming. For many applications the response time must be short. The rate of equilibration is inversely proportional to the square of gel size and proportional to the cooperative diffusion coefficient. D_{coop} is determined by the properties of the crosslinked polymer and can not be changed for a given system. By decreasing the characteristic dimension of the gel, it is possible to reduce the time for equilibration.

Materials, methods

The processes, which determine the time-response, were studied by n.m.r.-imaging. Diffusion coefficients of organic solvents into a swollen gel were determined and discussed.

As gels with high response were used:

-Thin layers with thickness of several μm [1].

- Porous structure by irradiation cross-linking of poly(vinyl methyl ether) (PVME) near or above the phase transition temperature [2].

- Spherical particles [3].

The structure of the gels was visualized by FESEM-micrographs.

Results

The possibilities to apply the discussed polymer structures as actuator-sensor systems were investigated by using different test designs. This way we were able to measure application-relevant properties. Furthermore, we could show the great potential of smart hydrogels in micro-systems technology.

We have designed an automatic valve based on PNIPAAm. It could be shown, that the flow rate of a liquid through a gel actuator depends on the properties of the fluid (pH, T, organic compound concentration in water [4]).

Current works were focussed on development of gel based microvalves.

Two technologies have been used:

Particles of a temperature-sensitive gel inside a chamber;

Photopatterned thin films of a PNIPAAm based hydrogel.

An interesting application of smart gels with high response are tactile (haptic) systems.

The sensoric properties of a layer of a pH-sensitive gel were demonstrated on a specific sensor design.

References

- [1] D. Kuckling et al. Polym. Adv. Techn. **10** (1999), 345
- [2] K.-F. Arndt, T. Schmidt, H. Menge, Macromol. Symp. **64** (2001), 313
- [3] K.-F. Arndt, T. Schmidt, R. Reichelt, Polymer **42** (2001), 6785
- [4] K.-F. Arndt, D. Kuckling, A. Richter, Polym. Adv. Techn. **11** (2000) 496).

COPOLYMERIZATION REACTIVITY RATIOS ESTIMATION: A DIFFERENTIAL APPROACH

Francisco. López-Serrano*, Jorge E. Puig¹ and Jesús Álvarez².

*Facultad de Química. Dpto. Ing. Química. Universidad Nacional Autónoma de México (lopezserrano@correo.unam.mx).²Dpto. de Ing. Química. CUCEI. Universidad de Guadalajara (jorge_puig@hotmail.com).³Dpto. de Ing. Química e Hidráulica. Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa (jac@xanum.uam.mx)

Introduction

The most used model for prediction of free radical copolymerizations is the terminal model, also known as the Mayo-Lewis (1) model. This model has two parameters, referred to as the reactivity ratios, which are a measure of the homo to the cross propagation preference of the participating free radicals. Recently, however, several reports have appeared where this model has not been able to predict the copolymerization propagation constant (2-6) in spite of describing well the copolymer composition. One of the explanations that has been given for the deviation is based on the assumption of a penultimate effect of the radical, which at the end, allows for two more parameters. Another explanation corresponds to the so called “bootstrap” effect (6) which claims that the composition at the reaction site is different from the overall monomer composition. With this model, an extra parameter is obtained, allowing a better fitting of the data. Also a restricted penultimate model has been used (2, 4) where some of the reactivity ratios of the penultimate model are restricted, limiting the model to less than four parameters, but this has been criticized due to the lack of good theoretical basis (7). Besides the controversy of previously applied approaches also a solvent effect has been observed (8) where the reactivity ratios change depending upon the solvent where the reaction is performed. This last finding could lead to the hypothesis that for each monomer feed composition a different reactivity ratio could be observed because a different (solvent) composition is present. Besides, all of the works found in the literature pursue the reactivity ratios as

“constant” parameters. Here a differential approach is presented where the searched parameters are allowed to vary with feed composition. Also an observability (9) notion is used to determine how many parameters can be estimated and in which experimental zone. This makes it possible to avoid over parametrization (or multiplicity of solutions), i.e., estimate more parameters that can uniquely be determined. The approach is tested with data previously presented in the literature (8).

The Proposed Approach

The copolymer equation is :

$$F_1 = \frac{r_1 f_1^2 + f_1 f_2}{r_1 f_1^2 + 2 f_1 f_2 + r_2 f_2^2}$$

(1) where F_1 and f_1 are the monomer compositions in the polymer and monomer feed, respectively, and r_1 and r_2 are the reactivity ratios for monomer 1 and 2, respectively.

Taking the derivative of F_1 with respect to f_1 one obtains:

$$\dot{F}_1 = \frac{f_2 + 2f_1(r_1 - 1)r_2 + f_1^2(r_1 + r_2 - 2r_1r_2)}{(r_2 + f_1(2 - 2r_2 + f_1(r_1 + r_2 - 2)))^2}$$

(2) To see if eqs. (1-2) are independent, the determinant of observability matrix is taken obtaining:

$$\det O = \frac{(f_1 - 1)^2 f_1^2}{(r_2 + f_1(2 - 2r_2 + f_1(r_1 + r_2 - 2)))^3}$$

(3) Indicating that the system can not be solved only when f_1 is zero or one and that elsewhere r_1 and r_2 can be uniquely determined from the F_1 and \dot{F}_1 versus f_1 data determined. That is the left hand side of eq 1

and 2 and also f_1 are known from experimental data (fit a function to the F_1 vs f_1 data as shown in Fig. 1 take the derivative of this

function to obtain \dot{F}_1), therefore we are left with two eqs and two unknowns (r_1 and r_2)

Experimental data. The details are presented in ref (8) corresponding to the copolymerization of itaconic acid IA (Monomer 1) and acrylonitrile AN (monomer 2) under three solvent conditions a) DMF(■), b) DMF/H₂O (3:1) (●) and c) DMF/H₂O (1:1) (▲)

Results. The terminal model (eq 1,2) was first tested finding that this model could not be applied to the data (8). Then a restricted antepenultimate model (2, 4, 8) was chosen, details are given in the literature (4,8). In Fig. 1 the fitting of the data is shown.

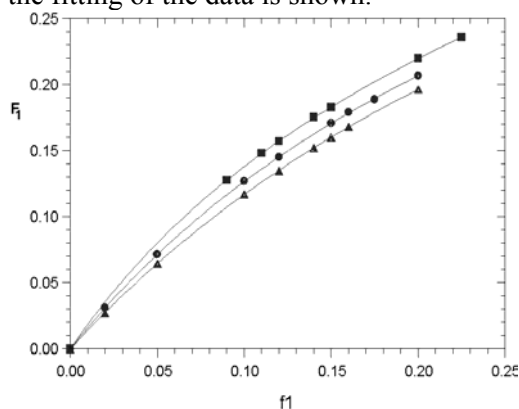


Fig. 1. F_1 vs f_1 fitting (see Experimental data section)

In Fig. 2 the evolution of the observability matrix determinant is presented. Finally, in Fig. 3 the behavior of the reactivity ratios is depicted, showing that r_2 remains constant for all the monomer feed compositions but presents an increase when more water is present in the system. The most intriguing result is obtained for the r_1 behavior showing a linear-like decrease when f_1 increases but in the case when water is present, r_1 presents a quadratic-like increase with f_1 .

Conclusions. A new approach to determine reactivity ratios has been developed where the parameters are determined with unicity and a solvent effect over the reactivity ratios has been clearly observed.

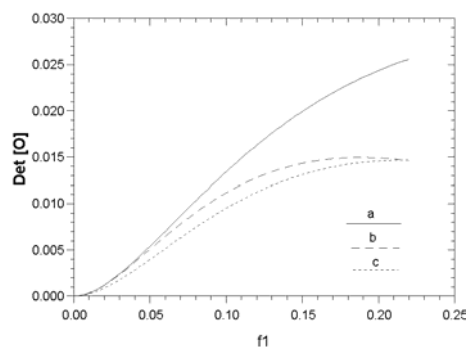


Fig. 2 . Evolution of the observability matrix determinant with monomer feed (f_1). (see Experimental data section)

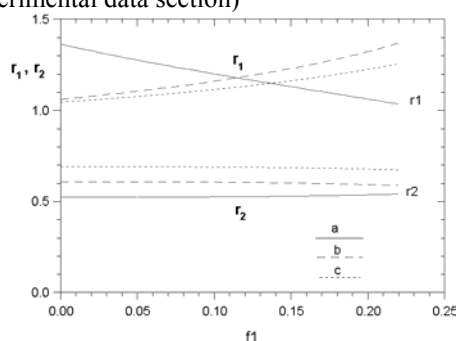


Fig. 3. Evolution of the reactivity ratios versus monomer feed composition here $r_1=k_{222}/k_{221}$ and $r_2=k_{122}/k_{121}$. (see Experimental data section)

References

- 1- Mayo, F. R., F. M. Lewis. J. Am. Chem. Soc. 1944, 66,1954.
- 2- Fukuda, T., Y. D. Ma, H. Inagaki, Polym. J. 1982, 14, 705
- 3- Hill, D.J. T., J.H. O'Donnell, P. W. O'Sullivan, Macromolecules 1982, 15, 960
- 4- Fukuda, T., Y. D. Ma, H. Inagaki, Macromolecules 1985, 18, 17.
- 5- Davis, T. P., K.F.O'Driscoll, M.C. Piton,M.A. Winnik Macromolecules 1989, 22, 2785
- 6- Harwood, H. J. Makcomol. Chem., Macromol. Symp. 1987,10/11, 331.
- 7- Maxwell, I. A., A. M. Aeridts, A. L. German, Macromolecules 1993, 26, 1956
- 8- Devasia R., C.P. R. Nair, K. N. Ninan. Eur. Polym. J. 2002, 38, 2003.
- 9- Gelb A, *Applied Optimal Estimation*; M. I. T. Press: Cambridge, 1978.

KINETIC AND COLLOIDAL ASPECTS ON THE MICROEMULSION COPOLYMERIZATION OF VINYL ACETATE AND BUTYL ACRYLATE

Hilda Torres, Noé Sosa and René Peralta*.

Centro de Investigación en Química Aplicada

Boul. Ing. Enrique Reyna H. # 140, Saltillo, Coahuila 25100, México.

Phone: +52 844 438 9830 Ext. 260; Fax: +52 844 438 9839.

E – mail: rene@polimex.ciqa.mx

Introduction

Microemulsions are fluid phases of two immiscible liquids (water and oil) stabilized with surfactants.¹ Although the microemulsion homopolymerization of oil-in-water systems has been extensively studied^{1,2} there are few reports on microemulsion copolymerization^{3,4} because of the difficulties in the production of reproducible data on kinetics, particles diameters (D_p) and molar masses.⁴ In particular, the microemulsion copolymerization of vinyl acetate – butyl acrylate (VAc – BuA) has not been reported despite the fact that it is an important industrial copolymer. In this work, kinetic and colloidal aspects of the microemulsion copolymerization of VAc – BuA in a weight ratio of (85/15)⁵ are reported.

Materials

VAc, BuA, sodium dodecil sulfate (SDS) and hydroquinone (HQ) were from Aldrich. VAc and BuA were dried with CaCl_2 and vacuum distilled at 30 and 50° C, respectively. The initiator, 2,2-azobis(2-amidinopropane) dihydrochloride (V-50) from Wako and the SDS were recrystallized twice from methanol. The HQ and the bis(2-ethylhexyl) sodium sulfosuccinate (AOT) from Fluka were used as received. The water was deionized (tridistilled grade) and the argon ultra high purity, from INFRA.

Methods

Polymerizations were carried out at 60° C in 100 mL glass reactors with magnetic stirring. VAc and BuA total concentrations were 3.25, 3.75 and 4.25 % (w/w). The microemulsions were stabilized with a 3:1 (w/w) mixture of SDS/AOT and the ratio of

surfactants to water was 5/95. V-50 concentration was 0.1% by weight of the monomers. The monomer mixture and the micellar solution containing the V-50 were degassed exhaustively before polymerization. Conversion was determined gravimetrically and particle size was determined in a Malvern 4700 light scattering instrument. Copolymer composition was determined by nuclear magnetic resonance (NMR) following the procedure described by Pichot et al.⁶ Glass transition temperature was determined by differential scanning calorimetry in a DSC TA Instruments apparatus.

Results and discussion

Conversion, X , and reaction rate, R_p , increase with total monomers concentration, as expected. Overall conversions after two hours of reaction were between 60 and 70%, Fig. 1. These low conversions are attributed to the electrostatic cage effect⁷. R_p vs X curves, Fig. 2, show three well – defined periods during the reaction in contrast to the two normally observed in the microemulsion homo -polymerization of other and of these two monomers.^{1 – 3, 8} In this study, the first period is characterized by a very rapid increase in R_p and ends when the conversion is close to 7% whereas the second step ends at conversions near 26%. At this point the third period begins and continues to final conversion.

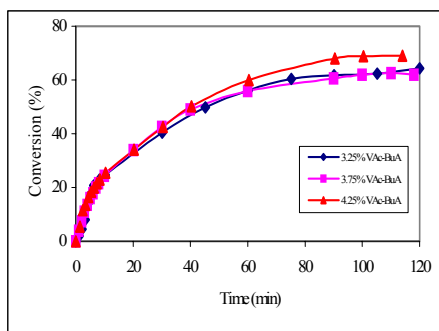


Fig. 1. Conversion vs time. Microemulsion copolymerization of VAc/BuA (85/15) at 60° C. Surfactant: SDS/AOT 3:1.

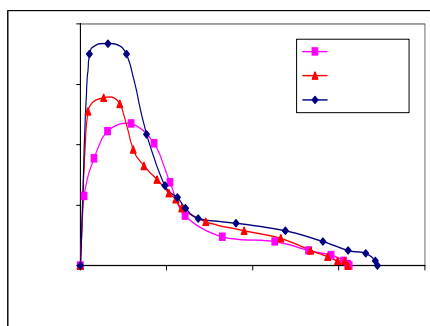


Fig. 2.

The shapes of the curves in Figs. 1 and 2 suggest that several kinetic events take place during the reaction. Because of the differences in reactivities ($r_{VAc} = 0.08$, $r_{BuA} = 7.2$)⁹, BuA reacts first producing BuA – rich chains, with high R_p until the maximum is

reached. After the maximum, R_p decreases until a conversion near 26% is reached and corresponds to the depletion of the BuA. Now the copolymer chains become richer in VAc until final conversion. This interpretation of the kinetic events taking place during the microemulsion copolymerization of VAc/BuA was confirmed through the determination of the T_g and the composition of the copolymers. The thermograms showed two T_g 's: $T_{g1} = -21.3$ to -22.9° C and $T_{g2} = 42.2$ to 45.7° C. The presence of these two values indicates the formation of a block copolymer, in agreement with the interpretation of the kinetic data. Both T_g 's are above the corresponding values of the homopolymers⁹: $T_{gBuA} = -49^\circ$ C and $T_{gVAc} = 38^\circ$ C, indicating some degree of crosslinking between the copolymer chains. Copolymer

composition varied during the reaction: at low conversion (21%) VAc and BuA contents were 32 and 68%, respectively, and at final conversion (65%) the composition was 70 and 30% of VAc and BuA. As far as particles diameters are concerned, D_p 's varied between 72 and 110 nm at final conversion. Number density of particles varies with conversion. For example, for 4.25% total monomers concentration, N_p increases and D_p increases a little but at 43% conversion, N_p decreases and D_p increases drastically. This fact is due to particle coagulation in the latex. Detailed discussion of these findings will be presented.

References

1. Puig, J. E.; Pérez Luna, V. H.; Pérez Glz., M. 1990. *Tiempos de Ciencia*. No. 19, p. 14.
2. Antonietti, M.; Basten, R.; Lohman, S. 1995. *Makromol. Chem. Phys.* **196**, 441.
3. Candau, F. 1992. Polymerization in Organized Media, Chap. 4, C. M. Paleos, Ed., Gordon Breach Sci. Pub. Philadelphia.
4. Capek, I.; Juranicová, V. 1996. *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **34**, 575.
5. Vandezande, G. A.; Rudin, A. 1992. Polymer Latexes, E. S. Daniels, E. D. Sudol and M. S. El-Aasser (Eds.), ACS Symposium Series, **492**, 114.
6. Pichot, C.; Llauro, M. F.; Pham, Q. 1981. *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* **19**, 2619.
7. Friend, J. P.; Alexander, A. E. 1968. *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **6**, 1833.
8. Ramírez, A. G. Doctoral Dissertation. Centro de Investigación en Química Aplicada, Saltillo, México. 2002.
9. Kong, X. Z.; Pichot, C.; Guillet, J. 1988. *ur. Polym. J.*, **24**, 485.

STRUCTURE-PROPERTIES, BIOMATERIALS AND BIOPOLYMER

CONTENIDO

ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES REOLÓGICAS DE POLÍMEROS ASOCIATIVOS COMBINADOS POR COPOLIMERIZACIÓN MICELAR.....	1
APLICACION DEL QUITOSANO AL TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES	3
THIN FILMS OF A POLY(PHENYL ALCOXY ETHYNYLENE) FOR LED DEVICES.....	5
CINÉTICA DE CRISTALIZACIÓN EN FIBRAS DE PET	7
CRYSTALLIZATION OF POLYPROPYLENE FROM THE INTERVAL WHEREBOTH MELT AND CRYSTALS COEXIST	9
ESTRUCTURA Y PROPIEDADES DE COPÓLIMÉROS DE GRADIENTE SINTETIZADOS POR EMULSIÓN.....	11
ESTUDIO DE CONDUCTIVIDAD ELECTRICA DE POLICLOROANILINAS POR PLASMA .	13
EVALUACIÓN DEL GRADO DE HINCHAMIENTO DE UN HIDROGEL DE POLIACRILAMIDA (PAAM) Y UN DERIVADO DE CELULOSA (TMSC)	15
SÍNTESIS DE POLÍMEROS BIODEGRADABLES POR BIOCATÁLISIS Y SU CARACTERIZACIÓN POR RMN-¹H	17

ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES REOLÓGICAS DE POLÍMEROS ASOCIATIVOS COMBINADOS POR COPOLIMERIZACIÓN MICELAR

Ana Claudia Lara Cenicerós*, Enrique Javier Jiménez Regalado
CIQA, Blvd. Enrique Reyna Hermosillo #140 C.P. 25100 Saltillo Coahuila.
E-mail: analaca@hotmail.com

Introducción

Los polímeros asociativos (PA's) son espesantes acuosos, que están constituidos por una cadena hidrófila que posee grupos hidrófobos¹, de acuerdo a la localización de estos grupos hidrófobos, se encuentran los polímeros telequélcos (grupos hidrófobos terminales) y los polímeros con multiuniones (grupos hidrófobos al interior de la cadena). En este trabajo se reportan las propiedades reológicas en solución acuosa para PA's telequélcos, con multiuniones y de tipo combinados (grupos hidrófobos al interior y en los extremos de la cadena). Empleando el método de copolimerización micelar, vía radicales libres, se obtuvieron copolímeros a base de poliácridamida (PAM), con multibloques hidrófobos repartidos a lo largo de la cadena hidrófila, ya que el crecimiento de la cadena en el medio de polimerización, se efectúa entre el medio acuoso y las micelas².

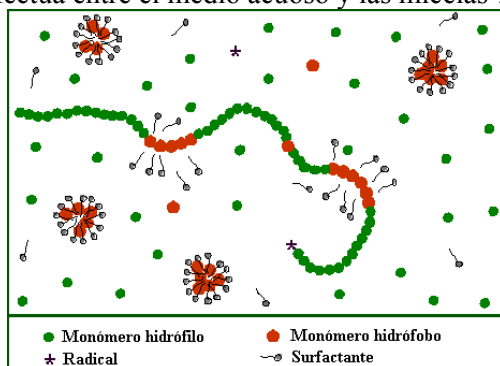


Fig 1. Representación esquemática de la polimerización micelar

De acuerdo a la fig 1, se tiene que en el método de copolimerización micelar es posible controlar la longitud del bloque hidrófobo modificando la concentración de tensoactivo ([TA]) y manteniendo constante la concentración de grupos hidrófobos ([HIFO])³. De esto se desprende que el número de

monómeros hidrófobo contenidos inicialmente en cada micela (N_H), puede ser obtenido a partir de la siguiente expresión:

$$N_H = ([HIFO] \times N_{ag}) / ([TA] - cmc)$$

Donde N_{ag} es el número de agregación y cmc la concentración micelar crítica ($[TA] \gg cmc$).

Parte Experimental

La síntesis de los iniciadores hidrófobos lineales 4,4'-azobis(4-dodecilmecanovalerato) y 4,4'-azobis(4-hexadecil cianovalerato) ($ACVA_{12}$ y $ACVA_{16}$) y de los monómeros hidrófobos N-dihexilacrilamida (DHAM) y N-dioctilacrilamida (DOAM) se realizó acorde al método reportado por M. Pérez en su tesis de Maestría⁴ y fueron caracterizados por RMN¹H y FTIR.

Los copolímeros asociativos se prepararon por copolimerización micelar empleando como surfactante el dodecilsulfato de sodio (SDS), los parámetros moleculares empleados fueron, un $N_H = 3.0$, una concentración de monómero hidrófobo de 0.5 % molar, una concentración de iniciador de 1×10^{-3} mol/L y una temperatura de reacción de 68°C.

El peso molecular de estos polímeros fue determinado por DDL.

Resultados

Con respecto a la etapa de caracterización, se presenta en la fig 2. el espectro de RMN¹H del copolímero asociativo PAM-co-DOAM, en donde se observa el protón alfa al carbonilo en 2.25 ppm y en 1.6 ppm los protones beta al carbonilo de la acrilamida. El ensanchamiento de las señales de los -CH- y los -CH₂- se debe a la alta concentración de protones. En 0.83 ppm se presenta la señal del -CH₃ de la cadena alquílica del monómero hidrófobo, esto es indicativo de la presencia de los grupos hidrófobos en la cadena polimérica hidrófila.

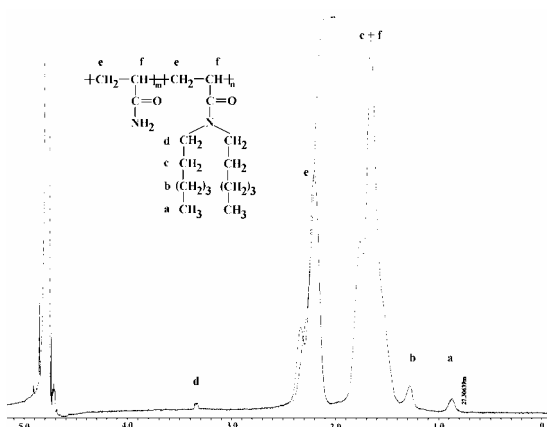


Fig 2. Espectro de RMN¹H del copolímero con multiuniones PAM-co-DOAM

En la siguiente gráfica de viscosidad absoluta en función de la concentración de polímero (fig 3) se muestra el comportamiento reológico para los polímeros de la serie C12. El polímero con multiuniones PAM-co-DHAM y el homopolímero (PAM) presentan la formación de tres regímenes de concentración, mientras que el polímero telequérico PAM-ACVA₁₂ y el polímero combinado PAM-co-DHAM-ACVA₁₂ presentan sólo dos regímenes.

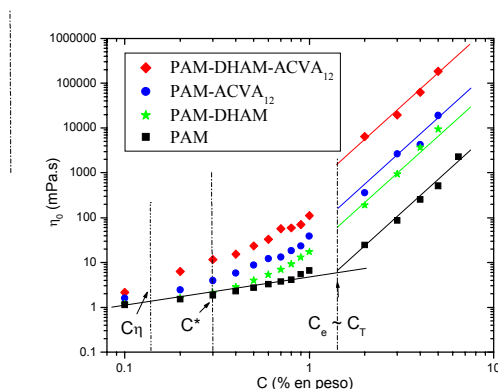


Fig 3. Variación log-log de la viscosidad absoluta en función de la concentración para los polímeros de la serie C12.

El primer régimen es el diluido, en donde el incremento de la viscosidad es mínimo y se

presentan viscosidades inferiores a la del homopolímero, el segundo régimen presenta un incremento drástico de la viscosidad y un último régimen, en donde el comportamiento asintótico está descrito por líneas paralelas con una pendiente cercana a 4 independiente del tipo de polímero, estos resultados están acordes a lo reportado por E. Jiménez⁵.

De estos resultados sobresale el comportamiento del polímero combinado, que presenta un mayor poder espesante el cual se refleja en viscosidades superiores en toda la gama de concentraciones estudiadas.

Conclusiones

La η_0 en función de la concentración de polímero indica la presencia de tres regímenes para los polímeros con multiuniones, mientras que los polímeros de tipo telequérico y combinado exhiben sólo dos regímenes de concentración; un primer régimen diluido ($C < C_\eta$) donde las cadenas están aisladas y la viscosidad es controlada por interacciones intramoleculares hidrófobas, un segundo régimen semidiluido no entrelazado ($C_\eta < C < C_T$) donde el aumento de la viscosidad se atribuye al dominio de asociaciones intermoleculares hidrófobas, y un último régimen ($C < C_T$) donde predominan los entrelazamientos de las cadenas. Este régimen semidiluido entrelazado presenta un escalamiento de la viscosidad con la concentración de polímero con un exponente cercano a 4 independiente de la constitución del polímero.

Referencias

1. Feng Y., B.L., Grassl B., Khoukh A., Francois J., Polymer, 2002. 43: p. 2055 - 2064.
2. Candau F., S.J., Adv. in colloid and interface sci., 1999. 79: p. 149-172.
3. Volpert E., S.J., Candau F., Macromolecules, 1996. 29: p. 1452-1463.M. Pérez, Tesis de
4. Mestría, U.A.deC., 2002.
5. Jiménez-Regalado E., S.J., Candau F., Macromolecules, 1999. 32: p. 8580-8588.

APLICACION DEL QUITOSANO AL TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES

Judith Cardoso*(1), Minerva Ramírez(1), Diana Islas(1), Keiko Shirai(2)

(1)Área de Polímeros, Depto. de Física,

(2) Depto. de Biotecnología, Universidad Autónoma Metropolitana, Iztapalapa, Av. San Rafael Atlixco 186, Col. Vicentina, CP. 09340, México, D.F.

Introducción

El uso de compuestos inorgánicos como las sales de aluminio en el tratamiento de aguas, ha despertado fuertes sospechas de ser la causante del incremento de la enfermedad de Alzheimer, por lo cual se han buscado alternativas para realizar este tratamiento fisicoquímico, utilizando polímeros biodegradables, que no afecten a los ecosistemas..

El quitosano (2-acetamido-2-desoxi- β -D-glucosa) es un derivado catiónico, desacetilado derivado de la quitina, el segundo biopolímero más abundante en la naturaleza y tiene aplicaciones potenciales en varios tratamientos de aguas residuales. Son diversos los factores que afectan a la floculación: el pH, la dosis del floculante, el grado de desacetilación del quitosano (DA) (<75%), el tipo de agua a tratar, etc.

Una de las aguas más complejas de tratar son las aguas generadas en los lavados de autoservicios ya que su turbiedad se encuentra en valores tan altos como 1000 NTU (unidades de turbiedad nefelométricas) o aún más altos. Contiene una variedad de contaminantes como son grasas emulsionadas, detergentes, lodo, ceras, etc., así que no cualquier floculante resulta efectivo en su tratamiento.

El objetivo del presente trabajo es utilizar quitosano en el tratamiento de aguas generadas en los autoservicios y estudiar los factores óptimos para su floculación.

Parte Experimental

El quitosano utilizado en este trabajo fue proporcionado por el grupo de la Dra. Shirai, con un grado de desacetilación de 80% y 85% y un peso molecular viscosimétrico de 300,000 Da. Se prepararon soluciones de quitosano en 0.1M de HCl y dejando agitar

durante 24 horas. Hay un residuo que no se disuelve (<1%). Se utilizó la solución sin filtrar. El agua fue recolectada directamente de un autoservicio y utilizada en las pruebas, tal como fue obtenida. Se utilizó la norma del ASTM para hacer las pruebas de jarra, con las siguientes características: 6 recipientes de 1 litro, adición de la dosis del floculante y 1 min de una agitación alta (100 rpm), 30 min de una agitación lenta (30 rpm) y 30 min de sedimentación.

La temperatura y el pH fue medido con un medidor de pH marca orion 250A y la turbiedad con un turbidímetro 2100 P marca HACH.

El % de grasas se determinó extrayéndolas con un disolvente orgánico, evaporado y pesado el residuo y los sólidos sedimentados en cada prueba, fueron filtrados con papel Watman del 42, secados a peso constante y pesados.

Resultados

La calidad del agua del autoservicio cambia de acuerdo a la demanda que se tuvo en el día en que fue recolectada el agua.

En la grafica 1 se muestra el efecto de la dosis para dos muestras de quitosano con 80 y 85% de desacetilación con una turbiedad inicial de 2615 NTU. Cada valor fue obtenido por triplicado.

La grafica muestra un efecto lineal entre la dosis y la turbiedad final, habiendo una disminución del 90 al 99.7% de la turbiedad. Las grasas son desemulsionadas y coaguladas con el quitosano. El efecto del grado de desacetilación afecta la turbiedad disminuyéndola un 3% con una variación del grado de desacetilación (DA) del 5%. El contenido de grasa evaluado fue de 0.46 g/100mL y los sólidos sedimentados variaron entre 0.77 y 1.12 g, de acuerdo a la variación de dosis de 80 a 120 ppm.

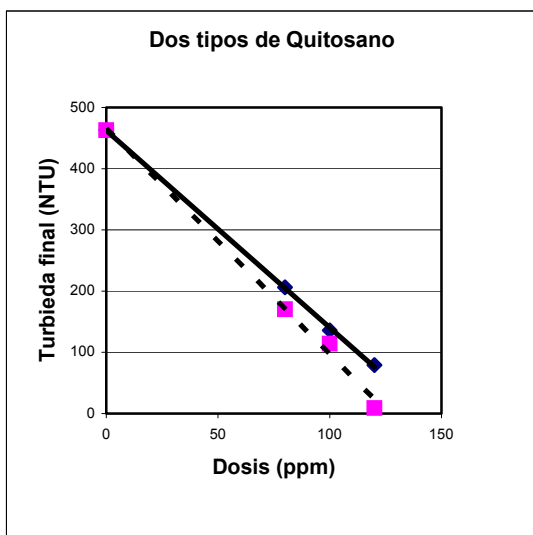


Fig 1. Dosis de quitosano al 80% (—) y 85% (---) DA como función de la turbiedad final.

Se determinó el efecto del pH utilizando agua de la planta de tratamiento de la UAM-Iztapalapa en el intervalo de 2-10. La figura 2 muestra los resultados.

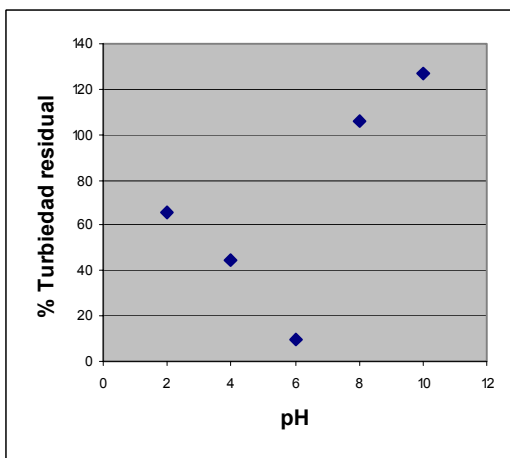


Fig. 2. Efecto del pH como función del porcentaje de turbiedad removida

En la figura 2 se observa que la eficiencia del quitosano es óptima a bajos pH debido al requerimiento que la amina primaria del quitosano este parcialmente protonada (a bajos pH <6), generando un floculante catiónico. A

pH superiores el efecto de reducir la turbiedad se ve invertido, ya que el material deja de ser paulatinamente soluble en el medio y genera una mayor turbiedad.

Utilizando el agua de autoservicios, se determinó el efecto de pH a valores de 2-6, con una dosis de 100 ppm de quitosano al 80% DA (ver Tabla I). La turbiedad inicial fue de 718 NTU. En la misma tabla se muestra un segundo tratamiento sobre el agua con 100 ppm y su variación en la turbiedad final.

En la tabla I se observa que un segundo tratamiento con otras 100 ppm del quitosano origina una mayor disminución en la turbiedad final con un 99% de remoción total.

Tabla I. Variación de la turbiedad final como función del pH, con uno (I) o dos tratamientos (II) de 100ppm. Turbiedad inicial 718 NTU

pH ±0.05 inicial	pH ±0.05 final	Turbie- dad Final I (NTU)	Turbie- dad Final II (NTU)	Sólido Removido II (g)
2	1.81	450	5	2.037
3	2.64	591	5	1.372
4	2.87	672	6	1.206
5	4.68	660	7	---
6	5.86	558	10	1.117

Conclusiones

El pH óptimo es de 6 y la dosis óptima es de 120 a 200 ppm. El quitosano rompe la emulsión que se genera con las grasas, floculándola, principalmente en un primer tratamiento con una dosis de 100 ppm, dependiendo de la cantidad de grasa en el agua. La adición de una segunda dosis genera una remoción en la turbiedad mayor al 97%.

Bibliografía

1. L. Lasko, P. Hurst: Environ. Sci. Tecnol. 1999,33,3622-3626.
2. M. Minhalma, M. Norberta de Pinho: Environ. Sci. Tecnol. 2001,35,4916-4921.

THIN FILMS OF A POLY(PHENYL ALCOXY ETHYNYLENE) FOR LED DEVICES.

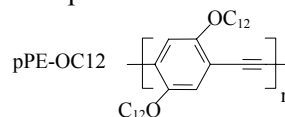
Hector Barrientos (1), Tommaso Del Rosso (2), Emilia Giorgetti (2), Giancarlo Margheri (2), Eduardo Arias (1), Ivana Moggio (1)*, Jorge Romero (1)

(1) C.I.Q.A., Boulevard E. Reyna 140, 25100 Saltillo (Mexico) imoggio@polimex.ciq.a.mx

(2) I.F.A.C., Via Panciatichi 64, 50127 Firenze (Italy) e.giorgetti@ifac.cnr.it

Among conjugated systems for LED devices, poly(phenylethynylene)s are good candidates due to the high electronic delocalization between the aryl and ethynylene moieties of the rigid chain. In recent works, we have demonstrated that tunable emission can be obtained in LEDs based on spun films of phenylethynylenes copolymerized with electroactive groups such as carbazole, thiophene, pyridineⁱ. Similar properties have been also obtained by changing the molecular length (i.e. conjugation degree) in a series of amphiphilic phenylethynylene oligomersⁱⁱ. Good quantum yield at low voltage has been measured for devices based on LB films of these materials. Besides the promising results obtained in those previous works, further improvements in the lifetime and quantum yield of the devices are required before to reach the competitive properties of inorganic silicon counterparts. In this context, most of the effort must be addressed to optimize the quality of the emitting layer. LB indeed provides self-organized systems with good molecular order and molecular alignment. Although, it is an expensive technique usually limited to small sample areas. On the other hand, spin coating is a simple and inexpensive deposition process but usually leads to samples with unhomogeneous thickness profile and order. In the last years, self-assembly was proposed as an attractive alternative technique for the preparation of nanofilms, which combines simplicity and low costs with the possibility to obtain samples with controlled thickness and on substrates of any size or geometry. In order to obtain LED devices with higher efficiencies and lifetime than those previously studied and on the belief that the interactions involved in the formation of multilayered films by Langmuir-Blodgett

could be the same as in self-assembly, we have prepared phenylethynylenes (polymers and oligomers) substituted with long amphiphilic chains. This work focuses on the optical and morphological properties of self assembled films of the poly[(2,5-dodecylalcoxy-1,4-ethynylene)benzene] and hereafter called pPEOC12ⁱⁱⁱ.



The synthesis and physicochemical properties of pPEOC12 are elsewhere reported^{iv}. Spectroscopic CHCl₃ from Aldrich has been used for the UV-Vis and emission studies as well as for the preparation of the films. Quartz from SPI and Corning glass slides, previously treated with a sulfochromic solution, have been used as substrates. Absorption and emission spectra were realized with a Shimadzu 2401 spectrophotometer and a Perkin-Elmer LS 50B spectrofluorimeter, respectively. Self assembled films have been prepared from chloroform solutions (conc. 0.5 g/l). The substrate was immersed in the solution for 20', taken off, rinsed with distilled water and dried at room temperature. The film morphologies were studied at ambient conditions with a confocal 510 Carl Zeiss microscope (λ_{exc} = 458 nm) and by AFM microscope Nanoscope III DimensionTM 3100 from Digital Instruments in tapping mode at scanning rates of 0.2 Hz.

The absorption spectrum of pPEOC12 self-assembled films (Fig.1, solid line) exhibits a main peak at 485 nm and other less resolved bands at 454, 442 and 418 nm. The main peak can be ascribed to an excitonic band with its vibronic replica at lower wavelengths as

previously assigned for other conjugated systems^v. Similar spectral features have been observed for the homologous oligomers and suggest a good degree of order for solid thin films of this type of phenylethynylenes. The emission peaks (Fig. 1, dash line) are centered at 500 and 525 nm, i.e. in the green region.

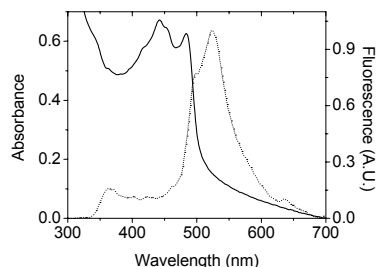


Fig. 1. Absorption (solid line) and emission (dot line, $\lambda_{exc} = 495$ nm) spectra of a pPEOC12 film with 6 layers at each side.

The most important result is the possibility to repeat the self-assembly process several times up to obtain multilayers. By reporting the absorbance at the excitonic peak vs. the number of layers (Fig. 2) a linear behavior is observed, which indicates that the multilayer built up grows with regular thickness increase according to the Lambert Beer law.

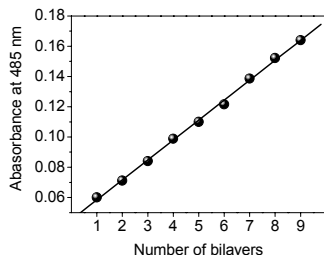


Fig.2: Graphic of absorbance vs. number of layers for a (1-9) pPEOC12 multilayer.

The morphological characterization of the film surface by confocal and atomic force microscopies reveals that the pPEC12 self assembled films present a columnar type topography, similar to that previously found for samples of a segmented phenylethynylene prepared in a similar way^{vi}. Fig. 3 reports as example a confocal image of a pPEOC12 assembled film.

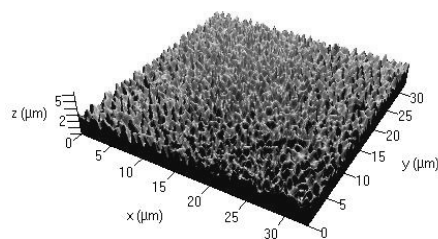


Fig.3. Confocal image (20x), of a pPEOC12 monolayer.

The morphological properties of the films seem to be not affected by the solvent nature as similar images have been found for samples prepared from chloroform and toluene as well. We can conclude for the moment that it could depend on a spontaneous rearrangement that the molecules of this kind of polymers undergo at the moment of the film preparation.

The optical and morphological properties of multilayer films of pPEOC12 are consistent with a very regular nanolayered organization, which is an indispensable feature for the further construction of electroluminescent devices. Work on LEDs of pPEOC12 is currently in progress.

References

- ⁱE. Arias-Marin, J. Le Moigne, D. Guillon, I. Moggio, B. Geffroy, *Macromolecules*, in press.
- ⁱⁱE. Arias- Marin, J. C. Arnault, D. Guillon, T. Maillou, J. Le Moigne, B. Jeffroy, J. M. Nunzi, *Langmuir*, 16 (2000) 16.
- ⁱⁱⁱThis work has been supported by CONACyT through the project J38753-U and the Collaboration Program CNR-CONACyT.
- ^{iv}P. Wautelet, M. Moroni, L. Oswald, J. Le Moigne, A. Pham, J-Y. Bigot, *Macromolecules* 29 (1996) 446.
- ^v *Molecular Nonlinear Optics*, J. Zeiss ed., Academic Press, Inc., N.Y. (1994), 433.
- ^{vi}C. Espinosa, I. Moggio, E. Arias-Marin, J. Romero-Garcia, R. Cruz-Silva, J. Le Moigne J. Ortiz-Cisneros, *Synth. Met.*, in press.

CINÉTICA DE CRISTALIZACIÓN EN FIBRAS DE PET

L.H. May Hernández, F. Hernández Sánchez, P. I. González-Chi *

Centro de Investigación Científica de Yucatán. A. C.

Unidad de Materiales

Calle 43 # 130 Col. Chuburná de Hidalgo, C.P. 97200

Mérida, Yucatán, México.

*e-mail: Ivan@cicy.mx

Introducción

Las propiedades de los polímeros semicristalinos dependen de su estructura química, peso molecular y condiciones de cristalización. Los mecanismos involucrados en la cristalización juegan un papel importante en las características del sistema resultante, por esta razón el control de la cristalización puede dar un amplio rango de propiedades. El proceso de cristalización es llevado a cabo en términos de la historia térmica a la cual el material es sujeto, ya que al variar la temperatura y la velocidad de calentamiento/enfriamiento se provocan variaciones en las propiedades finales del producto [1].

El análisis térmico en el polietilentereftalato (PET) es considerado de importancia como fibra comercial, además, que su baja velocidad de cristalización permite observar detalladamente el desarrollo de la cristalinidad con respecto al tiempo y a la temperatura. Dentro de la tecnología de fibras, el PET, durante su procesamiento, genera diversas morfologías cristalinas a nivel microscópico que responden al recocido, deformación y relajación.

El presente trabajo está orientado a investigar la cinética de cristalización en fibras de PET y su efecto en las propiedades mecánicas.

Materiales

El material usado fue fibra de PET de Hilos y Cordeles con una densidad lineal de 1000 denier (1.111 gr/cm). Para seguir la evolución de la velocidad de cristalización con el tiempo se utilizó el Calorímetro Diferencial de Barrido de Perkin-Elmer (DSC-7). Las muestras fueron pesadas y encapsuladas en

charolas de aluminio, y una charola vacía se usó como referencia.

Las pruebas de cristalización fueron llevadas a cabo en muestras amorfas (sin historial térmico), las cuales fueron calentadas hasta 300 °C, permaneciendo en esta temperatura por 1 min., posteriormente fueron enfriadas a una velocidad de 450 °C/min hasta la temperatura de prueba, permaneciendo por 15 min. Los experimentos fueron realizados en un rango de 200 a 227 °C.

Para observar el comportamiento de la temperatura de fusión después de las pruebas de cristalización, fueron realizadas pruebas dinámicas en el DSC-7 a una velocidad de 10 °C/min en un rango de 10 a 300 °C.

Resultados y discusión

Las exotermas de cristalización isotérmica obtenidas del ET, se presentan en la Fig. 1. Asumiendo la presencia de dos procesos de cristalización, primaria y secundaria, fue usada la ecuación de Avrami. Para esto fue calculada el desarrollo de la fracción cristalina en función del tiempo (Fig 2).

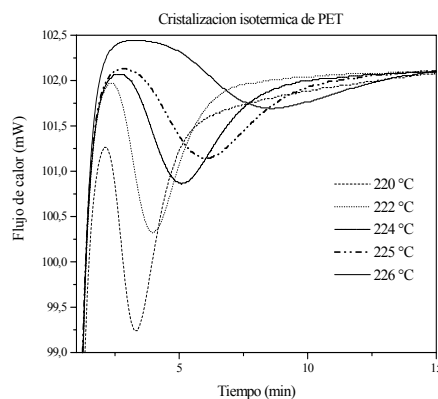


Fig 1. Exotermas de DSC de la cristalización isotérmica en caliente del PET

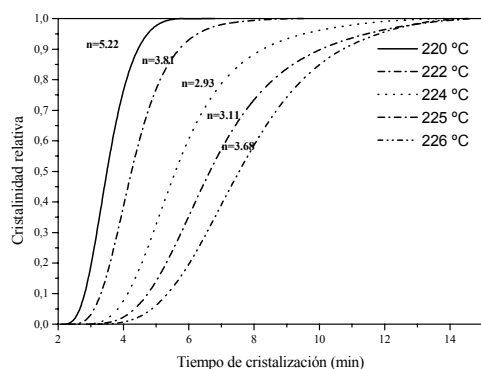


Fig 2. Desarrollo de la cristalinidad con el tiempo durante la cristalización isotérmica del PET

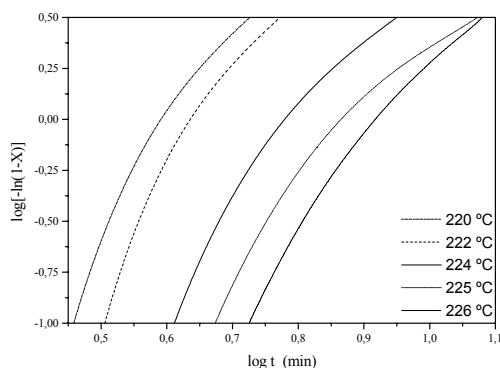


Fig 3. Análisis de Avrami de la cristalización Isotérmica del PET

La Fig. 3 muestra las curvas de Avrami de la cristalización del PET a varias temperaturas; donde los valores de n varían notablemente debido a que el sistema se encuentra afectado por la presencia de la cristalización secundaria.

Las pruebas dinámicas mostraron la presencia de exotermas que se atribuyeron al reordenamiento molecular (recristalización) [2-3].

Conclusiones

La fibra de PET utilizada en este análisis, fue fuertemente afectada por los pretratamientos térmicos, influenciando de manera importante la morfología interna.

La modificación en la estructura interna de la fibra por las condiciones térmicas afecta de manera importante el crecimiento de los cristales.

Bibliografía

- 1.- X. F. Lu, J. N. Hay, Polymer 42 (2001) 9423-9431.
2. S. A. Jabarin, Polymer Engineering and Science, 29 (1989) 1259-1264.
3. C.C. Lin, Polymer Engineering and Science 23 (1983) 113-116.

CRYSTALLIZATION OF POLYPROPYLENE FROM THE INTERVAL WHEREBOTH MELT AND CRYSTALS COEXIST

H. Carrillo-Escalante (a), R. Vera-Graziano (b), L. F. Del Castillo (b), *F. Hernández-Sánchez (a)
(a) Centro de Investigación Científica de Yucatán. A.P.87, Cordemex, Mérida, Yucatán, México
(b) Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM, A. P.70-360, Coyoacán 04510, D. F. México

E-mail: hsf@cicy.mx

Introduction

Different DSC process have been reported in the last decade to study crystalline nucleation in polymers. (1) These are mainly based on thermal treatments around the melting temperature followed by thermal analysis of the melting point at different heating rates.

In a previous work, we discussed the conditions to study isothermal crystallization in isotactic polypropylene by DSC. (2)

Following similar conditions we studied the morphology of isotactic polypropylene, iPP.

It was found that after a thermal treatment there is an interval where the melt and crystalline phases coexist in the iPP. The conditions for the coexistence of melt and crystalline phases above the isothermal crystallization temperature are discussed.

Experimental

The polymer, (iPP from American Polymer Standard Co. $M_w = 151,900$ and 3.95 polydispersity), previously characterized by NMR and FTIR (2), was molded at 250 °C under pressure in a DSC pan to ensure optimum contact.

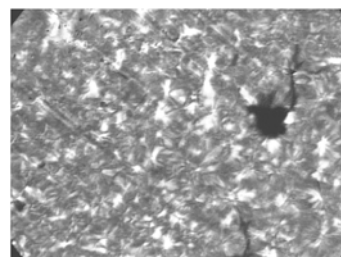
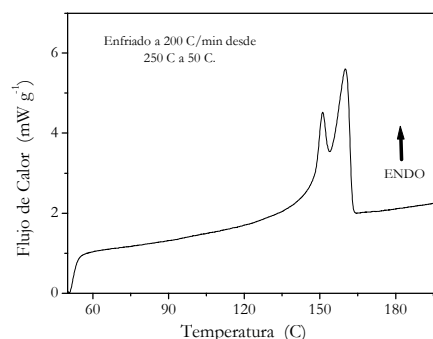
A Perkin Elmer-7 was used for the DSC experiments. The polymer morphologies were studied by using a LEICA microscope with image processing interfaced to a PC.

Results and Discussion

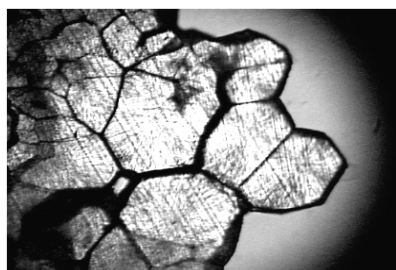
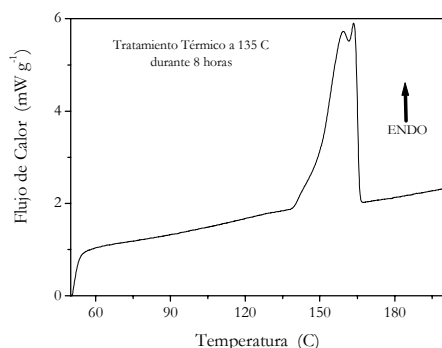
The DSC thermograph of iPP, molten previously to 250 °C to erase its thermal history and quench to 250 °C at a rate of 200 C/min, is shown in Figure 1a. At the melting point a doublet, typical of iPP without thermal history can be observed.

The microphotograph of this sample is shown in Figure 1b. The crystalline phase

seems that of lamellar crystals in form of hedrytes i. e.: There was no time for the full development of spherulites because of quenching.



Next, the sample was heated up to 136 °C, annealed for a period of 8 hrs at this temperature (1 °C above the isothermal crystallization temperature) and quench to 25 °C. The DSC thermograph taken after this thermal treatment shows that the doublet at the melting point almost disappeared, Figure 2a. The corresponding microphotograph is shown in Figure 2b. As it can be observed, the thermal treatment at 136 °C allowed clear spherulitic growth, (REF). The spherulites grown at expenses of the amorphous molten phase. There is no evidence of amorphous phase in Figure 2a.



However, a similar thermal treatment but now at 141 °C for the same period, revealed new features, Figure 3a and 3b.

The thermograph, Figure 3a, shows a doublet similar to that of Figure 1a and also a small third peak just above the doublet.

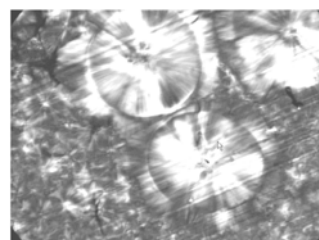
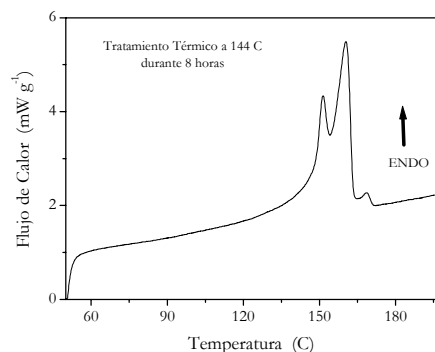
The microphotograph, Figure 3b, depicts the so called hedrytes similar to those shown in Figure 1b, and some big and round spherulites similar to those obtained from the cooling of dilute solutions of *i*PP.

The doublet in Figure 3a clearly corresponds to the hedrytes and the small peak above the doublet is attributed to the big and round spherulites.

Our interpretation is that there is a small temperature interval, ≈ 136 -141 °C, above the isothermal crystallization temperature where the crystalline and the amorphous molten phases coexists. Above this interval, the crystals melt completely.

Reappearance of the doublet is explained as follows. The hedrytes melt at 141 °C (upper limit of the above mentioned interval) but the thermodynamic conditions aloud that only some nuclei persist. These few but stable nuclei grow free without interference at

expenses of the molten phase during the annealing period, resulting in big and round spherulites. The observed hedrytes were formed during the further quenching.



Concluding remarks

Above the isothermal crystallization temperature of *i*PP, there is a small temperature interval where the crystalline and the amorphous molten phases coexists.

Morpholgy after solidification is highly dependant of thermal history.

Depending on crystallization conditions, two types of crystalline structures are observed in *i*PP: the so called hedrytes and spherulites.

References

- 1.- F. Hernández, R. Vera, L. Castillo. SLAP 20002, Acapulco Guerrero.196-197.
- 2.- B. Fillon, J.C. Wittmann, and A. Thierry, Journal of Polymer Science : Part B. 1993, 1383-1393.
- 3.- A.J. Muller, Z. Hernández, Polymer Bulletin,1997, pag. 468-472.

ESTRUCTURA Y PROPIEDADES DE COPÓLIMEROS DE GRADIENTE SINTETIZADOS POR EMULSIÓN

López Ureta Luz Cecilia, Reyes G. Ignacio, Jasso G. Carlos F.*

Departamento de Ing. Química, Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías, Universidad de Guadalajara, Jal. México.

Tel. /Fax (0133) 36-19-69-10, (0133) 36-19-60-17.

cjasso@ccip.udg.mx

Resumen

En este trabajo se desarrollaron materiales poliméricos cuya estructura tiene un gradiente de composición, se sintetizaron en emulsión; comparando después su comportamiento con materiales que se elaboraron con la técnica utilizada para obtener materiales núcleo-coraza. Se utilizaron dos componentes que individualmente conducen a formar materiales con propiedades mecánicas muy diferentes entre sí: estireno y acrilato de butilo. Se compararon parámetros obtenidos por pruebas de tracción y la resistencia al impacto. Se hicieron observaciones microscópicas y medición de la composición por infrarrojo de transformada de Fourier

Introducción

Los polímeros estructurados presentan diferentes propiedades de acuerdo a la morfología. Las partículas con estructura núcleo-coraza, si tienen un núcleo rígido y una coraza elastomérica el material se comporta como un elastómero reforzado, mientras que cuando el núcleo es elastomérico y la coraza rígida, se tiene un plástico tenaz. Polímeros estructurados que no presentan esta morfología, pueden tener propiedades intermedias a las antes mencionadas. Dependiendo de cual de las fases presentes es la dominante.

Los polímeros de gradiente surgen de la necesidad de encontrar un método que permita compatibilidad de fases o reducción de la separación de las mismas, a la vez que se pretende obtener un sinergismo en propiedades. En este trabajo se ha realizado la síntesis de materiales con gradiente de composición; comparando su comportamiento con materiales que se elaboran con la técnica

utilizada para obtener materiales núcleo-coraza.

Metodología

La síntesis de polímeros de Gradiente en este estudio se llevó a cabo mediante una polimerización en emulsión por etapas, alternando el comonomero que formara la semilla. La primera etapa consistió en la formación de una semilla, la segunda etapa en la adición de mezclas de monómeros variando la composición de alimentación comonomérica a través de un proceso semicontinuo, para lograr el perfil de composición deseado en el producto polimérico. Los materiales núcleo-coraza fueron sintetizados mediante una polimerización en emulsión sembrada, alternando el comonomero que se empleara como semilla. Los sistemas estudiados para ambos casos comprenden las formulaciones 30/70, 50/50, 70/30, 85/15 de estireno / acrilato de butilo, en porcentaje en masa. De los productos de síntesis, tanto de la primera como de la segunda etapa, se realizó una caracterización morfológica y de composición química (FTIR) para ambos tipos de materiales. Una vez sintetizados los materiales fueron coagulados, lavados y secados; con ellos se realizaron placas para obtener la probetas para con ellas llevar a cabo las pruebas mecano estáticas.

Resultados

La caracterización morfológica de los materiales núcleo-coraza mostró diferentes tipos de estructuras dependiendo del comonomero semilla; se observaron morfologías que van desde las simples núcleo-coraza hasta morfologías como las denominados confeti, ocluidas o frambuesas.

Los materiales con gradiente de composición mostraron un cambio morfológico notorio conforme avanzó el proceso de síntesis, iniciando con una estructura núcleo-coraza invertida hasta llegar a presentar una estructura amorfa donde no puede distinguirse fácilmente la formación de fases, lo que sugiere que en el material que se ha formado a conversiones elevadas ya no hay fases separadas (Fig. 1).

El análisis de los espectros de infrarrojo obtenidos de las síntesis de los materiales con gradiente mostraron la evolución de las concentraciones de los comonomeros durante la síntesis, con los cuales se pudo comprobar el perfil experimental deseado.

De las pruebas mecanoestáticas realizadas se obtuvieron datos de tracción de los materiales. En los materiales núcleo-coraza es muy notorio el incremento del módulo de Young conforme se incrementa la concentración de poliestireno en el sistema; sin embargo, la deformación se ve drásticamente disminuida. Los materiales con gradiente de composición muestran para el caso de los sistemas con semilla de poliestireno la misma tendencia que los materiales núcleo-coraza; al realizar una comparación entre estos dos tipos de sistemas equivalentes en cuanto al tipo de semilla, los materiales con gradiente muestran valores mayores en el módulo. Lo anterior puede atribuirse a que en los sistemas con gradiente los comonomeros están integrados a nivel molecular, lo que puede dar por resultado un comportamiento sinérgico del sistema. En el caso de los materiales de gradiente con semilla de poli(acrilato de butilo) se observa, que al disminuir la concentración de poliestireno en el sistema, disminuye el módulo y se incrementa la deformación, salvo en el caso del sistema 50% poli(acrilato de butilo)/ 50% poliestireno (% en peso), que presenta un alto valor del módulo con una muy baja deformación, los resultados anteriores pueden observarse en la Tabla 1.

En las pruebas de impacto realizadas a los sistemas estudiados, se observó que al incrementar la concentración de poli(acrilato

de butilo) al sistema, la resistencia al impacto se ve incrementada tanto en los sistemas núcleo-coraza como en los sistemas con gradiente de composición. Al comparar ambos tipos de sistemas se encontró que el sistema con gradiente con semilla de poli(acrilato de butilo) presenta en general mayor resistencia al impacto que su similar núcleo-coraza

Conclusiones

Se ha observado que se logra un cambio considerable al variar la forma de síntesis (núcleo-coraza vs gradiente de composición a las mismas concentraciones globales, con igual semilla). En los sistemas con gradiente de composición se presentó muy buena resistencia al impacto comparada con los sistemas núcleo-coraza equivalentes; en lo que respecta a deformación por tracción, ésta es mayor en los materiales de gradiente y en los módulos hay resultados integrados. Aparentemente el efecto de sinergismo es más marcado en algunas composiciones que en otras. Eso está por confirmarse en un estudio posterior.

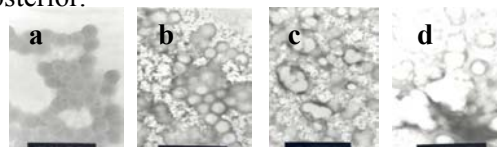


Figura 1. Macrofotografías de los látices del sistema con Gradiente de composición 50%PAB/50%PS. a) Siembra poli(acrilato de butilo), b) Intervalo 1, c) Intervalo 6, d) morfología final.

Composición (% en peso)	Modulo de Young (Mpa)	Punto de Rotura	
		Esfuerzo Mpa	% Deformación
Sistema Núcleo-Coraza			
PS/PAB 30/70	0.0045	0.27	680
PS/PAB 50/50	0.0235	0.48	230
PS/PAB 70/30	50	58.16	2.1
PS/PAB 85/15	80	62.97	2.35
Sistema Gradiente			
PS/PAB 30/70	0.066	0.8	90
PS/PAB 50/50	7.66	20	850
PS/PAB 70/30	50	23.01	1.4
PS/PAB 85/15	160	20.08	1.11
Sistema Núcleo-Coraza			
PAB/PS 30/70	55.5	3.2	105
PAB/PS 50/50	0.769	3.7	200
PAB/PS 70/30	0.015	1.6	1000
PAB/PS 85/15	0.0066	0.25	2200
Sistema Gradiente			
PAB/PS 30/70	0.012	0.25	2100
PAB/PS 50/50	33.85	55	250
PAB/PS 70/30	0.002	0.2	2200
PAB/PS 85/15	0.00054	0.2	3000

Tabla 1. Resultados obtenidos de las pruebas de tracción de los sistemas estudiados

ESTUDIO DE CONDUCTIVIDAD ELECTRICA DE POLICLOROANILINAS POR PLASMA

¹M.A. Enríquez, ¹M.G. Olayo, ²J. Morales, ²R. Olayo

¹Departamento de Síntesis y Caracterización, ININ, Apdo. Postal 18-1027, D.F., CP 11801, México.

²Departamento de Física, UAM-I, Apdo. Postal 55-534, D.F., CP 09340, México.

*gog@nuclear.inin.mx

Introducción

En los polímeros semiconductores, la aplicación de dopantes puede mejorar la conductividad eléctrica. Los dopantes más comunes son los halógenos como yodo y cloro. La síntesis de estos polímeros por plasma se ha realizado usando el yodo como dopante y las conductividades se han incrementado de dos a tres órdenes de magnitud en relación con el mismo polímero sin dopar [1-2]. En la búsqueda de mejor conductividad se sintetizó poliyodoanilinas con resultados que van de tres a cinco órdenes de magnitud más que en las polianilinas dopadas [3].

En este trabajo se presenta la síntesis de polianilinas con el cloro enlazado a la anilina en dos posiciones *meta* y *orto*. Se presenta el estudio de conductividad eléctrica, análisis elemental y microscopía electrónica de barrido de las poli(*m*-cloroanilina) (*m*-PAnCl) y poli(*o*-cloroanilina) (*o*-PAnCl) sintetizadas por plasma de rf a 13.5 MHz.

Conductividad eléctrica

La Fig. 1 muestra una gráfica que compara la conductividad eléctrica de *m*-PAnCl y *o*-PAnCl como función del tiempo de reacción. En la curva que corresponde a *m*-PAnCl la conductividad en 60 min de reacción es de 1.5×10^{-5} S/cm esta disminuye a 2.03×10^{-6} S/cm en 120 min de reacción, para aumentar a 7.76×10^{-3} S/cm en 180 min.

El *o*-PAnCl en 60 min es de 1.52×10^{-6} S/cm que es un orden de magnitud menos en conductividad que en *m*-PAnCl. En 120 min la conductividad es 1.69×10^{-6} S/cm. Esta conductividad esta muy aproximada al valor que tiene la *m*-PAnCl en el mismo tiempo de reacción. Finalmente, en 180 min la conductividad es de 1.18×10^{-4} S/cm que es

igual que en 60 min, aproximadamente un orden de magnitud menor que *m*-PAnCl.

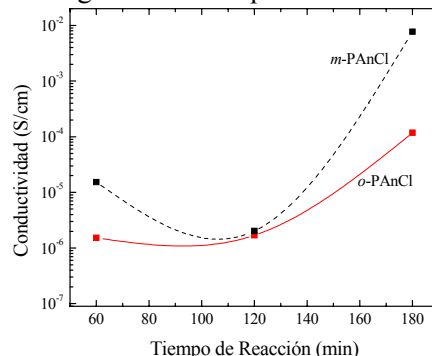


Fig. 1- Conductividad eléctrica de *m*-PAnCl y *o*-PAnCl.

Análisis Elemental

La Fig. 2 muestra la relación atómica N/Cl de los polímeros obtenidos en la superficie del material. Cada átomo de N representa un anillo aromático de anilina por lo que la relación N/Cl indica el número de anillos de anilina por átomo de cloro en el polímero. La tendencia general de las curvas indica pérdida de Cl durante la síntesis. La relación ideal N/Cl para la policloranilina sería 1. En *m*-PAnCl la relación con 60 min es de 3 anillos de anilina por átomo cloro. Una mayor pérdida se presenta en 120 min donde por cada 5 anillos aromáticos existe un átomo de cloro. En 180 min la pérdida de cloro disminuye entre 1 y 2 anillos de anilina por átomo de cloro.

La relación N/Cl de *o*-PAnCl es diferente como se puede observar en la gráfica de la Fig. 2. A medida que el tiempo de reacción aumenta, la pérdida de cloro en la superficie del polímero es mayor. A 60 min la relación es aproximadamente 1. En 120 min por cada 2 anillos aromáticos hay 1 cloro. A 180 min hay una relación entre 2 y 3 anillos de benceno por cada cloro

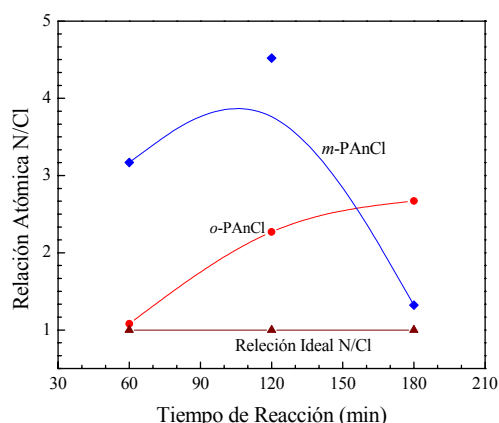


Fig. 2 – Relación atómica N/Cl en policloroanilinas sintetizadas por plasma.

Morfología

La micrografía de la Fig. 3 (a) corresponde a la superficie de *m*-PAnCl a 60 min. Se pueden ver pequeños grumos y formaciones irregulares con apariencia de cristal. En la micrografía (b) de la misma figura se presenta el perfil de este polímero que se ve formado de una capa sólida con pequeños cristales distribuidos irregularmente en la superficie.

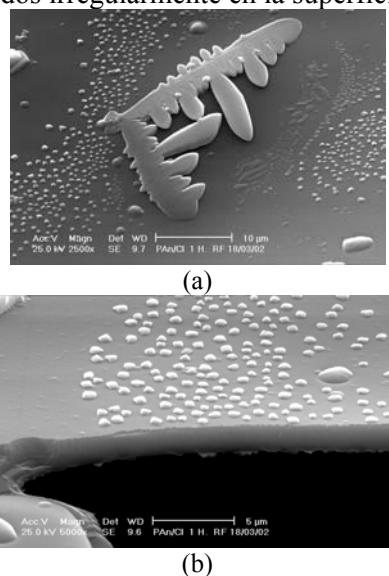


Fig. 3- Micrografías de *m*-PAnCl a 60 min.

La Fig. 4 muestra las micrografías de superficie y perfil de *o*-PAnCl. La micrografía (a) tiene pocos grumos distribuidos al azar en la superficie. La micrografía (b) es el perfil del polímero formado por una capa compacta.

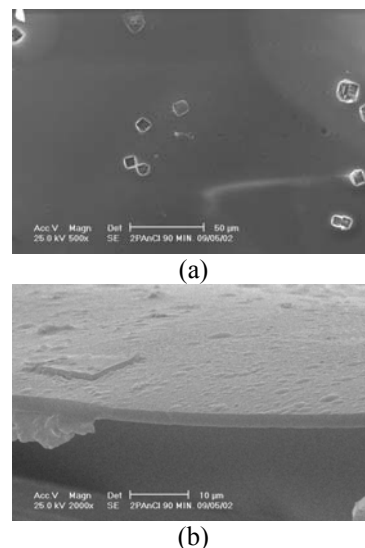


Figura 4 – Micrografías de *o*-PAnCl a 60 min.

Conclusiones

De los dos polímeros, *m*-PAnCl presentó mayor conductividad que *o*-PAnCl. En la relación atómica N/Cl se ve que en el *o*-PAnCl la pérdida de cloro tiene un comportamiento aproximadamente lineal en función del tiempo de reacción. En la morfología se ve la formación de pequeños grumos distribuidos de manera heterogénea en la superficie de los polímeros.

Agradecimiento

Se agradece la participación de Leticia Carapia del Laboratorio de Microscopia electrónica por la ayuda brindada en los análisis SEM y a CONACyT proyecto No 33077 por el apoyo parcial para la realización de este trabajo.

Referencias

- 1- M. G. Olayo, J. Morales, G. J. Cruz, R. Olayo, E. Ordóñez, S. R. Barocio, J. Polym. Sci. Part B, Polym. Phys., Vol. 39, 175-183, 2001.
- 2- G. J. Cruz, J. Morales, M. M. Castillo-Ortega, R. Olayo, Synthetic Metals., Vol. 39, 213-218, 1997.
- 3- M.A. Enríquez, M.G. Olayo, G.J. Cruz, J. Morales, R. Olayo, Synthesis and characterization of poly(m-iodine-aniline) by plasma, VIII Simposio Latinoamericano de Polímeros, Acapulco, Gro, Nov, 2002.

EVALUACIÓN DEL GRADO DE HINCHAMIENTO DE UN HIDROGEL DE POLIACRILAMIDA (PAAM) Y UN DERIVADO DE CELULOSA (TMSC)

Rocío Antonio Cruz*, M. Yolanda Chávez Cinco, Ana M. Mendoza Mtz., Martina Martínez Mtz.,
Valeria Rivas Orta

Instituto Tecnológico de Ciudad Madero (ITCM)

Juventino Rosas y Jesús Urueta S/N, Col. Los Mangos, C.P.89440, Cd. Madero, Tamp., México.

Tel y Fax: (833) 2-15-85-44 E-mail: orta_valeria@yahoo.com; rantonio70@yahoo.com

Introducción

Los hidrogeles son cadenas hidrofílicas tridimensionales que poseen la habilidad de absorción estando en soluciones acuosas. Algunos hidrogeles están elaborados por una mezcla de dos monómeros, las mezclas entre biopolímeros y polímeros sintéticos son particularmente importantes porque se pueden usar como materiales biomédicos y son biodegradables (Park y col., 2002). Como polímero sintético, la poliacrilamida (PAAm) puede absorber una gran cantidad de agua y aumentar su volumen. Por otro lado, la mayoría de los derivados de la celulosa son abundantes, tienen alta rigidez, son degradables e hidrofóbicos. En esta investigación el hidrogel fue elaborado a partir de PAAm entrecruzada con la TMSC a diferentes concentraciones de glutaraldehído esto con el fin de innovar un hidrogel hecho a base de un recurso natural y observar el aumento o decremento en las características físicas y químicas del hidrogel así como observar su probable uso como matriz liberadora de fármacos.

Metodología

2.1 Materiales

Se usó acrilamida (AAm) con 97% de pureza marca Aldrich, glutaraldehído para síntesis (GA) (25%wt solución en agua) marca Merck-Schuchardt, n-Hexano marca J.T. Baker, persulfato de potasio ($K_2S_2O_8$) Fisher Chemical. Para la preparación de la TMSC se usó celulosa marca Avicel PH-101, cloruro de litio (LiCl) de pureza 99.9%, N,N-dimetilacetamida (N,N-DMA) 99% de pureza marca Aldrich, hexametil disilazano (HMDS)

y cloro trimetil silano marca Aldrich, metanol y etanol al 99% de pureza.

2.2 Síntesis de la trimetilsilil celulosa (TMSC)

Se llevó a cabo en fase homogénea, primero se disuelve la celulosa en N,N-DMA a 120°C con agitación por 2 hrs. Se disminuyó la temperatura hasta la temperatura ambiente y se agregó el LiCl dejándose toda la noche en agitación. Ya homogénea la solución se adicionó el (HMDS) y cloro trimetil silano como catalizador. La reacción se llevó a cabo por 24 hrs a una temperatura de 100 °C. Se formó un gel el cual se puso en metanol, se molió y filtró por 5 veces consecutivas, para después repetir esta operación con etanol. La muestra se secó a 60°C a vacío (Rivera J.L. 2002).

2.3 Síntesis de los hidrogeles de AAm/TMSC

Se preparó una solución polimérica, disolviendo 5% en peso de AAm y TMSC en 10 ml de n-hexano y calentando a 50-60 °C con agitación constante por 2 horas (Park y col., 2002). Se inyectó GA al 2.5×10^{-6} M [concentración A], 6.3×10^{-7} [concentración B] y 8.4×10^{-6} [concentración C], como agente entrecruzante y persulfato de potasio ($K_2S_2O_8$) como catalizador (Gaona y col., 2002), se dejó reaccionando por 22 horas con agitación constante. La mezcla se coloca en una placa de vidrio y se deja reposar de 1 a 2 días para que se forme la película. Las películas fueron secadas a 60°C en una estufa por 2 días.

2.4 Determinación de la cantidad de agua absorbida por los hidrogeles

Las pruebas de hinchamiento fueron realizadas a tres temperaturas diferentes: 30, 40 y 50 °C. El contenido de agua de las películas de hidrogel después del hinchamiento se calcularon usando la siguiente expresión:

$$\%W_C = ((W_S - W_D) / W_D) * 100$$

donde W_C es el contenido de agua absorbido en porciento por la película; W_S y W_D son los pesos de las películas del hidrogel después y antes del hinchamiento, respectivamente.

Resultados y discusión

Se encontró que en los espectros IR se muestran las absorciones de estiramiento características de la AAm y la TMSC (ver Figura 1). A 1670-1640 cm^{-1} se encuentra el grupo C=O perteneciente a una Amida I, junto con la presencia a 3500-3100 cm^{-1} de un estiramiento N-H de las Amidas I y II. Las bandas a 1250-1470 cm^{-1} y 1400-1410 cm^{-1} pertenecen a la deformación simétrica y asimétrica CH_3 del grupo Si-CH_3 , respectivamente. En el análisis por DSC Se obtuvo una T_g a 30°C perteneciente a la TMSC y a 60°C la T_g de la AAm.

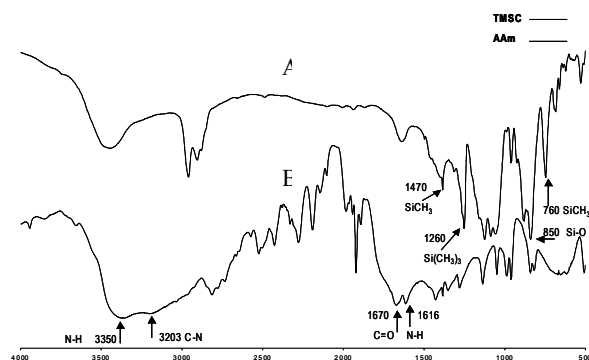


Figura 1.- Espectros IR de la AAm (B) y la TMSC (A) en donde se muestran los grupos funcionales pertenecientes de cada monómero.

Con la concentración de 8.4×10^{-6} de GA los termogramas presentan picos mucho más

anchos probablemente debido al aumento de la concentración de entrecruzante, a las relaciones de AAm/TMSC usadas junto con el carácter amorfo del derivado. En las pruebas mecánicas se observó que las películas que soportaron mayor carga fueron las elaboradas con concentración B de GA y que contenían arriba del 60% de TMSC. En las pruebas de hinchamiento la cantidad de agua que absorbieron las películas de concentración B de GA fue la más alta que otras películas y la temperatura óptima fue de 50°C lográndose estabilizar la cantidad de agua absorbida por los hidrogeles en 2 días. En las micrografías se aprecia la presencia de partículas blancas (grupos grandes) debidos a la PAAm de acuerdo a las relaciones usadas de AAm/TMSC (80/20, 50/50, 20/80) en la relación 50/50 se observa que es mucho más homogéneo la aparición de AAm y TMSC.

Conclusiones

El aumento de temperatura en las pruebas de hinchamiento de los hidrogeles favoreció la capacidad de absorción de agua. Se observó que la concentración de GA afectó las propiedades físicas como carga y resistencia de las películas.

Referencias

- *Tanaka T. y Ron Dagani (1998), "Geles Inteligentes", Washington.
- *Park JS, Park JW, Ruckenstein E., (2000), "Thermal and dynamic mechanical analysis of PVA/MC blend hydrogels", *J. Appl Polym Sci*, Vol. 42.
- *Rivera A. J.L., 2002, "Síntesis y caracterización de espumas de poliuretano a partir de celulosa funcionalizada", *Tesis de Doctorado del ITCM*, p.41-43.
- *Gaona Corral, Moreno Torres, Espinoza, K. Issa; Febrero (2002), "Síntesis de hidrogeles de base acrílica mediante polimerización en emulsión inversa"; *Revista Ib. de Polímeros*; Vol. 3(1).

SÍNTESIS DE POLÍMEROS BIODEGRADABLES POR BIOCATÁLISIS Y SU CARACTERIZACIÓN POR RMN-¹H

Josefina Graciela Ancona-León⁽¹⁾, Antonio Martínez-Richa^{(2)*} y Arturo Flores-Carreón⁽³⁾
Universidad Autónoma de Campeche⁽¹⁾,
Av. Agustín Melgar S/N, Campeche, Camp. 24030. Facultad de Química⁽²⁾ e Instituto de
Investigación en Biología Experimental⁽³⁾, Universidad de Guanajuato,
Noria Alta S/N, Guanajuato, Gto. 36050
e-mail: jgracell@hotmail.com*

Introducción

El uso exitoso de polímeros derivados del ácido láctico⁽¹⁾ y glicólico como sistemas absorbibles de liberación de medicamentos⁽²⁾ sentó las bases para el estudio de otros poliésteres alifáticos con usos potenciales en medicina y como biomateriales. Los polímeros con más potencial en esta área son los derivados de la ϵ -caprolactona, el polihidroxibutirato y los alfa-hidroxiácidos⁽³⁾. Estos polímeros fueron desarrollados originalmente como plásticos sintéticos que pueden ser degradados por microorganismos en el medio ambiente⁽⁴⁾. En particular, la poli(ϵ -caprolactona) es un polímero semicristalino. Su alta solubilidad en solventes de uso común, su bajo punto de fusión (59-64°C) y su habilidad de mezclarse con otros materiales han llevado a su uso como material biodegradable no tóxico y biocompatible con el tejido humano^(5,6). La poli(ϵ -caprolactona), se degrada más lentamente que el ácido poliláctico, por lo que se utiliza como un dispositivo de administración de medicamentos que permanecen activos por más de un año. En este trabajo se sintetizaron polímeros de la ϵ -caprolactona (ϵ -CL) mediante polimerización por apertura de anillo, usando como catalizador la enzima Lipasa Tipo II Cruda de origen pancreático-porcino, purificada y no purificada. Los polímeros obtenidos se caracterizaron mediante resonancia magnética nuclear de ¹H.

Materiales

Para la polimerización se utilizó Lipasa Tipo II Cruda pancreática de porcino, con 25% de contenido proteico y actividad = 220

unidades/mg de proteína (SIGMA). Para la determinación de actividad lipolítica se utilizó Albúmina bovina (Fracción V) al 98% (SIGMA), emulsión Aceite de Oliva-Goma Arábiga (obtenida a partir de 16.5gr de goma arábiga, 165 ml de Agua desionizada, 20 ml de aceite de oliva y 15 gr. de hielo), regulador Tris-HCl 10 mM y 0.2 M a pH 8.0 (estabilizado con azida de sodio 0.02%), soluciones de cloruro de sodio 0.15, 0.25, 1 y 3 M, reactivo de Bradford (100 mg de Azul de Cumasae G, 50 ml de Etanol Absoluto, 100 ml ácido fosfórico concentrado, c.b.p. de agua desionizada para 1 L de volumen final). La lipasa fue purificada mediante cromatografía en columna de Intercambio Iónico DEAE Bio-Gel A (11 mm X 225 mm). El monómero ϵ -CL se destiló bajo atmósfera de nitrógeno sobre CaH₂ antes de ser polimerizado. n-Heptano, cloroformo, metanol y propanona (todos grado reactivo) fueron obtenidos de Aldrich y utilizados sin purificar.

Metodología

Actividad lipolítica: La actividad lipolítica fue estimada usando un ensayo potenciométrico⁽⁷⁾, donde la emulsión de goma arábiga-aceite de oliva fue usada como sustrato. *Determinación de proteína:* La concentración de proteínas fue determinada por el método de Bradford⁽⁸⁾ usando Albúmina sérica bovina (fracción V) como estándar. *Purificación de la enzima:* Se empleó una columna de intercambio aniónico de DEAE Bio-Gel A. Se colocó una muestra de 10 mg de proteína en 3 ml de Agua desionizada. Se eluyó hasta la fracción 24 con Tris-HCl 10 mM a una velocidad ~ 0.5 ml/min. A partir de la fracción 25 se eluyó con 100 ml

de un gradiente lineal con NaCl (0 a 0.25 M). A partir de la fracción 76 se eluyó con NaCl 1 M hasta la fracción 102. Se determinó la densidad óptica a 280 nm. a cada fracción en un espectrofotómetro UV/Vis BECKMAN modelo DU-650. *Polimerización de la ϵ -CL*: Se efectuaron 4 experimentos por duplicado para la polimerización con la enzima no purificada. En un vial bajo atmósfera inerte se colocan 3 mmol del monómero, diferentes cantidades de enzima (25, 50 y 100 mg) y 750 μ l del n-heptano. Los viales se sellaron herméticamente y se colocan en un baño de aceite a 60°C durante 336 horas. Los ensayos con la enzima purificada se realizaron bajo las mismas condiciones. En ambas polimerizaciones se usaron dos blancos, donde uno contenía ϵ -CL y el otro n-heptano. *Purificación y caracterización de los polímeros*: El producto de reacción se solubilizó con cloroformo, se filtró para eliminar la enzima y posteriormente se adicionó metanol para precipitar el polímero (sólido blanco). El polímero se seco en un horno a 60°C por 24 hrs. Se obtuvieron ~ 0.025-0.030 gr. de polímero. La pureza y el grado de polimerización del polímero se determinaron mediante RMN-¹H.

Resultados y Discusión

Polimerización con la enzima no purificada: Los resultados obtenidos de la polimerización con la enzima no purificada fueron:

mmol ϵ -CL/ mg enzima	P.M.	Incub.	% p	DP
3/25 SS*	446.2	7 días	14.4	3.9
3/50 SS*	279.6	7 "	28.5	2.5
3/100 SS*	947.4	7 "	47.7	8.3
3/25 CS*	536.5	7 "	18.5	4.7
3/50 CS*	890.3	7 "	30	7.8
3/100 CS*	1,073	7 "	53.3	9.4

SS*= Sin Solvente. CS*= Con Solvente

%p= Porcentaje de Conversión.

DP = Grado de Polimerización.

Polimerización con la enzima no purificada: Durante la purificación de la enzima se encontraron 3 diferentes proteínas y los resultados de la polimerización fueron los siguientes:

Condiciones de la polimerización:	% p
3mmol E-CL/ proteína I (8mg)	11.3
3mmol E-CL/ proteína II (4mg)	3.2
3mmol E-CL/ proteína III (1mg)	0

Estos resultados indican que la polimerización de la ϵ -CL procede aún cuando se utilizan pequeñas cantidades de lipasa. Al aumentar la concentración de enzima, se obtiene una mayor cantidad del polímero y en menor tiempo. Resultados similares han sido reportados en la literatura.^(5,9)

Conclusiones

La enzima purificada polimerizó a la ϵ -CL en un 39% más que la enzima no purificada. Durante el proceso de purificación de la enzima se encontraron tres componentes proteicos (Prot. I, II y III). La proteína I dio lugar a un mayor porcentaje de conversión (11.3%) con respecto a la proteína II (3.2%). El otro componente proteico no presentó actividad hacia la polimerización; lo que indica que la proteína I juega el papel más importante en la polimerización de la ϵ -CL.

Referencias

- 1 Martsumura, S., Mabuchi, K., and Toshima, K. *Macromol. Rapid Commun.*, 477 (1997).
- 2 Benicewicz, B.; Hopper, P.K. J. *Bioact. Compat. Polym.* (1991), pp. 6,64.
- 3 Huang, S.J., in *The Encyclopedia of Advanced Materials*. Brook, R. J., Flemings, M.C.; Mahajan, S., Eds., Pergamon Press York, (1994) pp. 238-244.
- 4 Huang, S.J., *JMS-Pure Appl. Chem.* (1995), A32, 593.
- 5 Schindler, Biodegradable polymer far sustained drug delivery, in *Contemporary Topics in Polymer Sciences*, Vol. 2, Plenum Press, New York, (1977), p.251.
- 6 Mitch J., "Custom-made biomaterials", *C&EN*, February 5 (2001), pp. 30-35.
- 7 Von Worthington., *Enzymes related biochemicals, Manual Worthington*, (1993), pp.243-246 .
- 8 Gerhardt P. Murria R.G.E, Word W.A., and Krieg N.R. *Methods for General and Molecular Bacteriology*, Library of Congress Cataloging-in-Publication Data, EE.UU. (1994). pp. 518-519, 542-543.

POLYMER PROCESSING, POLYMER BLENDS

CONTENIDO

“DETERMINACIÓN LÍMITE DE ESFUERZOS PARA UN SISTEMA CONTINUO EN MATERIALES ELASTO-VISCO PLÁSTICOS”	1
EFFECT OF THE ELECTROSTATIC INTERACTIONS ON THE SHEAR BANDING FLOW OF COMPLEX FLUIDS	3
CARACTERIZACIÓN DE MEZCLAS DE POLIOLEFINAS MEDIANTE APLICACIÓN DE LA TÉCNICA SSA (SUCESSIVE SELF NUCLEATION).....	5
DEGRADACIÓN A BAJA TEMPERATURA DE FORMULACIONES DE PVC ENTRECRUZADAS CON RADIACION GAMMA.....	7
MEASUREMENTS OF HEAT CAPACITY, USING A DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETER; MEASURING AREAS.....	9
EFFECTO DE LA RELACION DE VISCOSIDAD Y LA COMPOSICION EN LA COALESCENCIA DE MEZCLAS DE POLIMEROS INMISCIBLES PS/PEAD	11
PHYSICAL INTERPRETATION OF RHEOLOGICAL PARAMETER USED IN A FRACTIONAL MODEL OF MAXWELL ON THE MODELING OF END- FUNCTIONALIZED POLYBUTADIENES.....	13
DIAGRAMAS DE SEPARACION EN FASES PARA EL SISTEMA POLIESTIRENO/POLI(METACRILATO DE METILO)/ESTIRENO	15
MIGRACIÓN DE PARTÍCULAS DEFORMABLES A LA SUPERFICIE DE UN FRENTE MÓVIL DE UN FLUIDO EN UN CANAL RECTANGULAR.....	17
INFLUENCIA DEL POLI(ESTIRENO-INJ-METACRILATO DE METILO) EN EL COMPORTAMIENTO DE FASES INICIAL Y ENVEJECIDO DE MEZCLAS PS/PMMA	19
EFFECTO DE LA ADICION DE POLISULFONA SOBRE LAS PROPIEDADES MECANICAS DEL SISTEMA EPOXICO DGEBA/DDS.	21
ESTUDIO REOLOGICO DE LAS FASES VESICULARES SOMETIDAS A ESFUERZOS DE CORTE.....	23
EFFECTO DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA SOBRE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DE POLÍMEROS NÚCLEO-CORAZA	25
UNSTEADY STATE BIDIRECTIONAL HEAT TRANSFER PROCESSES IN POLYPROPYLENE WITH HEAT GENERATION BY CRYSTALLIZATION: THE OZAWA EQUATION	27
PROPIEDADES DE SEPARACIÓN GASES DE POLIAMIDAS AROMÁTICAS QUE CONTIENEN EL GRUPO HEXAFLUOROISOPROPILIDENO.....	29

“DETERMINACIÓN LÍMITE DE ESFUERZOS PARA UN SISTEMA CONTINUO EN MATERIALES ELASTO-VISCO PLÁSTICOS”

José Luis Pulido Delgado¹, Francisco Javier Medellín Rodríguez².
Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Facultad de Ingeniería,
Área de Ingeniería Civil¹, área de Química ²
Av. Dr. Manuel Nava 8, C.P. 78290, San Luis Potosí, México
e-mail: jpulido@uaslp.mx, francmr@uaslp.mx.

El Poly(ethylene terephthalate) PET es un material ampliamente usado para los productos del consumidor como recipientes de la bebida carbonatados y otras aplicaciones que incluyen fibras y las películas estiradas. Mucho de sus éxito comerciales es en el hecho que cristaliza durante las tensiones grandes. El aumento en la cristalización aumenta su rigidez y esfuerzo, mejorando su estabilidad dimensional, y también el aumento de su densidad [3]. Sin embargo, las causas de proceso de cristalización del PET responde ha ser muy sensible a las variaciones en la temperatura, proporción de la tensión, y el estado de esfuerzos cuando se deforma sobre la temperatura de transición vítrea (T_g). Debido a esta complicada comportamiento mecánico, un modelo constitutivo que responda con precisión de su conducta del esfuerzo-tensión en el régimen del proceso resulta ser muy deseable

El propósito de esta investigación es entender bien la conducta material sobre la temperatura de transición de vítrea en el régimen del proceso. Específicamente, se examinan la proporción de tensión, estado de tensión, y dependencia de la temperatura del comportamiento mecánico en los polímeros. Los experimentos sobre un gran rango de temperaturas y proporciones de tensión en la compresión uniaxial, plano de esfuerzos de compresión, tensión uniaxial con el propósitos de desarrollar y validar a un modelo constitutivo. Dicho modelo con un rango de temperatura depende del comportamiento de esfuerzo-tensión es desarrollado y se compara con datos experimentales, así como los datos en la literatura que garantice que la exactitud del modelo.

Palabras claves Poly(ethylene terephthalate), polímeros, material visco-elasto plástico, propiedades límite mecánicas, teoría heredada.

Introducción

El comportamiento de las deformaciones de los polímeros ha sido una rama muy activa de investigación en el pasado. Sin embargo estos estudios utilizados para entender los mecanismo de deformación son basados solamente con técnicas experimentales (modelos con muelles y resortes).

Los parámetros de dichos modelos, se ajustan de manera que las curvas de fluencia y de relajación obtenidas experimentalmente, sean descritos por los modelos lo mas fielmente posible. En los últimos años, el intento de una simulación teórica de predecir su rango de comportamiento a través de un diagrama completo de deformación esfuerzos-tensión resulta ser limitado y no preciso.

El comportamiento viscoelasto-plástico el cual es muy propio de polímeros, es mucho menor entendido en comparación del

comportamiento de la deformación viscoelástica y es básicamente la razón para limitar los estudios teóricos de tales sistemas. Sin embargo, estos estudios teóricos limitados han ayudado al área de polímero a establecer algunas teorías acerca del comportamiento de los polímeros.

Actualmente existen pocos métodos para el calculo de las propiedades de los polímeros basados en su estructura mecánica y química.

Entre los que se pueden mencionar los trabajos desarrollados con la relación de la estructura cuantitativa por Askadskii (1996) [1], Bicerano (1993) [2] y Van Krevelen (1990) [5], sin embargo sus rangos de aplicación (fuerza de predicción) es limitado,

cabe señalar que la investigación de Van Krevelen solamente, se limitada a polímeros que contienen grupos conocidos.

El método de los elementos finitos (MEF) se presenta como una herramienta numérica de análisis matemático que satisface las

condiciones requeridas para ser utilizado en la modelación y simulación para la determinación límite de esfuerzos para un sistema continuo en materiales elasto-visco

plásticos. El enfoque de la investigación se hace bajo los efectos de tensión en dichos materiales bajo grandes deformaciones utilizando la metodología propuesta por la teoría heredada de Y. Rabatnov [6]. La cual considera un tipo de deformación plástica del tipo heredada con incrementos como se muestra:

Por lo que obteniendo un modelo mecánicomatemático permite la simulación

$$\sigma = \sigma^n + D_0 \Delta \varepsilon + \left[\frac{\hat{G}_o}{3} \cdot D_1 + \frac{4}{3l_1^2} (\hat{G}_k - \hat{G}_o) D_2 \right] \Delta \varepsilon \quad (1)$$

de las propiedades límite mecánicas de los materiales visco-elastoplásticos (polímeros). Se presenta la matriz básica correspondiente al análisis de método de elementos finitos (MEF) utilizada:

$$\hat{k}^0 \Delta q^m + \hat{K}_k^{m-1} (1 - R_r^*) \Delta q^m = \Delta R^m \quad (2)$$

Y para un sistema de elementos finitos del tipo

$$\hat{k}_k^{m-1,0} \Delta q^m = \Delta R^m + \hat{k}_k^{m-1,m} \Delta q^0 + \sum_{n=1}^{m-1, m-n} \hat{k}_k^{m-1, m-n} \Delta q^n \quad (3)$$

donde la matriz general de rigidez

$$\hat{k}_k^{m-1,0}, \hat{k}_k^{m-1,m}, \hat{k}_k^{m-1, m-n}$$

tomada por separado de los elementos finitos. El vector de carga ΔR^m se determina por fuerzas nodales del elemento.

$$\Delta R^m = \int_{(v)} \varphi p dv + \int_{(sl)} \varphi g_s ds - \int_{(v)} \varphi^T \sigma^{m-1} dv$$

Una ventaja importante del presente trabajo es que el comportamiento mecánico

de esfuerzo tensión pueden simularse introduciendo muy pocos parámetros al modelo y obteniéndose resultado confiable.

Conclusiones

El estudio de su influencia del material en el campo de la mecánica del medio continuo da una valiosas visión en la interacción de las cantidades mecánica, resultando ser esencial para la fabricación y el uso industrial de los polímeros (en especial PET) Los resultados experimentales son llevados a cabo por medio de pruebas de comprensión uniaxial, tensión y de corte lineales todas ellas determinadas por las pruebas estándar ASTM.

Agradecimiento

Este trabajo es apoyado por la Universidad

Autónoma de San Luis Potosí, Facultad de Ingeniería, San Luis Potosí, MEXICO.

Referencias

1. Askadski Andrey A., Physical Properties of Polymers: Prediction and Control (Amsterdam, Gordon and Breach Publishers, 1996).
2. Bicerano Jozef, Prediction of Polymer Properties (New York, Marcel Dekker, Inc., 1993).
3. Cahn R.W., Haasen P., Kramer E.J, Materials sciences and Technology (A comprehensive treatment), VCH, Volume 12 (Structure and properties of polymers). 1998
4. Tucker Charles L., Computer Modeling for Polymer Processing, Ed. Hanser 1989.
5. Van Krevelen D. W., Properties of Polymers, 3rd ed., (Amsterdam, Elsevier, 1990).
6. Rabatnov Y. N. Elementos de la teoría de la herencia en la mecánica de cuerpo sólido (en idioma ruso), Ed. Ciencia, Rusia, 1977
7. Saxarov, A. S. Mecánica de elementos finitos en mecánica del cuerpo sólido (en el idioma ruso), Ed. Alta escuela, Kiev, Ucrania, 1982.

EFFECT OF THE ELECTROSTATIC INTERACTIONS ON THE SHEAR BANDING FLOW OF COMPLEX FLUIDS

M. A. González-Arroyo¹, E. R. Macías¹, J. I. Escalante^{1*}, F. Bautista², y J. E. Puig¹

¹Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Guadalajara

²Departamento de Física, Universidad de Guadalajara

Blvd. M. G. Barragán 1451, 44430 Guadalajara, Jalisco, México.

The surfactant molecules in aqueous solution spontaneously self-assemble to form complex structures. This polymorphism depends upon many experimental parameters. In some systems, long worm-like micelles form at higher surfactant concentrations and/or upon addition of a salt. When these aggregates reach a sufficient length they can act like polymer molecules, i.e. they can form entanglements. The linear and non-linear rheology of wormlike micelles, formed by the system Cetyltrimethylammonium tosylate (CTAT)/water/salt, is reported on the semidilute regime. The salts used in this work tend to dissociate in different kind of valence-ions (mono-valence (Cl^- , Br^-), bi-valence (SO_4^{2-}) and tri-valence (PO_4^{3-})). The complexity of the electrostatic interactions between the different ions and the surfactant molecules induce very interesting rheological properties into the micellar solutions. The result indicates that there is a superposition Temperature-Relationship of Concentration ($C_{\text{Salt}}/C_{\text{Detergent}} \sim C_{\text{S}}/C_{\text{D}}$). We found however master curves from dynamic properties (η/η_0 , G'/G_0 y G''/G_0 as function of $\omega^*\tau_c$), which are independent of surfactant concentration, salt concentration, kind of salt and temperature. Finally, we analyzed the results with a simple model that consists of the conformational Maxwell constitutive equation couple to a kinetic equation to account for the breaking and reformation of the micelles (non linear behavior).

CTAT, 98%+ pure from SIGMA, was recrystallized from chloroform and ether. Both, chloroform and ether were used as purchased from Fermont. All the salts (KBr, KCl, K_2SO_4 , K_3PO_4) were used as received with purity

greater than 99% from Fluka. Water was bi-distilled and de-ionized. Samples with a surfactant concentration of 0.11 and 0.24 mM and salt concentration to give constant values of $C_{\text{S}}/C_{\text{D}}$ ($= 0, 0.0091, 0.023, 0.045, 0.068, 0.091, 0.1, 0.23, 0.45, 0.68, 0.91, 1.05, 1.81, 2.46, 4.53, 9.07, 13.61, \text{ and } 18.14$) were prepared by weighing appropriate amounts of surfactant and salt and homogenized by mixing and heating to about 40 °C for one hour. Then, these solutions were left standing for one week at the temperature of measurements to reach equilibrium.

Steady and transient simple shear as well as small-amplitude oscillatory shear measurements were performed at 30 °C in a Rheometrics Dynamic Stress Rheometer RS-5 with a cone-and-plate geometry with diameter of 40-mm and angle of 0.0384 radian (2.2 °) and in a Rheometrics RDS-II dynamical spectrometer using also cone-and-plate geometry of 0.1 radian and 50-mm in diameter. An environmental control unit was used during the measurements to prevent the evaporation of the solvent. Steady shear rate measurements were made in the range of 0.01 and 400 s^{-1} . The dynamic data were measured within the linear viscoelastic regime in a frequency range of 0.01 to 100 radian/s.

Most of the systems previously studied have been shown to behave like Maxwell fluids in oscillatory experiments. Dynamic testing of viscoelastic fluids provides information about the viscous and elastic components of the fluid. The resulting output can be analyzed to yield several viscoelastic parameters. Among the most important are the viscous loss modulus (G'') and the elastic

storage modulus (G'), which are typically a function of the frequency. Our data show slightly deviations from the ideal Maxwell behaviour when plotted on a Cole-Cole plot. This just means that these fluids are complex and can not be described by a single characteristic time like Maxwell fluids.

From the results of this investigation, we can say that all the viscoelastic parameters of the micellar solutions (η , G' y G'') can be normalized quite well, independently of the relationship C_S/C_D present into the sample. Figure 1 shows the variation of the apparent viscosity, η_0 , as a function of the relation C_S/C_D at 30 °C, for the systems that contains different kind of salts (KBr, KCl, K_2SO_4 , and K_3PO_4) maintained a surfactant concentration constant of 0.11 M and 0.24 M. We observed that when increases the relation C_S/C_D the zero shear viscosity, η_0 , present important changes. This changes are directly related to the salt valence that was added to the micellar solution. For example for a mono-valence salt we observed three regions, first at low C_S/C_D the η_0 changes slightly, while for moderate C_S/C_D we observe a drastic decreasing of the viscosity and finally at high C_S/C_D appears a constant value ("plateau"). In summary, for a mono-valence salt was observed only one plateau in the viscosity while for a di-valence salt there are two viscosity plateaus. However for a third-valence appear three plateaus. These facts means that the valence of the salts tend to dissociate into complex that tend to complete your equilibrium. For example for H_2SO_4 we have that it is dissociated in H^+ and HSO_4^- , and later the HSO_4^- it is dissociated at H^+ and SO_4^{2-} , for what we would have two orders of magnitude, that is in agree to the "plateaus" observed in figure 1. Also, we observe that the concentrations limits where the viscosity decrease drastically tend to move to smaller concentrations with increment of the valence from counterion.

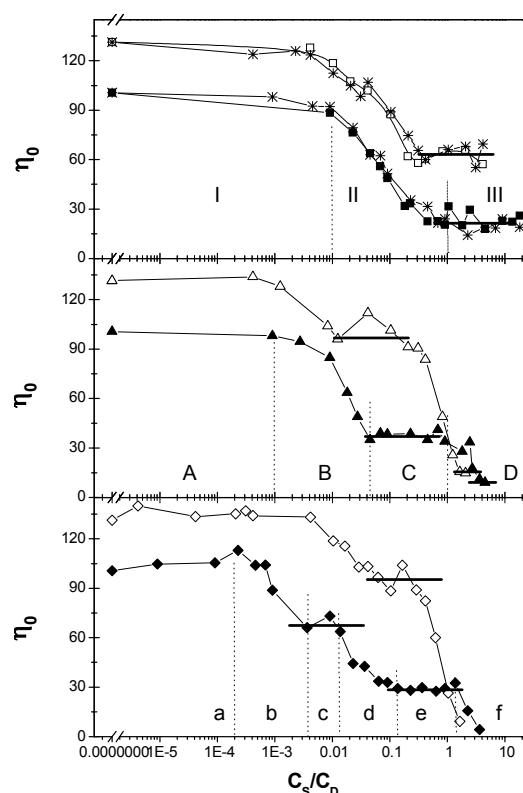


Figura 1. Zero shear viscosity, η_0 , versus C_S/C_D : full symbols, 5 % CTAT, and empty symbols, 11 % CTAT; ! KBr, \square KCl, 7 K_2SO_4 y Δ K_3PO_4 .

References

1. J.F.A. SOLTERO, J.E. PUIG, O. MANERO, P. SCHULZ, *Langmuir* **11** (1995) 3337.
2. J.I. ESCALANTE, Tesis de Maestria, Universidad de Guadalajara, 1997.
3. I.A. KADOMA AND J.W. VAN EGMOND, *Langmuir* **13** (1997) 4551.
4. E.R. MACIAS, Tesis de Doctorado, Universidad de Guadalajara, 2002.

CARACTERIZACIÓN DE MEZCLAS DE POLIOLEFINAS MEDIANTE APLICACIÓN DE LA TÉCNICA SSA (SUCESSIVE SELF NUCLEATION).

M.C. Blanca M. Huerta Martínez.

Centro de Investigación en Química Aplicada. Saltillo Coahuila México, CP. 25100

Antecedentes

En la actualidad, el empaqueo de alimentos se lleva a cabo utilizando materiales poliméricos, empaques que están constituidos ya sea por mezclas físicas de los diversos constituyentes, o mediante la coextrusión o laminado de varias capas de polímeros, polímeros que cumplen una función específica en el empaqueo. El control de calidad de estos productos requieren de rapidez y exactitud, para lo cual las técnicas de DSC, IRFT y GPC entre otras, son suficientes para algunos tipos de polímeros, pero en mezclas de poliolefinas no son tan simples de cualificar o cuantificar mediante las técnicas ya establecidas.

La técnica SSA (Sucesive Self Nucleation), ha sido desarrollada recientemente para caracterizar polímeros semicristalinos que son capaces de segregarse debido a la naturaleza heterogénea de las cadenas poliméricas (1) sin que afecte al proceso diferencias en peso molecular (2). El método SSA esta basado en la auto nucleación y pasos de templado sucesivos de una muestra polimérica.

El termograma DSC de calentamiento obtenido al final de estos tratamientos da como resultado la distribución de puntos de fusión inducidos como resultado de la naturaleza heterogénea de la estructura de las cadenas del polímero analizado. Esta técnica ha sido utilizada para la caracterización de polietilenos lineales (1), de polietilenos con modificaciones químicas (2), logrando obtener patrones característicos para las poliolefinas estudiadas en tiempos pertinentes de prueba y obteniendo mejor fraccionación que la técnica SN (6), de la que es precursora.

La aplicación de esta técnica ha sido reportada para la caracterización de poliolefinas puras, no se ha aplicado a muestras comerciales, en las que generalmente se manejan mezclas o coextruidos de

poliolefinas. Los polietilenos, HDPE, LDPE, LLDPE son de naturaleza química similar, por lo que aun contando con diferente morfología de sus cadenas, son en algunos casos sistemas parcialmente miscibles, lo cual provoca desplazamientos de sus transiciones térmicas

Objetivo

Aplicar la técnica SSA en la caracterización de mezclas de poliolefinas HDPE/LLDPE, LDPE/LLDPE, mezclas comunes de encontrar comercialmente, lo cual en la actualidad no es posible establecer con los métodos convencionales de DSC.

Materiales

Se utilizaron 3 polietilenos lineales de DOW, un polietileno de baja densidad (LDPE) y uno de alta (HDPE). Sus propiedades se presentan en la **Tabla No.1**. Se obtuvieron mezclas HDPE/LLDPE y LDPE/LLDPE en proporciones de 90/10, 80/20 y 70/30 mediante disolución en xileno a 125 °C, co-precipitación con metanol, y posteriormente las mezclas fueron filtradas y secadas.

Estas mezclas fueron evaluadas mediante análisis DSC convencional (DSCc): cal/enf: 10°C/min, N₂=50, registrándose segundo calentamiento. La técnica SSA se llevó a cabo en un rango de temperatura de 20 a 160 °C. El proceso isotérmico se llevó a cabo a partir de los 135 °C, con disminución gradual de 5°C y manteniéndolo isotérmicamente por 5 min, enfriando hasta 70 °C a una velocidad de 10 °C/min y calentando hasta 5 °C menos que la temperatura isotérmica anterior a la misma velocidad. Repitiendo este ciclo hasta llegar a los 70 °C, para finalmente enfriar hasta 0°C y calentar a 160 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min y registrar la gráfica final (5, 6).

Resultados

En la **Fig. 1** se presentan los termogramas DSCc y SSA de las resinas de PE utilizadas, pudiendo observar que dependiendo de la perfección de las cadenas en los diferentes PE es la intensidad de las señales obtenidas isotérmicamente. El HDPE presentó una señal principal, sin más fraccionación, debido a que sus cadenas poseen escasas ramificaciones. El LLDPE1 y LLDPE2, dependiendo de la cantidad y distribución del co-monomero presentaron una transición uni o bimodal de señales de fusión.

Para el LDPE su Tf mayor se encuentra en 114.5°C. Se observa que la señal de fusión mayor obtenida al aplicar la técnica SSA se encuentra 1-1.5 grados mas arriba que los obtenidos por DSCc. La **Fig. 2** presenta los resultados para la mezcla HDPE/LLDPE1, observándose, que para contenidos del 10% de LLDPE ya es posible determinar su presencia, debido a la presencia de mayor fraccionación. La Fig.3 de LDPE/LLDPE1, muestra un pico de fusión a 125 °C, que en DSCc no se observa, confirmando la presencia de un PE lineal. La relación de picos puede ayudar a detectar la presencia de LDPE en un LLDPE de la gráfica SSA

Tabla No. 1 Materias primas.

Resina	MFI (gr/10 min)	Copolímero
LDPE Pemex	4.0	-----
HDPE Pemex	4.0	-----
LLDPE1 Mobil	4.0	Octeno
LLDPE2 Dowlex 2027 ^a	4.0	Buteno

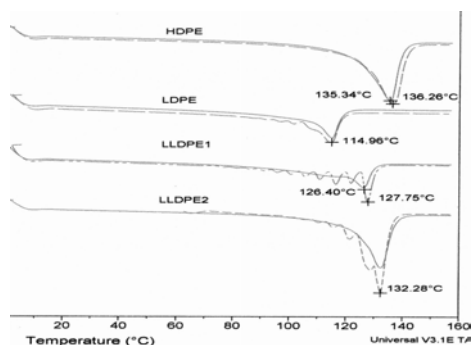


Figura No. 1 Gráficas DSCc y tratamiento SSA de resinas virgen.

Conclusiones

La técnica SSA es un método de DSC útil para la identificación de mezclas de polietilenos (LDPE, HDPE, LLDPE, ULDPE). Es necesario contar con un amplio estudio de estas resinas, con el fin de poder determinar mas acertadamente sus mezcla y poder llevar a cabo estudios no solo de identificación, sino también cuantitativos. Los resultados aquí presentados forman parte de un estudio de mezclas de polietilenos más amplio, en donde se incluyen diferentes tipos y grados de PE.

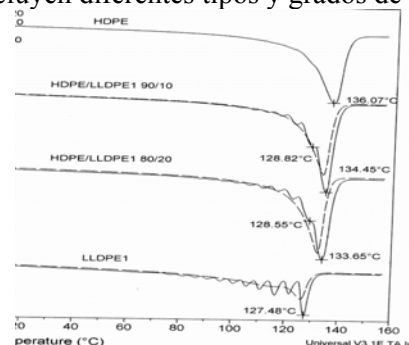


Figura No. 2 Gráfica DSCc y tratamiento SSA de mezclas HDPE/LLDPE1.

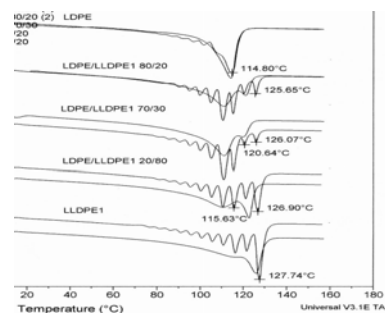


Figura No.3 Gráfica DSCc y tratamiento SSA de mezclas LDPE/LLDPE1.

Referencias

1. Shanks R.A. y Drummond K.M., Antec 98, 2004 (1998)
2. Zhang M., Huang J., Antec 98, 2000, (1998)
3. M. L. Arnal, Z.H. Hernández y col., ANTEC 1998, SPE 56, 2007 (1998)
4. B. Rojas, B. Méndez y col., Polymer43, 2151-2159 (2002)
5. Arnal M.L., Balsamo V., Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, V.59, 451 (2000)
6. Muller A.J., Hernández H.Z., Polym Bulletin, 39, 465 (1997).

DEGRADACIÓN A BAJA TEMPERATURA DE FORMULACIONES DE PVC ENTRECruzADAS CON RADIACION GAMMA

R. Benavides¹, A. Castañeda¹, M. E. Martínez-Pardo², M. Sánchez-Adame¹

¹Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA), Blvd. Enrique Reyna H. 140, C.P. 25100 Saltillo, Coahuila. robertob@polimex.ciqa.mx.

²Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ), Apdo. postal 18-1027, Col. Escandón, 11801, México D.F., México.

Existen algunas aplicaciones de PVC para cables y alambres eléctricos, donde los requerimientos de propiedades son mayores a las comunes; como en arneses automotrices, donde el recubrimiento debe mantener estabilidad a temperaturas mayores a la ambiental. Estos ambientes mas agresivos, con presencia de aceites y calor, necesitan de un material con mayor temperatura de operación. Incrementar esta propiedad, si se desea mantener utilizando el PVC, requiere de entrecruzar el polímero, para incrementar su Tg y evitar la migración de plastificantes y aditivos.

El entrecruzamiento se puede lograr por medios químicos y físicos, este último, específicamente, se refiere al uso de radiaciones ionizantes (electrones y gamma). Específicamente, se obtiene mayor temperatura de fusión y un incremento en la resistencia tensil y química.

La tecnología de entrecruzamiento con radiaciones fue desarrollada hace muchos años, cuando los estabilizadores del PVC se basaban en metales pesados como el plomo, sin embargo, las formulaciones actuales ya están prácticamente eliminado estos aditivos y no existe información abierta sobre el comportamiento de las nuevas formulaciones ante las radiaciones.

En este trabajo se entrecruzan formulaciones que contienen plomo como estabilizador y se comparan los resultados con formulaciones que contienen aditivos de Ca/Zn (estearatos - no tóxicos). Además, se degradan los materiales en un ambiente de 120 C, considerando una temperatura de trabajo exagerado.

Se prepararon seis formulaciones típicas de PVC plastificado para uso en cables eléctricos, mezclando en molino de rodillos a 150 C y después obteniendo placas en una prensa a 180 C. Las diferencias entre ellas consistieron en el uso de aditivos de plomo, de Ca/Zn (2:1) o de Ca/Zn (1:1), con y sin TMPTMA (tri-metacrilato de tri-metil propano) como agente entrecruzante.

Las formulaciones fueron sometidas a dosis de 50, 75 y 100 kGy de radiación gamma de ⁶⁰Co, bajo atmósferas de aire y argón. Se evaluaron los % de Gel mediante extracción soxhlet y los módulos de Young mediante análisis termomecánico (TMA); posteriormente, se colocaron en un horno automático Metrastat durante 48 hrs. a 120 C para envejecimiento y se monitoreó el cambio de color y el mismo módulo de Young.

La adición del agente de entrecruzamiento hace diferencias notorias entre las formulaciones, ya que desde la dosis mas baja de 50 kGy se obtienen valores del 50-70 % Gel, mientras que las que no contienen el TMPTMA no rebasan los valores del 10 %. La excepción se observa para la formulación que contiene la mezcla estabilizante de Ca/Zn (1:1), ya que la muestra sin TMPTMA no tiene una tendencia estable y la que si lo contiene presenta un bajo nivel de gel a 50 kGy y es hasta los 75 y 100 kGy que alcanza valores altos, para ambas atmósferas (aire y Ar). El efecto anterior es originado por la alta cantidad de Zn en el sistema, según estudios previos con estos sistemas de estabilización.

Los resultados obtenidos mediante la evaluación de los módulos de Young de las formulaciones irradiadas nos muestran comportamientos interesantes. Cuando la

irradiación se hizo en aire, el módulo se afecta muy poco en las muestras (Fig.1), independientemente de la dosis que hayan recibido; existe una ligera tendencia a obtener valores altos a la dosis de 75 kGy.

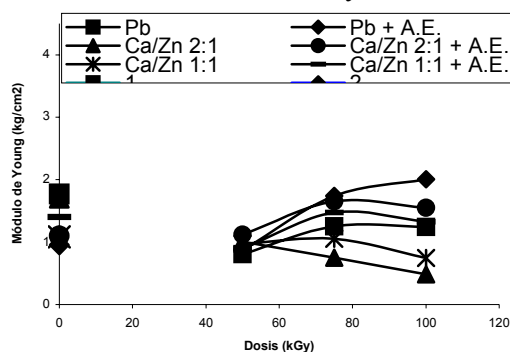


Fig. 1.- Form. no degradadas irradiadas en aire

Por otro lado, cuando la irradiación se llevó a cabo en una atmósfera inerte (Ar), se obtiene un claro efecto a los mismos 75 kGy de dosis (Fig.2). En ambas atmósferas se observa que las muestras que contienen el agente entrecruzante son las que presentan mayor módulo, indicio de que efectivamente se propicia el entrecruzamiento durante la irradiación.

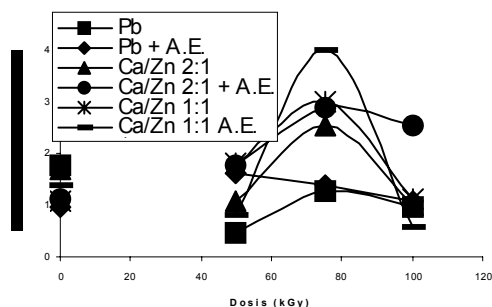


Fig. 2.- Form. no degradadas irradiadas en argón

Las formulaciones fueron envejecidas en un horno automático a 120 C durante 48 h; el tiempo fue definido en base a la coloración de las muestras, y a este tiempo algunas formulaciones ya estaban bastante oscuras. La aparición de color muestra que las que se irradiaron a la dosis de 75 kGy fueron las que mantuvieron su color claro y las de 100 kGy tuvieron un color mas intenso al final de las 48 horas.

Por otro lado, también se observó que los valores de módulo prácticamente no cambian para las muestras después del envejecimiento, aún cuando los colores están bastante diferentes. Es claro que el PVC plastificado no puede tener variaciones grandes, pero ni siquiera llega a las diferencias observadas entre las muestras irradiadas a diferentes dosis. Las Figuras 3 y 4 nos muestran ejemplos de las nulas variaciones encontradas en el módulo con respecto al tiempo de degradación a baja temperatura.

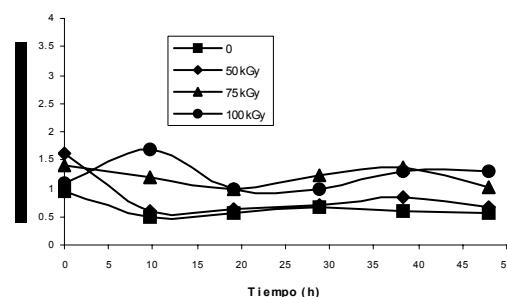


Fig.3.- PVC+Pb+TMPTMA (Ar) envejecida 48 h

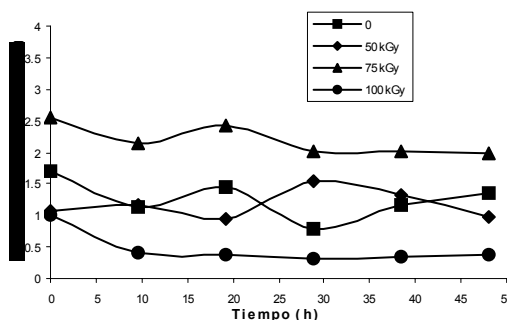


Fig.4.- PVC+Ca/Zn(2:1) (Ar) envejecida 48

En estas gráficas también se observa lo que se había mencionado antes, las muestras estabilizadas con Ca/Zn presentan mayores módulos que las de plomo.

Actualmente se están realizando estudios de envejecimiento ambiental para evaluar la migración del plastificante, así como la pérdida de propiedades mecánicas, para diferenciar con los efectos termo-degradativos de las muestras entrecruzadas; finalmente, la intención es comprobar si las formulaciones no tóxicas pueden compararse con las tradicionales estabilizadas con plomo.

MEASUREMENTS OF HEAT CAPACITY, USING A DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETER; MEASURING AREAS.

F. Hernández-Sánchez, H. Carrillo Escalante

Centro de Investigación Científica de Yucatán, A. C., Calle 43 No. 130, Col. Chuburná de Hidalgo, Mérida, Yucatán, México. C. P. 97200 fhsc@cicy.mx

Introduction

The technique of differential scanning calorimetry, *DSC*, measures the heat flows during the temperature changes of a sample, both in sustaining the heating of the sample and in registering the release or absorption of heat due to a transition of state. This technique, therefore, is particularly important for measuring changes in heat capacity during a glass transition, determining fusion heat, crystallization of a semi-crystalline polymer, chemical reactions, etc. On initiating an experiment with a heating or cooling rate scan, the first signal or reading that appears is usually associated with the stabilization of the apparatus, in order to continue with a regime of constant heating or cooling. This work concerns the study of this initial signal and the possibility of being able to measure heat capacity from it.

Theory

The initial signal corresponds to the rupture of the thermal inertia of the *DSC* ovens and of the sample itself. In other words, it is the heat flow absorbed by the oven-sample system, so that they can be heated at a constant scan rate.

The heat capacity at a constant pressure (C_p) is the amount of heat necessary to elevate the temperature of a mass by one Kelvin degree. This means that, if it is possible for the *DSC* to change the oven temperature (by one degree Kelvin) quickly enough in relation to the sample, then it will be possible to isolate the corresponding signal to the sample only; in such a way that the signal registered will only be due to the increase in the temperature of the sample by one degree Kelvin.

Experimental

Isotactic polypropylene (*iPP*) provided by American Polymer Standard Corp. was used;

with a molecular weight of 108,000 and 3.3 of polydispersity. A *DSC Perkin-Elmer* model 7 was used. A scan rate of 450 K/min was chosen. Although this equipment includes various scan rate, from 0.5 to 500 K/min, this *DSC* can only sustain heating or cooling scan below 80 K/min, with anything above this, even though the scan rate is increased, the thermal inertia of the oven+sample system can not respond to these scan.

Results and discussion

Figure 1 shows the thermograms corresponding to the empty ovens (*LB*) and the oven+*iPP* system, in the range between 11 and 15 S of the experiment.

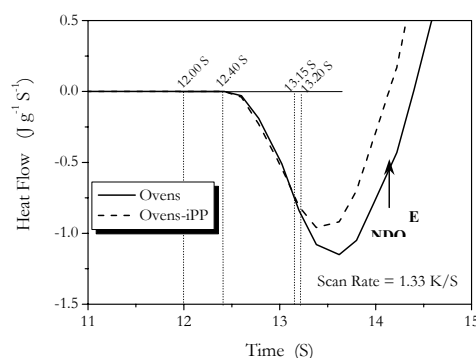


Figure 1 Thermogram of the ovens and ovens+*iPP* systems. Up to 15 seconds.

During the first twelve seconds of the experiment, the system remains isothermally at 373.16 K, at this moment heating is initiated to 374.16 K with a ramp of 1.33 K/S. This means that there is a rise of one degree in 0.75 seconds. As can be seen in Figure 1, the system responds up to 12.4 S, this is due to the thermal inertia of the ovens and of the *iPP*. It is possible to observe also that at 3.2 S there is a separation between the signals of the *LB* and the oven+*iPP* system. But at this time, the

oven is stable at the temperature, by adding the $0.4\ S$ that the system takes to respond to and the $0.75\ S$ that the *DSC* takes to elevate the temperature of the ovens by one degree, one obtains $13.15\ S$, which is below $13.2\ S$, that is the moment at which the *iPP* responds to initiate the rise in its temperature of one degree. In order to eliminate the signal corresponding to the ovens, the signal of the *oven+iPP* system is subtracted from the *LB* signal. Figure 2 shows the signals obtained from the subtractions, corresponding to two temperatures, $273.16\ K$ and $373.16\ K$.

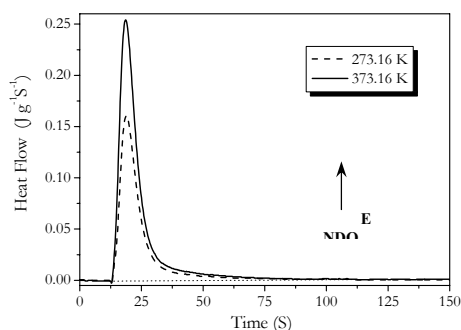


Figure 2 Subtraction of the thermograms for the *LB* and the *ovens+iPP* system.

The afore-mentioned data allows us to conclude that these endothermal peaks are due to the fact that the *iPP* elevated its temperature by one degree, thus, the area of the peaks will correspond to the heat absorbed by the *iPP* in order to elevate its temperature by one degree Kelvin. But this is the definition of heat capacity and, as the experiment was carried out at a constant pressure, it therefore corresponds to the C_p of the *iPP*.

Figure 3 shows the values of the experimental C_p , for four different temperatures, also in the graph are eight C_p of *iPP* values obtained from the literature (1). As can be observed, all the points, both the experimental and those obtained from literature, fall on a curve. Indeed, the experimental value corresponding to $298.16\ K$ can be found very close to the literature value corresponding to $300\ K$.

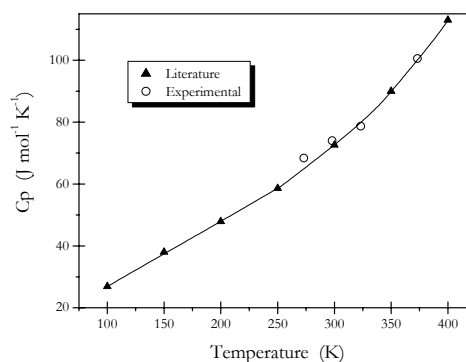


Figure 3 Heat capacity of the *iPP* for different temperatures.

It is important to note that for the value at $273.16\ K$, the C_p obtained does not fall on the curve (although taking into account experimental error, it does touch the curve). This could be due to the fact that the *DSC* in which these experiments were carried out is not calibrated for these temperatures, since it is difficult to calibrate a *DSC* apparatus in the total of its range of temperatures, which generally ranges from 123.16 to $673.16\ K$.

Conclusions

This is a quick method for obtaining a heat capacity, in comparison with the classic which is used in the *DSC*. It is also more accurate to measure areas than heights, which is the procedure in the traditional method (2). The precision of the C_p measurement depends on the precision with which the *DSC* is calibrated; indium, tin, lead etc. are generally used depending on the interval in which the experiments are carried out.

Referencias

- (1) J. Brandup, E.H. Immergut Editors **Polymer Hand Book**, Second Edition ppV25 (1975)
- (2) User Manual 1020 Series **DSC 7 Thermal Analysis System**. Perkin-Elmer (1991).

EFFECTO DE LA RELACION DE VISCOSIDAD Y LA COMPOSICION EN LA COALESCENCIA DE MEZCLAS DE POLIMEROS INMISCIBLES PS/PEAD

M.O. Vazquez*, O. Gloria Bello, y R. Gonzalez-Nuñez
Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Guadalajara,
Blvd. M. García Barragán 1451, 44430 Guadalajara, Jalisco. México

Introducción

El mezclado se hace por diversas razones que incluye preparar materiales con mejores propiedades térmicas y mecánicas. La mayoría de las mezclas útiles son inmiscibles, en estas mezclas las propiedades mecánicas pueden ser optimizadas controlando su morfología. Es importante predecir como las condiciones de mezclado influyen en la morfología. Cuando dos polímeros inmiscibles son mezclados por fusión en una extrusora, una fase es mecánicamente dispersada dentro de la otra. El tamaño y la forma de la fase dispersa dependen de los parámetros de procesamiento, de la reología, de las propiedades interfaciales y de la composición de la mezcla¹. Esta invariante en la morfología es debida al rápido establecimiento del equilibrio entre el rompimiento de partículas y la coalescencia. En las investigaciones sobre mezclas de polímeros, el fenómeno de deformación de partículas ha sido estudiado extensamente, pero la coalescencia no ha sido suficientemente explicada¹. La coalescencia de partículas en mezclas de polímeros inmiscibles es una de las etapas que ocurre durante el mezclado de polímeros. Esta coalescencia se da durante el mezclado inicial de los polímeros y durante el procesado final. En otras investigaciones se ha reportado que la coalescencia da lugar a bajas concentraciones de fase dispersa alrededor del 5% vol².

Experimentación

Se utilizaron tres poliestirenos (PS) como fase dispersa y tres polietilenos de alta densidad (PEAD) como matriz, se utilizó una mezcladora Leistritz de doble husillo para hacer las mezclas a 200°C, las mezclas son de 3, 5 y 7% vol. PS y a distintas relaciones de estirado (DR). Las muestras obtenidas se analizaron en el microscopio electrónico de

barrido (SEM) JEOL para cuantificar la morfología con un analizador de imagen Image-Pro. Al utilizar las distintas combinaciones de los materiales en la mezcla, se obtienen distintos valores de relación de viscosidad (p). p es la viscosidad de la fase dispersa entre la viscosidad de la matriz. Se midieron tamaños de partículas (d_n y d_v , diámetro en número y volumen respectivamente) con análisis Saltikov.

Resultados y Discusión

Se obtuvieron distintos tamaños de partículas y morfologías debidas a la composición, relación de viscosidad y a la relación de estirado para cada mezcla (figura 1). Es lógico atribuir el cambio del tamaño de partícula a la composición, sin embargo, se puede notar que el tamaño de partículas varía al cambiar la relación de viscosidad para cada mezcla, sobre todo es más notable a bajas composiciones en donde existe menos probabilidad de que ocurra la coalescencia. Al disminuir la relación de viscosidad se observa que el tamaño de partícula disminuye al menor posible. Lo anterior se puede explicar de la siguiente forma: una matriz transmite los mismos esfuerzos a distintas fases dispersas, lo diferente será el grado de deformación que pueda tener las partículas de PS, puesto que al cambiar de PS se tiene distinta viscosidad. Así, mientras la viscosidad de la fase dispersa sea menor, es decir menor relación de viscosidad; mayor será la deformación. De esta manera el tamaño de partículas varía al cambiar la relación de viscosidad. Cuando la relación de viscosidad es grande, grande será el tamaño de partículas, y sucederá lo contrario cuando la relación de viscosidad sea pequeña. Es decir, hay una dependencia directa del tamaño de las partículas con la relación de viscosidad de la mezcla. Sin

embargo, debemos hacer notar que este cambio del tamaño de partícula se ve reflejado cuando comparamos mezclas a la misma composición, puesto que el tamaño de partícula también cambia con la composición (tabla 1). La composición y la relación de viscosidad esta directamente relacionada con la coalescencia, ambas influyen para que ocurra, por lo tanto se cree que existe una competencia directa para iniciar dicho fenómeno³.

Al utilizar un mismo PS y distinta matriz de PEAD se observaron tamaños de partículas similares y no se presentaron deformaciones considerables al cambiar DR. Esto se debe a que los esfuerzos de la matriz no logran deformar a la fase dispersa. Aquí la coalescencia tiene lugar durante el fundido en donde el choque de partículas ocurre por proximidad a la que se encuentran lo que se corrobora al medir la distancia entre partículas (ID).

Tabla 1. Parámetros de las mezclas a distintas composiciones y relaciones de viscosidad.

3% vol. PS				
mezcla	dn(μm)	dv(μm)	p	ID(μm)
PS1/PE1	1.096	1.349	0.60	1.24
PS2/PE1	0.704	0.965	0.47	0.79
PS3/PE1	0.465	0.563	0.30	0.78
5% vol. PS				
mezcla	dn(μm)	dv(μm)	p	ID(μm)
PS1/PE1	1.313	1.576	0.60	1.41
PS2/PE1	0.892	1.082	0.47	1.09
PS3/PE1	0.953	1.121	0.30	0.80
7% vol. PS				
mezcla	dn(μm)	dv(μm)	p	ID(μm)
PS1/PE1	1.371	1.831	0.60	1.04
PS2/PE1	0.676	0.814	0.47	0.73
PS3/PE1	0.985	1.127	0.30	1.08
5% vol. PS				
mezcla	dn(μm)	dv(μm)	p	ID(μm)
PS2/PE1	0.892	1.082	0.47	1.09
PS2/PE2	0.578	3.446	1.09	1.54
PS2/PE3	4.131	8.149	1.92	1.91

Estos resultados son congruentes con los reportados por otros investigadores⁴ donde mencionan que la deformación de la fase

dispersa incrementa cuando la viscosidad de la fase dispersa disminuye.

Con estos resultados de morfología obtenidos, es fácil deducir que una matriz de polietileno de mayor viscosidad será la que más deforme al poliestireno de menor viscosidad (PS3/PE1), debido a que mayores esfuerzos serán aplicados desde la matriz hacia la fase dispersa.

De esta forma, conociendo los parámetros de procesamiento como la velocidad de corte y DR, se podría predecir la morfología resultante cuyas características determinan las propiedades en una mezcla y podrían usarse para un fin específico.

Para ver esta película, debe disponer de QuickTime™ y de un descompresor Photo - JPEG.

Para ver esta película, debe disponer de QuickTime™ y de un descompresor Photo - JPEG.

Figura 1. Mezcla a DR=1, 5% vol de PS, con $p=0.47$ y $p=1.92$ respectivamente.

Referencias

1. Sundararaj & Macosko, *Macromolecules* (28), 1995.
2. Gonzalez-Núñez, *Polymer*, (21), 1996.
3. Macosko, *Aiche Journal*. (40), 1, 2002.
4. Kamal, *Polymer Engineering and Science*, (42), 10, 2002.

PHYSICAL INTERPRETATION OF RHEOLOGICAL PARAMETER USED IN A FRACTIONAL MODEL OF MAXWELL ON THE MODELING OF END-FUNCTIONALIZED POLYBUTADIENES

O. Robles-Vásques¹, J.I. Escalante^{1,*}, J.E. Puig¹, and O. Manero²

¹Depto. Ingeniería Química, Universidad de Guadalajara, Blvd. M.G. Barragán 1451, S.R. Guadalajara, Jal., 44430, México.

²Instituto de Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Apdo. Postal 70-360 México, D.F. 04510, México

Introduction

The aim of rheological molecular- or mechanic-models is to predict the dynamic behavior of viscoelastic materials. A rheological model is useful if the parameters that it contains have a physical meaning, at the same time they represent measured properties or obtained indirectly from those properties. The molecular models fulfill these conditions, however, they are complex, it is difficult to obtain the parameters of the model and their application interval is very restricted. This has led to the use of the mechanical models to predict the dynamic behavior of viscoelastic materials. An example of this is the pattern of Maxwell^[1], here those are substituted derived ordinary of the terms of tension and deformation had derived of fractional order, to obtain the model.

In this work are reported the dynamic properties of mono-disperse polybutadiene ($M_w/M_n \sim 1.01$), which were obtained from anionic polymerization using a concentrated solution of cyclohexane, with different content of polybutadiene isomeric (1,4-cis, 1,4-trans and 1,2-), and polymer fraction (ϕ); at 50 ± 0.5 °C. The four adjustable parameters (a , b , λ_1 and G_1) from the fractional model of Maxwell were determined by means of a non-linear regression analysis of the experimental results. With the information micro- and macro-structural of the samples used for this study, was determined that the values of the exponents a and b of the fractional model. We found that these exponents don't depend on the fraction of vinyls neither of the polymer content in the sample. However, we found an excellent correlation of the parameters λ_1 and G_1 with the rheological parameters

λ and G_N^0 , obtained experimentally. Then we concluded that the parameters of the fractional model have a physical meaning.

Fractional Model of Maxwell

Bagley and Torvik^[2] they proposed the following expression:

$$\sigma + \sum_{m=1}^M \lambda_m^a D_t^a (\sigma) = G_0 \gamma + \sum_{n=1}^N G_n \lambda_n^b D_t^b (\gamma)$$

where σ is the shear stress, γ the deformation and ${}_0D_t^r$ the derived fractional of order r defined as:

$${}_0D_t^r(f) = \frac{1}{\Gamma(1-r)} \left[\frac{d}{dt} \int_0^t \frac{f(\tau)}{(t-\tau)^{1-r}} d\tau \right] \quad 0 < r < 1$$

The model for the fractional Newtonian fluid is obtained for the case $M = 0$, $N = 1$ and $G_0 = 0$; while the fluid of fractional Maxwell (FMF), is obtained for the case $M = N = 1$ and $G_0 = 0$ ^[3]:

$$\sigma + \lambda_1^a D_t^a (\sigma) = G_1 \lambda_1^b D_t^b (\gamma)$$

where G_1 are the sharp module and λ_1 a characteristic time. The expression of the module complex G^* , is obtained from the transformed of Fourier of this equation and it will be given for:

$$G^*(\omega) = \frac{G_1 [\omega \lambda_1 i]^b}{1 + [\omega \lambda_1 i]^a}$$

From this equation are obtained:

$$G'(\omega) = \frac{\left[G_1 (\omega \lambda_1)^b \cos\left(\frac{\pi b}{2}\right) + G_1 (\omega \lambda_1)^{b+a} \cos\left(\pi \frac{b-a}{2}\right) \right]}{1 + 2(\omega \lambda_1)^a \cos\left(\frac{1}{2}\pi a\right) + (\omega \lambda_1)^{2a}}$$

$$G''(\omega) = \frac{\left[G_1 (\omega \lambda_1)^b \sin\left(\frac{1}{2}\pi b\right) + G_1 (\omega \lambda_1)^{b+a} \sin\left(\pi \frac{b+a}{2}\right) \right]}{1 + 2(\omega \lambda_1)^a \cos\left(\frac{1}{2}\pi a\right) + (\omega \lambda_1)^{2a}}$$

Experimental section

All the polybutadiene samples used in this study were synthesized via anionic polymerization of 1,3-butadiene in solution of hexane at 4 °C, using a batch reactor from CEMCO, as initiator we used n-butyl-lithium.

The rheological data were obtained in a Dynamic Spectrometer RDS-II, from Rheometrics, with a cone and plate geometry. The dynamic modules were measured in the interval of frequency from 10^{-1} to 10^2 s $^{-1}$ at 50 °C. The behavior of the dynamic modules is typical from the terminal region i.e., $G'(\omega) \cong \omega$, $G''(\omega) \cong \omega^2$.

Results and duscusiones

In the table 1 are reported the values of the parameters a and b from the fractional model of Maxwell for all the examined samples. One can observe that the values of such parameters are independent of the content of vinyls. In figure 1 is presented a rheogram where the modules appear together with the prediction of the fractional model of Maxwell. The predictions of the rheological parameters are excellent, the correlation coefficient (R^2), among these parameters, calculated by means of the rule of proposed composition, and their experimental data are near to the unit.

Sample	$x_{1,2}$	a	b
PB-1	0.090	0.809±0.098	0.975±0.022
PB-2	0.184	0.818±0.047	0.900±0.074
PB-3	0.184	0.865±0.021	0.961±0.060
PB-4	0.546	0.819±0.034	0.957±0.033
PB-5	0.546	0.832±0.039	0.940±0.046
PB-6	0.514	0.822±0.028	0.949±0.037
PB-7	0.410	0.852±0.028	0.951±0.033
PB-8	0.903	0.762±0.064	0.924±0.075

Table 1. Parameters a and b of the fractional model of Maxwell compared with the content of additions 1,2- or vinyls ($x_{1,2}$).

Discussion and conclusions

From the obtained results we conclude that the microstructure of polybutadienes (isomeric content: 1,4-cis, 1,4-trans and 1,2-) affects their dynamic-, thermo mechanics- and physical chemistry properties. On the other hand $x_{1,2}$ affect strongly the zero shear

viscosity, η_0 , the plateau module, G_N^0 , and the relaxation time, λ .

However, two of the four adjustable parameters from the fractional model, a and b , doesn't keep a relationship with the molecular parameters from the polybutadienes. These parameters are independent of $x_{1,2}$ and ϕ . In comparison, G_I depends strongly of $x_{1,2}$ and ϕ . While the parameter λ_I only depend on $x_{1,2}$ showing a weak dependence with ϕ .

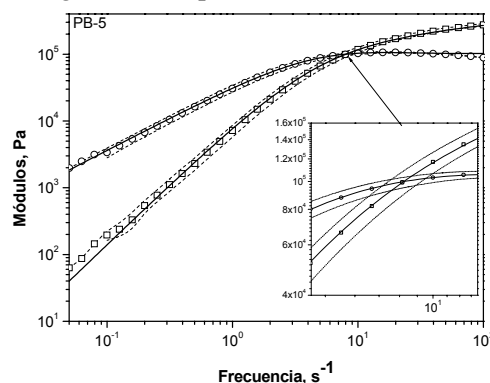


Figure 1. Fit of the fractional model of Maxwell from sample PB-5. Insert of the figure presents the benevolence of the fitting in the crossing of the dynamic modules.

In polymers without diluting G_N^0 is essentially a constant which is characteristic from the species. This value is practically independent of the chain length and changes in the temperature. G_N^0 is a fundamental property of the species which stays for several types of arrangements, and reflex the topological impediment caused by the interaction among chains and it tend to varied with changes in the concentration of the polymer.

References

- [1] Ferry J. D.; Viscoelastic Properties of Polymers", 3rd Ed., Wiley, New York (1980).
- [2] Bagley and Torvik[4] (1986)
- [3] Friedrich Ch., and Braun H., Rheol. Records, 31, 151 (1991); Friedrich, Ch., J. of Non-Newt. flow Mechs. **46**, 315 (1993).

DIAGRAMAS DE SEPARACION EN FASES PARA EL SISTEMA POLIESTIRENO/POLI(METACRILATO DE METILO)/ESTIRENO

Celia Sánchez Peña, Luis J. González-Ortiz*

Depto. de Química, CUCEI, Universidad de Guadalajara, Marc. García Barragán 1451, C.P. 44430, Guadalajara, Jal., México. Tel/Fax: (0133)36199920/36194028. E mail: ljglez@yahoo.com.mx Introducción.

Los sistemas poliméricos multicomponente son muy utilizados en la manufactura de materiales sobre diseño, siendo conocidas las posibilidades sinérgicas que suelen presentar. ⁽¹⁾ Una vía para lograr estos sistemas involucra como materia prima a los látex estructurados, cuya importancia práctica puede ser juzgada a través de los múltiples campos en que ha sido reportada su utilización. ⁽²⁾ En los trabajos publicados en dicha área, es posible ubicar numerosas variables experimentales que han demostrado su influencia en la morfología y, consecuentemente, en las propiedades de tales sistemas, una de las cuales es el diagrama de separación en fases (DSF) del sistema en cuestión. ⁽³⁾ Por otra parte, González-Ortiz y Asua ⁽⁴⁾ han presentado un modelo teórico para la predicción de la morfología durante polimerizaciones en emulsión sembradas encaminadas a la producción de látex estructurados (PES), que requiere para ser utilizado, entre otra información, del DSF del sistema ternario (dos polímeros un monómero) a simular. Adicionalmente, es bien sabido que el DSF de los sistemas ternarios de interés es dependiente del peso molecular de los componentes poliméricos. ⁽⁵⁾

Materiales y métodos.

Estándares de PS y PMMA (Scientific Polymer Products) con distribución estrecha de pesos moleculares ($PDI < 1.1$), cuya descripción es dada en la tabla 1, fueron utilizados como componentes poliméricos, en tanto que, estireno (Aldrich) con una pureza 99% fue utilizado como monómero; los componentes fueron utilizados tal como fueron proporcionados por el proveedor. Con dichos componentes fue preparado un conjunto inicial de 45 soluciones ternarias, las

cuales mantuvieron proporciones entre los polímeros cercanas a alguna de las siguientes: 1/9, 3/7, 5/5, 7/3, 9/1, y un porcentaje global de polímeros de aproximadamente 15%. La masa inicial de cada sistema estuvo entre 0.4 y 0.6 g; el sistema fue manejado en un tubo de ensaye con capacidad de 0.75 mL. Así, cada una de las 9 curvas binodales evaluadas (una para cada par combinatorio de pesos moleculares del PS y PMMA), consideró información experimental de 5 puntos con incipiente separación en fases.

A fin de obtener cada uno de ellos, la solución inicial correspondiente fue sometida a sucesivos procesos de evaporación o adición de solvente, hasta encontrar el punto de interés, el cual fue determinado visualmente, corroborando cada dato al menos tres veces. Entre observaciones sucesivas, cada tubo fue termostatzado ($30 \pm 1^\circ\text{C}$) y mantenido en agitación orbital (Daigger, Orbital Shaker) a 100 rpm durante aproximadamente 12 hrs, seguido de un periodo mínimo de reposo vertical de 12 hrs.

Tabla 1. Pesos moleculares promedio de las muestras poliméricas utilizadas

Muestra*	M _n , kg/mol	M _w , kg/mol	M _v , kg/mol
PS1	18.1	19.0	21.0
PS2	198.7	217.8	224.4
PS3	540.0	560.5	573.3
PMMA1	92.5	101.5	-----
PMMA2	164.7	177.4	-----
PMMA3	292.0	302.5	-----

* Información del proveedor

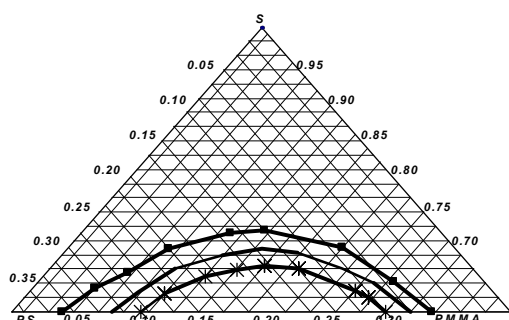
Utilizando muestras independientes preparadas ex profeso en la zona de dos fases (relación PS/PMMA: aproximadamente 1/1), fueron obtenidos sistemas bifásicos, cuyas fases fueron separadas mediante extracción con jeringa y analizadas, de forma

independiente, previa eliminación del estireno en cada una de ellas. Determinaciones espectroscópicas y análisis gravimétricos realizados en cada fase, permitieron determinar sus respectivas composiciones y ubicar la línea de separación en fases correspondiente. Para cada sistema fueron evaluadas al menos dos líneas de separación en fases, cuya posición fue corroborada con muestras independientes preparadas ex profeso con una diferente relación PS/PMMA.

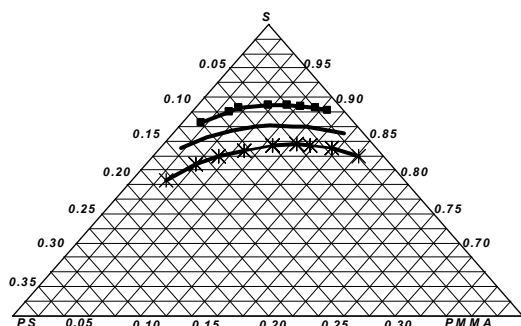
Resultados y discusión

En la figura 1 (a, b y c) son presentadas las curvas binodales para los sistemas ensayados; las curvas fueron organizadas para observar directamente el efecto de la modificación del peso molecular del PMMA (PMMA1: "curva inferior" (-*-). PMMA2: "curva intermedia" (—) y, PMMA3: "curva alta" (-□-)), en sistemas que utilizaron, respectivamente, los poliestirenos descritos en la tabla 1: a) PS1, b) PS2 y c) PS3.

a)



b)



c)

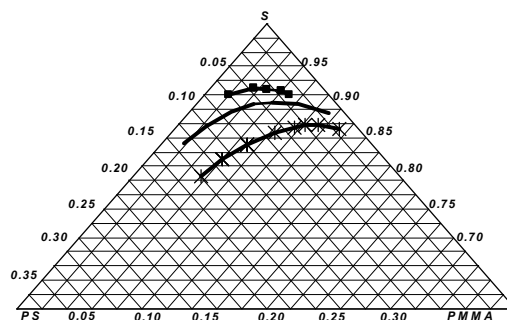


Figura 1. Curvas binodales para los sistemas ensayados.

En la figura 1 es posible corroborar que, al aumentar el peso molecular de los polímeros, aumenta el grado de incompatibilidad en el sistema (% de solvente requerido para lograr solubilidad); tendencia cualitativamente acorde con el modelo de Flory.⁽⁵⁾ Así mismo, puede ser notado que las diferencias en la compatibilidad del sistema disminuyen al aumentar el peso molecular del PS. Paralelamente, tal como podría ser esperado considerando el modelo de Flory⁽⁵⁾, el grado de asimetría en la curva binodal aumenta al aumentar la diferencia entre los pesos moleculares de los componentes poliméricos. La desviación cuadrática media entre los valores experimentales y las curvas mostradas fue menor al 1% (medido en % de S).

Conclusiones

Fueron obtenidos DSF para el sistema PS/PMMA/S, información que podrá ser utilizada al simular, en trabajos futuros, el desarrollo de la morfología en PES.

Referencias

1. Miles, I.S. y Rostami, S. en 'Multicomponent Polymer Systems' (Eds. Miles, I.S. y Rostami, S.), Longman Sci. & Tech., Essex, 1992, p. 5
2. Vandezande, G.A. y Rudin, A. *J. Coat. Tech.* 1994, **66**, 99
3. Chen, Y.-C., Dimonie, Y. y El-Aasser, M.S. *J Appl. Polym. Sci.* 1991, **42**, 1049
4. González-Ortiz L.J., Asua, J. M.; *Macromolecules*, 1996, **29**, 4520
5. Agradecemos a Conacyt: Proyecto 39808Y

MIGRACIÓN DE PARTÍCULAS DEFORMABLES A LA SUPERFICIE DE UN FRENTE MÓVIL DE UN FLUIDO EN UN CANAL RECTANGULAR

*Raúl Montiel Campos[†], Roberto Alexander-Katz Kauffmann[†], Octavio Manero Brito[‡]

[†]Departamento de Física, Polímeros, D C.B.I.-UAM-Iztapalapa

Apdo. Postal 55-534, C.P.09360 México D.F. luar@xanum.uam.mx y rakk@xanum.uam.mx

[‡]IIM/UNAM. Ciudad Universitaria. C.P.04510 México D.F. manero@servidor.unam.mx

Introducción

El control de la apariencia y de la textura superficial es importante en la comercialización de aparatos electrodomésticos, materiales decorativos, juguetes, partes automotrices y otros productos. Los plásticos de Ingeniería usados en su manufactura contienen partículas microscópicas que actúan como pigmentos, aditivos o reforzadores. Los flujos extensionales inherentes a todos los procesos de manufactura de productos de plástico inducen la migración de las partículas hacia la superficie afectando así su brillo, fricción, abrasión y en general todas las propiedades relacionadas a la rugosidad superficial. Las partículas incluidas pueden ser rígidas o bien flexibles como es el caso de las partículas de hule en materiales como el HIPS o ABS. Hoffman [1,2] fue el primero en proponer una teoría cuantitativa sobre la migración inducida por un flujo elongacional de esferas rígidas a la superficie de un frente móvil líquido-gas y comprobó experimentalmente la validez de su teoría midiendo las protuberancias producidas por partículas de vidrio esféricas en la superficie del frente móvil de un fluido que viaja a lo largo de un capilar. La teoría de Hoffman considera que la altura de las protuberancias en el frente móvil queda determinado principalmente por la competencia entre dos fuerzas: El arrastre viscoso inducido por el flujo elongacional en la vecindad de la superficie que empuja a las partículas hacia la superficie al cual se contrapone la fuerza capilar producida por la curvatura inducida por la partícula al sobresalir por la superficie del frente móvil. La máxima altura de la protuberancia (H) ocurre cuando las dos fuerzas se encuentran en

equilibrio. El enfoque de Hoffman es analítico y hace algunas aproximaciones entre las que se encuentran:

1) En la parte central del frente móvil se supone que el campo de velocidades queda bien representado por la solución de Hadamard [3] y Rybczynski [4] para el patrón de flujo interno de una esfera líquida que viaja a velocidad constante dentro de otro fluido.

2) La parte convexa de la capa de fluido que cubre la partícula de la protuberancia, tiene un espesor constante y es simétrica.

3) Los efectos de flujo y de la gravedad en el menisco alrededor de la partícula, son despreciables en comparación con las fuerzas de tensión superficial.

4) Para calcular la fuerza de arrastre, Hoffman solo considera la fracción de partícula que se halla sumergida en el fluido, considerando un punto a la mitad de esta fracción como punto de referencia para el cálculo de la fuerza de arrastre.

En un trabajo posterior Montiel y Alexander-Katz [5] extendieron la teoría de Hoffman al caso de partículas deformables y la compararon con los resultados experimentales obtenidos por estos mismos autores con una partícula de hule que migra a la superficie de un frente móvil de un fluido a lo largo de un capilar. A diferencia con Hoffman la partícula adquiría una geometría que se aproximó a la de un elipsoide de revolución oblato que conforme migraba a la superficie sus ejes principales cambiaban debido al flujo extensional sobre la partícula.

En este trabajo se presenta una extensión de la teoría de Hoffman para partículas deformables en un flujo a través de un canal rectangular. A diferencia del caso del flujo a través de un capilar, el frente móvil es

cilíndrico y las partículas adoptan en la vecindad del frente una forma que se aproxima a un elipsoide de revolución prolato.

Teoría

Siguiendo las ideas de Hoffman, en este caso, representaremos al flujo en la cabeza del frente móvil como el patrón de flujo producido en un cilindro infinito líquido que se mueve a velocidad constante en otro fluido. La modificación de la teoría de Hadamard-Rybczynski para un cilindro fluido infinito conduce al siguiente campo de velocidades:

$$v_r = \frac{\bar{V}}{2} \left[1 - \left(\frac{r}{a} \right)^2 \right] \cos \theta$$

y

$$v_\theta = \frac{\bar{V}}{2} \left[3 \left(\frac{r}{a} \right)^2 - 1 \right] \sin \theta$$

donde v_r y v_θ son la parte radial y angular del campo de velocidades respectivamente, \bar{V} es la velocidad de fluido en el canal, a es el radio del cilindro, r es la distancia del eje del cilindro a un punto dentro del cilindro y θ es el ángulo (medido desde el eje del cilindro) que forma el radio vector \mathbf{r} con la dirección del flujo. Como podemos ver, el campo radial en este caso tiene la misma forma funcional que en el caso de una esfera líquida salvo por un factor de $1/2$.

Partiendo en la ecuación de equilibrio,

$$F_c = F_d,$$

donde F_c es la fuerza capilar ejercida por la parte convexa y F_d es la fuerza de arrastre viscosa, y haciendo las mismas aproximaciones señaladas en la introducción, se determina en forma iterativa el valor de la altura de la protuberancia H que satisface dicha ecuación.

La fuerza capilar dada por:

$$F_c = \sigma \iint \left[\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right] \mathbf{n} \cdot d\mathbf{S}$$

donde R_1 y R_2 son los radios principales de curvatura de la partícula y σ es la tensión superficial y la integral está calculada sobre la superficie convexa.

La fuerza de arrastre corresponde a la fuerza de arrastre viscoso de Stokes para un elipsoide de revolución prolato con el flujo en la dirección perpendicular al eje de revolución.

La ley de deformación de las partículas usada en este trabajo corresponde a los datos experimentales encontrados anteriormente para partículas de hule en un ABS comercial como se muestra en la Figura 1 en donde graficamos la deformación λ en función del parámetro adimensional DG dado por

$$DG = \frac{\eta \bar{V}}{\sigma} \frac{D_p}{D_T} \cos \theta_{\max}$$

donde \bar{V} es la velocidad del frente del fluido, η su viscosidad, D_T es el espesor del canal, θ_{\max} es el ángulo en la máxima altura de la protuberancia y D_p es el diámetro de la partícula sin deformar.

Resultados

La Figura 2 muestra la variación de la altura de la protuberancia como función de DG. Como puede observarse la competencia entre la fuerza capilar, arrastre y de deformación conducen a un máximo a partir del cual, para un mayor flujo, la superficie del frente móvil tiende a ser mas suave. Esto es consistente con el incremento del brillo de placas de plástico moldeadas por inyección al aumentar la velocidad de inyección.

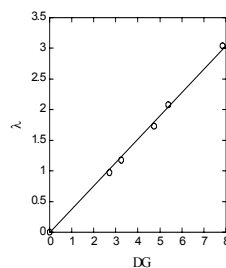


Figura 1

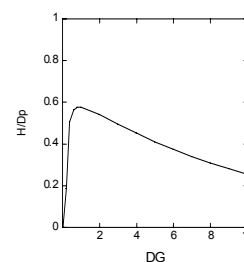


Figura 2

Referencias

1. R. L. Hoffman, *Advances in Rheology*, 2. *Fluids, Proceedings of the IX International Congress on Rheology*, 565-570 (1984).
2. R. L. Hoffman, *J. Rheol.*, **29**, 579-604 (1985).
3. J.S. Hadamard, *Comptes Rendus*, **152**, 1735 (1911) and **154**, 109 (1912)
4. W. Rybczynski, *Bull. Intern. Acad. Sci. Cracovie*, **A403**, 40, (1911).
5. R. Montiel y R. Alexander-Katz, *J. of Polymer Science Part B (Physics)*, por aparecer.

INFLUENCIA DEL POLI(ESTIRENO-INJ-METACRILATO DE METILO) EN EL COMPORTAMIENTO DE FASES INICIAL Y ENVEJECIDO DE MEZCLAS PS/PMMA

Diana Quintero González, Sergio Manuel Nuño Donlucas, Luis Javier González Ortiz*
CUCEI, Universidad de Guadalajara, Blvd. García Barragán 1451 (Módulo G), C.P. 44430,
Guadalajara, Jal., México. Tel/Fax: (0133)36199920/36194028. E mail: ljglez@yahoo.com.mx

Introducción

Dado que las mezclas de polímeros suelen presentar una gran variedad de propiedades mecánicas, ópticas y eléctricas, son objeto de un creciente interés en el campo de los polímeros. ⁽¹⁾ La mayoría de las mezclas usadas industrialmente son inmiscibles. ⁽²⁾ La generalidad de las mezclas inmiscibles presentan pobre adhesión interfacial, lo que conlleva, en muchas ocasiones, a un desempeño que no satisface las crecientes demandas comerciales. Una de las formas para promover una mejor miscibilidad entre las fases es la adición de un agente compatibilizante. ⁽³⁾ Ha sido mostrado que una mezcla de dos homopolímeros inmiscibles suelen ser adecuadamente compatibilizada, a través de la disminución de su tensión interfacial, cuando se le adiciona una pequeña proporción de un copolímero de injerto adecuado. ⁽⁴⁾

Materiales y métodos

Poliestireno (PScom) comercial (HF-777 Resirene), con $M_w = 190$ kg/mol (medido por GPC) fue utilizado sin tratamiento. Poli(metacrilato de metilo) (PMMA) sintetizado en solución de acuerdo a la receta de la tabla 1. Copolímero de injerto de estireno con metacrilato de metilo, sintetizado en dos etapas: 1) síntesis de homopolímero de estireno (PSsint) y, 2) polimerización de MMA en presencia PSsint (mezcla copol.); ambas síntesis utilizaron procesos en solución efectuados de acuerdo a las recetas de la tabla

El copolímero a utilizar como agente compatibilizante fue el residuo no solubilizado de dos extracciones secuenciales (con acetona y con ciclohexano), a las que fue sometido la mezcla copol.; las extracciones fueron hechas en equipo soxhlet con una duración de 8 hrs c/u.

El compatibilizante así obtenido fue espectroscópicamente caracterizado mediante FTIR, ¹H-NMR y su distribución de pesos moleculares determinada mediante cromatografía de permeación en gel, identificando inequívocamente su identidad copolimérica.

Tabla 1. Recetas de las polimerizaciones

Síntesis	Monó- mero	Tolue- no	Inicia- dor	PS	Temp., °C
PMMA	650 g	900 g	AIBN 0.5 g	-----	55
PSsint	300 g	600 g	AIBN 1.2 g	-----	60
Mezcla copol.	30 g	180 g	BPO 0.4 g	30 g	60

Mediante fusión y utilizando una mezcladora Haake Rheomix 9000, operada 7 minutos a 180°C y 40 rpm, fueron obtenidas mezclas con y sin el copolímero de injerto, con las composiciones indicadas en la tabla 2. Cada una de esas mezclas fue envejecida mediante calentamiento a 80°C, durante alguno de los tiempos siguientes: 2, 5, 7, 9, 13 y 21 días.

Tabla 2. Composición de las mezclas

No. de mezcla	% PScom	%PMMA	% compa- tibilizante
1	60	40	
2	57	40	3
3	80	20	
4	77	20	3

Mediante un microscopio electrónico de transmisión JEOL-5400, fueron analizadas morfológicamente cada una de las mezclas (iniciales y envejecidas). Un analizador termomecánico TMA7 de Perkin Elmer fue usado para determinar las temperaturas de transición vítrea de las mezclas preparadas (velocidad de calentamiento: 10 °C/min; muestras paralelepípedicas con espesor menor a 2 mm; se reporta el segundo barrido).

Resultados y Discusión

En la figura 1 es mostrado el termograma obtenido para la muestra inicial de la mezcla 1 (PS/PMMA: 60/40). Ahí pueden ser apreciadas dos temperaturas de transición vítrea ($T_{g1} = 70^\circ\text{C}$ y $T_{g2} = 142^\circ\text{C}$), lo que indica que esta mezcla es inmiscible.

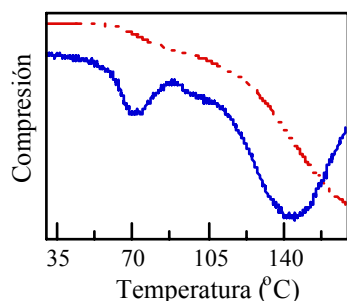


Figura 1 Barrido dinámico obtenido por TMA de la mezcla binaria 1 (40 % PMMA). (---) señal del termograma, (—) derivada de la señal respecto a la temperatura.

En la figura 2 es presentado el termograma de la muestra inicial de la mezcla ternaria 2, la que difiere de la anterior en la incorporación de un 3% del agente compatibilizante. En este caso el comportamiento de fases es completamente diferente, ya que presenta una sola T_g (78°C), la cual está entre la T_g de los componentes homopoliméricos (PS: 95°C . PMMA: 69°C).

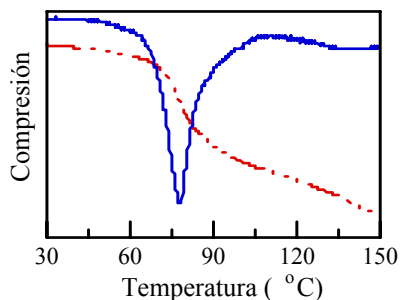


Figura 2 Barrido dinámico obtenido por TMA de la mezcla ternaria 2. (---) señal del termograma, (—) derivada de la señal respecto a la temperatura.

El que esta mezcla tenga una sola T_g , indica que la acción del copolímero promueve miscibilidad; al menos al nivel detectable mediante TMA. El tamaño de fase

determinado por SEM fue menor a $1\ \mu\text{m}$ (micrografías no incluidas aquí). En la figura 3 se muestra el termograma de la mezcla ternaria 2 después de ser sometida a 21 días de envejecimiento. En este caso pueden ser observadas dos temperaturas de transición vítrea ($T_{g1} = 85^\circ\text{C}$ y $T_{g2} = 108^\circ\text{C}$), lo cual indica que los fenómenos cinéticos son determinantes en el comportamiento de fases de las muestras compatibilizadas. Las mezclas 3 y 4, con una menor concentración de PMMA (fase dispersa), mostraron un comportamiento similar al de los sistemas 1 y 2

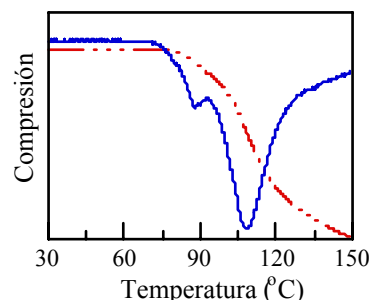


Figura 3 Barrido dinámico obtenido por TMA de la mezcla ternaria 2 envejecida 21 días (---) señal del termograma, (—) derivada de la señal respecto a la temperatura.

Conclusiones

El compatibilizante sintetizado promovió miscibilidad en las mezclas PS/PMMA ensayadas; sin embargo, a tiempos de envejecimiento altos (21 días), fue detectada separación de fase aún en el sistema compatibilizado.

Referencias

- 1.- W. Y. Kim, D. S. Lee, *Polymer Bulletin*, **26**, 701 (1991).
- 2.- S. Xu, T. Tang, H. Zhao, B. Huang, *Macromol. Chem. Phys.*, **199**, 2625 (1998).
- 3.- B. D. Favis, *Can. J. Chem. Eng.*, **69**, 619, (1991).
- 4.- S. Wu, *Polymer Interface and Adhesion*. Marcel Dekker Inc, New York (1982) Capítulo 3.

Agradecemos a Conacyt: Proyecto 39808Y

EFFECTO DE LA ADICION DE POLISULFONA SOBRE LAS PROPIEDADES MECANICAS DEL SISTEMA EPOXICO DGEBA/DDS.

José Rodríguez-Laviada⁽¹⁾, Katia Cota-Alvarez⁽²⁾ y Martín Arellano^{(2)*}

1. Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C.

Calle 43 No. 130, Col. Chuburna de Hidalgo C.P. 97200, Mérida, Yuc., Mex.

2. Depto. de Ingeniería Química, Universidad de Guadalajara

Blvd. Gral. Marcelino García Barragán # 1451, C.P. 44430 Guadalajara, Jal.

Tel./Fax. (33) 3650-3401 E-mail: marellan@cencar.udg.mx

Introducción

Las resinas epóxicas poseen una alta densidad de entrecruzamiento, por lo que tienen una alta temperatura de transición vítrea (T_g) y un módulo alto. Sin embargo, estos materiales tienen una pobre resistencia a la propagación de las fracturas. Para mejorar esta desventaja, una alternativa es la adición de un polímero termoplástico de ingeniería. Estas mezclas se obtienen por un proceso denominado separación de fases inducido por reacción química, en el cual la mezcla del sistema epóxico y el agente modificador es miscible antes y durante las primeras etapas del curado. Cuando el polímero termofijo alcanza un peso molecular determinado se presenta separación de fases, obteniéndose un material multifásico¹. La resistencia al impacto de estos sistemas depende entre otros factores de la morfología final del sistema. El objetivo de este trabajo es estudiar el proceso de separación en fases para sistemas con diferente relación de grupos funcionales, analizar la morfología de muestras curadas con diferentes trayectorias de temperatura e interpretar el efecto sobre las propiedades mecánicas de dichos materiales.

Metodología

En este trabajo se estudia el sistema epóxico compuesto por diglicidil éter de bisfenol-A (DGEBA, resina epóxica bifuncional) y 4,4'-diaminodifenilsulfona (DDS, amina aromática tetrafuncional). Como agente modificador se utilizó poli(sulfona) (PSF) de $M_w = 56,000$ g/mol. La preparación de las muestras se llevó a cabo mediante la disolución del DGEBA y PSF en diclorometano. Posterior a la evaporación del

solvente, se añade el agente de entrecruzamiento, en este trabajo se utilizaron tres diferentes relaciones de grupos epóxicos a hidrógenos amino (r): 0.75, 1 y 2. Las composiciones de las mezclas estudiadas se varió de 5 a 20 % en peso de termoplástico (cálculo basado sólo en la mezcla resina-termoplástico). Para determinar el punto de separación de fases se utilizó la técnica de claridad óptica². La reacción de curado se llevó a cabo a temperaturas de 140 hasta 220°C. El primer indicio de opacamiento en la muestra se considera como el inicio de la separación de fases, cuando la muestra se opaca completamente se considera el final del proceso. Se elaboraron una serie de probetas para realizar el estudio de las propiedades mecánicas, que fueron: prueba de tensión, resistencia a la propagación de fracturas y resistencia al impacto. Además, se obtuvo por microscopia electrónica la morfología final de la superficie de fractura de las mezclas curadas con diferente trayectoria de curado (previamente tratadas con diclorometano).

Resultados y Discusiones

En el estudio de separación de fases se encontró que las mezclas resina epóxica-PSF son miscibles antes de iniciar la reacción a las distintas temperaturas de curado que se estudiaron. En primer término, comentaremos la dependencia del proceso de separación de fases con la relación de grupos funcionales. Para una composición dada y temperatura de curado constante, las muestras con exceso de hidrógenos amino ($r=0.75$) presentan el inicio de la separación de fases a tiempos menores, seguidas de las muestras con relación unitaria y finalmente las muestras con exceso de

grupos epóxicos ($r=2$). Esto está relacionado con la velocidad de reacción y de crecimiento de la red termofija. Además, se encontró que el efecto de la composición sobre los tiempos de separación de fases no es muy marcado, aunque se observa en algunos casos una tendencia a aumentar los tiempos de inicio y finalización (figura 1). Esto puede explicarse en términos del aumento de la viscosidad de la mezcla con la composición lo que conlleva a una dificultad difusional para que se lleve a cabo la separación en fases. En la figura 1, también se muestra el efecto de la composición sobre la morfología de mezclas. Se puede observar un aumento en el número y el tamaño de las partículas del termoplástico con el incremento de la concentración. Por otro lado, conforme aumenta la temperatura de curado disminuye el tiempo de inicio y la duración del proceso de separación de fases para todos los sistemas.

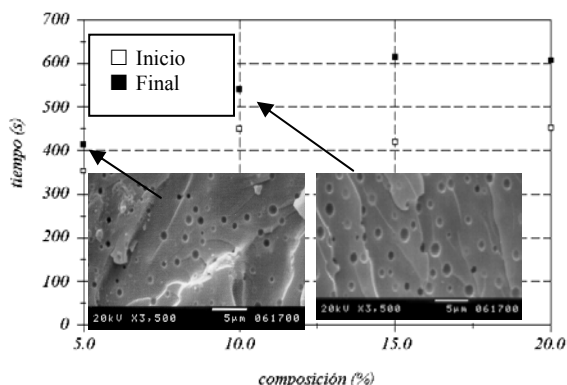


Figura 1. Efecto de la composición sobre el proceso de separación de fases ($r=1$, $T_c=200^\circ\text{C}$)

De los resultados de la prueba de resistencia a la propagación de fracturas, se obtuvo el valor del factor crítico de intensidad de esfuerzos, K_{Ic} , graficado en la figura 2, observándose que este incrementa conforme aumenta la concentración de PSF, lo que significa una mayor resistencia en comparación con el sistema DGEBA/DDS.

De la prueba de tensión se pudo observar principalmente que el módulo elástico disminuye, conforme se incrementa la concentración de PSF, como se puede apreciar en la figura 2, esto se podría deber al incremento en la muestra de partículas de PSF, de manera que al fracturarse la probeta pasa por dominios de PSF, el cual es un polímero termoplástico de ingeniería dúctil y con buenas propiedades de impacto y de fractura, lo cual podría también explicar los valores obtenidos en la prueba de impacto, donde se observó que la resistencia al impacto se incrementa de igual manera al aumentar la concentración de PSF en la muestra.

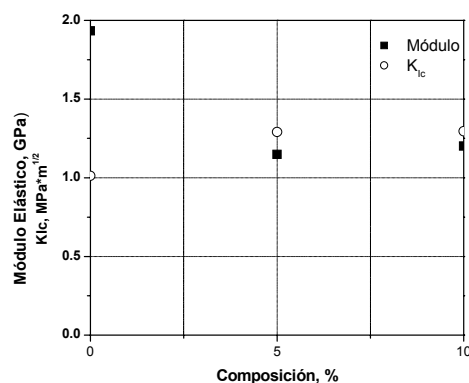


Fig. 2. Efecto de la composición sobre el módulo elástico y sobre K_{Ic} ($r=1$, $T_c=160^\circ\text{C}$)

Referencias

1. J.P. Pascault and R.J.J. Williams in *Polymer blends volume 1: Formulation*, D.R. Paul and C.B. Bucknall Eds.; John Wiley and Sons, New York, **2000**; p. 379.
2. M.J. Amaral, Tesis de Maestría en Ingeniería Química, **2000**, Univ. de Guadalajara.

ESTUDIO REOLOGICO DE LAS FASES VESICULARES SOMETIDAS A ESFUERZOS DE CORTE

I.Q. Martha A. Medrano Zúñigar; Dr. Jose I. Escalante Vázquez

Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías, Blvd. Marcelino García Barragán y Calzada Olímpica #1421, Teléfonos: (33) 36196910, 36196017, 36503680, Fax: 36192379,

yerelica@hotmail.com

La ciencia de los surfactantes a crecido rápidamente de manera experimental y teóricamente. Este crecimiento en la ciencia de los surfactantes se ha debido al desarrollo de nuevas tecnologías, las cuales requieren de un mayor entendimiento de las propiedades de los surfactantes.

A menudo es posible, como se indica en el diagrama de fases, pasar de una estructura a otra al variar la temperatura, la concentración o por ejemplo por adición de un cosurfactante o una sal. Sin embargo el flujo de corte también puede inducir transición a otra estructura. Es este un motivo de suma importancia ya que al aplicar un esfuerzo de corte mayor a una muestra con cierta concentración se logra llegar a otra estructura sin necesidad de aumentar la concentración de surfactante en la muestra y por tanto logrando reducir costos de fabricación.

Los surfactantes micelizados proveen las bases para una amplia clase de detergentes, formulaciones cosméticas, pinturas, recubrimientos para papel, alimentación y farmacia, debido a su increíble rango estructural, reológico, óptico y propiedades electrónicas uniformes. Aun más dramática y fundamentalmente, vesículas (bicapas) proveen los modelos bases de membranas biológicas.

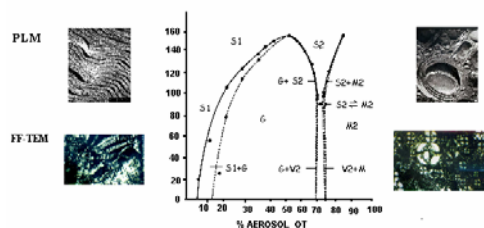


Diagrama de fases para el sistema AOT/AGUA. Las fronteras indicadas por líneas discontinuas son transiciones. Aquí S1, S2 es la fase isotrópica micel; G es la fase laminar; M2 es la fase isotrópica micel y V2 es la fase isotrópica micel.

Metodología de experimentación SISTEMA AEROSOL OT/H₂O.

Material Utilizados: El di-(2-etilhexil) sulfocianato de sodio (Aerosol OT ó AOT) con una pureza > 98% fue comprado a Fluka A.G. (Suiza)

Antes de ser utilizado, el AOT fue desecado a vacío (600 mm de Hg.) a temperatura de 30°C durante 2 ó 3 días.

En la preparación del sistema AOT/H₂O se utilizo agua bidestilada y desmineralizada. Una vez preparadas las muestras los frascos se sellaron con parafilm para evitar pérdidas de humedad.

Preparación de las muestras Las muestras se prepararon en % en peso de Aerosol OT en cantidades adecuadas para obtener concentraciones de 20 a 80% en agua destilada y desmineralizada.

Posteriormente se dejan reposar por un tiempo, se agitan manualmente y se estabilizan durante 4 ó 5 días a temperatura ambiente (25-30°C). Finalmente son centrifugadas para eliminar burbujas de aire atrapadas y se dejan reposar por lo menos 12 horas antes de realizar mediciones reológicas correspondientes.

MEDICIONES REOLOGICAS: Las mediciones reológicas se realizaron a 30°C en un reómetro Rheometric Scientific SR5 con geometría de cono y plato de 40 mm de diámetro y 0.038 radianes de ángulo de cono.

Las pruebas reológicas realizadas fueron las siguientes:

Las pruebas reológicas no lineales consistieron en :

a) Barrido de frecuencia manteniendo el esfuerzo constante a valores arriba y abajo del esfuerzo de cadencia.

b) Barrido de tiempo a velocidad de corte constante (g)

c) Barrido de esfuerzo de corte

Resultados: En concentraciones de 20 a 75%, el AOT forma cristales líquidos laminares y de 75 a 80% AOT, forma cristales líquidos viscoisotrópicos y hexagonales. A concentraciones del 20 al 40% AOT se muestra un sistema isotrópico y lámelar donde se observan micelas esféricas a un alto valor de curvatura ($H > 0$).

En concentraciones del 40 al 50% AOT el sistema exhibe una alta concentración dominante de lámelas, en donde su valor de curvatura tiende a cero ($H = 0$).

Para concentraciones del 55 al 80 % AOT se puede observar un valor de curvatura bajo ($H < 0$) donde se encuentra una mayor concentración de micelas invertidas.

Conclusiones: El AOT es un surfactante aniónico de doble cola que forma cristales líquidos lamelares en el intervalo de concentración de 20 a 75% en peso de AOT. En este trabajo se estudio el comportamiento reológico del sistema AOT/H₂O en el régimen de concentración de 20 a 80% en peso de AOT

Estudios reológicos realizados con anterioridad muestran que el sistema AOT/H₂O se comporta como un gel físico (Cota et al., 1991, Robles-Vásquez et al., 1993)

observaron un mínimo en las propiedades reológicas dinámicas obtenidas a régimen de corte constante. Además reportan que la regla de Cox-Merz (Cox – Merz, 1958) no se cumple en este sistema.

Bibliografía

1. Robles-Vasquez et al., "Reology of Lyotropic Liquid Crystals of Aerosol OT."
2. J. Colloid Interface Sci. **160**, 65-71 (1993)

EFFECTO DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA SOBRE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DE POLÍMEROS NÚCLEO-CORAZA

Mercedes Puca Pacheco⁽¹⁾, Martín Rabelero Velasco⁽¹⁾, Gonzalo Canché Escamilla⁽²⁾,
Eduardo Mendizábal Mijares⁽¹⁾ y Jorge E. Puig Arévalo^{(1)*}

(1) Departamento de Ingeniería Química. CUCEI. Universidad de Guadalajara

* Blvd. Marcelino García Barragán # 1451, 44430, Guadalajara, Jal.

Tel: (33) 36 50 34 01. Fax: (33) 36 19 40 28. E-mail: puig_jorge@hotmail.com

(2) Centro de Investigación Científica de Yucatán, Mérida Yucatán

Introducción

En los últimos años, el interés por sintetizar nuevos materiales con mejores propiedades mecánicas que las de los materiales convencionales para su uso en pinturas, adhesivos, películas, etc.⁽¹⁻³⁾, ha ido en aumento. Así, se han llevado a cabo mezclas de polímeros con diferentes propiedades, el reforzamiento de los mismos, la síntesis de copolímeros, etc. Destaca por sus características la síntesis de polímeros estructurados, ya que permiten obtener una amplia gama de propiedades, dependiendo del tipo de monómeros usados y de la morfología de la partícula. Estos materiales comúnmente se obtienen mediante polimerización en emulsión y se caracterizan por presentar la combinación de las propiedades de los polímeros que lo constituyen. Si esta mezcla se sintetiza ahora mediante polimerización en microemulsión, es de esperarse que las propiedades mecánicas sean mejoradas sustancialmente, ya que al tener un tamaño de partícula pequeño se forma una matriz mas compacta⁽⁴⁾. En este trabajo se presenta un estudio realizado sobre las propiedades de las películas formadas con los látex obtenidos de poliestireno/poliacrilato de butilo, como una función del tamaño de partícula y del tipo de agente funcionalizante, para la relación másica núcleo/coraza 60/40.

Materiales y Métodos

Los monómeros utilizados fueron estireno (St, rígido) y acrilato de butilo (AB, blando). La polimerización se llevó a cabo mediante un proceso de dos etapas. En la primera, la reacción se llevó a cabo a partir de la

composición inicial: 6% monómero (semilla), 14.1 % DTAB y 79.9% de agua bidestilada, e iniciada con 1% (respecto al monómero) de V₅₀ a 60°C (soluble en agua), y después se adicionó más monómero hasta alcanzar aproximadamente 40% de monómero en el sistema. En la segunda etapa se adicionó el monómero correspondiente a la relación núcleo/coraza a preparar. En todos los casos, el núcleo fue entrecruzado con metacrilato de alilo, y la coraza fue funcionalizada con ácido metacrilico, ácido itacónico y sin agente funcionalizante. El material obtenido se precipita, lava y purifica. La caracterización morfológica se llevó a cabo mediante determinación de tamaño de partícula (QLS y TEM), espectroscopia de infrarrojo (FTIR), calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis termomecánico (TMA); y la caracterización mecánico-estática mediante pruebas de tensión.

Resultados y Discusión

La tabla 1 muestra el tamaño de partícula obtenido en cada una de las etapas y para cada sistema preparado. Aquí se puede apreciar que para una polimerización en microemulsión convencional, el tamaño de partícula es relativamente pequeño, conforme se incrementa el contenido de sólidos, el diámetro aumenta pero queda dentro del intervalo de las microemulsiones. Cuando este sistema es preparado mediante polimerización en emulsión, se obtienen tamaños de partícula muy grandes, característico de estos sistemas. En todos los casos las conversiones alcanzadas fueron mayores que 88 %.

Mediante FTIR se pudo comprobar la presencia de cada uno de los componentes en

la microemulsión una vez que el polímero fue lavado. Los resultados de QLS, DSC y TMA permiten comprobar la formación del copolímero núcleo-coraza, además, DSC y TMA permiten identificar la presencia de dos Tg's, correspondientes a dos fases bien definidas en el material. Una localizada en aproximadamente -54°C (correspondiente a la fase hulosa) y otra localizada en aproximadamente 100°C (correspondiente a la fase rígida), además de que se observa un desplazamiento en la Tg de cada uno de los polímeros puros, indicio de que se está modificando la estructura del mismo.

Relación PSt/PAB	Dp (nm) Etapa 1	Dp (nm) Etapa 2
60/40 microem, bajo contenido, 10% AA	32.1	38.3
60/40 microem, alto contenido, sin A F	42	45.8
60/40 microem, alto contenido, 10% AM	45.6	52.9
40/60 microem, alto contenido, 10% AI	48.3	68.6
60/40 emulsión 10% A I	110.1	141.2

Tabla 1. Diámetros de partícula en función del método de síntesis, de la relación núcleo-coraza y del tipo de agente funcionalizante.

La figura 1 muestra los resultados de las mediciones mecánico-estáticas de tensión para algunos de los materiales sintetizados. Aquí se puede apreciar el efecto de la variación del tipo de agente funcionalizante y del tamaño de partícula, lo cual nos permite tener una amplia gama de propiedades. En esta figura solo se muestran los resultados obtenidos cuando se tienen diámetros de partícula mayores a 40 nm (microemulsión con alto contenido en sólidos y emulsión). Para un mismo tipo de agente funcionalizante, las propiedades son mejoradas sustancialmente al utilizar un material con menor Dp, toda vez que se obtiene un módulo de Young mucho mayor.

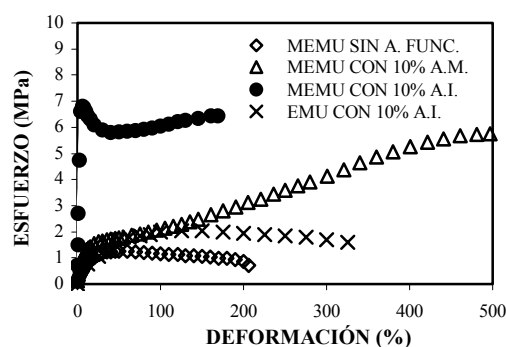


Figura 1. Curvas de esfuerzo-deformación de polímeros núcleo/coraza como función del tamaño de partícula y del tipo de agente funcionalizante para una relación másica PSt/PAB fija en 60/40.

Conclusiones

Se produjeron polímeros con alto contenido en sólidos mediante polimerización en microemulsión, lo que permitió preparar materiales con diversos diámetros de partícula. Se comprobó la estructura núcleo-coraza en el material sintetizado. Las mediciones de tensión muestran que conforme se incrementa el tamaño de partícula, las propiedades son mejoradas sustancialmente.

Referencias

- 1.- K. Kendall y J. C. Padget en "Int. J. Adhes. Adhes.", 1, 149 (1982).
- 2.- F. Henry, F. Cansell, J. L. Guillaume y C. Pichot en "Colloid Polym Sci", 267, 167 (1989).
- 3.- J. A. Trejo-O'Reilly, R. Flores, A Cruz, G. Vazquez-Polo y V. Castaño en "Mater. Lett", 15 248 (1991).
- 4.- A. Aguiar, S. Gonzalez-Villegas, M. Rabelero, E. Mendizábal, J. E. Puig, J. M. Domínguez y I. Katime en "Macromolecules", 32, 20 (1999)

UNSTEADY STATE BIDIRECTIONAL HEAT TRANSFER PROCESSES IN POLYPROPYLENE WITH HEAT GENERATION BY CRYSTALLIZATION: THE OZAWA EQUATION

Carmen Albano^{(1,2)*}, José Papa⁽¹⁾, Luis León⁽¹⁾, Wadou Bare⁽¹⁾, José F. Fernández⁽¹⁾, Tania Perez⁽¹⁾,
Madelin Cadenas⁽¹⁾

¹Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ingeniería, Escuela de Ingeniería Química, Los
Chaguaramos, POBox: 48146, Caracas 1041A, Venezuela.

²Laboratorio de Polímeros, Centro de Química, Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas
(IVIC), Apdo 21827, Caracas 1020-A, Venezuela.

Introduction

Actually, plastic materials play an important role within the industrial activities developed by mankind. This is essentially due to their particular characteristics and properties as well as to the low cost associated to their manufacturing.

Many times the final properties of the manufactured goods, especially when crystalline or semi-crystalline polymers are used, are a function of the cooling rate and temperature gradients applied during the process. For that reason, it is of great interest to predict the temperature profiles developed along the transformation process applied to those materials. To make this possible it is necessary to know, among other properties, the thermal diffusivity of material used in the manufacturing process. Hence, it is important to develop appropriate equipment to determine that property.

On the other hand, Papa *et al.* (2002), developed a conductivity cell for the determination of temperature profiles during the solidification process of molten polymers using an unsteady state technique, along with a simple model. Nevertheless, despite the reasonable results obtained, they neither considered the heat transfer in the radial direction nor the heat source term that appear during the crystallization. Consequently, this work deals with the modelling and simulation of the bi-directional heat transfer and with the determination of temperature profiles for molten polymers, using unsteady state methods applied to a cylindrical cell with the

same sizes as that of the conductivity cell employed by Papa *et al.* (2002).

Theory

The governing differential equation for a cylindrical symmetry, considering a heat source term, the heat transfer in the axial and radial directions and the unsteady state process, can be written as:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \left[\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T}{\partial r} \right) \right] + \frac{\rho_c \Delta H_c}{\rho C_p} \frac{d\chi}{dt} \quad (1)$$

where T is the temperature, t the time coordinate, α the thermal diffusivity, x the axial position, r the radial position, ρ_c the density of the crystallizing polymer, ΔH_c the latent heat of crystallization, ρ the density of the solid polymer, C_p the heat capacity at constant pressure of the solid polymer, and χ the crystallized fraction of the polymer. The numerical solution of this equation obtained by finite differences using the Ozawa equation (1971) takes the following form:

$$\frac{T_{i,j}^{n+1} - T_{i,j}^n}{\Delta t} = \alpha \left[\frac{T_{i+1,j}^n - 2T_{i,j}^n + T_{i-1,j}^n}{\Delta r^2} + \frac{T_{i,j+1}^n - 2T_{i,j}^n + T_{i,j-1}^n}{\Delta x^2} \right] + \frac{\rho_c \Delta H_c}{\rho C_p} \text{Exp} \left\{ \left[\frac{-K_c(T)}{B^n} \right] * \left[\frac{K_c(T)n}{B^n t} \right] \right\} \quad (2)$$

where $K_c(T)$ and B are the Ozawa (1971) kinetic parameters, and n the Avrami exponent.

Border conditions are given by the linear temperature profile set up at the cylindrical external wall of the polymer, which is

confined inside the stainless steel cylindrical cell, once the temperature of the lower plate is set to a lower temperature by a step down perturbation.

Results and discussion

From results obtained for polypropylene with a thermal diffusivity $\alpha = 0.00674 \text{ cm}^2/\text{s}$

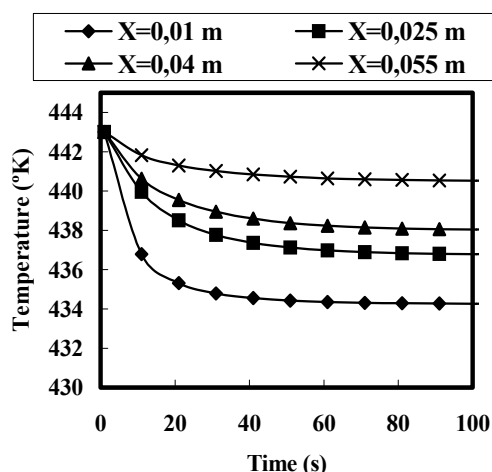


Figure 1. Propylene experimental data, and simulated results using the Ozawa model, obtained applying a step down temperature jump of 10 °K, between 443 and 433 °K at a radial position $R=0$

and within a temperature range where crystallization occurs, it can be observed comparing Figures 1 and 2, that the temperature profiles are mainly dependent on the heat transfer process with a negligible effect of the heat of crystallization source term. In Figure (1), the source term effect is in fact negligible because the crystallization process falls outside the applied temperature range. However, in Figure (2), although the polymer crystallizes within the applied temperature range, the heat source effect cannot be observed. On both figures only simulated axial temperature profiles are shown, because it is place expected to be more sensible to the transient effect caused by the latent heat of crystallization. The behaviour shown in figures 1-2 can be attributed to the inherent

supposition made in the development of the kinetic equation of Ozawa.

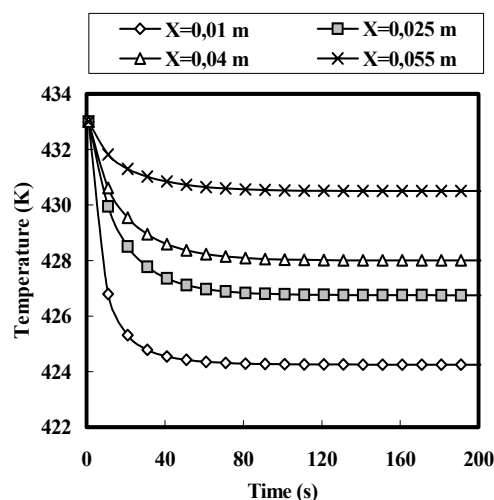


Figure 2. Propylene experimental data, and simulated results using the Ozawa model, obtained applying a step down temperature jump of 10 °K, between 433 and 423 °K at a radial position $R=0$.

Comparing these results with those of Papa *et al.* (2002), the effect of taking into account the radial heat transfer is clearly indicated by temperature profiles with a higher slope at the beginning, followed for slower approach to the final steady state.

Acknowledgements

The authors fully acknowledge the economic support of this research given by FONACIT, CDCH and the Faculty of Engineering of the Central University of Venezuela.

References

1. Ozawa, T., Polymer, **12** (3), 150, (1971).
2. Papa J., C. Albano, W. Baré, O. Navarro, D. Galarraga, F. Zannin, *An unsteady state method for the measurement of polymer thermal diffusivity. I. Development of a cell*, European Polymer Journal, **38**, pp.2109-2117 (2002).

PROPIEDADES DE SEPARACIÓN GASES DE POLIAMIDAS AROMÁTICAS QUE CONTIENEN EL GRUPO HEXAFLUOROISOPROPILIDENO

Carrera-Figueiras C.^{1*} y Aguilar-Vega M.¹

¹Centro de Investigación Científica de Yucatán A.C., Unidad de Materiales, Calle 43 # 130, Col. Chuburná de Hidalgo, 97200, Mérida, Yucatán, México

Introducción

La separación de gases por medio de membranas poliméricas es utilizada en una amplia variedad de áreas de aplicación, que van desde la remoción de helio del gas natural, recuperación de hidrógeno del amoníaco, la recuperación de dióxido de carbono del gas natural y biogás hasta la concentración de oxígeno del aire, entre otros procesos de interés.¹

En particular, recientemente la atención ha sido enfocada en el desarrollo de polímeros amorfos con temperaturas de transición altas, tales como poliarilatos², poli(aril éteres)³, poliamidas⁴, polisulfonas^{5, 6}, policarbonatos y polimidas⁷, los cuales se han estudiado en la búsqueda de una nueva generación de materiales para membranas de separación de gases. Además la importancia de la relación entre la estructura, permeabilidad y selectividad de polímeros ha llegado a ser objeto de una serie de estudios sistemáticos, basados en varios criterios que han sido propuestos para estructuras de polímeros que podrían exhibir una alta permeabilidad a gases así también como una alta selectividad, presentando también alta estabilidad térmica y mecánica.⁷

El material polimérico ideal para aplicaciones de separación de gases debería ser altamente permeable y altamente selectivo, se ha demostrado que ambas selectividad y permeabilidad pueden ser mejoradas por la incorporación de grupos pendientes voluminosos en polímeros que forman membranas, que simultáneamente decrecen la eficiencia de empacamiento e impiden la movilidad torsional.⁴

Materiales y métodos

Las poliamidas aromáticas se sintetizaron a partir de 4,4'-(hexafluoroisopropiliden)

dianilina (HFA) y dos diferentes diácidos, diácido isoftálico (ISO) y diácido 5-terbutilisoftálico (TERT). En un matraz de 3 bocas equipado con agitación mecánica y bajo atmósfera de N₂, se agregaron 2.5 mmol de diamina y su equivalente molar de diácido. Se utilizó una proporción de N-metilpirrolidinona (NMP) a piridina (Py), NMP/Py = 2.75 ml/ml, 1.6 ml de trifenilfosfito (TPP), y 19% p/v CaCl₂ con respecto al solvente. La reacción se llevó a cabo con agitación continua por 3 hrs. a 100°C. El polímero obtenido se precipitó en metanol, se lavó con agua destilada y se filtró, por último fue secado a vacío a 120°C por 24 hrs.

Las películas de poliamidas fueron obtenidas por disolución de cada poliamida en dimetilacetamida (DMAc), en una razón aproximada del 8% p/v. La solución fue filtrada y puesta sobre una placa metálica con un anillo de aluminio y el solvente evaporado lentamente a 70°C. Una vez que la película está suficientemente densa, fue secada a vacío al menos por 48 hrs. a 200°C. Los coeficientes de permeabilidad de 5 gases diferentes, He, O₂, N₂, CH₄ y CO₂, fueron determinados en una celda de permeación de tipo volumen constante. Las mediciones fueron hechas a 2, 5, 7.5 y 10 atm. a 35°C.

Resultados

En la Figura 1, se muestra la estructura de las poliamidas poli(hexafluoroisopropiliden isoftalamida), HFA/ISO y poli(hexafluoroisopropiliden-5-terbutil isoftalamida), HFA/TERT:

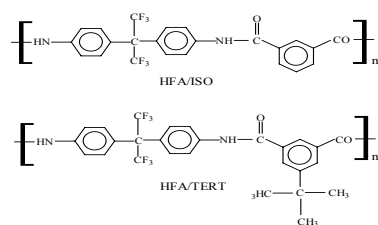


Figura 1. Estructuras de poliamidas aromáticas HFA/ISO y HFA/TERT.

En las Figuras 2a y 2b, se muestra los coeficientes de permeabilidad de la poliamida HFA/ISO a los diferentes gases, mostrando valores entre 34 y 0.13 Barrer, por otra parte se puede observar en la Figura 3, los coeficientes de permeabilidad para la poliamida HFA/TERT, mostrando valores entre 65 y 0.72 Barrer.

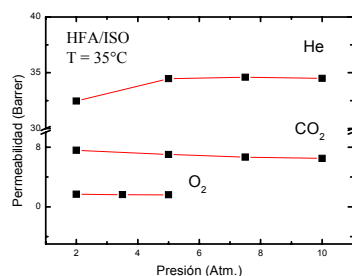


Figura 2a. Coeficiente de permeabilidad en función de la presión entre 2 y 10 atm., poliamida HFA/ISO.

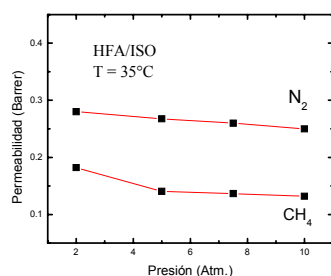


Figura 2b. Coeficiente de permeabilidad en función de la presión entre 2 y 10 atm., poliamida HFA/ISO.

En ambas membranas, los coeficientes de permeabilidad decrecen en la siguiente secuencia: $P_{He} > P_{CO_2} > P_{O_2} > P_{N_2} > P_{CH_4}$, que son congruentes con el diámetro cinético de los gases. Además, presentan ligera dependencia de la presión. HFA/TERT es 2-4.5 veces más permeable que HFA/ISO, dependiendo del gas considerado,

frecuentemente grupos voluminosos pendientes como el terbutil, presente en HFA/TERT, decrecen la eficiencia de empacamiento de cadena, lo cual incrementa el volumen libre dentro del polímero y por lo tanto la permeabilidad.

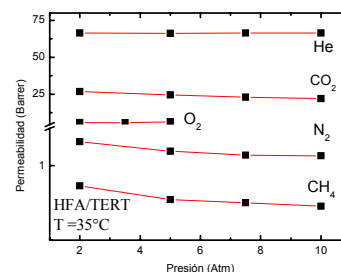


Figura 3. Coeficiente de permeabilidad en función de la presión entre 2 y 10 atm., poliamida HFA/TERT.

Tomando en consideración los coeficientes de permeabilidad para CO₂ y CH₄, se obtuvieron las selectividades ideales ($\alpha_{A/B}$), obteniéndose los valores más altos para este par de gases en ambas poliamidas. Para HFA/TERT, $\alpha_{CO_2/CH_4} = 30$ y HFA/ISO, $\alpha_{CO_2/CH_4} = 50$.

Conclusiones

La poliamida con sustituyente terbutil voluminoso es sustancialmente más permeable que la análoga sin sustituyente, además de que la permeabilidad de ambas esta relacionada con el diámetro cinético de los gases utilizados. La selectividad disminuye al aumentar la permeabilidad.

Referencias

- [1] Matson S.L., López J. y Quinn J.A, *Chemical Engineering Science*, Vol. 38, No 4, 503 (1983).
- [2] Kharul U.K., Kulkarni S.S., Kulkarni M.G., Houde A.Y., Charati S.G. y Joshi S.G., *Polymer*, Vol. 39, No. 10, 2011 (1998).
- [3] Aguilar-Vega M. y Paul D.R.; *J. Polym. Sci.; Polym Phys.*, Vol. 31, 1577 (1993).
- [4] Singh A., Ghosal K., Freeman B.D., Lozano A. E., de la Campa J.G., de Abajo J., *Polymer*, Vol. 40, 5715 (1999).
- [5] Pixtón M. y Paul D. R.; *Polymer*, Vol. 36, 3165 (1995).
- [6] Ghosal K. Chern R.T. y Freeman B.D., *Macromolecules*, Vol. 29, 4360 (1996).
- [7] Xu Z.-K., Springer J., Steinhäuser N., Mülhaupt R., *Polymer*, Vol. 38, No. 3, 581.

II International Conference on Science and Composite Materials

XVI National Meeting of the Mexican Polymer Society

Composites in the Land of the Maya
Mérida, Yucatán, México
4-7 November 2003

SPM Posters' Sessions

Synthesis and Modification,
Characterization

Structure-Properties, Biomaterials
and Biopolymer

Polymer Processing, Polymer Blends

[Back to Main](#)



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

SYNTHESIS AND MODIFICATION, CHARACTERIZATION

CONTENIDO

STUDY OF THE AGGREGATION ON A NOVEL AZO-DYE BEARING A POLY (ETHYLENE GLYCOL) SIDE CHAIN AND ITS PRECURSORS BY UV-VIS AND ¹H-NMR SPECTROSCOPY....	1
SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE POLÍMEROS ASOCIATIVOS HIDROSOLUBLES CONTENIENDO GRUPOS CROMÓFOROS OBTENIDOS POR COPOLIMERIZACIÓN MICELAR	2
HIDROGELES SENSIBLES A LA TEMPERATURA Y AL PH EN BASE A COPOLÍMEROS DE N-ISOPROPILACRILAMIDA CON ESPACIADORES ALIFATICOS	4
CORRELATION BETWEEN THE EXPANSION FACTOR AND THE SECOND VIRIAL COEFFICIENT OF A SERIES OF POLY(DIMETHYLSILOXANE)S.....	6
PROPIEDADES MECANICAS A TENSIÓN DE MEMBRANAS A BASE DE POLIDIMETILSILOXANO COMERCIAL A DIFERENTES TIEMPOS DE CURADO.....	8
SÍNTESIS Y PROPIEDADES MECÁNICAS DE PELÍCULAS OBTENIDAS A PARTIR DE MEZCLAS DE POLI(ESTIRENO), ST, Y COPOLÍMEROS ESTIRENO-CO-BUTIL ACRILATO, ST-CO-BA.....	10
SINTESIS POR PLASMA Y CARACTERIZACION DE COMPUESTOS DERIVADOS DEL POLIACETILENO	12
CONDUCTIVIDAD ELECTRICA EN POLIETILENO MODIFICADO POR PLASMA.....	14
SINTESIS Y APLICACIÓN DE POLIMEROS DE ACIDO ACRILICO SUPERABSORBENTES16	
DETERMINATION OF THE CRYSTAL STRUCTURE OF OCTYL-CARBAMIC ACID 8-OCTYLCARBAMOYLOXY-OCTA-3,5-DIYNYL ESTER (O3,5DE) IN THE UNEXPECTED SPACE GROUP P1.....	18
EFFECTO DE LA FUNCIONALIDAD DE LA POLICAPROLACTONA EN REDES POLIMÉRICAS INTERPENETRADAS (IPN'S) A PARTIR DE POLIURETANO/POLICAPROLACTONA/POLIESTIRENO (PU/PCL/PS)	20
INFLUENCES OF THE HEATING RATE IN THE MAXIMUM DEGREE OF RETICULATION OF UNSATURATED POLYESTERS.....	22
SÍNTESIS DEL IONÓMERO POLI(ESTIREN-CO-ACRILATO DE POTASIO) POR POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN	24
CONTROLLED/"LIVING" POLYMERIZATION OF STYRENE BY TEMPO AND OXOTEMPO: RATE ENHANCEMENT WITH AIBN.....	26
PREPARACION DE NUEVOS ETHERS Y ESTERES DERIVADOS DE LA HIDROXIPROPILCELULOSA	28
THE CHLOROPHYLL DERIVATED OBTAINED FROM GREEN CONIFEROUS FOLIAGE .	29
PURIFICATION AND CHARACTERIZATION OF ZIRCON FOR SORPTION BARRIERS	30
SÍNTESIS DE POLI(ESTIREN-CO-ε-CAPROLACTONA) POR POLIMERIZACIÓN EN MICROEMULSIÓN	32
ANÁLISIS CINÉTICO DEL MECANISMO DE POLIMERIZACIÓN VIA NITRÓXIDOS.....	34
KINETICS STUDIES OF THE CURING OF A RESIN MODIFIED BY PPSU BY CONVENTIONAL AND MODULATED TEMPERATURE DSC	35
MODIFICACIÓN DE LA ACTIVIDAD SUPERFICIAL DE TINTAS ENCAPSULADAS PARA SU ELIMINACIÓN POR LAVADO.....	37

ENTRECruzamiento de FormuLaciones de PVC SOMETIDAS a TRATAMIENTO CON RADIACIONES GAMMA DE ⁶⁰CO	39
SÍNTESIS DE ARCILLAS PILAREADAS USANDO POLI(ESTIRENO) COMPARTIMENTALIZADO	41
ESTUDIO DEL EFECTO SINERGISTICO ENTRE HALS Y AMINAS OLIGOMERICAS PARCIALMENTE IMPEDIDAS EN POLIETILENO	43
PREPARATION OF POLY(VINYL ALCOHOL) MICROCAPSULES CONTAINING PHOTOCHROMIC COMPOUNDS	45
ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES DE COPOLIMEROS METACRÍLICOS FOTOINICIADOS	47
STUDIES OF THE CROSS-LINKING PROCESS OF BIS-GMA/TEGDMA POLYMERS BY A PHOTO-ACOUSTIC TECHNIQUE	49
REOLOGIA DE UN BIOPOLIMERO FUNCIONALIZADO: QUITOSAN- METACRILATO DE GLICIDILO	51
POLIMERIZACIÓN DE CLORURO DE VINILO CON EL SISTEMA TRICLOROINDENILTITANIO-METILALUMINOXANO (SEGUNDA PARTE).....	53
SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y PROPIEDADES EN SOLUCIÓN ACUOSA DE COPOLÍMEROS ASOCIATIVOS HIDROSOLUBLES COMBINADOS PREPARADOS POR POLIMERIZACIÓN EN SOLUCIÓN.....	55
MODELO QUE PREDICE LA VISCOSIDAD DE SUSPENSIONES, PARA ENCONTRAR LA MÍNIMA VISCOSIDAD CON ALTO CONTENIDO DE SÓLIDO	57
SYNTHESIS OF PYRROL POLYMERS BY PULSED PLASMA	59
SYNTHESIS BY PULSED PLASMA AND CHARACTERIZATION OF THIOPHENE POLYMER FILMS	61

STUDY OF THE AGGREGATION ON A NOVEL AZO-DYE BEARING A POLY (ETHYLENE GLYCOL) SIDE CHAIN AND ITS PRECURSORS BY UV-VIS AND ¹H-NMR SPECTROSCOPY.

Gerardo Cedillo, Ignacio Buendía and Ernesto Rivera*.

Instituto de Investigaciones en Materiales UNAM. Circuito Exterior s/n Ciudad Universitaria C.P. 04510 México D.F.

* Author to whom correspondence should be addressed: riverage@zinalco.iimatercu.unam.mx

Abstract

Aggregation on 1-amino-4'-nitroazobenzene (Disperse Orange 3, DO3), 1-N-methylamino-4'-nitroazobenzene (RED-H), N-methyl-N-{4-[(E)-(4-nitrophenyl)diazenyl]phenyl}-N-(3, 6, 9, 12, 15, 18, 21, 24-octaoxapentacos-1-yl)amine (RED-PEG-8) was studied by UV-vis and ¹H-NMR spectroscopies. All these dyes exhibited a maximum absorption around 450-500 nm in different solvents such as CHCl₃, THF, methanol and water. However, aggregation was observed only in the latter solvent. In methanol:water mixtures, increasing the water concentration of the environment gave rise to the formation of H-aggregates and at higher concentrations the presence of J-aggregation was also detected. The influence of the

substituents over the formation of aggregates was also studied in detail by ¹H-NMR spectroscopy, which is more sensitive, because of the up field shifting and broadening of the aromatic signals in the studied systems. For RED-PEG-8 up field shifts up to 1.21 ppm were found in water solution.

Keywords: Aggregation, Azo-dyes, Poly(ethylene glycol), ¹H-NMR spectroscopy

References

- A. Natansohn, P. Rochon. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 4139.
G. Cojocariu, A. Natansohn. *Macromolecules* **2001**, *34*, 3827.
M. Kasha. *Radiation Research* **1963**, *20*, 55.
E. Rivera, M. Belletête, A. Natansohn, G. Durocher. *Polymer* **2003** (accepted).

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE POLÍMEROS ASOCIATIVOS HIDROSOLUBLES CONTENIENDO GRUPOS CROMÓFOROS OBTENIDOS POR COPOLIMERIZACIÓN MICELAR

Enrique Javier Jiménez Regalado*¹, Sonia Adriana Sandoval Lozano²

¹Centro de Investigación en Química Aplicada, Blvd. Enrique Reyna # 140, 25100, Saltillo Coah.

²Facultad de Ciencias Químicas U. A de C. Saltillo Coahuila

Introducción

Los polímeros hidrosolubles (de origen natural o sintéticos) son actualmente el objeto de un gran número de trabajos, en razón netamente de sus aplicaciones muy importantes tanto como estabilizantes, floculantes, absorbentes y emulsificantes. Estos son igualmente utilizados como agentes espesantes para el control de la reología de soluciones y suspensiones acuosas, en particular en el dominio de las pinturas, de la cosmetología y de la recuperación de hidrocarburos.

Un medio para obtener polímeros espesantes es de sintetizar cadenas hidrófilas conteniendo una pequeña proporción de grupos hidrófobos que se presentan generalmente bajo la forma de grupos laterales o terminales(1, 2). En solución acuosa arriba de una cierta concentración en polímero, las interacciones intermoleculares hidrófobas provocan la formación de redes tridimensionales transitorias entre las cadenas de polímero. Bajo la acción de un esfuerzo de corte, hay disociación reversible de las uniones físicas intermoleculares. En consecuencia, estos polímeros que son llamados “polímeros asociativos” tienen comportamientos reológicos particulares en solución acuosa(3).

Los polímeros hidrosolubles asociativos están constituidos de un esqueleto hidrófilo y de una pequeña cantidad de unidades monoméricas hidrófobas (≤ 5 % molar). En medio acuoso, estos grupos hidrófobos forman asociaciones intra e intermoleculares. Las asociaciones hidrófobas intermoleculares forman redes tridimensionales entre diferentes cadenas macromoleculares, esto conduce a un aumento de la viscosidad de la solución.

Existen dos grandes familias de polímeros asociativos los llamados *polímeros telequélidos*. Los cuales contienen dos grupos hidrófobos situados a cada extremidad de la cadena macromolecular y los *polímeros con “multiunioniones”*, estos comprenden algunos grupos hidrófobos repartidos a lo largo de la cadena macromolecular ya sea en forma estadística o en bloques.

Parte experimental.

Síntesis del monómero hidrófobo difenilacrilamida (DFAM). Este fue preparado por la reacción del cloruro de acrilóil con el difenilamina según el método reportado por Valint et al.(4) El monómero fue caracterizado por RMN ¹H (utilizando cloroformo deuterado como disolvente).

Síntesis de los copolímeros asociativos. Los copolímeros asociativos fueron sintetizados por polimerización micelar (Figura 1), utilizando la acrilamida (monómero soluble en agua), y el monómero hidrófobo sintetizado. Se uso el SDS como tensoactivo y el ACVA como iniciador, se trabajo en atmósfera inerte. La temperatura de reacción fue de 50 °C y el tiempo de polimerización fue de 7 horas. Se vario la longitud de cadena hidrófoba (N_H), = 3,2, 7, 15 y 30, la concentración de monómero hidrófobo fue constante en todas las polimerizaciones y fue de 1 % molar con respecto al total de monómeros alimentado. Utilizando este método de polimerización, es posible variar la longitud de bloc hidrófobo de la cadena (Figura 2). La cantidad total de monómero fue de 3 % en peso con respecto al total de reactivos en la polimerización. El polímero obtenido fue precipitado y secado (Figura 3). La caracterización del polímero se hizo por RMN y dispersión de la luz (DDL).

Preparación de las muestras para las mediciones reológicas. Soluciones a diferentes concentraciones en polímero ($C = 0.1$ a 8% en peso) fueron preparadas disolviendo directamente una cantidad conocida de polímero en agua desionizada. Cada solución fue agitada hasta que esta fue homogénea.

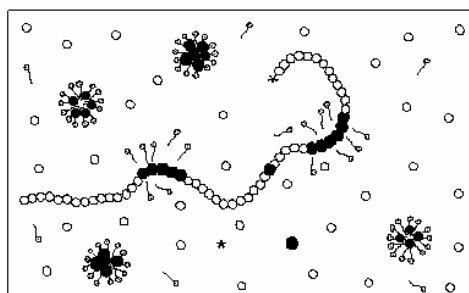


Figura 1. Representación esquemática de la polimerización micelar

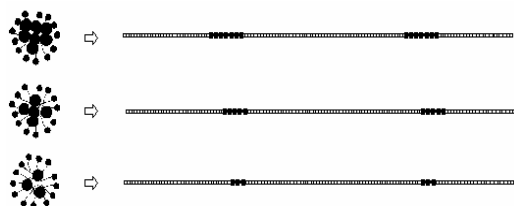


Figura 2. Variación del número de monómeros hidrófobos por micela (N_H)

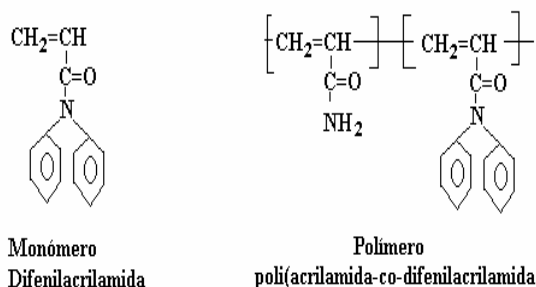


Figura 3. Representación esquemática del monómero hidrófobo y del copolímero obtenido

Resultados y discusiones.

En la figura 4 se presenta la viscosidad a esfuerzos de corte cero (η_0) en función de la concentración en polímero para el copolímero PAM-co-DFAM a diferentes longitudes de bloc hidrófobo. Se puede observar que a medida que se aumenta N_H , la viscosidad aumenta. Cabe señalar que todos los polímeros tienen los mismos parámetros moleculares, es decir, aproximadamente el mismo peso molecular, misma cantidad de monómero hidrófobo.

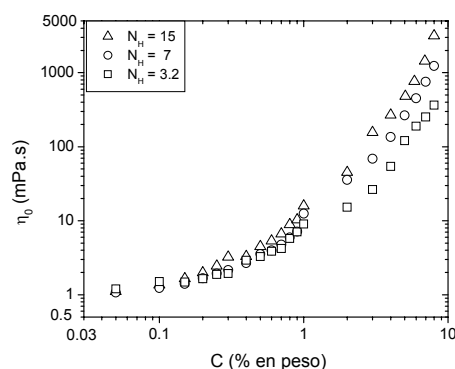


Figura 4. Influencia de la longitud del bloc hidrófobo (N_H) en la viscosidad

Bibliografía

1. Jiménez-Regalado E., S. J., Candau F. (1999) *Macromolecules* **32**, 8580.
2. Alami E., A. M., Brown W. (1996) *Macromolecules* **29**, 5026 - 5035.
3. Jiménez-Regalado E., S. J., Candau F. (2000) *Macromolecules* **33**, 8720.
4. Valint Jr. P.L., B. J., Schulz D.N. (1987) *Polym. Mater. Sci. Eng.* **57**, 482 - 486.

HIDROGELES SENSIBLES A LA TEMPERATURA Y AL PH EN BASE A COPOLÍMEROS DE N-ISOPROPILACRILAMIDA CON ESPACIADORES ALIFATICOS

Angel Licea-Claverie *(1), Rodolfo Salgado-Rodríguez (1) y Karl-Friedrich Arndt (2)

1.-Instituto Tecnológico de Tijuana, Centro de Graduados e Investigación, A.P. 1166, 22000 Tijuana, B.C., México. E-mail: aliceac@tectijuana.mx

2.-Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Technische Universität Dresden, D-01062 Dresden, Germany. E-mail: karl-friedrich.arndt@chemie.tu-dresden.de

Introducción

Los geles sensibles o “inteligentes” son materiales poliméricos que cambian su volumen de manera drástica en función de las propiedades del medio ambiente donde se encuentran, mayormente a través de un líquido. Este cambio de volumen es reversible y puede ser continuo o discontinuo dependiendo de la estructura química del gel.^{1,2} Termodinámicamente, el comportamiento de los geles sensibles es descrito de manera cualitativa por la energía libre de Gibbs del sistema resultante de tres contribuciones básicas: una contribución elástica, una contribución de mezclado y una contribución iónica en el caso de geles con grupos ionizables.³ Sin embargo hay otras interacciones fundamentales que influyen grandemente el comportamiento de transición de fase-volumen de este tipo de materiales, como las interacciones hidrofóbicas y los enlaces Puente de hidrógeno.⁴ Las interacciones hidrofóbicas pueden ser muy importantes, por ejemplo Siegel^{5,6} reportó un corrimiento de la transición de hinchamiento a menores valores de pH en geles polibásicos cuando fueron incorporados comonomeros hidrofóbicos. Mientras que Khokhlov⁷ reportó un corrimiento de la transición de hinchamiento a mayores valores de pH en geles del ácido poliacrílico modificados hidrofóbicamente.

Metodología

Para estudiar el efecto hidrofóbico sobre la sensibilidad a la temperatura y al mismo tiempo introducir sensibilidad al pH, planteamos la copolimerización de N-isopropilacrilamida (NIPAAm) con

comonomeros que contengan tanto grupos hidrofóbicos como grupos ácidos ionizados (en forma de sal) (ver Figura 1). En un trabajo previo preparamos sistemas copoliméricos no entrecruzados y encontramos que la temperatura crítica inferior de solución (LCST) se ve modificada grandemente tanto por efecto hidrofóbico como por efecto de enlaces puente de hidrógeno cuando utilizamos comonomeros análogos con el grupo ácido libre⁸. Los hidrogeles fueron preparados en agua desionizada, utilizando N,N-metilenbisacrilamida como agente entrecruzante, persulfato de amonio como iniciador y N,N,N',N'-tetrametiletlen-diamina como acelerador en geometría cilíndrica (capilares) y de placas. En ambos casos se polimerizaron a 4 °C por 24 h.

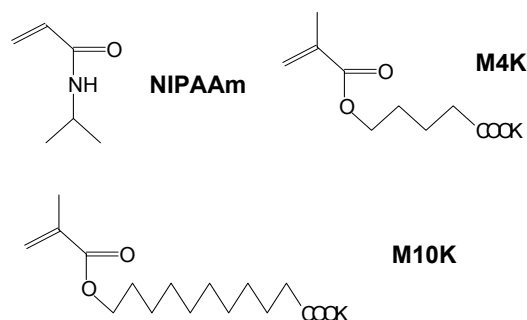


Figura 1: Monómeros utilizados

Resultados

Se prepararon geles copoliméricos de NIPAAm con M4K ó M10K variando el contenido molar del comonomero en la alimentación desde 5, 10, 15 y 20%. También se prepararon geles homopoliméricos conteniendo solo uno de los 3 monómeros. Se

prepararon estos geles en geometría capilar para evaluar la temperatura crítica del cambio de hinchamiento a contracción (T_{CRIT}) midiendo ópticamente el cambio de diámetro del gel capilar al variar la temperatura del baño. Como baño se utilizó tanto agua pura como soluciones Buffer de distintos valores de pH (3 a 11). También se prepararon geles en forma de placas de donde se cortaron discos para evaluar la capacidad de hinchamiento al equilibrio de los geles. Pudimos observar que la capacidad de hinchamiento en agua pura varía grandemente en función del contenido de comonomero y que mientras cuando el comonomero es M4K el efecto neto es hacer mas hidrofílico al gel, cuando el comonomero es M10K hay en principio un efecto hidrofóbico (espaciador metilénico) el cual se revierte al aumentar el contenido del mismo en el gel. Este efecto se ve reflejado también en la temperatura T_{CRIT} de los geles capilares en agua pura (Figuras 2 y 3).

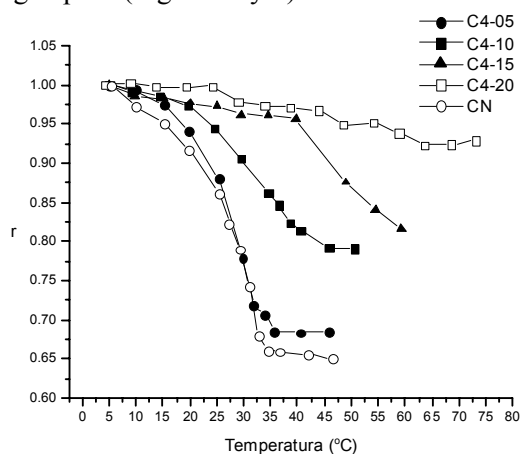


Figura 2: Razón de hinchamiento en agua (r) en función de la temperatura (M4K).

Tal y como se espera, el aumento del contenido hidrofílico en el gel aumenta su temperatura crítica, pero al mismo tiempo se va haciendo mas gradual (continuo) el cambio hasta que llega un momento (20% del comonomero) en el cual casi desaparece el efecto sensible a la temperatura. En el caso de los geles con M10K (Figura 3), primeramente

hay una disminución de la T_{CRIT} , pero al aumentar el contenido de comonomero, esa tendencia se revierte y finalmente aumenta la T_{CRIT} arriba de la del gel de NIPAAm cuando el contenido de M10K es de 15% o mayor.

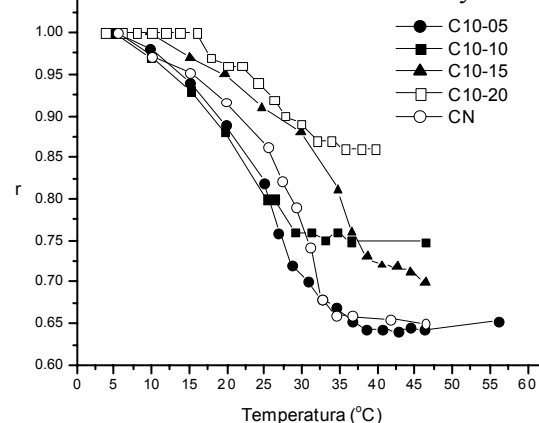


Figura 3: Razón de hinchamiento (r) en agua en función de la temperatura (M10K).

Agradecimientos

Este proyecto fue realizado con apoyo del CONACYT (28022-U) y de la Fundación Volkswagen (I/76 065).

Referencias

- 1.- T. Tanaka, S. Ishiwata, C. Ishimoto, *Phys. Rev. Lett.* **1977**, 39, 474.
- 2.- T. Tanaka, *Phys. Rev. Lett.* **1978**, 40, 820.
- 3.- T. Tanaka, D. Fillmore, S.-T. Sun, I. Nishio, G. Swislow, A. Shah, *Phys. Rev. Lett.* **1980**, 45, 1636.
- 4.- M. Shibayama, T. Tanaka, *Adv. Polym. Sci.* **1993**, 109, 1.
- 5.- R.A. Siegel, B.A. Firestone, *Macromol.* **1988**, 21, 3254.
- 6.- R.A. Siegel, *Adv. Polym. Sci.* **1993**, 109, 233.
- 7.- O.E. Philippova, D. Hourdet, R. Audebert, A.R. Khokhlov, *Macromol.* **1997**, 30, 8278.
- 8.- A. Licea-Claverie, E. Rogel-Hernández, R. Salgado-Rodríguez, J.A. López-Sánchez, L.A. Castillo, J.M. Cornejo-Bravo y K.F. Arndt, *Macromol. Symp.* **2003**, en prensa.

CORRELATION BETWEEN THE EXPANSION FACTOR AND THE SECOND VIRIAL COEFFICIENT OF A SERIES OF POLY(DIMETHYLSILOXANE)S

José Antonio Villegas Gasca

Facultad de Química, Univ. de Guanajuato, Tel/Fax 473-73-2-6885 ext.8111, Col. Noria Alta s/n, Guanajuato, Gto. 36050, México. E-mail: vigaja@quijote.ugto.mx

Introduction

In the polysiloxanes (PS) the repeating unit is $[-SiRR'O-]$ (with various alkyls and aryl R, R' side groups). These polymers are important industrial materials, owing to their special properties such as high chemical and thermal stability, the flexibility of their backbones and low toxicity [1]. In particular, the polysiloxanes are important industrial materials owing to their special properties such as high chemical and thermal stability, low toxicity and backbone high flexibility [1]. On the other hand, the observable physical properties depend of the chain length, concentration, side groups, and the basic interaction parameters. Thus, the long-range effect depends not only on the actual volume of the chain unit but also on its interaction with the solvent. Ideal behavior of a real polymer chain is possible in θ -conditions, because volume interactions in it are reduced to binary collisions of links [2]. The central problem in the study of polymers in solution is deriving interrelations between the expansion factor (α_s) and/or A_2 (second virial coefficient).

In this work, the correlation between the expansion factor and the second virial coefficient of a series of poly(dimethyl-siloxane)s were studied. The second virial coefficient and the expansion factor of various poly(dimethyl-siloxane)s (PDMS I, II and III) were obtained using a GPC/LS coupled system (GPC/LS). We compare the experimental results with the theory for PDMS chains with excluded-volume effects.

Experimental and method

Materials. The poly(dimethyl-siloxane) (PDMS) samples were commercial samples supplied by Scientific Polymers Products, Inc. (Sp^2). The PDMS (I, II and III) samples were dissolved in toluene (HPLC grade from Fisher

Chemical) with concentrations ranging from 0.5 to 1.1×10^{-2} .

The GPC/LS coupled system. The GPC measurements were done using a Waters GPC equipped with a model 600A pump, R401 refractive index detector and U6K manual injector. The columns used were a series of five PLGel columns from Hewlett Packard with nominal porosities of 10^6 , 10^5 , 10^4 , 500, and 100 \AA . The DAWN Model F multi-angle light-scattering detector ($\lambda = 632.8 \text{ nm}$) from Wyatt Technology Corporation was coupled on-line with GPC (GPC/LS coupled system). This system uses the dn/dc to calculate the concentrations at each elution volume and the mass recovery off the columns. Thus the M_w , RMS radius, and A_2 were calculated in the usual way from concentration depended, i. e., for low concentrations M_w and RMS radius for a particular slice (volume retention) can be determined from the plot R_θ/K^*c plotted against $\sin^2 \theta/2$. The intersection gives M_w for that slice and the slope at low angles gives RMS radius for that slice. The slope of the projection at zero angle limit gives the second virial coefficient (A_2) [3]. On the other hand, we calculate α_s for the PDMS samples in toluene by using the values of $\langle s^2 \rangle_0$ (θ -conditions) for the same samples in bromocyclohexane (reference standard), if the relation $\langle s^2 \rangle_0 = \langle s^2 \rangle_\theta$ holds for this pair of good and θ solvents. The values of α_s thus obtained are listed in Table I. The values of $\langle s^2 \rangle_0$ have been calculated by the so-called "draining effect" in bromocyclohexane at 29.5°C (θ) [4].

Results and discussions

The A_2 was obtained using the Flory and Krigbaum theory for PDMS chains with excluded-volume effects. Thus, the A_2 can be derive from Eq. 1.

Table I. Values of the $\langle s^2 \rangle_0^{1/2}$ and α_s of the Poly(dimethylsiloxane)s Samples

Samples	$\langle s^2 \rangle_0^{1/2}$ nm	α_s
PDMS1	15.5	1.53
PDMS2	9.1	1.51
PDMS3	5.6	1.32

$$f = 4\pi^{3/2}\psi \quad (1)$$

where ψ is a function that represents the degree of interpenetration of polymer molecules in dilute solutions. At θ temperature, of course, ψ vanishes. In this work, the A_2 is deduced from the Zimm plot (Static Light Scattering:SLS). We list the A_2 and Ψ (function that represents the degree of interpenetration of polymer molecules in dilute solutions) in Table II.

Table II. Values of A_2 and Ψ

Sample	$A_2 \times 10^4$ (g ⁻² ml) ^a	Ψ (mol ⁻¹)	$A_2 \times 10^4$ (g ⁻² ml) ^b
PDMS1	10.9	0.272 ^b	6.60
PDMS2	10.7	0.268 ^b	9.77
PDMS3	28.0	0.260 ^c	12.01

^aThese values of A_2 have been determined from SLS data. ^bThese values of A_2 have been calculated by the Flory theory.

Yamakawa and Fujita have proposed a procedure for examining the agreement between theory and experiment, which is based on the correlation between expansion factor and the second virial coefficient [5]. Although various approximate theories of α_s and Ψ have been developed, there are very few expressions for Ψ which can be chosen for a given theory of α_s if we insist on the self-consistency of intramolecular and intermolecular theories of interaction. Strictly, there are only three such self-consistent combinations: (1) the original Flory-Krigbaum-

Orofino theory of Ψ (FKO) and the original Flory theory of α_s , (2) the modified FKO (FKO,m) and the modified Flory theory of α_s (F, m), and (3) the Kurata-Yamakawa theory of Ψ (KY) and the Yamakawa-Tanaka theory of α_s (YT). In this work, values of Ψ have been calculated for the PDMS samples from combinations (2) (FKO,m) with (F,m) and (3) (KY) with (YT) [6]. Note that combination (3) is very satisfactory for PDMS2. However, for PDMS3 and PDMS1 one finds relative large deviations between the A_2 values measured by SLS and those calculated by the combinations 2 and 3, respectively (see Table II). To observe that the deviation is seen mainly a low molecular weight. These values that depending on theories used for α_s and ψ , suggest the limitations of application of the theory. The above combinations' theories have been adopted as criterion of validity the linearity between $M^{1/2}$ and Z (excluded-volume parameter) determined from observed values of α_s using its theoretical expression. This criterion is required by the definition of Z (see Eq. 39.6 of reference 6). The discrepancies for PDMS3 and PDMS1 may be regarded as arising from nonlinear relations between Z and $M^{1/2}$. However, this fact is not sufficiently sensitive to be a test of not-validity of a theory.

References

1. S. V. Kala, E. D. Lykissa, and M. Lebovitz, *Anal. Chem.* **69**, 1267(1997).
2. A.Yu. Grosberg and A. R. Khokhlov, *Statistical Physics of Macromolecules* (AIP Press, Woodbury, N. Y. , 1994).
3. M. B. Huglin, *Light Scattering from Polymer Solutions* (Academic Press, New York, 1972).
4. B. Arkles, *CHEMTECH* **13**, 542(1983).
5. H. Yamakawa, *J. Chem. Phys.* **48**, 2103 (1968).
6. H. Yamakawa, *Modern Theory of Polymer Solutions* (Harpor & Row, New York, N. Y., 1971).

PROPIEDADES MECANICAS A TENSIÓN DE MEMBRANAS A BASE DE POLIDIMETILSILOXANO COMERCIAL A DIFERENTES TIEMPOS DE CURADO

Y. Pérez-Padilla^{1*}, T. Toledano-Thompson¹, A. Salas-Padrón², y M. Aguilar-Vega¹

¹Centro de Investigación Científica de Yucatán A.C., Unidad de Materiales, Calle 43 # 130, Col. Chuburná de Hidalgo, 97200, Mérida, Yucatán, México.

²Instituto Mexicano del Petróleo, Eje Central Lázaro Cárdenas No. 152, Apartado Postal 14-805, 07730, México, D.F., México

Introducción

Se ha comprobado que el uso de membranas puede resultar en ventajas técnicas y económicas al compararlo con las tecnologías actualmente empleadas en aplicaciones industriales de separación de gases. Estas ventajas pueden ser bajo capital de inversión, facilidad de operación e instalación, bajas requerimientos de mantenimiento y flexibilidad del proceso.¹

En particular cuando se usan materiales elastoméricos como membranas, a bajas temperaturas se espera alcanzar altas selectividades; por otra parte, estos materiales por su naturaleza presentan altas permeabilidades. En particular se ha reportado que los hules de silicón incrementan su selectividad cuando la temperatura disminuye, en condiciones apropiadas de operación, aunque existen excepciones, pero algunos como el polidimetilsiloxano son especialmente permeables.^{2, 3, 4}

El polidimetilsiloxano ($[-\text{Si}-(\text{CH}_3)_2-\text{O}]_n$; PDMS) tiene propiedades mecánicas únicas y muy importantes que incluyen alta elasticidad, temperaturas de transición vítrea menor a -100°C , es soluble en disolventes no polares, alta permeabilidad a gases, resistencia a la oxidación y a los efectos de radiación. Por otra parte presenta estabilidad a altas y bajas temperaturas.^{2, 3, 4}

El comportamiento mecánico del PDMS, en el que se involucra su deformación bajo la influencia de una fuerza aplicada, es una variable importante para su uso como membrana en separación de gases ya que al estar sometido a presiones altas debe ser capaz de soportar estas. De tal manera que es muy importante determinar cual es la resistencia

mecánica de las membranas preparadas usando PDMS de diferentes fuentes comerciales. En especial su resistencia a tensión y su módulo elástico.⁵

Materiales y métodos

Las muestras analizadas fueron de la membrana preparada usando PDMS proporcionada por la compañía Dow con un tiempo de curado de 1 hora a 50°C ; seguida de 2 horas a 100°C . La membrana obtenida del PDMS proporcionado por la compañía G.E. fue tratada a 0, 18, 24 y 36 horas de curado con el fin de determinar si existían variaciones en sus propiedades mecánicas y a cual tiempo de curado se estabilizaban estas propiedades.

La metodología que se implemento para lograr membranas uniformes fue de solución-evaporación, y consiste en la disolución del PDMS en un disolvente adecuado y posterior evaporación del mismo sobre una superficie plana y nivelada.

Las pruebas mecánicas a tensión de las películas de PDMS, fueron realizadas de acuerdo a la norma ASTM D 412-83. Las pruebas mecánicas se realizaron usando una celda de 500N a una velocidad de 500 mm/min con una probeta tipo IV. Se realizaron un mínimo de 10 muestras por cada tipo de PDMS y por cada tratamiento.

Resultados

Las Figuras 1, 2 y 3 muestran una comparación de los resultados de resistencia máxima a tensión, porcentaje de deformación y módulo elástico respectivamente de las membranas obtenidas de los dos hules de PDMS comerciales. En términos generales no se observa diferencia notable en los valores de las propiedades mecánicas de las membranas preparadas con el PDMS de GE, cuando estas

se curan a diferentes tiempos, en todos los casos sus propiedades mecánicas son mayores que la membrana de PDMS preparada con el material proporcionado por Dow. Por ejemplo, en membranas de PDMS preparadas con el material de G.E., en el caso de la resistencia máxima a tensión, aunque hay pequeñas diferencias entre los valores, desde 4.89 hasta 5.3 MPa, la desviación estándar obtenida indica que no hay diferencia significativa entre los valores. El rasgo más notable es que la desviación estándar en la membrana curada a 36 horas es la menor.

Usando el mismo tipo de análisis podemos también observar que en el módulo elástico no existe diferencia entre la membrana obtenida de la resina de PDMS surtida por GE no curada y la que curo a 36 horas, aunque la desviación estándar de la membrana curada 36 horas es menor. Las membranas curadas por 24 y 18 horas no tienen diferencia entre si pero si existe una diferencia entre estas, y la membrana no curada que presenta valores similares a aquella que fue curada a 36 horas. En general, debido a que todos los valores caen dentro de la desviación estándar, la diferencia entre ellos no es significativa.

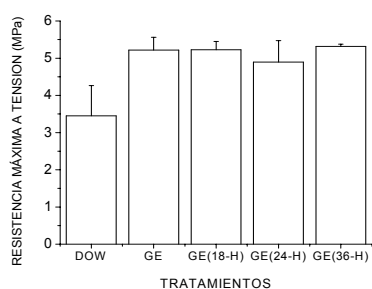


Fig 1.- Resistencia máxima a tensión de hules de PDMS, Dow y G.E. Este último con curados a 0, 18, 24 y 36 horas a 100°C

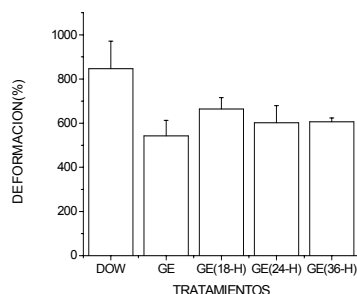


Fig 2.- Deformación de hules de PDMS, Dow y G.E. Este último con curados a 0, 18, 24 y 36 horas a 100°C

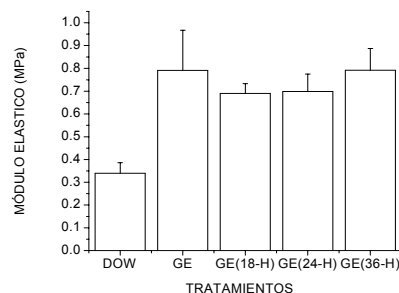


Fig 3.- Módulo elástico de hules de PDMS, Dow y G.E. Este último con curados a 0, 18, 24 y 36 horas a 100°C

Conclusiones

Con base en lo observado en los resultados de resistencia mecánica a tensión obtenidos se puede concluir que las membranas preparadas con el PDMS proporcionado por la empresa G.E. presentan las mejores características para realizar los trabajos experimentales de separación de gases a bajas temperaturas, y no existe diferencia significativa entre los resultados obtenidos de las diferentes muestras analizadas con diferentes tiempos de curado.

Referencias

1. Tabe-Mohammadi A., *Separ. Sci. and Technol.*, 34, 2095-2111.(1999)
2. Buyuktanir E. A. y Z. Kucukyavuz, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, 38, 2678-2686.(2000).
3. Freeman B. D., *Macromolecules*, 32, 375-380 (1999)
4. Stern S. A., V. M. Shah, y B. J. Hardy., *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 25, 1263-1298, (1987).
5. Mulder M., (1991), Basic Principles of Membrane Technology , Kluwer Academic Publishers.

SÍNTESIS Y PROPIEDADES MECÁNICAS DE PELÍCULAS OBTENIDAS A PARTIR DE MEZCLAS DE POLI(ESTIRENO), ST, Y COPOLÍMEROS ESTIRENO-CO-BUTIL ACRILATO, ST-CO-BA

W. Herrera-Kao y M. Aguilar-Vega

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

Calle 43 # 130 Col. Chuburná de Hidalgo, Mérida, Yuc. 97200, México mjav@cicy.mx

Introducción

El uso de los elastómeros en forma de látex para la producción de pinturas, barnices, y en general en el uso de recubrimientos requiere que estos materiales presenten buenas propiedades mecánicas y térmicas de tal forma que permitan su utilización en diferentes condiciones. Sus propiedades dependen de la composición de las partículas de látex y la forma en cómo estas se encuentran estructuradas, así como de otros factores físicos tales como su morfología, tamaño, distribución de tamaños de partícula y temperaturas de formación de película[1,2,3]. Existe el interés de realizar mezclas de látex debido a que con ellas se pueden obtener propiedades diferentes a los componentes individuales, y más aún bajo algunas circunstancias, propiedades únicas. Otro de los factores por los que ha aumentado el interés en estas mezclas, en especial sobre la formulación de recubrimientos, es por consideraciones de tipo ambiental. Los recubrimientos que cumplen con condiciones ambientales de baja emisión de compuestos orgánicos volátiles (VOC's), son aquellos llamados base agua, y tienen ventajas, en comparación con los recubrimientos a base de disolventes. Se espera que los aditivos que contienen los recubrimientos base agua puedan disminuirse significativamente si se preparan mezclas de látex, en las cuales la razón de las partículas suaves y grandes, respecto de las partículas pequeñas y rígidas de los látex que la componen, es tal que permita coalescencia sin perder sus propiedades. En la literatura se reporta que cuando la distribución de las partículas duras es uniforme en la película, se aumenta la resistencia al bloqueo y se mantiene una

adhesión similar a los recubrimientos que contienen aditivos en su formulación[5,6,7]. En este trabajo se plantea la preparación de varias mezclas de látex con partículas grandes y suaves a partir de acrilato de butilo, BA y estireno, St y partículas duras a partir de St, posteriormente se pretende estudiar el efecto que las diferencias en la concentración de mezclas físicas de partículas suaves y duras, tienen sobre las propiedades mecánicas del látex en función de la composición.

Materiales y métodos

El St, BA, persulfato de potasio ($K_2S_2O_8$), dodecil sulfato de sodio (DSS), y dioctil sulfosuccinato de sodio (DOSS) grado reactivo fueron obtenidos de Aldrich Chemical Co. Los monómeros de estireno, St, y acrilato de butilo, BA, utilizados en este trabajo fueron purificados para eliminar el inhibidor. El método para la polimerización tanto del St, con tamaños de partícula de 61, 72 y 96 nm, así como para el copolímero de St-co-Ba con tamaño de partícula de ~ 204 nm fueron tomados de la literatura [7,8]. Una vez obtenidos los látex se midieron los tamaños de partícula y la distribución del tamaño de partícula en un Nicom P370 HLP utilizando el método de dispersión dinámica de luz. Posteriormente las soluciones fueron llevadas hasta un 25% de sólidos y se prepararon las mezclas de estas en concentraciones de 50:50, 30:70 y 10:90 de St:St-co-Ba respectivamente para obtener sus películas y realizar pruebas mecánicas a tensión de acuerdo al método ASTM 448.

Resultados

Los resultados obtenidos para el tamaño de partícula por medio de dispersión dinámica de luz para el estireno, St y el copolímero de estireno y butil acrilato, St-co-Ba, utilizando

DOSS como surfactante son presentados en la Figura 1.

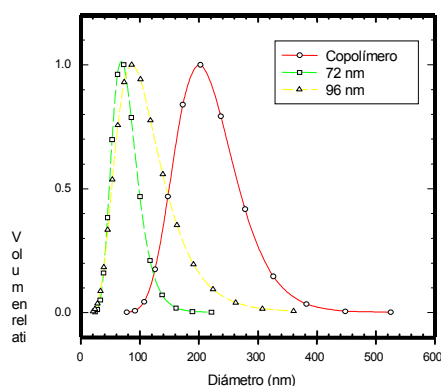


Figura 1. distribución de tamaño de partícula para muestras de látex

En la gráfica se muestran los resultados obtenidos en la medición del tamaño de partícula donde se observa un aumento en el tamaño de partícula del látex el cual fue de 72 y 96 nm, para el St y de 204 nm para el copolímero con una distribución unimodal.

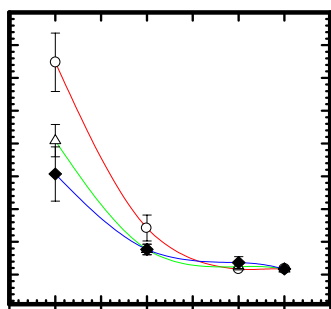


Figura 2. Módulo a tensión obtenido para las mezclas de látex

La observación preliminar para las películas obtenidas de las mezclas de estos látex, es que todas presentan una coloración opaca la cual es atribuida a la separación de fases entre los dos látex aunque en la literatura también se atribuye a la forma de secado al momento de hacer las películas. Por otra parte se determinó que la concentración máxima para la preparación de la película es de un

50:50 ya que una proporción 60:40 St:St-co-Ba produce una película agrietada debido a que la concentración del St es muy alta y como contiene partículas rígidas se torna quebradiza.

En la Figura 2. se muestra el comportamiento del módulo a tensión para las películas de las mezclas de látex. En esta figura se observa que a medida que aumenta la concentración del St en la mezcla el módulo aumenta. Por otro lado, también se observa que la disminución del tamaño de partícula tiene el efecto de aumentar la rigidez en la película aumentando con ello el módulo. Este comportamiento se puede atribuir a una mejor distribución de las partículas que tienen un menor tamaño.

Agradecimiento: W. Herrera agradece la beca de apoyo para estudios de maestría otorgada por el Centro de Investigación en Polímeros S.A. de C. V.

Referencias

- 1) Robert D. Athey, Jr *Emulsión Polymer Technology*, Marcel Dekker, Inc., New York, 1991.
- 2) Odian George, *Principles of Polimerization*, Third Edition; John Wiley and Sons, Inc., New York, 1991.
- 3) Mohamed S. El-Aasser, Jiansheng Tang, Xiaoru Wang, Eric S. Daniels, Victoria L. Dimonie, and E. David Sudol, *J. of Coating Technology.*, **73**, No 920 (2001), 51-63.
- 4) Sarah T. Eckersley and Bradley J. Helmer, *J. of Coating Tech.*, **69**, No: 864, (1997), 97-107.
- 5) A. Tzitzinou and J.L. Keddie, J.M Geurts, A.C. I.A. Peters and R. Satguru, *Macromolecules*, **33**, (2000), 2695-2708.
- 6) Mitchell A. Winnik and Jianrong Feng., *J. of Coating Tech*, **68**, No:852, (1996) 39-50.
- 7) Yaqiu zhao and Marek W. Urban, *Macromol.*, **33**, (2000), 7573-7581.
- 8) Jiansheng Tang, Victoria L. Dimonie, Eric S. Daniels, Andrew Klein and Mohamed S. El-Aasser, *J. of Applied Polym. Sci.*, **77**, (2000), 644-659.

SINTESIS POR PLASMA Y CARACTERIZACION DE COMPUESTOS DERIVADOS DEL POLIACETILENO

¹M. Vásquez, ²G. J. Cruz, ¹T. Timoshina, ³R. Olayo

¹Escuela Superior de Ingeniería Química, IPN, Av. Instituto Politécnico Nacional, Col. Ticomán, CP 07738, México, D.F.

²Departamento de Síntesis y Caracterización, ININ, Apdo. Postal 18-1027, Col. Escandón, CP 11801, México, D.F.
e-mail: gcc@nuclear.inin.mx

³Departamento de Física, UAM-I, Av. Michoacan y Purísima, Col. Vicentina, CP 09340, México, D.F.

Introducción

La síntesis de polímeros semiconductores a partir de monómeros similares al acetileno puede llegar a ser complicada por los métodos químicos y electroquímicos tradicionales por la polimerización en fase gaseosa, pero es relativamente sencillo con la técnica de polimerización por plasma [2]. Este tipo de monómeros con dobles o triples enlaces conjugados pueden producir polímeros con potencial para transportar cargas eléctricas a lo largo de sus cadenas. La producción de estos polímeros a escala nanométrica y con buena adhesión a diferentes sustratos puede ser aplicable en áreas como biomedicina, tecnología de membranas y en la industria de los microchips [1-2].

Desarrollo Experimental

Para obtener polímeros con dobles enlaces conjugados y dopados simultáneamente con cloro se partió de tricloro etileno, TCE ($\text{Cl}_2\text{C}=\text{CHCl}$). El polímero resultante es un polietileno clorado con dobles enlaces (PCE) que se obtuvo en un reactor cilíndrico de vidrio con un volumen de aproximadamente 2 lt.

Para producir el plasma se usaron descargas de resplandor de tipo resistivo con intervalo de potencia de 12 a 14 W y radiofrecuencia de 13.56 MHz. El tiempo de reacción varió de 5 a 6 hrs a presión entre 5×10^{-2} y 7×10^{-2} Torr. La síntesis del PCE se realizó purgando el reactor con argón antes de iniciar las descargas. El polímero se sintetizó en película sobre las paredes del reactor y se recuperó por disolución en acetona.

Resultados y Discusión

Análisis Elemental

La relación atómica Cl/C en el monómero es de 1.5, sin embargo, para un polímero derivado del TCE donde persistan las dobles ligaduras, una de las posibilidades de crecimiento es perder uno o dos átomos de cloro, con lo que la relación Cl/C sería entre 1 y 0.5. La relación Cl/C obtenida para el PCE sintetizado por plasma es de 0.5, lo cual indica que el crecimiento del polímero se realiza substituyendo a dos cloros en el monómero y conservando las dobles ligaduras, con lo que conserva también gran parte de su potencial para conducir cargas eléctricas.

Es importante notar también que cuando menos un cloro por cada monómero continúa en la estructura del polímero y puede actuar como un dopante que modifique la configuración electrónica en las cadenas y que permita al PCE ser un semiconductor.

Espectroscopía Infrarroja

Los polímeros se analizaron en un espectrómetro FT-IR 2000. En la Fig. 1 se muestran los picos más importantes del TCE. La vibración correspondiente al enlace C-Cl se encuentra en 1401 y 801 cm^{-1} . La absorción en 1097 cm^{-1} corresponde al enlace sencillo C-C y el doble enlace $\text{C}=\text{C}$ aparece centrado en el pico 1614 cm^{-1} .

En el TCE se encuentran ambos enlaces, sencillos y dobles, entre átomos de carbono. Esto sugiere que el polímero crece con discontinuidad entre los enlaces dobles de los carbonos. Desde el punto de vista de la posibilidad de transportar cargas eléctricas, esto podría ser una desventaja, ya que hay interrupción entre las nubes electrónicas a lo largo de las cadenas del polímero.

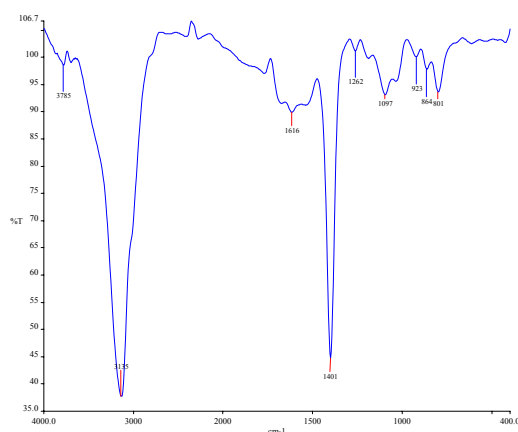


Fig. 1. Espectro FT-IR del PCE.

Morfología

La Fig. 2 muestra una micrografía del PCE a 800x después de disolverlo y prepararlo en forma de película. El polímero presenta apariencia rígida y compacta. Muchos de los polímeros sintetizados por plasma son insolubles por el entrecruzamiento producido por la constante lluvia de partículas sobre el polímero en formación.

Dependiendo de las condiciones del plasma, el crecimiento de estos polímeros se desarrolla en forma de capas con espacios entre ellas. Los huecos entre películas los hace muy sensibles a absorber humedad y solventes del ambiente. Sin embargo el PCE es soluble en acetona y en otros solventes de tal forma que se puede disolver y formar películas compactas.

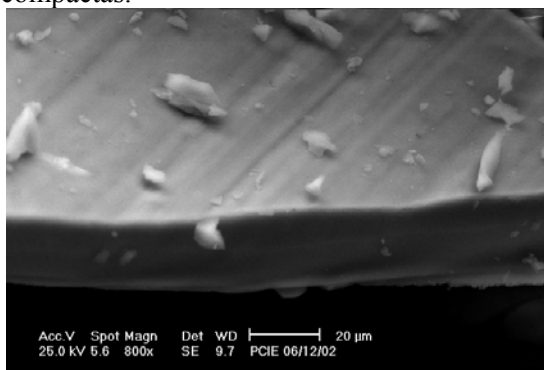


Fig. 2. Morfología del PCE.

Conductividad Eléctrica

La Fig. 3 muestra la conductividad eléctrica del PCE en función de la humedad

relativa. Se observa que la conductividad se incrementa con la humedad relativa (HR) hasta en 7 órdenes de magnitud. La muestra que tiene mayor conductividad es la de tiempo de reacción de 6 hrs, la otra se sintetizó por 5 hrs.

La conductividad eléctrica se incrementa moderadamente hasta alcanzar el 60% de HR, después, el incremento de conductividad es más rápido, hasta que ambas alcanzan el 90% de HR.

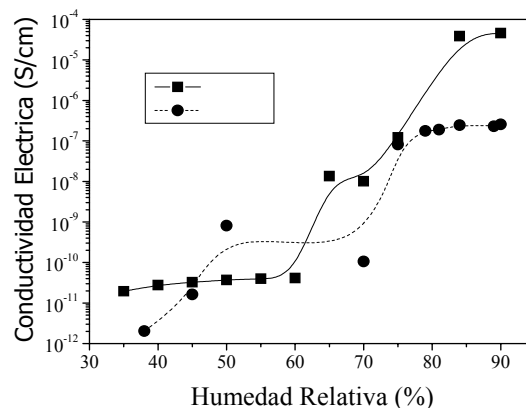


Fig. 3. Conductividad eléctrica en función de la HR para el PCE.

Conclusiones

En este trabajo se sintetizó PCE soluble, esta característica es importante ya que los polímeros sintetizados por plasma usualmente son entrecruzados e insolubles en solventes orgánicos. De acuerdo a los resultados de conductividad eléctrica, el polímero tiene buena respuesta a cambios en la humedad. Esto permite que este material se pueda emplear tanto en membranas de separación de gases como en sensores de humedad y/o gases.

Agradecimientos

Los autores agradecen al CONACyT por el financiamiento parcial a este proyecto.

Bibliografía

- [1] G. J. Cruz, J. Morales, R. Olayo, Thin solid Films, 342, 1999, 119-126.
- [2] G.J. Cruz, J. Morales, M.M. Castillo-Ortega, R. Olayo, Synthetic Metals, 88, 1997, 119-126.

CONDUCTIVIDAD ELECTRICA EN POLIETILENO MODIFICADO POR PLASMA

¹E. Colín, ¹M.G. Olayo, ¹G.J. Cruz, ²J. Morales, ²R. Olayo

¹Departamento de Síntesis y Caracterización, ININ, Apdo. Postal 18-1027, D.F., CP 11801, México,

²Departamento de Física, UAM-I, Apdo. Postal 55-534, D.F., CP 09340, México

gog@nuclear.inin.mx

Introducción

El polietileno (PE) es muy usado como aislante eléctrico por su baja conductividad. Sin embargo, si es sometido por periodos prolongados a la intemperie, sus propiedades eléctricas pueden cambiar por la oxidación y nitruración resultante. En este trabajo se presenta un estudio sobre el comportamiento de la conductividad eléctrica de PE sometido a descargas de resplandor de corriente directa en aire, oxígeno y nitrógeno con diferentes tiempos de exposición al plasma (30, 60, 90, 120 y 180 min). En estas condiciones se induce un proceso acelerado de reacciones químicas en estos gases cuyo resultado puede ser considerado como un contacto prolongado del material con esas atmósferas.

Estabilidad Térmica

Para los polímeros, la disociación molecular y la producción de radicales libres en el plasma es la principal promotora de reacciones químicas que resultan en fragmentación, adición u oxidación [2,4]. Los termogramas de la Fig. 1 muestran la fragmentación del PE producto de la interacción con el plasma en cada una de las atmósferas estudiadas.

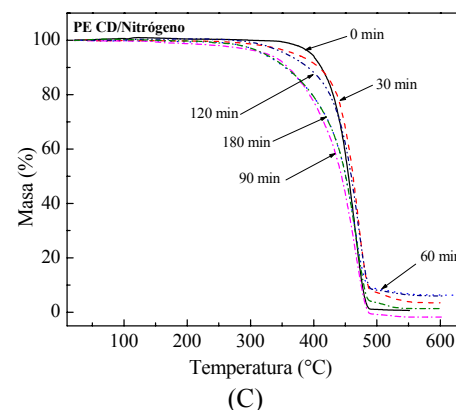
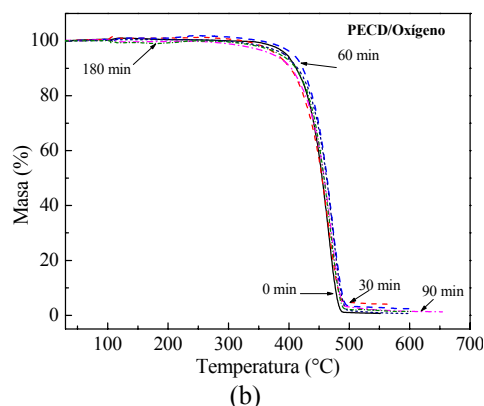
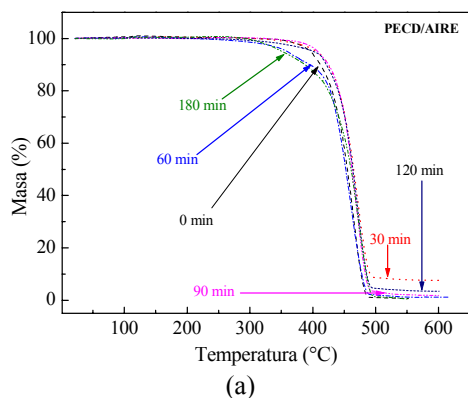


Fig. 1 – Termogramas de PE modificado por plasma con (a) aire, (b) O₂ y (c) N₂.

El PE presenta estabilidad térmica hasta los 350 C para después descomponerse hasta 98% a 480 C en oxígeno y aire. En nitrógeno se observa que el PE es lentamente degradado desde que inicia el calentamiento. Este comportamiento sugiere que la oxidación tiene menos influencia en la descomposición del polímero y que la presencia del nitrógeno es la que promueve los cambios más importantes en el PE.

Conductividad Eléctrica

Para estudiar el comportamiento de la conductividad eléctrica sin influencia de humedad se realizaron varios calentamientos y

enfriamientos al PE. La Fig. 2 muestra el comportamiento de la conductividad en función de la temperatura para todos los tiempos de exposición al plasma.

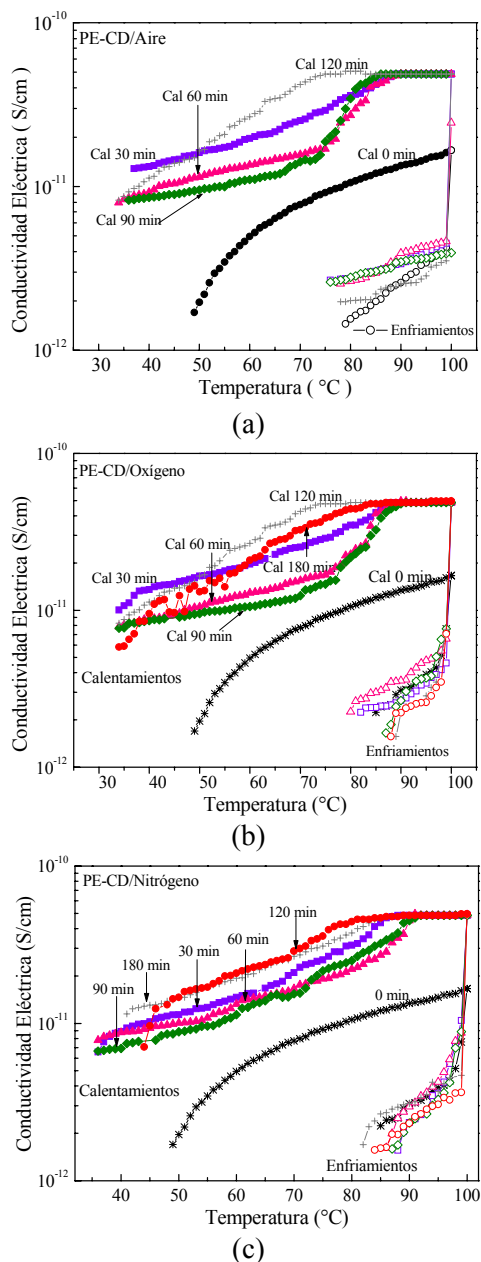


Fig. 2 – Conductividad eléctrica del PE modificado por plasma en diferentes atmósferas.

Se observa que la conductividad se encuentra entre 10^{-12} y 10^{-11} S/cm y que se incrementa con la exposición al plasma cuando se realizan los calentamientos. Mientras el PE se expone por más tiempo al plasma, se incrementa más la conductividad en la etapa de calentamiento. Sin embargo, en los enfriamientos, la conductividad regresa con valores menores y tendencia diferente. En esta etapa no parece influir significativamente la exposición al plasma.

Este tipo de histéresis se presenta también en el PE sin interacción al plasma y ocurre cuando hay modificaciones en la estructura del material debido al calentamiento. La exposición al plasma solo magnifica la histéresis, ya que la conductividad aumenta en 26% en el intervalo de calentamiento entre el PE modificado y el PE sin tratar.

Conclusiones

La energía en un plasma puede ser transferida a un sólido a través de radiación electromagnética y a través de colisiones con partículas neutras y/o ionizadas. La energía transferida del plasma puede ser aplicada en el sólido por una gran variedad de procesos físicos y químicos que originan cambios en la superficie del sólido.

La estabilidad térmica muestra que cuando el nitrógeno está presente en el plasma las muestras tratadas presentan cambios en su descomposición respecto al PE sin tratar.

La conductividad eléctrica en el PE tratado en las tres atmósferas es mayor que en el PE sin tratamiento. Aproximadamente a 80 °C, se presenta una saturación en el incremento en la conductividad. A partir de ese punto, el PE ya no exhibe dependencia con la temperatura. El PE sin exposición al plasma no muestra esta saturación.

Agradecimiento

Se agradece a CONACyT por el apoyo para la realización de este trabajo con el proyecto 33077.

SINTESIS Y APLICACIÓN DE POLIMEROS DE ACIDO ACRILICO SUPERABSORBENTES

Laura Ramírez Zaleta*, Hugo E. de Alva Salazar

Departamento de Polímeros, Instituto Tecnológico de Ciudad Madero, División de estudios de Posgrado e Investigación. Maestría en Ciencias en ingeniería Química. Juventino Rosas y Jesús Urueta s/n. Col. 1° de mayo, Cd. Madero; Tamaulipas, México.

E-mail: laura_rmz_z@hotmail.com

Introducción

Los polímeros de ácido acrílico, sus copolímeros, todos ellos hidrofílicos; pueden ser entrecruzados, parcialmente neutralizados o injertados en otros polímeros. Estos polímeros pueden absorben cerca de 30 veces más su volumen en peso; cuando se produce el entrecruzamiento de los mismos, se hinchan sin llegar a disolverse y de esta manera forman un gel en el proceso. Es evidente que la aplicación de estos polímeros está directamente relacionada con su estructura química, funcionalidad y masa molecular. La producción mundial del ácido poliacrílico fue de 1.44×10^5 toneladas en 1998. El mercado del ácido poliacrílico se pronostica que crecerá en aproximadamente 6.5% anual en la próxima década [1].

Parte experimental

Síntesis del ácido poliacrílico

La polimerización del ácido acrílico se lleva a cabo por radicales libres que son formados por disociación térmica de compuestos de peróxidos, o por reducción de un agente reductor con un agente oxidante. Un iniciador recomendado es el persulfato de sodio.

La reacción se lleva a cabo en emulsión, donde se añade a un reactor de vidrio agua destilada, ácido acrílico, cloruro férrico y agente reticulante, aplicando una velocidad de agitación de 250-300 rpm durante cinco minutos. Después la mezcla se calienta a una temperatura inicial 80°C, se adiciona una solución de persulfato de sodio de manera gradual utilizando una bomba peristáltica (en esta etapa la temperatura se incrementa).

Posteriormente el gel se seca y pulveriza para determinar la absorción y caracterización por IR y DSC.

Medición de absorción de agua

La medición de absorción de agua fue realizada tomando 1g de muestra del gel (secada previamente después de la reacción a 80°C) y sumergida en 100g de agua destilada ó 100g de solución acuosa de cloruro de sodio al 0.9% por 2 hr de reposo. La absorción fue determinada por el peso del gel hinchado utilizando la siguiente ecuación: $Q = (W_2 - W_1)/W_1$

Donde W_2 y son los pesos del gel hinchado y la muestra seca respectivamente. La absorción Q es calculada como gramos de agua por gramo de muestra.

Resultados y discusión

El resultado de la combinación de dos tipos y diferentes cantidades de agente reticulante, así como el monómero de ácido acrílico y su comonómero acrilato de sodio fueron analizadas para determinar la mayor absorción de agua. En las figuras 1-4 se muestra el efecto del contenido del agente reticulante con respecto a la absorción de agua y solución salina al 0.9%, se observó que la absorción del agua disminuye con el incremento del agente reticulante.

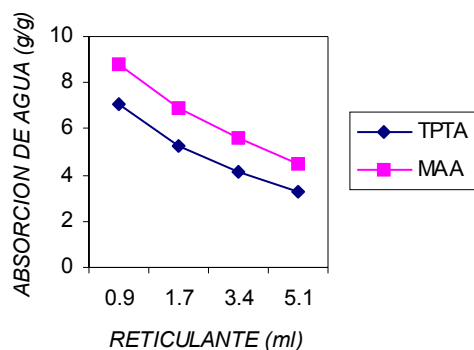


Figura 1. Absorción de agua del poli(ácido acrílico). Triacrilato de trimelol propano (TPTA) Metacrilato de alilo (MAA)

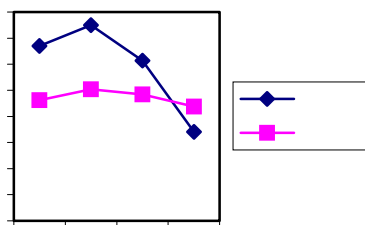


Figura 2. Absorción de agua con 1(50/50), 2(60/40), 3(70/30), 4(80/20)% de poli(ácido acrílico AA/ acrilato de sodio AS)

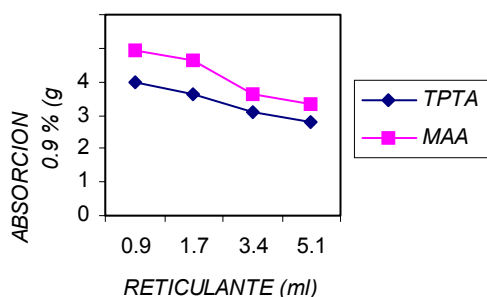


Figura 3. Absorción NaCl al 0.9% con poli(ácido acrílico).

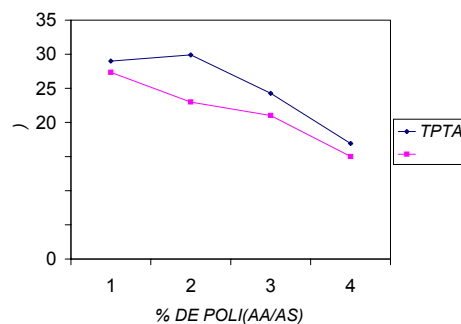


Figura 4. Absorción de NaCl al 0.9% con 1(50/50), 2(60/40), 3(70/30), 4(80/20)% de poli(ácido acrílico AA/ acrilato de sodio AS).

Conclusión

El superabsorbente obtenido durante la polimerización del poli(ácido acrílico) con el reticulante metacrilato de alilo (MAA) mostró mayor absorción de agua respecto al triacrilato de trimetilol propano (TPTA) y en el poli(ácido acrílico/acrilato de sodio), se observa que la muestra 2(60/40)% mostró mayor absorción de agua con reticulante (TPTA). Además la absorción en solución salina de NaCl al 0.9% mostraron un resultado muy parecido a la absorción en agua. Se observa que a menor cantidad de agente reticulante mayor absorción de agua.

Bibliografía

- [1] Charun Bonyakon, David Hunkeler, "Precipitación polimerización del ácido acrílico en tolueno Síntesis, caracterización y cinética". Universidad Nashville, USA.1998.
- [2] Dr. Jorge Romero García, MC. Antonio S. Ledezma Pérez, Dr. Gregorio Cardenas Pliego, Síntesis y optimización de ácido poliacrílico con peso molecular de alrededor de 2000
- [3] H. Omidian a, *, S.A. Hashemi a, P.G. Sammes b, I. Meldrum, "Modified acrylic-based superabsorbent polymers (dependence on particle size and salinity)"
- [4] Frederic L. Buchholz, Recent Advances in Superabsorbent Polyacrylates 1994 Elsevier Science.

DETERMINATION OF THE CRYSTAL STRUCTURE OF OCTYL-CARBAMIC ACID 8-OCTYLCARBAMOYLOXY-OCTA-3,5-DIYNYL ESTER (O3,5DE) IN THE UNEXPECTED SPACE GROUP *P1*

Carolina Chavarín,^a Cecilia Rodríguez de Barbarín,^b Sylvain Bernès^c and Octavio Manero^d

^aCentro de Investigaciones en Materiales Avanzados (CIMAV), Miguel de Cervantes #120, Complejo industrial Chihuahua, CP. 31109, Chihuahua, Chihuahua, Mexico,

^bFacultad de Ciencias Químicas, Guerrero y Progreso S/N, Colonia Treviño, CP 64570, Universidad Autónoma de Nuevo León, Monterrey, NL, Mexico.

^cCentro de Química del Instituto Ciencias, Universidad Autónoma de Puebla, AP 1613, 72000 Puebla, Puebla, Mexico, and ^dInstituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional

Autónoma de México, Circuito del Área de la Investigación Científica S/N, Ciudad Universitaria, 04510 México D.F.

Mexico. *

Abstract

Crystal structure analysis of octyl-carbamic acid 8-octylcarbamoxyloxy-octa-3,5-diynyl ester, $C_{26}H_{44}N_2O_4$, indicates that this crystal belongs to *P1* space group rather than *P* $\bar{1}$. This conclusion is reached after a careful examination of alternative solutions in both direct and reciprocal spaces, completed by the measurement of a physical property characteristic of materials crystallising in non centrosymmetric space groups.

Keywords: Diacetylene, urethane, space group determination.

Introduction

A current concern related with the correctness of structural data contained in the Cambridge Structural Database (Allen, 2002) is the refinement of a significant part of the reported single-crystal structures in wrong space groups, leading to unrealistic geometrical parameters or biased conclusions in the case of symmetry-dependent physical properties (*e.g.* Marsh & Spek, 2001). A classical instance deals with materials exhibiting non-linear optical properties, for which a non centrosymmetric space group is a *sine qua non* requirement for the expected property. In some occasions, a very exciting

topic can even be inappropriately issued due to such mistakes (*e.g.* Jefferis & Girolami, 1998).

Some recent papers report large lists of space group changes from low to higher symmetry (Marsh *et al.*, 2002; Clemente & Marzotto, 2003). The introduction section of the Marsh's paper (Marsh *et al.*, 2002), jointly with a previous report (Herbstein & Marsh, 1998), are particularly helpful, describing in depth what kind of errors can occur during a space group assignment, what consequences are expected on the structure accuracy and how they can be detected and, if possible, corrected. Fortunately, powerful and well distributed software are now available, consisting in structure checking algorithms, for example *MISSYM* (LePage, 1987, 1988) and *ADDSYM* (Spek, 2003). However, such checks are, obviously, dependent of the available information. On the other hand, even a very advanced check algorithm may fail if tested on poor-quality data. In other words, the level of reliability for the results given by these tools is related to the accuracy of the input data, *not* to the accuracy of the tool itself. As noted by Marsh *et al.*, "it is the investigator who must make the final decision whether the higher symmetry is real or only approximate" (Marsh *et al.*, 2002).

In order to illustrate this point of view, we would like to report the X-ray structure of an urethane-substituted diacetylene, namely octyl-carbamic acid 8-octylcarbamoxyloxy-octa-3,5-diynyl ester (hereafter abbreviated O3,5DE), an intrinsically poor diffracting sample (see 2.2), for which the space group determination is a nontrivial task. An acceptable level of confidence is attained only after careful checks, both in direct and reciprocal spaces.

Experimental

Synthesis and crystallization

The title compound was prepared using a two steps synthesis (Scheme). Octyl-carbamic acid but-3-ynyl ester was first prepared by addition in controlled atmosphere of but-3-yn-1-ol to freshly distilled 1-isocyanato-octane. A modified Glaser's oxidative coupling reaction was applied to this compound, affording O3,5DE as a pink solid. Elemental analysis (C, H, N) and spectroscopic data (^1H and ^{13}C NMR, IR and UV) are in agreement with the proposed formula (Chavarín, 1999).

Conclusions

Among the numerous physical and crystallographic techniques available for the

unambiguous determination of a space group (Abrahams *et al.*, 1998), the examination of phases distribution in the reciprocal space is a tool not yet systematically used when the absence of inversion centre is unsure. When combined with physical proofs, like the detection of second harmonic generation, this kind of test is useful in borderline cases, as in the present study.

References

1. Abrahams, S. C., Schmalle, H. W., Allen, F. H. (2002). *Acta Cryst.* **B58**, 380-388
2. Chavarín, C. (1999). PhD thesis, Universidad Nacional Autónoma de México, Mexico.
3. Clemente, D. A. & Marzotto, A. (2003).
4. Herbststein, F. H. & Marsh, R. E. (1998).
5. Jefferis, J. M. & Girolami, G. S. (1998).
6. LePage, Y. (1987). *J. Appl. Cryst.* **20**, 264-269.
7. LePage, Y. (1987, 1988). *J. Appl. Cryst.* **21**, 963-984.
8. Marsh, R. E. & Spek, A. L. (2001). *Acta Cryst.* **B57**, 800-805.

**EFFECTO DE LA FUNCIONALIDAD DE LA POLICAPROLACTONA EN REDES
POLIMÉRICAS INTERPENETRADAS (IPN'S) A PARTIR DE
POLIURETANO/POLICAPROLACTONA/POLIESTIRENO (PU/PCL/PS)**

Ernesto Francisco Rubio Cruz, Rocio del Carmen Antonio Cruz, Martina Martínez Martínez y Ana María Mendoza Martínez*

División de Estudios de Posgrado e Investigación del Instituto Tecnológico de Ciudad Madero, Juventino Rosas y Jesús Urueta s/n, Col. Los Mangos, Ciudad Madero, Tamaulipas, México 89440

* anamendo@prodigy.net.mx

La primera síntesis de una IPN (Interpenetrating Polymer Network) se llevó al cabo en 1960, y desde entonces esta novedosa técnica de sintetizar sistemas de multipolímeros ha ayudado a realizar mezclas con ciertas propiedades específicas [1]. Las redes poliméricas interpenetradas son una de las tres clases generales de materiales heterogéneos, junto con compuestos y mezclas, la red de polímeros interpenetrados se diferencia de los demás compuestos porque no hay un agente reforzante; las mezclas de IPN's consisten generalmente en dos o más polímeros que se mezclan y ninguno de los componentes se reticula a cualquier grado apreciable [2]. En este trabajo se pretende sintetizar una red polimérica interpenetrada (IPN), teniendo como base el sistema poliuretano/policaprolactona/poliestireno (PU /PCL/PS). La finalidad de utilizar en la formulación a la policaprolactona es de proporcionar biocompatibilidad y biodegradabilidad a la red.

Los materiales utilizados en la síntesis se muestran en la Tabla 1. La policaprolactona se utilizó como diol, con pesos moleculares de 530 y 200; y como triol, cuyos pesos moleculares eran de 300 y 900. Los reactivos se mezclaron en un reactor de vidrio a 500 rpm. Esta mezcla se vertió en una charola de aluminio de 4 cm de diámetro. Dicha mezcla se colocó en una estufa a una temperatura de 70 ° C por 28 horas, en una atmósfera inerte de nitrógeno. La síntesis de la red se llevó al cabo en forma simultánea, ya que los reactivos que intervienen en la reacción PU-PCL no interfieren con la reacción de polimerización para el PS.

Tabla 1. Reactivos empleados para sintetizar la IPN.

Reactivos para formar la 1ra. red

Poli(etilenglicol), PEG
Policaprolactona, PCL
Toluen diisocianato, TDI
Dibutildilaurato de Estaño,
DBTDL

Reactivos para formar la 2da. red

Estireno, S*
Peróxido de Benzoilo, BPO
Divinil benceno, DVB*
Inhibidos con *p*-terbutil catecol

Las IPN's obtenidas se caracterizaron por Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) y Calorimetría Diferencial de Barrido. con la primera hemos encontrado los grupos característicos tanto del PU, como de la PCL y del PS, para una relación 50/50; y mediante la técnica de DSC, se encontraron las temperaturas de transición vítrea (Tg's) tanto del PU como del PS, así como sus temperaturas de degradación.

Los espectros IR de las muestras de la red PU/PCL y PS con una relación 50/50 (Fig.1), muestran claramente los picos característicos del PU, a 1520 y 3364 encontrándose el enlace N-H correspondiente a una amina primaria, a los 1014 y 1092 se tiene el enlace -C-O-C correspondiente a la PCL, la cual se une al PU. En la región de 1687 se observa la presencia de un doble enlace C=O, el cual es característico del PU, y a los 2968 se muestra la estructura del anillo aromático del PS, además de los picos correspondientes a grupos CH, CH₂ y CH₃.

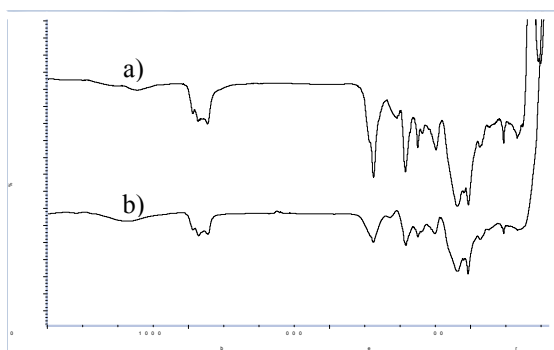


Figura 1. Espectros IR con BPO, **a)** concentración 1%, **b)** concentración 0.5%.

En el termograma, Figura 2, se localizan claramente dos transiciones, la primera de ellas es la que corresponde al PU, y aparece su Tg a -51.47°C , la Tg de la PCL no aparece ya que aparentemente se encuentra ligada químicamente al PU, la Tg del PS aparece a los 28.01°C . También se pueden apreciar las temperaturas de degradación, primeramente la del PU aproximadamente a 100°C y posteriormente la del PS a 150°C . Los termogramas de las otras muestras tienen un comportamiento muy similar al observado.

La micrografía (Figura 3), muestra claramente los dominios tanto del PU como los del PS comprobando con esto que efectivamente se produce un entrecruzamiento físico entre las dos redes, ya que también se puede observar claramente la separación de fases de los polímeros.

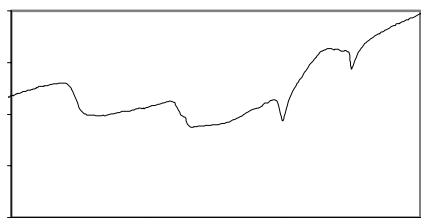


Figura 2. Termograma de la muestra PU/PCL y PS, con una relación 50/50, utilizando BPO con una concentración de 1%.

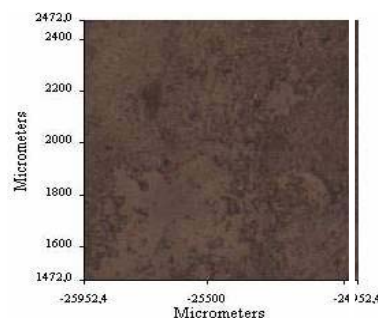


Figura 3. Micrografía de la IPN.

Se puede concluir que efectivamente se está sintetizando una red interpenetrada, la cual se espera que tenga propiedades de un plástico de alto impacto debido al PS, de un elastómero reforzado a causa del PU y las de un polímero degradable por añadir a la formulación a la PCL, esto último se comprobará posteriormente mediante la aplicación de la técnica ASTM correspondiente.

Referencias

- 1- D. Chakrabarty, Interpenetrating polymer networks: Engineering properties and morphology, Departament of polymer science and technology, (1998), ELSEVIER.
- 2- D. W. Van Kuevelen, Properties of polymers, editorial ELSEVIER.

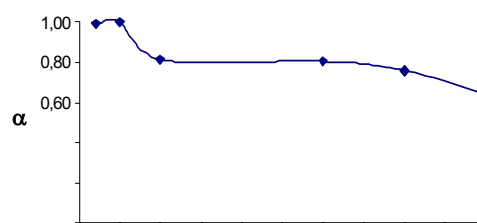
INFLUENCES OF THE HEATING RATE IN THE MAXIMUM DEGREE OF RETICULATION OF UNSATURATED POLYESTERS

Lourdes Sanchez, Rafael Balart(*), Jose Enrique Crespo, Francisco Parres
Dpto. de Ingeniería Mecánica y Materiales
Universidad Politécnica de Valencia
03801 Passeig Viaducto, 1. Alcoy (Spain)
e-mail rbalart@mcm.upv.es

The kinetics analysis of the unsaturated polyester resins cured reaction presents an important relevance, since the industrial application view, the structure of the cross-linked resin will determine the estates and behavior in service of this material. Obviously the behavior of the material will be decisive for choosing the industrial applications type where its service will be good. For this reason it is necessary to enlarge the kinetics study about the crosslinked reaction to know the cure conditions that allow to obtain the best answer in the resin.

One of the conditions has to keep during cured reaction is the heating speed utilized. It is evident that the fastness or slowness with the crosslinked reaction is obtained, it will influence in a considerable way on the results of the same one. Or what is the same thing, on the internal structure of the material or crosslinked quantity, that after all, it will be the responsible for the answer in service of the resin. For it, it is sought to determine the influence of the heating speed during the cured of the unsaturated polyester resin. Considering previous works carried out in the Laboratory of Polimerics and Composite Materials, six different rate have been chosen: 2, 5, 10, 30, 40 and 50°C/min, and in the same way, it is chosen as quantity of catalyst for this study 2% of dibenzoile peroxide.

The obtained results after the dynamic analysis of the unsaturated polyester resin cured reaction with different heating speeds for 2% in catalyst demonstrate as the reaction heat removed during the crosslinked of the unsaturated polyester resin of it varies regarding the utilized heating rate during the cure.



Effect of the heating speed versus grade of cured of the resin

The rate to which is carried out the cure reaction affects to the final structure of the crosslinked polymer. The low heating speeds allow a high heat detachment during the cured reaction, while from 10°C/min an abrupt decrease of this parameter is observed. These low values of the heat removed for high heating rates indicate that the polymer is not completely crosslinked, or what is the same thing, the high speeds don't allow the total cure of the resin. The low heating speeds allow that the reaction, markedly exothermic, take place practically in a spontaneous way since artificially this is not forcing by means of the heating, and the highest values in the reaction heat cause a bigger crosslinked rate in the polymeric structure.

It is evident in view of the obtained results that the speed like present factor in the cured process, are important since of her the structure type depends it interns that one

obtains in the polymer, and therefore its behavior in service. Therefore one has to determine the best rate in the cure process that allows to get a good structure of the resin.

References

1. Yousefi A, Lafleur P.G.
2. *Polymer Composite* 18 (1997) 157
3. Ziaee S., Palmese G.R.
4. *J. Polymer Science Part B* 37(1999) 725
5. Chun-Hsiu L., Leon Y., & Chih Cheng C.
6. *Polymer Engineering & Science* 42 (2002) 567

SÍNTESIS DEL IONÓMERO POLI(ESTIREN-CO-ACRILATO DE POTASIO) POR POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN

Coral García Aguirre⁽¹⁾ y Sergio Manuel Nuño Donlucas^{(2)*}

(1) Departamento de Química. (2) Departamento de Ingeniería Química.

CUCEI. Universidad de Guadalajara

* Blvd. Marcelino García Barragán # 1451, 44430, Guadalajara, Jal.

Tel: (33) 36 50 34 01. Fax: (33) 36 19 40 28. E-mail: gigio@cencar.udg.mx

Introducción

Los ionómeros son materiales poliméricos formados por un esqueleto hidro o fluorocarbonado al cual están unidos grupos ácidos susceptibles de ser neutralizados por adición de cationes metálicos¹. Las propiedades de los ionómeros pueden ser ampliamente explicadas asumiendo que los iones se agregan en dominios locales dentro de una matrix orgánica². Ionómeros como el Surlyn contienen un pequeño porcentaje de comonómeros que poseen grupos ácidos (como el ácido metacrílico) neutralizados con Na o Zn³. Estos materiales han sido comercializados desde hace varios años. Sin embargo tienen el inconveniente de tener un costo relativamente alto. Una alternativa para disminuir costos es sintetizar ionómeros a partir de monómeros iónicos. Nuño Donlucas y colaboradores han demostrado que es posible sintetizar ionómeros a base de estireno con cationes alcalinos (Na) por polimerización en emulsión⁴. En este trabajo se presenta la síntesis del poli(estiren-co-acrilato de potasio). Este es un ionómero que contiene potasio y que fue sintetizado por polimerización en emulsión usando un iniciador soluble en agua.

Materiales y Métodos

El Dodecil Sulfato de Sodio (99%) provenía de Laboratorios Tokio Kasei. El monómero de estireno (Poliformas de Jalisco) fue destilado a vacío (540 mmHg) para remover el inhibidor antes de ser usado. El monómero de acrilato de potasio fue preparado por neutralización de monómero de ácido acrílico (99 % de pureza de Scientific Polymer Products) con hidróxido de potasio (Fermont). El iniciador fue persulfato de potasio (KPS) y provenía de Productos

Químicos Monterrey. La hidroquinona (SPR) tiene una pureza del 99%. El gas nitrógeno (99.5%) fue suministrado por Infra y el agua bidestilada era de Productos Selectopura.

El copolímero se sintetizó por polimerización de una emulsión donde la relación de agua a monómeros totales era 10/1. Se prepararon copolímeros en donde la relación inicial de estireno (S)/acrilato de potasio (AK) era 90/10 y 80/20 % peso. Las reacciones fueron iniciadas con KPS a 60 °C y la cantidad de SDS fue dos veces la cmc.

El copolímero fué precipitado por ciclos de enfriamiento calentamiento. Después fue lavado con agua bidestilada a 60 °C. La cinética fué seguida por gravimetría y la caracterización estructural se realizó por espectroscopia de infrarrojo.

Resultados y Discusión

En la figura 1 se muestra la cinética de polimerización de copolímeros S-AK.

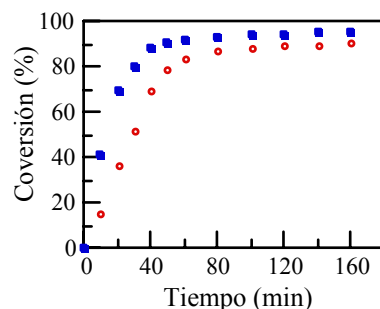


Figura 1 Conversión en función del tiempo de emulsiones donde la relación de monómeros S/AK es (○) 90/10 y (■) 80/20 % peso.

Las reacciones de polimerización son rápidas alcanzándose prácticamente la máxima conversión a los 80 minutos de reacción. Incrementar el contenido de monómero de

acrilato de potasio en la carga inicial hace más rápida la polimerización y aumenta también la conversión final. Este comportamiento es independiente de la cantidad de iniciador, ya que para ambas reacciones la concentración de KPS fue 1 % respecto al contenido de monómeros totales.

Para comprobar que la síntesis fue exitosa se obtuvieron espectros de infrarrojo de los polímeros sintetizados. En la figura 2 se muestra un espectro infrarrojo parcial (en el intervalo de número de onda de 1750 a 1550 cm^{-1}) de un PS-co-AK obtenido con una relación de monómeros S/AK 80/20. Este espectro fue obtenido después de precipitar el copolímero y lavarlo para eliminar el surfactante y los monómeros residuales.

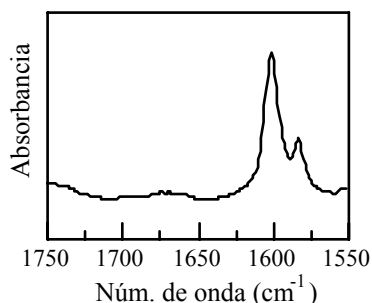


Figura 2 Espectro infrarrojo parcial de un PS-co-AK sintetizado a partir de una relación S/AK 80/20 % peso.

En este espectro fueron detectadas (muy próximas) contribuciones espectrales tanto del estireno como del acrilato de potasio. Así en 1602 cm^{-1} se resuelve una banda debida al alargamiento del enlace $\text{C}=\text{C}$ en el anillo aromático del estireno, mientras que a menores frecuencias, en 1583 cm^{-1} se resolvió una banda de menor intensidad debida a la vibración de tensión antisimétrica del grupo carboxilato. El desplazamiento a menores frecuencias de esta banda es común en sistemas en donde el grupo carboxilato está asociado con un ion metálico⁴. En este caso

corresponde a la presencia del ion K. De hecho es evidente que a mayores frecuencias no se resuelve la banda de tensión del grupo carbonilo ya que este grupo está en resonancia dentro del grupo carboxilato y asociado de manera no covalente con el ion K. Otras bandas (tanto del estireno como del acrilato de sodio) no presentadas en la figura 2 confirman que se logró la síntesis del PS-co-AK.

Conclusiones

Un ionómero a base de estireno, el poli(estireno-co-acrilato de potasio) fue sintetizado por polimerización en emulsión. Independientemente de la composición inicial de monómeros, la reacción es rápida alcanzándose altas conversiones (cercasas al 90 %) a los 80 minutos de reacción. La espectroscopia de infrarrojo revela la coexistencia de bandas originadas por segmentos de estireno y de acrilato de potasio en el PS-co-AK. Esto confirma que la síntesis del ionómero fue exitosa.

Referencias

- 1.- A. Eisenberg en "Ions in Polymers" Ed., ACS, Washington, D. C., (1980).
- 2.- R. B. Moore, D. Bittencourt, M. Gauthier, C. E. Williams y A. Eisenberg, *Macromolecules*, **24**, 1376 (1991).
- 3.- L. Ch. Dickinson, W. J. MacKnight, J. M. Connolly y J. C. W. Chien, *Polym. Bull.* **17**, 459 (1987).
- 4.- S. M. Nuño-Donlucas, L. M. Díaz-Nájera, R. González-Núñez, M. A. Martínez-Rico y J. E. Puig, *J. Appld. Polym. Sci.*, **66**, 879 (1997).

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo concedido por el CONACyT a través del proyecto: 39808-Y

CONTROLLED/"LIVING" POLYMERIZATION OF STYRENE BY TEMPO AND OXOTEMPO: RATE ENHANCEMENT WITH AIBN

Francisco Díaz-Camacho.⁽¹⁾; Leticia Flores-Santos.⁽²⁾; Larissa Alexandrova.⁽¹⁾; Enrique Saldivar-Guerra.⁽²⁾; Ricardo Vera-Graziano.⁽¹⁾;

(1) Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM, circuito exterior S/N, Ciudad Universitaria, delegación Coyoacán, México, D. F., C. P. 04510; (2) Centro de Investigación y Desarrollo tecnológico GIRSA, Lerma, Estado de México.

Extended abstract

The use of stable nitroxyl radicals to control free-radical polymerizations was developed in late 1980's by Solomon and Rizzardo for a variety of monomers,¹ but this original approach was limited because of the obtained polymers showed low molecular weights. Subsequently, other authors adapted this approach to polymerization of styrene and others monomers, yielding high molecular weight polymers with low polydispersity and also with the characteristic that the molecular weights increased linearly as the conversion advances.²⁻¹¹

In this work two controlling agents were used independently for the polymerization of styrene: The 2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinoxyl (TEMPO) and 4-oxo-2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy (OXOTEMPO). In both cases the polymerizations were initiated with 2,2'-Azobis(isobutyronitrile) (AIBN).

The polymerization systems were carried out in bulk for 25 hours. For each system two initiator/controlling agent ratios were used: 1.3 and 1.8.

Our results showed that the 1.3 initiator/controlling agent ratio yield higher number average molecular weights, M_n , in comparison with the 1.8 ratio for both TEMPO and OXOTEMPO.

Also, for both controlling agents, the molecular weights obtained with the 1.8 ratio were about half with respect to the 1.3 ratio.

However, the polydispersity, PD, behave as follows: For the 1.3 ratio the PD was high at the beginning of the polymerization (1.28) but decreased to a 1.09 at the end of the

polymerization. For the 1,8 ratio the polydispersity was almost constant with polymerization time; it was 1.14 at the beginning and 1.1 at the end of the polymerization.

The obtained conversions were 78-80% for the 1.3 ratio and 45-48% for the 1.8 ratio.

At 1.3 ratio, the rate of conversion with M_n showed a small deviation with respect to theory for OXOTEMPO and a higher deviation for TEMPO. At 1.8 ratio the deviations were larger in both cases.

Summarizing, our results indicate that the OXOTEMPO work better than TEMPO. A low initiator/controlling agent ratio (1.3) yield high conversions and molecular weights. However, at the beginning the polydispersity was higher than at the end of the polymerization. A high initiator/controlling agent ratio (1.8) yield a controlled polymerization with low polydispersity along the process, but with the disadvantage of low conversion and molecular weights.

References

- 1.- Solomon DH, Rizzardo E, Cacioli P. U.S. Pat. 4,581,429, (1986).
- 2.- Georges MK, Veregin RPN, Kazmaier PM, Hamer GK, "Macromolecules", **26**, 2987 (1993).
- 3.- Mardare D, Matyjaszewsky K, "Polymer Prepr. Am. Chem. Soc., Polym. Div.", **35**(1), 778 (1994).
- 4.- Hawker CJ, "J. Am. Chem. Soc.", **116**, 11185 (1994).

Proceedings of the II International Conference on Science and Technology of Composite Materials-COMAT2003 & XVI National Meeting of the Mexican Polymer Society

5.- Li I, Howell BA, Ellaboudy A, Kastl PE, Priddy DB, "Polymer Prepr. Am. Chem. Soc., Polym. Div.", **36**(1), 469 (1995).

6.- Catala JM, Bubel F, Hammouch SO, "Macromolecules", **28**, 8441 (1995).

7.- Puts RD, Sogah DY, "Macromolecules", **29**, 3323 (1996).

8.- Georges MK, Veregin RPN, Kazmaier PM, Hamer GK, "Trends Polym. Sci.", **2**, 66 (1994).

9.- Hawker CJ, Elce E, Dao J, Volksen W, Russel TP, Barclay GG, "Macromolecules", **29**, 2686 (1996).

10.- Fukuda T, Terauchi T, Goto A, Tsujii Y, Miyamoto T, "Macromolecules", **29**, 3050 (1996).

11.- Greszta D, Matyjaszewski K, "J. Polym. Sci. A:Polym. Chem.", **35**, 1857 (1997).

PREPARACION DE NUEVOS ETÉRES Y ÉSTERES DERIVADOS DE LA HIDROXIPROPILCELULOSA

D. Lòpez; A. R. Hernández S; C. Carro; E. Pèrez^a

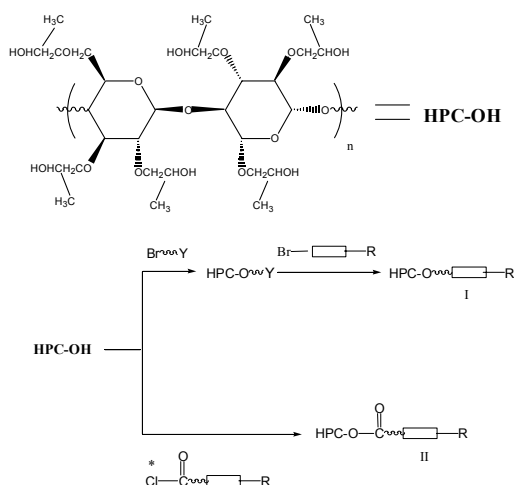
Fac. de Ciencias Químicas, BUAP. Puebla, Mèxico.

14 Sur y Av. San Claudio, Col San Manuel, antiguo edificio de la Fac. de C. Quím., C. U. Puebla, Pue., C. P. 72570, dlopez@siu.buap.mx. (^a) Instituto de Ciencia y Tecnología de Madrid, Juan de la Cierva #3, 2800 Madrid, España, ernestop@ictp.csic.es

Introducción

Con el objetivo de obtener un derivado de celulosa con propiedades de cristal líquido termotrópico, procesable, se estudia la modificación química de la Hidroxipropilcelulosa (HPC), con grupos mesogénicos de bajo peso molecular, el cual debe estar funcionalizado en uno de sus extremos.

Para ello, se propone unir al grupo mesógeno como grupo lateral, a la cadena de la HPC, ya sea mediante una reacción de eterificación o por una reacción de esterificación. Entre el mesógeno y la cadena se inserta un espaciador flexible hidrocarbonado, esto se ilustra en el siguiente esquema.



*Intermediario sintetizado previamente

Resultados y discusión

En el desarrollo de esta investigación se han sintetizado los derivados de la HPC que se indican a continuación.

- 1) HPC—O—C₆H₁₂—OH
- 2) HPC—O—C₆H₁₂—O—Φ—Φ—OH
- 3) HPC—O—CO—C₅H₁₀—Br
- 4) HPC—O—CO—C₁₅H₃₁

Estos resultados preliminares indican que la unión de mesógenos a la HPC, mediante una reacción de eterificación o esterificación, es un proceso que requiere de dos o mas reacciones. En alguno de los casos se debe hacer una modificación preliminar a la HPC(I), para poder unirla al mesógeno.

Se describirá la síntesis y caracterización de los polímeros arriba indicados.

Referencias

1. D. Klemm, B. Philipp, T. Heinze (2001) *Comprehensive Cellulose Chemistry*. Volume 2. WILEY-VCH.
2. D. Gilbert R. (1994) *Cellulosic Polymer, blend and composites*. Munich: Hanser Garder.
3. S. Werbowyj R., G. Gray D., (1984) *Macromolecules*, Vol 17 p. 1512-1520.
4. Satyendra Kumar.(2001) *Liquid Crystals: experimental study of physical properties and phase transitions*. Cambridge University Press
5. George A. Jeffrey and Lavina M. Wingert.(1992) *Carbohydrate liquid crystal, Liquid Crystals*. Vol. 12, No 2, 179-202.
6. Marcel Depher. (1992) *Handbook of Polymers Synthetic*, Part B. Edited by (1945) *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Ed. Wiley Interscience Publication John Wiley and Son. Vol 3. Hans R. Kricheldorf.
6. Herman F. Mark., Norbert M. Bikates., Charles G. Overberger

THE CHLOROPHYLL DERIVATED OBTAINED FROM GREEN CONIFEROUS FOLIAGE

by cordero machado e¹; luz toledo s²; carballo abreu l¹; oreaga igarza u

1-Departamento de Química – Facultad Agroforestal Universidad de Pinar del Río Martí 270 esquina 27 de noviembre 20100 PINAR del RÍO - Cuba (ecordero@af.upr.edu.cu)

2-Centro Universitario de Ciencias Biológicas y Agropecuarias de Guadalajara. Méjico

Abstract

The chlorophylls are the pigments responsible for the green color of the plants and responsible, in presence of light of the photosynthesis, they are double ésteres formed by a sour dicarboxílico, methanol and fitol.

The one derived of chlorophyll it was obtained of the extraction with solvent apolar of the foliage of coniferous. The chlorophylls saponificadas were acidified, they separated and they were neutralized. The IR spectra measured in pills of KBr in ranges of 4000-400 cm⁻¹ in absorbance units in a Nicolet Avatar spectrometer of 360-FTIR, the mensuration parameters were:

Crack program 3

Detecting DTGS-KBr

Sample spacing 2,0000.

Bits digitalizador 20

Height of the filter in passing 20,0000

Frequency of the laser 15798,8 cm⁻¹.

The porfirina is one derived of the structurally simpler than the chlorophyll since it no longer possesses the fitol and the central atom of magnesium.

Presently work the spectra are studied by means of spectrum colorimetry and infrared spectrometry of the one derived of chlorophyll of coniferous.

In the IR spectra of the studied samples the absorbances of the group porfirina and the groups appears –CH₂ and –CH₃, for what is unquestionable the presence of these chemical groups in the same ones. In the structure of the clorinas they are two acids groups α , β insaturated and alifatic saturated acids for

what the vibration of valency of the carbonyl acídic should be complex.

The main maxima of absorption are distributed in blue-violet region (400-500 nm), and red region (600-700 nm) visible spectrum and the smallest absorbance are in the region of the 500-600 nm.

In the IR spectra identifies the absorbances characteristic of the porfirina, methyleno and methyl groups. The complexity of the vibration of valency of the acídic carbonylo is appreciated.

References

1. BETANCOURT, B. A. Special Silviculture from tropical trees. Science and Technical edition. Havana, Cuba. (1983)
2. CORDERO, MACHADO E Doctoral Tesis University of Pinar del Río, Cuba.(2001)
3. GARCÍA J. A., A. BERMELLO ET AL. 1996. The automated assignment of Infrared spectrum: ASIR 1,1. Software implementation. Revista CIENCIA (Venezuela), Vol. 4, Nr. 2. (Apr.-Jun.).
4. GARCÍA J. A., A. BERMELLO Y OTROS. 1999. *Algoritmo para la asignación automatizada de espectros infrarrojo*. Afinidad, Tomo LVI, 484, p. 349 – 359.
5. PROGRAM ASIR v 2.0, 1997, ICIDCA
6. LOVENTALE, V., YAGODIN, V. I., CHLOROPHYLL derivatives from tree foliage. Harvesting and utilization of tree foliage; IUFRO, Project group, P. 05-00 Meeting, Riga,. (1989), p 103-111.
7. Robert J.D. AND CASERIO M.C. Modern Organic Chemistry. (1970)

PURIFICATION AND CHARACTERIZATION OF ZIRCON FOR SORPTION BARRIERS

G. García Rosales^{1*}, E. Ordóñez Regil²

¹ Departamento de Química. Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares. Km. 36.5 Carretera México-Toluca, Ocoyoacac, Edo. de México.

² Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma del Estado de México. El Cerrillo Piedras Blancas, Estado de México.

Introduction

In an effort to contribute to the study of materials that can be used in sorption barriers to sorbs radioactive isotopes from possible leakages in the confinement of high activity radioactive waste repositories, zircon (ZrSiO_4) has been chosen as a component for sorption barriers. Zircon is an abundant mineral in the beach sand in Mexico and has the ability to retain heavy elements in its structures which has led its use in a wide range of geochemical investigations.^[1] This work presents the purification of zircon obtained in Baja California; characterization was performed for crystal structure, thermal stability, molecular structure, isoelectric point, surface area and surface site density. By XRD, IR, TGA, and BET.

Experimental

To obtain the zircon, 100g of beach sand were placed in a teflon beaker with distilled water and another volume of hydrofluoric acid was added. This suspension was heated in a sand bath for 48h. After that, the suspension was filtered and washed with abundant hot deionized water. The purified zircon was grinded until the uniformity of the grain size was reached.

The surface site density can be directly estimated from the potentiometric titration curves of an aqueous suspension of zircon in KNO_3 solutions at 30° C under controlled nitrogen atmosphere using a combined Ag/AgCl electrode. During the batch titrations, the suspension was continuously stirred to prevent powder precipitation. About

3g of dried powder sample were suspended in 30 ml of the supporting electrolyte solution. The suspension obtained was acidified with 0.1M of HNO_3 and shaken for at least 24 h. 0.1M and 0.01M of KOH in deionized water were used as titration solutions to obtain the isoelectric point and surface sites.^[2,3]

Results and discussion

The Crystal structure of beach sand and purified zircon was obtained by X-ray diffraction technique with a Siemens D-500 apparatus. In Figure 1, the XRD spectrum shows: a) non treated beach sand containing zirconium dioxide, silicon dioxide, and zircon as major phases and small quantities of ferrous oxides and aluminosilicates. b) Zircon was identified as a mainly crystalline phase with high purity degree, in agreement with JCPDS card No 6-266.

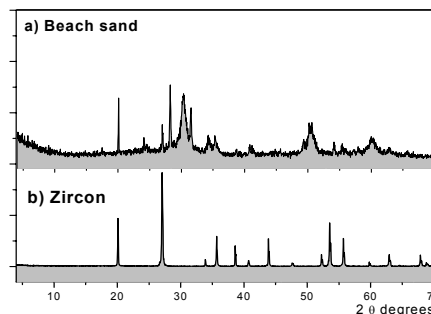


Figure 2. XRD spectra for a) Beach sand, b) Purified zircon.

The infrared spectroscopy was performed with a Nicolette IR 550 spectrophotometer in the range of 4000 to 400 cm^{-1} . This was

useful to identify the molecular structure of zircon based on Si-O and Zr-O functional groups. In Figure 3 the IR spectrum shows the bands corresponding to Si-O and Zr-O groups.

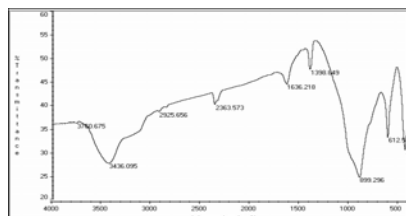


Figure 3. IR Spectrum of Zircon.

The thermal stability of the purified zircon was studied using a TGA-TDA 51TA Instruments Thermal analyzer.^[4] The thermogravimetric analysis indicates that the obtained zircon is highly stable, as is seen in Figure 4. It was observed a slightly weight gain from 23 °C to 200°C, which was due to cover gas sorption after that the line behavior was constant.

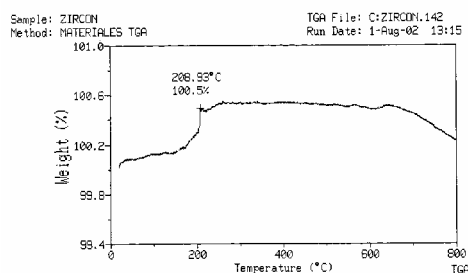


Figure 4. TGA Spectrum of Zircon.

The superficial area was obtained in a Gemini 2360-V3.03 apparatus through the BET-N₂ technique. The superficial area was 1.8 m²/g. The point of zero charge (pzc) was evaluated by mass titration method^[5], the result was pH_{pzc} = 7.2. The surface site densities were calculated using potentiometric titrations under nitrogen atmosphere. The plot of neutralized OH⁻ vs. added OH⁻ curves of the potassium nitrate

background salt and the background salt with zircon is presented in Figure 5. The ratio between the OH⁻ consumed by both suspensions give the equivalent number of OH⁻ which reacted with active sites in solid surface, obtaining the total number of surface sites. Using the Marmier method was possible to calculate the surface site density.^[6] The value found in this work was 5.3 sites/nm², which is very suitable for sorption activity barriers.

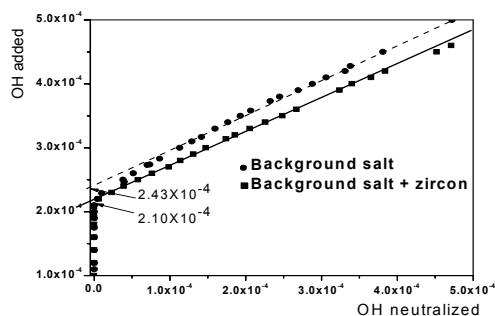


Figure 5. Plot of OH⁻ added vs. OH⁻ neutralized.

The zircon obtained by soft chemistry of beach sand, as raw material, has high purity degree, almost 99%. Their surface properties, like pH_{pzc} and surface site density, suggest that it is a very good material to build barriers for alpha emitter at mineral-water interface.

References

1. Hanchar J.M., Finch R.J., Hoskin P.W.O., American Mineralogist, 86(2001) 667-680.
2. Buik R., Thornett J.R., MacNaughton N.J., Smith J.B. Nature, 375(1995) 574-575.
3. Bell L.C., Posner A.M. and Quirk J.B., J. Colloid Interface Sci., 42 (1973) 250-251.
4. Ordóñez R.E., J. Radioanalytical Nucl. Chem., (1998) 240-241.
5. Noh J.S., Schwartz J.A., J. Colloid Interface Sci., 130(1989)157-163.
6. Marmier N., Delisse A., Fromage F.J., Colloid Interface Sci., 211-1(1999) 54-60.

SÍNTESIS DE POLI(ESTIREN-CO- ϵ -CAPROLACTONA) POR POLIMERIZACIÓN EN MICROEMULSIÓN

Raúl García Velázquez, Martín Rabelero Velasco y Sergio Manuel Nuño Donlucas*

Departamento de Ingeniería Química. CUCEI. Universidad de Guadalajara

* Blvd. Marcelino García Barragán # 1451, 44430, Guadalajara, Jal.

Tel: (33) 36 50 34 01. Fax: (33) 36 19 40 28. E-mail: gigio@cencar.udg.mx

Introducción

La polimerización en microemulsión es un método relativamente novedoso de síntesis de polímeros con el que obtienen partículas hidrofílicas o hidrofóbicas de tamaño nanométrico (< 50 nm)¹. Estas partículas se caracterizan por contener unas pocas cadenas de polímero pero con una alta masa molar (> 106)^{2,3}. La poli(\square -caprolactona) es un poliéster alifático hidrofóbico ampliamente estudiado para desarrollar sistemas capaces de liberar drogas⁴. Por su baja temperatura de transición vítrea (-63 °C) tiene características elásticas, razón por la cual es de interés actual copolimerizarlo con polímeros cuya Tg sea mayor a la temperatura ambiente. De esta manera se podrían obtener materiales en donde la tenacidad mejore. En este trabajo se presenta la síntesis de un copolímero de estireno y \square -caprolactona (PS-co-CL). Después de obtener el diagrama de fases dicho copolímero se sintetizó por polimerización de una microemulsión directa utilizando un surfactante aniónico y un iniciador hidrofóbico.

Materiales y Métodos

El Dodecil Sulfato de Sodio (97%) provenía de Laboratorios TCI. El monómero de ϵ -caprolactona de Fluka tiene una pureza del 99%. El monómero de estireno (99%) de Research Chemicals fue pasado por columna antes de preparar las microemulsiones, para retirar el inhibidor. El peróxido de benzoilo (Aldrich) tiene una pureza del 97% y fue sometido a un proceso de recrystalización con metanol antes de ser usado. La hidroquinona (SPR) tiene una pureza del 99%. El metanol (99%) de Productos Químicos Monterrey. El gas nitrógeno (99.5%) fue suministrado por

Infra y el agua bidestilada era de Productos Selectopura.

El copolímero se sintetizó mediante la polimerización de una microemulsión que contenía una relación másica de 76.5% de agua, 13.5% de Dodecil Sulfato de Sodio y 10% de una relación (también másica) 4/1 de ϵ -caprolactona/estireno. La reacción fué iniciada térmicamente con peróxido de benzoilo a 60 °C previamente disuelto en una pequeña cantidad de estireno.

El copolímero fué precipitado añadiendo un exceso de metanol y posteriormente fue lavado y sometido a 48 horas de diálisis en agua bidestilada a 40 °C. La cinética fué determinada por gravimetría y la caracterización estructural se realizó utilizando dispersión cuasielástica de luz y espectroscopia de infrarrojo.

Resultados y Discusión

En la figura 1 se muestra la evolución de la conversión en función del tiempo para una microemulsión sintetizada con la composición descrita.

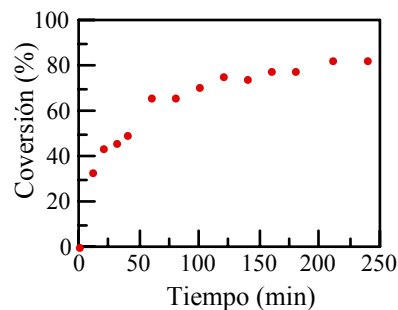


Figura 1 Conversión en función del tiempo de una microemulsión al 10 % de monómeros totales y en donde la relación másica CL/S es 4/1.

La reacción es relativamente rápida alcanzándose conversiones superiores al 50 %

durante la primer hora de reacción. Posteriormente la polimerización se lleva a cabo de una manera mas lenta. A las cuatro horas se tiene una conversión del 82% la cual prácticamente ya no varía aún cuando el tiempo de reacción aumente. Mediciones del tamaño de partícula en función del tiempo muestran que éste aumenta al avanzar el tiempo de reacción hasta llegar a ser prácticamente constante a las 3 horas. A este tiempo la conversión ya no presenta grandes cambios.

En la figura 2 se muestra el espectro infrarrojo de un PS-co-CL obtenido de una muestra extraída a los 120 minutos de reacción. Este espectro fue obtenido después de precipitar el copolímero con metanol lavarlo y someterlo a un proceso de diálisis para eliminar el surfactante y los monómeros residuales.

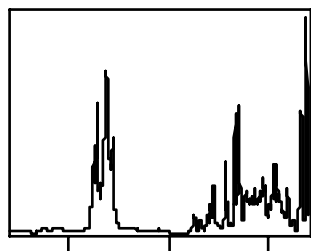


Figura 2 Espectro infrarrojo de un PS-co-CL sintetizado con una relación masa CL/S = 4/1 a las dos horas de reacción.

En este espectro fueron detectadas contribuciones espectrales tanto del estireno como de la ϵ -caprolactona. Así en 3080, 3060 y 3025 cm^{-1} se resolvió el triplete por la tensión del enlace C-H en un anillo aromático monosustituido, en la zona de 1870 cm^{-1} se aprecian los clásicos sobretonos, la banda debida al alargamiento del enlace C=C en el anillo aromático se resolvió en 1602 cm^{-1} y en 700 cm^{-1} se detectó una intensa banda debida a la flexión del enlace C-H. Todas estas bandas son características del estireno. Por otra parte, en 1732 cm^{-1} se aprecia una banda de mediana

intensidad debida a la vibración de tensión del grupo carbonilo (incluido en el grupo éster de la ϵ -caprolactona). De manera similar en 1180 y 1069 cm^{-1} fueron detectadas dos bandas debidas a la tensión asimétrica y simétrica respectivamente del grupo C-O-C incluido en un grupo éster. Ahora estas contribuciones espectrales se deben a vibraciones propias de grupos de la ϵ -caprolactona. El que en este espectro se hayan detectado bandas del estireno como de la ϵ -caprolactona indica que el copolímero fue exitosamente sintetizado.

Conclusiones

El copolímero de estireno y ϵ -caprolactona fue sintetizado por polimerización en microemulsión. La cinética de reacción es relativamente rápida durante la primer hora alcanzándose conversiones superiores al 50%. Al final de la reacción se tienen conversiones cercanas al 82%. El tamaño de partícula prácticamente ya no cambia desde los 180 minutos de reacción.

Referencias

- 1.- F. Candau en "Comprehensive Polymer Science", G. C. Eastwood, A. Ledwith and P. Sigwalt (Eds.), Vol 4, Pergamon Press, New York (1989).
- 2.- J. E. Puig en "Encyclopedia of Polymeric Materials", J. P. Salamone (Ed.), Vol 4CRC Press, Boca Raton, FLA (1996).
3. L. A. Rodríguez Guadarrama, E. Mendizabal, J. E. Puig and E. W. Kaller, J. Appl. Polym. Sci. 48, 775 (1993).
- 4.- R. L. Dunn, J. P. English, J. D. Strobel, D. R. Cavar y T. R. Tice. en "Polymers in Medicine III"; C. Migliaresi, L. Nicolais, P. Guisti, E. Chiellini (eds.) Elsevier, Amsterdam (1998).

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo concedido por el CONACyT a través del proyecto: 39808-Y.

ANÁLISIS CINÉTICO DEL MECANISMO DE POLIMERIZACIÓN VIA NITRÓXIDOS

⁽²⁾Edgar Espinosa Rodríguez*, ⁽¹⁾Eduardo Vivaldo Lima, ⁽¹⁾Martha Albores Velasco, ⁽³⁾Larissa Alexandrova, ⁽²⁾Enrique Saldívar Guerra

⁽¹⁾ Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química, Edificio "B" División de Estudios de Postgrado. Laboratorio 202. C. U. México D.F., México, vivaldo@servidor.unam.mx.

⁽²⁾ CID-GIRSA, Avenida de los Sauces No. 87 Parque Industrial Lerma, Lerma, Estado de México C.P. 52000, México, eespinoza@mail.girsa.com.mx, esaldiva@mail.girsa.com.mx.

⁽³⁾ Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Investigaciones en Materiales, Depto. de Polímeros. Circuito Exterior s/n, C. U. México D.F., México, laz@servidor.unam.mx.

Resumen

La importancia de un mayor conocimiento del mecanismo cinético que envuelve a la polimerización controlada y de manera especial a la mediada con agentes nitróxidos se ha convertido en una necesidad para los grupos actuales de investigación de este campo por razones ya publicadas en diversos trabajos.

El establecer un algoritmo de cálculo sobre la base de un mecanismo de reacciones planteadas para ajustar los resultados experimentales a una predicción de tendencias, es una acción realizada en diversos ámbitos desde hace bastante tiempo, para los procesos de polimerización por radicálica controlada existe un programa de este tipo ya comercial llamado PREDICI, la evaluación de estos resultados junto con los de otro programa de ajuste generado por E. Saldívar y J. Bonilla es hecha con datos experimentales obtenidos por Resonancia Paramagnética Electrónica (EPR) así como también poder estudiar la sensibilidad que presentan las constantes principales del mecanismo en los resultados obtenidos.

Los datos experimentales presentados en este trabajo son pesos moleculares, conversión y análisis por Resonancia Paramagnética

Electrónica (EPR); con esta información se aprecia un comportamiento que sugiere una ligera diferencia en la rapidez de polimerización y la rapidez con que se generan los radicales de iniciación.

Todo el desarrollo experimental se llevó a cabo utilizando la técnica de química combinatoria, tal fue el caso que todo el estudio se llevo a cabo en tan solo dos semanas. La síntesis se realizo en un equipo combinatorio denominado Parallel Pressure Reactor-48 (PPR-48 de SymyxTM) y la medida de los pesos moleculares se obtuvo de un GPC de alta velocidad de análisis denominado Rapid GPC de SymyxTM, localizados en el Centro de Investigación y Desarrollo CID de GIRSA.

Referencias

- 1.- J. Bonilla, E. Saldívar, A. Flores-Tlacuahuac, E. Vivaldo-Lima, R. Pfaendner, F. Tiscareño-Lechuga, *Polym. React. Engineer.* 10, 4, 227-263, 2002.
- 2.- C.J. Hawker, A.W. Bosman, E. Harth, *Chem. Rev.* 2001, 101, 3661-3688.
- 3.- R. Cuatrecasas, M. Albores-Velasco, E. Saldívar, *Enviado a Journal of Polymer Science*, 2003.
- 4.- P. Desmazes, J. Lutz, F. Chauvin, R. Severac, B. Boutevin, *Macromolecules* 2001, 34, 8866-8871

KINETICS STUDIES OF THE CURING OF A RESIN MODIFIED BY PPSU BY CONVENTIONAL AND MODULATED TEMPERATURE DSC

Asdrúbal Cedeño* and Humberto Vázquez
Universidad Autónoma Metropolitana
Departamento de Física – Area de Polímeros
México D.F – México.
asjece@yahoo.com, hvto@xanum.uam.mx

Introduction

Curing thermosetting materials generally involves the transformation of low molecular weight liquids to amorphous networks with infinite molecular weight by means of exothermic chemical reactions. Knowledge of the cure rate and its dependence on temperature and conversion is important for predicting the course of the reaction for a certain thermal treatment. In this contribution, we use an isothermal model to study the curing kinetics of an epoxy system containing diglycidyl ether of bisphenol-A (DGEBA) and diamino diphenyl sulphone (DDS) as curing agent, and its blends with the thermoplastic, polyphenylsulfone (PPSU) at 5, 10 and 15 phr (where phr represents the number of parts by mass quantity of PPSU per hundred parts of DGEBA epoxy resin). The curing kinetics has been studied by conventional differential scanning calorimetry (DSC) and temperature modulated DSC (TMDSC).

Experimental Details.

The epoxy resin used here was diglycidyl ether of bisphenol-A (DGEBA), and the hardener used was 4,4' diamino diphenyl sulphone (DDS) and the thermoplastic modifier was polyphenylsulfone (PPSU); all materials were supplied by Aldrich Chemical Co. The thermoplastic-modified mixtures were prepared in the following way. First, the corresponding weighted amount of PPSU was dissolved in dichloromethane, the DGEBA was then added and stirred until complete dissolution of the resin. The solvent was removed afterwards by heating at 80 °C *in*

vacuo; and DDS, in a stoichiometric epoxy/amine ratio, was added at 135 °C, and dissolved by continuously stirring the mixture for 15 min. Conventional differential scanning calorimetry (DSC) and temperature modulated DSC (TMDSC), dynamic and isothermal modes, were carried out in a *TA Instruments* DSC model 2920 (in a dry nitrogen atmosphere). Runs at different heating rates (2.5, 5, 10, 15 and 20 °C/min), for conventional DSC measuring, in a temperature range from 30 to 350 °C, for dynamic measurements; and runs at several temperatures (modulated DSC), for isothermal measurements were performed. The modulation conditions used in the isothermal curing reaction were amplitude of 0.5 °C and a period of 60 sec. The non isothermal MDSC were performed at an underlying heating rate of 5 °C/min and the same modulation conditions as in isothermal experiments.

Results and Discussion.

Figure 1 shows the time dependence of heat of reaction of the DGEBA/DDS/PPSU semi-IPN containing 10 phr of PPSU during isothermal curing at different temperatures measured by TMDSC. For all the samples, the rate of the exothermic epoxy/amine reaction increases first and get a maximum in the exothermic heat flow. This is indicative of an auto-acceleration in the rate-reaction, which arises from autocatalysis of the epoxy/amine reaction by hydroxyl groups formed during the amine reaction [1]. It can be seen that for semi-IPNs this maximum is shifted to longer curing times. Also, the width of the maximum increases with increasing content of PPSU which reflects a slower reaction rate and it can

be explained by the decreasing of reacting groups concentration and/or by a decrease of the diffusion coefficient due to the presence of PPSU.

A well detailed description for the epoxy/amine reaction in terms of a mass-controlled autocatalytic reaction can be made with the autocatalytic model, which is a phenomenological approach developed by Kamal [2]. The general equation assumed for the curing process is:

$$\frac{d\alpha}{dt} = (k_1 + k_2 \alpha^m)(1 - \alpha)^n$$

where α is the conversion, k_1 and k_2 are the rate constants with two different activation energies; m and n are the kinetic exponents of the reactions, and $m + n$ the overall reaction order.

For the determination of the curing kinetics by means of an autocatalytic model, first, the isothermal curing is carried out at several temperatures, then the experimental rate equation (α , $d\alpha/dt$) is determined for the complete course of the reaction, and finally, the experimental results are adjusted with the kinetic equation. Thus, the reaction orders and the rate constants are obtained for each temperature. In this study, the parameters m , n , k_1 , and k_2 were estimated using the least-squares method.

Plots of the isothermal conversion, α , as a function of curing time at various PPSU content, at 160°C, are shown in Figure 2. As can be seen, they all exhibit a rapid increase in conversion, early in the cure, followed by a cessation of reaction as the material vitrifies.

The vitrification was analyzed by TMDSC using the modulus of the complex heat capacity, $|C_p^*|$. For the data shown in Figure 1, the vitrification times obtaining were 290, 178,

145 and 136 min for curing temperatures of 140, 160, 180 and 200 °C, respectively.

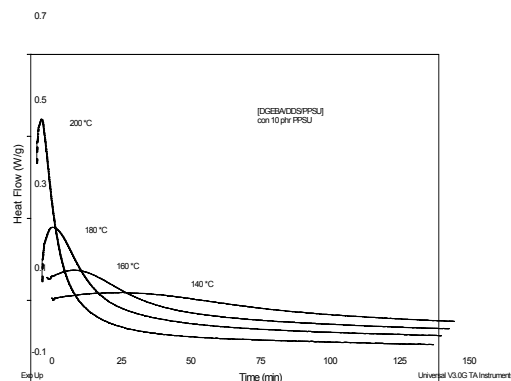


Figure 1. Curing time dependence of the heat flow during the isothermal reaction for the semi-IPN containing 10 phr PPSU measured by TMDSC. The curing temperatures are indicated

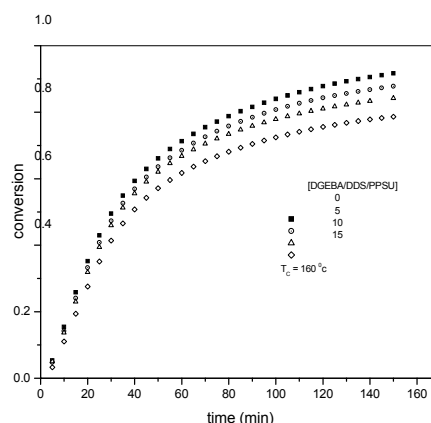


Figure 2. Curing time dependence of conversion, α , obtained from the data in Figure 1 at 160 °C.

References.

- [1] Horie K. and Hiura H., *J Polym Sci (Part A-1)* **8**: 1537 (1970).
- [2] Jungang G. and Yanfang L., *Polymer Int* **49**: 1591 (2000).

MODIFICACIÓN DE LA ACTIVIDAD SUPERFICIAL DE TINTAS ENCAPSULADAS PARA SU ELIMINACIÓN POR LAVADO

M en C. María Gabriela Peña Hernández*, Dr. José Turrado Saucedo, M en C. Alma Rosa Saucedo Corona, M en C. Rigoberto Gómez VillicañaDr. Jesús Arellano Ceja. Universidad de Guadalajara

Introducción

El papel autocopiante presenta dificultades tecnológicas para lograr incorporarse como fuente de fibra recuperada para el reciclado del mismo, por lo que se estudia una alternativa viable de destintado por lavado el cual se basa esencialmente en la diferencia de tamaño existente entre las partículas de tinta y las fibras de celulosa, ayudado con un tensoactivo para tornar hidrofílicas las cápsulas de tinta y separarlas de la superficie de este tipo de papel eliminándolas por la corriente de agua. Con los datos obtenidos en la experimentación y su posterior evaluación por medio del número de cápsulas / tinta residuales y factor de reflexión a 457 nm se dan las condiciones óptimas a las que se lleva a cabo el destintado por lavado de este tipo de papel.

Materiales

El papel autocopiante usado en el estudio es el denominado autocontenido (SC), papel que se recubre con cápsulas (material polimérico) y un recubrimiento receptor que se encuentran en el mismo lado de la hoja. El reactivo químico utilizado fue el tensoactivo ISTEMUL 780 y es un dispersante, desarrollado para aplicarlo en el proceso de destintado por lavado de papel desperdicio. La experimentación se realizó en el Departamento de Madera, Celulosa y Papel de la Universidad de Guadalajara.

Métodos

Las pruebas consistieron en someter dichas formas bancarias, previamente desintegradas a un proceso de destintado por lavado. El tensoactivo iónico adicionado beneficia el fenómeno de detergencia y debe ser compatible con la acción dispersante. La suspensión se pasa a través de tamices de dimensión de malla apropiada, que permiten

el paso de las partículas de tinta y retienen las fibras. Este método es más efectivo en la eliminación de partículas de tinta cuyo tamaño es alrededor de las 20 μm . (1), (2), (3). Los sólidos de mayor tamaño son retenidos por el colchón filtrante y con el agua se descargan las partículas de menor tamaño, eliminando las cápsulas de tinta por la corriente de agua que se elimina de la celda de lavado. (4) Las condiciones que se controlaron para realizar el destintado y separar así las cápsulas/tinta del material fibroso fueron: pH (9-11), temperatura (30-60 °C), tiempo de contacto (2-12 min.) y dosificación del tensoactivo (0.1-0.5 %). Los resultados de la combinación de variables, fueron analizados por el programa Stat Graphics.

Las hojas se hacen por medio de un formador de hojas Tappi, según la técnica T 205 sp-95. (5) Las hojas Büchner se realizaron bajo la técnica (T218 sp 97) (5). Las partículas residuales se evalúan mediante la técnica empleada por el programa de computadora Dot Counter 2.0 que registra el tamaño de partículas en un área de 100 cm^2 . El factor de reflexión se evaluó a 457nm y según las técnicas Tappi T 527 om 94 y Tappi T 525 om 92. (6) y cada prueba analizada mediante el equipo Elrepho, proporciona los componentes cromáticos L^* , a^* y b^* .

Resultados

Los resultados se hacen visibles en la imagen de la prueba favorable con y sin presión en la hoja Tappi, (figura 1 y 2) tomadas por el analizador de imágenes con 10x de aumento.

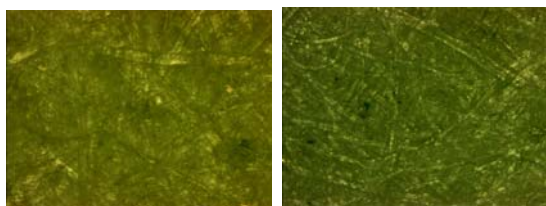


Figura 1.

Figura 2.

La figura 3 muestra el factor de reflexión para las hojas Tappi, la prueba inicial, prueba del blanco, prueba no favorable y la prueba favorable.

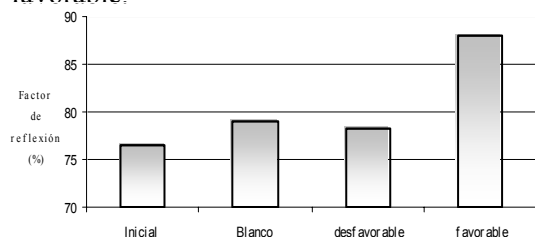


Figura 3. Factor de reflexión para diferentes pruebas en las hojas Tappi

El factor de reflexión para la prueba óptima fue de 88 % en contraste con la prueba inicial que obtuvo un valor de 76 % por lo que se comprueba que el factor de reflexión fue mayor a las condiciones propuestas por el diseño experimental y aplicadas en el destintado.

Discusión

En el marco del presente trabajo, se deduce que el proceso de destintado por lavado, resulta favorable en cuanto a las formas autocopiantes, derivándose que la influencia del tensoactivo y el tiempo de contacto son primordiales para llevarse a efecto un destintado efectivo.

El análisis de la ceniza de la hoja autocopiante, alcanzó un 14.15%, lo que significa que parte del peso de la muestra para el destintado, está ligado con los finos, y de esta manera se prueba el rendimiento obtenido por el proceso de lavado.

Conclusiones

El destintado por lavado presenta una opción viable para efectuarse el destintado de los papeles autocopiantes representados en fichas del banco, el porcentaje de eliminación que se logró fue del 77 % para la formación de la hoja Tappi y para la hoja Büchner fue de 90 %.

Las mejores condiciones de este trabajo experimental son las siguientes: pH de 11, temperatura de 60 °C, tiempo de contacto con el tensoactivo de 12 minutos y dosificación del tensoactivo de 0.5 %, para las hojas Tappi y de igual manera para las hojas Büchner.

El tamaño de partículas es concluyente para este proceso, cuya eficiencia en la eliminación de los componentes de la tinta está además en función de fenómenos superficiales, corrientes hidráulicas y efectos mecánicos.

Referencias bibliográficas

1. CARRASCO, F. "Procesos de destintado del papel". Rev. Investigación y técnica del papel. No. 113. Tomo 29. Julio 1992. 512 pp.
2. Proceso de fabricación de pasta de papel recuperada. Fundación Ecología y Desarrollo Zaragoza ahorra y recicla papel. (D.E., 2002) www.ecodes.org
3. Impresos en continuo, S. A. "Evolución en la impresión" Alcalá de Guadaira (Sevilla), (DE; 2002) www.imprecontsa.es
4. HORACEK, Robert G. and JARREHULT, Bengt. "Chemical application expands in washing/flotation deinking systems" Rev. Pulp & paper. Vol. 63, Núm. 3, march 1989, 97 pp.
5. TAPPI Test Methods. 1998-1999 test methods. Ed. Tappi press. Printed in the United States of America. 1998.

ENTRECruzAMIENTO DE FORMULACIONES DE PVC SOMETIDAS A TRATAMIENTO CON RADIACIONES GAMMA DE ^{60}Co

A. Castañeda¹, *R. Benavides¹, M. E. Martínez-Pardo², M. R. Rangel¹

¹Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA), Blvd. Enrique Reyna H. 140, C.P. 25100 Saltillo, Coahuila. robertob@polimex.ciqa.mx.

²Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ), Apdo. postal 18-1027, Col. Escandón, 11801, México D.F., México.

En la actualidad los polímeros que se utilizan como aislamiento de cables y alambres eléctricos para aplicaciones específicas, requieren de propiedades mecánicas y eléctricas superiores a las que se obtienen por métodos convencionales. En particular, se requiere que un aislamiento sometido a temperatura elevada producida por una descarga eléctrica no se funda. Estas propiedades se pueden obtener mediante el uso de radiación electromagnética, que altera la naturaleza física y química del polímero, desarrollando estructuras entrecruzadas con altas temperaturas de fusión, mayor resistencia tensil y química.ⁱ

La tecnología para entrecruzar PVC con radiaciones, fue desarrollada desde hace varias décadasⁱⁱ, por consiguiente ha sido utilizado con formulaciones típicas de esa época, donde el polímero es estabilizado con materiales que contienen metales pesados, como el plomo o el cadmio; sin embargo actualmente estos se están sustituyendo por estabilizadores no tóxicosⁱⁱⁱ.

En este trabajo se analizan formulaciones que contienen plomo como estabilizador, para comparar los resultados con formulaciones que contienen estabilizadores de Ca/Zn los cuales no son tóxicos y de esta manera probar si las propiedades finales de las formulaciones no tóxicas son similares a las de las formulaciones tradicionales.

Para realizar este estudio se prepararon 2 formulaciones que se muestran en la tabla 1.

La preparación de las formulaciones se realizó en un molino de rodillos a 150 °C, para luego preparar placas por moldeo por compresión a 180 °C y mediante suaje obtener probetas posteriormente.

Componentes	Formulación 1 (pcr)	Formulación 2 (pcr)
PVC	100	100
Plastificante	55	55
Carga	50	50
Otros aditivos	0.5	0.5
Agente entrecruzante	10	10
Estab. de plomo	5	-
CaSt ₂	-	2
ZnSt ₂	-	1

Tabla 1. - Componentes de las formulaciones

Las muestras se expusieron a radiación Gamma de ^{60}Co a dosis de 50, 75 y 100 kGy, en atmósferas inerte y oxidativa. La caracterización constó de pruebas físicas como % de elongación y estabilidad térmica, degradando en un horno automático a 120 °C y con 5 muestras a intervalos de tiempo regulares. Además de pruebas químicas tales como extracción Soxhlet para medir el entrecruzamiento, y espectroscopia infrarroja para medir la formación de polienos.

Los resultados de elongación se pueden observar en la gráfica de la figura 1.

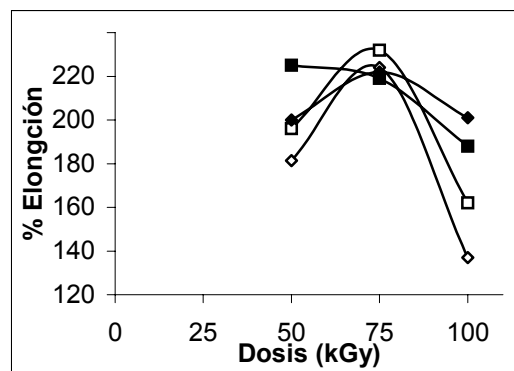


Fig. 1.- Cambios de elongación con respecto a la dosis (○) Formulación 1 irradiada en argón, (▲) Formulación 1 irradiada en aire, (□) Form. 2 irradiada en argón, (■) Form. 2 irradiada en aire.

Esta gráfica permite establecer que la tendencia general es a reducir la elongación con el incremento de la dosis, debido al proceso de degradación. Sin embargo a 75 kGy existe un efecto de combinación entre el entrecruzamiento y la degradación, que origina un máximo en la propiedad.

Por otro lado, los resultados obtenidos en % de gel (fig. 2) muestran una tendencia contraria a la elongación, indicando que a mayores dosis de radiación el % de gel es mayor. Estos resultados son congruentes con los obtenidos en elongación, ya que a 75 kGy se observa la disminución en % de gel en atmósfera inerte.

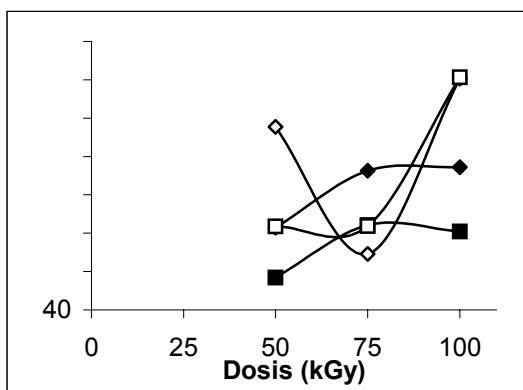


Fig. 2.- Cambios de % de gel con respecto a la dosis
(○) Formulación 1 irradiada en argón, (△) Formulación 1 irradiada en aire, (□) Form. 2 irradiada en argón, (■) Form. 2 irradiada en aire.

Con respecto al análisis de espectroscopia infrarroja, midiendo la banda de polienos a 1599 cm^{-1} se encontró que la formulación que contiene plomo, muestra mayor formación de ellos, a diferencia de la formulación que contiene los estabilizadores de Ca/Zn (2:1) la cual tiene menor absorbancia de esta banda, con esto se corrobora que el estabilizador de plomo solo captura el HCl desprendido del PVC, lo cual ya se ha reportado^{iv,v}.

La estabilidad térmica de las formulaciones indicó que la dosis de 75 kGy es la que muestra mayor estabilidad térmica para las dos formulaciones en todos los tiempos de calentamiento, sin embargo a 100 kGy para la formulación que contiene los estabilizadores de Ca/Zn (2:1) hay indicios de degradación importante en los tiempos más largos de calentamiento.

En general, se concluye que la formulación que contiene estabilizadores Ca/Zn tiene comportamientos muy similares a los que se observan en la formulación con estabilizador de plomo.

En cuanto a elongación y % de gel, se observó mayor entrecruzamiento a 100 kGy de dosis, además de que la atmósfera inerte favorece al entrecruzamiento. Sin embargo, los análisis de estabilidad térmica muestran que a 75 kGy es la dosis en la cual ambas formulaciones y atmósferas son mas estables térmicamente.

Los resultados de la espectroscopia infrarroja muestran que la formulación de los estabilizadores de Ca/Zn forman menor cantidad de polienos, con respecto a la de plomo.

Referencias Bibliográficas

- ⁱ Encyclopedia of Chemical Technology, "Radiation Curing", Vol. 19 (1980)
- ⁱⁱ Charlesby A. "Atomic Radiation and Polymers", Pergamon Press, Oxford (1960)
- ⁱⁱⁱ Kaseler T., "Journal of Vinyl Technology", Vol. 15, No. 4 (1993)
- ^{iv} Gachter M., "Plastics Additives", 3 Ed, Hanser Publishers, N. Y. (1990)
- ^v Baker P., Grossman F., "Non Lead Stabilizers", Synthetic Products Company (1998)

SÍNTESIS DE ARCILLAS PILAREADAS USANDO POLI(ESTIRENO) COMPARTIMENTALIZADO

N. Sosa^{1*}, R. García¹, L.I. Pérez¹, J.R. Coronado¹, R. Antonio¹, G. Sandoval¹, L.A. García²

¹Instituto Tecnológico de Cd. Madero, J. Rosas y J. Urueta s/n, Col. Los Mangos, Cd. Madero, Tam., C.P. 89440, Tel-Fax (833)2158544, e-mail: noesosa@hotmail.com, jgsandor@yahoo.com.mx

²Instituto Mexicano del Petróleo, Eje Central L. Cárdenas 152, 07730, México, D.F.

Introducción

Recientemente se han publicado trabajos sobre arcillas pilareadas en donde han logrado obtener materiales con una alta estabilidad hidrotérmica y distribuciones de poro del tipo mesoporosas⁽¹⁻³⁾.

Al aumentar el área superficial de la matriz del catalizador habrá un efecto positivo en el octano de la gasolina de 0.5 a 1.5 en el RON, de igual forma existe un mejoramiento en el índice de cetano de 1.7 a 2.9 números. Además son más resistentes a la desactivación por contaminación de V y Ni que los catalizadores con matrices de menor área superficial. Los sitios ácidos en la matriz del catalizador actúan como "sitios de sacrificio" los cuales protegen a la zeolita de ser envenenadas en el catalizador. También se ha demostrado que las propiedades del catalizador con matrices activas pueden reducir cerca del 40% los fondos de la unidad de FCC⁽⁴⁾.

Nuestro objetivo es el desarrollo de arcillas pilareadas con porosidad regulada utilizando Poli(estireno), PS, emulsificado con bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB) como agente estructurante, y Ludox TMA como agente pilareante, a fin de que presenten ventajas como la de formar estructuras con un amplio orden de porosidad, alta resistencia hidrotérmica y mayor tolerancia a venenos.

Metodología

Síntesis de la Matriz. En un vaso de precipitado se colocaron 52.5 mL de H₂O desionizada a la que se le agregaron 7.1 g de montmorillonita las cuales se mezclaron durante 20 minutos con agitación magnética. Después se agregó 131.8 g de PS, estabilizado con CTAB continuando la mezcla por un tiempo de 25 min hasta disolución; 10 min

después se agregó 10.7 g de Ludox TMA y se agitó durante 10 min. Se colocó en el reactor y se introdujo en un baño de temperatura constante a 60°C durante 24 h. La arcilla se seco a 75°C y posteriormente se calcinó, primero utilizando una rampa de calentamiento de 2.5°C/min en atmósfera de N₂ hasta 650°C y bajo esta temperatura se calcinó en atmósfera de aire grado extra seco, con flujo de 30 mL/min durante 24 hr. La arcilla ya calcinada se enfrió en corriente de aire hasta temperatura ambiente (muestra MTSO2).

Caracterización. La distancia interlaminar de las muestras antes y después de calcinación se evaluaron por difracción de rayos X, en un equipo Bruker AXS, modelo D8 Advanced. El análisis térmico se llevó a cabo en un analizador térmico diferencial TA Instruments SDT 2960 Simultaneous DSC-TGA.

Resultados

En la Figura 1 se muestra el análisis térmico de la muestra MTSO2 preparada con PS y la montmorillonita, en la cual se observa una pérdida de peso a 400°C debido a la pérdida de la fase orgánica. Posteriormente se mantiene estable a temperaturas superiores a 450°C.

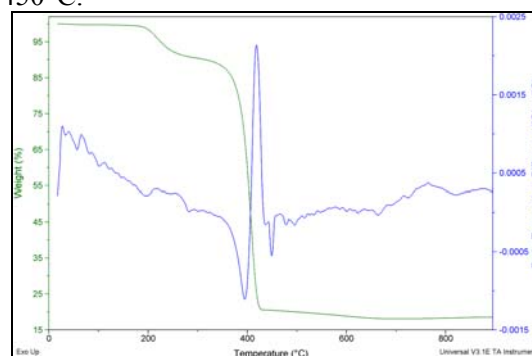


Figura 1. TGA de la muestra MTSO2 antes de ser calcinada.

En la Figura 2 se muestra el análisis térmico de la muestra MTSO2 preparada con PS y la montmorillonita, en donde se observa una pérdida de casi el 2% en peso en el intervalo de 30 a 750°C. Esto demuestra que la arcilla preparada por este método es estable, esperando comprobar estos resultados a una mayor temperatura.

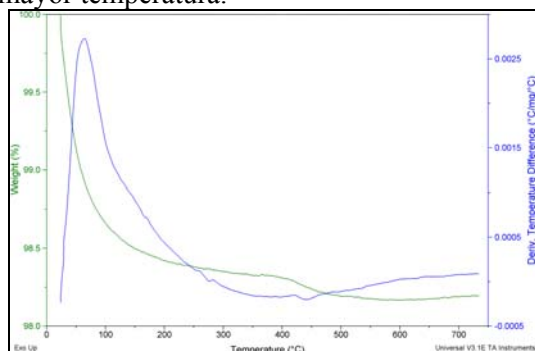


Figura 2. TGA de la muestra MTSO2 ya calcinada.

Los resultados de deshidratación del 2-propanol se muestran en la Figura 3. La actividad mostrada por el catalizador indica que posee propiedades ácidas, este parámetro mejora sensiblemente con un incremento en la temperatura.

La distribución de productos indica además que se tiene mayormente sitios ácidos (propileno), aunque la formación de acetona indica la presencia de sitios básicos y el diisopropileter confirma la presencia de ambos sitios.

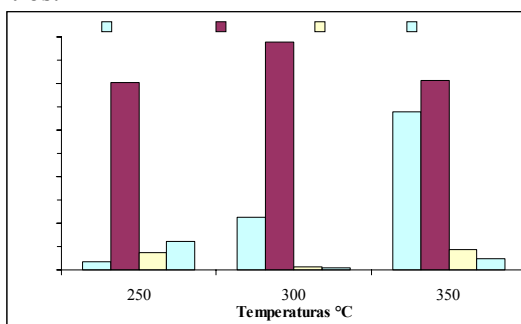


Figura 3. Deshidratación de 2-propanol usando la muestra MTSO2.

La desintegración catalítica de n-octano, muestra conversiones son bajas, esto pone de manifiesto el potencial de estas arcillas pilareadas para utilizarse como matrices en los catalizadores de desintegración catalítica (Figura 4).

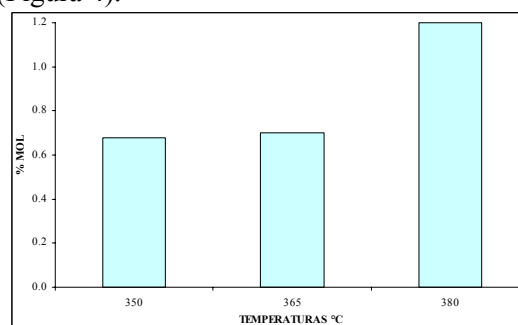


Figura 4. Desintegración catalítica de n-octano usando la muestra MTSO2

Bibliografía

1. CARRADO, K.A., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **31**, 1654 (1992).
2. CARRADO, K.A.; THIYAGARAJAN, P.; ELDER, D.L.; in *Synthesis of Porous Materials; Zeolites, Clays and Nanostructures*, M.L. Ocelli, H. Keller (Eds.), Marcel Decker, New York, 551 (1997).
3. LÓPEZ-ORTEGA, A., Tesis de Licenciatura, UNAM, México (1998).
4. NAVARRO, U., OVIEDO, L.A., Y TRUJILLO, C.A., *Actas del XVI Simp. Iberoamericano de Catal.*, A. Centeno, S.A. Giraldo, E.A. Páez Mozo (Editores), Cartagena de Indias, Colombia, 23-28 de agosto de 1998, **I**, 151-156.
5. SILVERMAN, L.D.; WINKLER, S.; TIETHOF, J.A.; WITOSHKIN, A., *Matrix Effects in Catalytic Cracking, 1986 NPRA Annual Meeting*, Los Angeles, California, March 23-25, 1986.

ESTUDIO DEL EFECTO SINERGISTICO ENTRE HALS Y AMINAS OLIGOMERICAS PARCIALMENTE IMPEDIDAS EN POLIETILENO

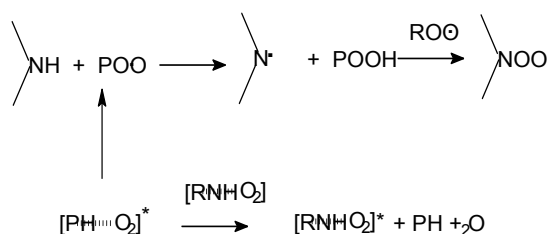
Maria Lydia Berlanga Duarte.^{a,b} Alfredo Rosales Jasso ^a

^aCentro de Investigación en Química Aplicada. Blvd. Enrique Reyna H. No.140, C.P. 25100. Saltillo, Coahuila, México.

^bUniversidad Nacional Autónoma de México. Facultad de Química. México D.F. C.P.04510.

Introducción

Para explicar la actividad de algunas aminas el mecanismo propuesto por Gijssman [1] establece como punto central la desactivación de complejos polímero-oxígeno excitados. En su estudio evalúa aminas que individualmente no muestran ningún efecto importante en la estabilización del PE, sin embargo, cuando son combinadas con HALS, la actividad mostrada por las mezclas HALS-amina es mejor que la observada en formulaciones que sólo tienen HALS. Para explicar este sinergismo entre el HALS y una amina sin actividad fotoestabilizadora se supone que el HALS actúa neutralizando radicales peroxi mientras que la amina adicional desactiva los complejos polímero-oxígeno excitado [2,3] formando complejos de transferencia de carga (CTC's) de Amina-Oxígeno.



Esquema 1. Formación de complejos de transferencia de carga (CTC's) de Amina-Oxígeno.

Si el HALS no está presente, la concentración de radicales peroxi se hace demasiado grande y se promueve la formación de radicales propagantes de la reacción de oxidación, haciendo que el efecto de desactivación de los complejos excitados de polímero-oxígeno se vuelva insignificante en el proceso de estabilización del polímero. El complemento de actividad entre el HALS y la

amina permiten que el PE formulado con esta combinación, muestran tiempos mayores para alcanzar un índice de carbonilo (IC) de 0.06 [4].

Reactivos y materiales

2,2-dicloropropano, 1,3-diamino-2,2-dimetilpropano, 1,2-diamino-2-metilpropano, bicarbonato de sodio, Sílica gel 70-230 malla de 60°A, fueron obtenidos de Aldrich (USA). El tetrahidrofurano, Metanol, cloroformo y éter etílico fueron obtenidos de J.T. Baker, USA.

El polietileno de media densidad en polvo sin aditivos fue obtenido de BP Chemicals, Grangemouth, UK., los aditivos en polvo comerciales como el *chimassorb* 944 (HALS) y el *Irganox* 1330 (Antioxidante), fueron obtenidos de Ciba-Geigy Corp., Basel.

Parte experimental

Se sintetizaron aminas oligoméricas a partir de 2,2-dicloropropano con: a) 1,2-diamino-2-metilpropano (**aditivo A1**); b) 1,3-diamino-2,2-dimetilpropano (**aditivo A2**), siguiendo el procedimiento general: se mezclaron 5 g. (4.62ml, 0.04425 moles) de 2,2-dicloropropano, 3.90g (4.38 ml, 0.04425 moles) de 1,2-diamino-2-metilpropano, 7.43g. de Bicarbonato de sodio, (0.0885 moles) y 3 ml. de agua destilada en 160 ml. de THF (previamente destilado). La mezcla de reacción se dejó con agitación constante a temperatura ambiente por 288 horas, después de las cuales el sólido obtenido en la mezcla de reacción, fue filtrado y lavado con cloroformo para separar la amina sin reaccionar. Finalmente el sólido residual fue lavado con metanol. El producto de reacción, fue aislado por precipitación en metanol, disolviendo en metanol en caliente y precipitando después con éter etílico, el sólido

blanco fue secado en una estufa de vacío a 40 °C, obteniendo un peso de 8.7g. del aditivo A1 y 8.8g. para A2, con un pH de 9-10.

Formulaciones de aditivos evaluadas en MDPE

Los productos sintetizados (A1 y A2) fueron formulados en polietileno de media densidad. Se elaboraron películas por moldeo por compresión y estas fueron degradadas por la acción de la luz UV (313 nm) y del calor a 100°C para determinar el tiempo requerido para alcanzar un índice de carbonilo de 0.06. Se compararon con un antioxidante comercial (*Irganox 1330*) y un estabilizador UV comercial (*Chimassorb 944*).

Resultados

Formación de grupos funcionales con radiación UV.

Al comparar los cambios en la concentración de grupos vinilo, carbonilo e hidroperóxidos, que se han formado en el intervalo comprendido entre la finalización del período de inducción (t_i) y el tiempo que se requiere para alcanzar el $IC=0.06$ (t_o), se observó que las formulaciones que muestran un mejor control de la degradación son las que contienen la combinación A_x con *chimassorb* se observa una buena correlación entre la concentración de los grupos vinilo y los carbonilo lo cual sugiere que se forman simultáneamente, por lo que parece estar operando principalmente el rompimiento tipo Norrish II.

Formación de grupos funcionales con exposición térmica.

En el caso de la degradación térmica la característica principal que se presenta en la etapa comprendida entre la finalización del período de inducción (t_i) y el tiempo que se requiere para alcanzar el $IC=0.06$ (t_o), es que la concentración de grupos vinilo (909cm^{-1}) disminuye conforme aumentan los grupos

carbonilo y peróxido. Lo anterior sugiere que los radicales peroxi están reaccionando estas dobles ligaduras

El complejo amina-oxígeno excitado disipa la energía por emisión sin producir nuevos radicales que propaguen la degradación.

Al igual que en las pruebas de envejecimiento UV, en la prueba de envejecimiento térmico las muestras que sólo contienen las aminas sintetizadas no muestran un efecto importante en la estabilización térmica del PE, pero si aumentan la actividad del antioxidante como el *Irganox 1330*

Conclusiones

Resultados de irradiación UV muestran que independientemente de la concentración de aditivos comerciales, cuando el aditivo A1 ó A2 es combinado con *chimassorb 944*, un efecto sinérgico es observado y una buena correlación entre carbonilos y formación de dobles enlaces es observado, explicado por el proceso Norrish tipo II.

En exposición térmica el efecto sinérgico es observado cuando el aditivo A1 ó A2 es combinado con *irganox 1330*. La concentración de grupos vinílicos decrecen mientras la concentración de carbonilos y peróxidos incrementan indicando que la formación de dobles enlaces es menos importante que la formación de carbonilos.

Referencias

1. Gijsman, Pieter; *Polymer*, **43**, 1573 (2002)
2. Gijsman, P.; Hennekens, J. and Tummers, D.; *Polymer Degradation and Stability*, **39**: 225 (1993).
3. Gijsman, P. and Dozeman, A.; *Polymer Degradation and Stability*, **53**: 45 (1996).
4. Scoconi, M. and Cimmino, M. and Kaci. *Polymer*, **41**, 7969 (2000).

PREPARATION OF POLY(VINYL ALCOHOL) MICROCAPSULES CONTAINING PHOTOCHROMIC COMPOUNDS

Rosa Ángela Ramírez Rodríguez ; Aída Esmeralda García Valdez ; Luis Ernesto Elizalde Herrera; Josefina Zamora Rodríguez; Esmeralda Saucedo Salazar^a.

^a Centro de Investigación en Química Aplicada, Blvd. Enrique Reyna Hermosillo. No.140,C.P.25100. Saltillo, Coahuila, México. ^b Instituto Tecnológico de Saltillo. Blvd. V. Carranza No. 2400 C.P. 25280, Saltillo, Coahuila, México

Introduction

Photochromic organic compounds¹ are an interesting group of fotoresponsive material which present a reversible transformation of chemical specie induced by electromagnetic radiation applicated in the optical field². Those materials are particularly excellent in the repeated coloring/decoring response, however the inestability of the active form improve the protection from different ambiental factors: oxygen, toxic vapors and contaminants, etc. The microencapsulation is one of the best methods to protect the compound of the surrounding medio giving good durability to the material the core.

Polyvinyl alcohol microcapsules containing disperse photochromic material as a responsive group, were prepared by a phase separation method (coacervation)³. The estructure of PVA microcapsules was a core/shell type, microsphere with photochromic compound dissolved in silicon oil as a core material encapsulated with PVA.

Materials

Poly(vinyl alcohol) molecular weight $M_n=85,000-146,000$, and degree of hydrolysis of 87-89%(Aldrich) was used as a wall forming material. Sodium sulphate (Aldrich),was employed as a coacervating agent. Silicon oil(Aldrich) was used as the liquid core material in which the photochromic material is dissolved. A glutaraldehyde (50%)solution was utilized for the cross-linking of PVA under acidic conditions(e.g.sulphuric acid,(PQM) 97%, anhydrous methanol(Aldrich) and Acetic acid (Merck), 100%. All of analytical grade.

Experimental

The photochromic compound (0.1g) was dissolved in silicon oil (1 ml) by magnetic stirring, and were poured into a jacket flask which contain 100 ml of an aqueous PVA solution (1 wt%), and mixed by a mechanical stirrer (150rpm, 250rpm,350rpm ,450 rpm,550rpm,650rpm) at 5°C.

A sodium sulphate solution (20 wt%) as a phase separation inducer was added to the flask. The solution was heated to 35°C above a cloud point (30°C) in order to produce PVA microcapsules containing Photochromic material core. The microspheres were crosslinked with glutaraldehyde at 30°C for 24h. Subsequently, the insolubilized microcapsules were collected by sieve filtration, washed several times with distilled water and dried under vaccum at room temperature.

The microcapsules obtained were dispersed at poly(vinyl butiral)/methanol solution 1% to produce the films with photochromic microcapsules having a good durability and a process for its preparation.

Results and discusión

In the present Work we changed experimental conditions such as coacervation temperature, concentration of sodium sulphate, agitation rate (450 rpm) in order to find an optimum conditions process of microencapsulation. The amount of PVA microcapsules obtained increased up to 65% as the coacervation temperature became close to cloud point. A cloud point is the temperature at which a homogeneous solution separates into two phases(a polymer –rich phase and dilute one)to cover the oil droplets.

The cloud point decrease from 30 to $<5^{\circ}\text{C}$ with increase the concentration of sodium sulphate 3.9. to 7.8 g.

Figure 1. shows optical micrographs of the PVA microcapsules . The microsphere size was in the range of 1-4 μm .

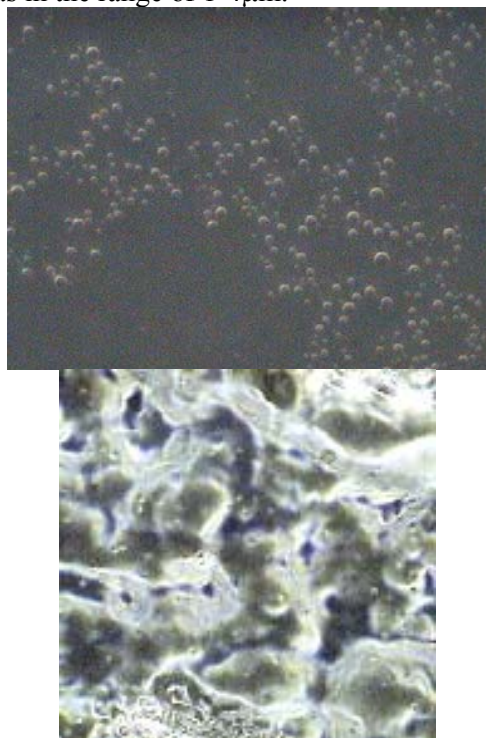


Figure 1. OM micrographs of PVA Microcapsules in Poly(vinyl butiral)

Conclusión

In the present study, we observed that the most important process parameters influencing the size of oil droplets (microcapsules) are the agitation speed, In the coacervation process, control of the capsule size distribution is difficult, since the stability of the emulsion is strongly affected by small changes in the environmental conditions (e.g., temperature, electrolyte concentration) of the homogeneous phase. Therefore we obtained PVA microcapsules in the size range of 1-4 μm .

References

- Dür Bouas –Laurent, “Photochromis Molecules and Systems”, Elsevier 1990.
- Kawata, S. Kawata, Y.; Chem. Rev. 2000, 100, 1777 –1778.
- R. Arshady, Microspheres and microcapsules. A survey of manufacturing techniques. Part II. Coacervation, Polym. Eng. Sci.30 (1990) 905 -914

ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES DE COPOLIMEROS METACRÍLICOS FOTOINICIADOS

Ma. Maura Téllez R.^{1*}, Roberto Benavides C.², Lorena Farias C.¹

¹Facultad de Ciencias Químicas, U.A. de C., Blvd. V. Carranza e Ing. J. Cárdenas, Col. Republica, C.P. 25000, Saltillo, Coahuila

²Centro de Investigación en Química Aplicada, Blvd. Enrique Reyna Hermosillo 140, C.P. 25100, Saltillo, Coahuila

Introduction

Los polímeros metacrílicos obtenidos por radicales libres, en general, son amorfos y atácticos¹, es decir, no tienen ninguna regularidad que facilite su cristalización, aunque aparentemente existen algunas condiciones en su preparación que permiten obtener materiales con cierto grado de tacticidad.

La copolimerización de monómeros metacrílicos utilizando fotoiniciadores es una técnica que cada vez tiene mayor relevancia, debido a la necesidad de optimizar los procesos de fotocurado².

En estudios anteriores³⁻⁵ se demostró por medio de ¹H-RMN que ciertos tipos de iniciadores tienen un efecto importante en la estructura final del polímero, pero aun no existe algún reporte de una caracterización completa de estos materiales, en donde se observen los beneficios en propiedades. Es bien conocido que una de las ventajas de utilizar monómeros metacrílicos es por su facilidad de copolimerizarse con otros materiales⁶ y que presentan propiedades que los acreditan para utilizarse en aplicaciones específicas, por lo tanto es de esperarse que la alteración de la estéreo regularidad pueda cambiar la visión del uso de ellos.

El objetivo de este trabajo es sintetizar y caracterizar copolímeros, utilizando una selección de diferentes fotoiniciadores, así como monómeros con distinta longitud de cadena y conocer si el material presenta regularidad, aun cuando la cadena pendiente se incremente en su longitud

Experimental

Los monómeros utilizados fueron de Aldrich: Metil (MMA), Alil (AMA), Butil

(BuMA) y Lauril (LMA) Metacrilato. Como solvente Cloroformo Jalmek, metanol y diferentes fotoiniciadores.

La selección de los fotoiniciadores se realizó evaluando la eficiencia, con una celda Pyrex que conteniendo monómero y el fotoiniciador $1 \times 10^{-3} \text{M}$ durante 60 minutos. Las fuentes de luz fueron: lámpara UV (Mercurio de alta presión) y lámpara de luz visible (Tungsteno) de 100 watts, ambas a una distancia de 7 cm. La muestra será burbujeada con N₂ durante 10 minutos antes de iniciar y manteniéndose durante todo el tiempo de reacción. La polimerización se terminará al suspender la incidencia de luz, precipitando el polímero con metanol en exceso, disolviendo en cloroformo y re-precipitando con metanol. El precipitado se colecta sobre papel filtro y se seco a temperatura ambiente para determinar la eficiencia.

Las copolimerizaciones se obtuvieron con el procedimiento anterior, manejándose una relación de los cuatro monómeros de 80/20, 50/50 y 20/80 en cloroformo, por varios periodos de tiempo. Este proceso se repitió para las mezclas propuestas: MMA/AMA, MMA/BuMA, MMA/LMA, AMA/BuMA, AMA/LMA, BuMA/LMA.

El producto se caracterizó por medio de FT-IR, DSC y DMA para identificar las diferencias entre el monómero y el polímero, y las propiedades finales.

Resultados y discusiones

La selección de fotoiniciadores se realizó con MMA obteniendo los resultados de la Tabla 1.

Tabla 1. Eficiencia de Fotoiniciadores

Fotoiniciador	Tipo	%
Ir 819	UV	0.494
Ir 907	UV	1.504
Antraquinona	UV	0.330
QuantacureBMS	UV	5.164
Quantacure ITX	UV	0.076
Quantacure CTX	UV	0.164
Quantacure CpTX	UV	0.382
2-Metoxi-Tioxantona	Vis	1.044
2-Cloro-Etoxi-Tioxantona	Vis	0.918
Camforquinona	Vis	0.246
1Cloro4PropoxiTioxantona	Vis	5.154

Los fotoiniciadores seleccionados en base a su eficiencia fueron: Quantacure BMS irradiado por luz UV y 1-Cloro-4 Propoxi Tioxantona irradiado con luz Visible.

Al homopolimerizar los cuatro monómeros se tuvieron las curvas de %conversión vs. Tiempo (Ej. Fig. 1 y 2):

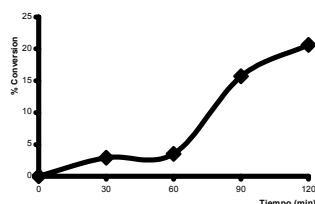


Fig.1. Polimerización de BuMA (UV)

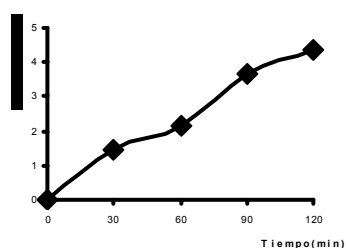


Fig.2. Polimerización BuMA (Vis)

Es importante mencionar que de los cuatro monómeros estudiados, el polímero de LMA no forma un polímero, sino un oligomero, debido a la longitud de su cadena.

Los copolímeros muestran la misma tendencia en las curvas de % conversión que los homopolímeros. Pero la estructura de estos copolímeros se ve afectada en relación con el contenido del segundo monómero. Los copolímeros con cadenas cortas y medias muestran cierto grado de regularidad en sus cadenas, en donde el fotoiniciador juega un papel importante, lo cual sugiere que existe un complejo entre el iniciador y el monomero². Sin embargo cuando se tiene un monómero de cadena muy larga no se presenta la misma situación debido a la longitud de la cadena pendiente, sin embargo, estos monómeros también modifican las propiedades del producto final; con la excepción de que en la relación 20/80 de MMA/LMA se obtiene un oligomero totalmente suave y pegajoso como en el caso del homopolímero de LMA.

Conclusiones

Los polímeros de metacrilicos son versátiles y ampliamente utilizados como vidrio plástico por su dureza, aunque estas características se pueden modificar, ya sea en su estructura durante la fotopolimerización por efecto del fotoiniciador o utilizando diferentes monómeros de cadenas largas hidrocarbonadas.

Referencias

1. Tyrrel D.A., *Enc. Polym. Sci.*, **4** (1986) 192.
2. Heatley F., *NMR Spectros. Polym.*, Chapman and Hall Ltd, 1993.
3. Tellez M., Tesis Doctoral, Manchester Metropolitan University, 1995.
4. N.Allen, M. Edge, M. Tellez, A. Jasso, *J. Polym. Sci. and Tech.*, 1995
5. N.Allen, M. Edge, M. Tellez, A. Jasso, *J. Photochem. And Photobiolo.*, 1996
6. Copolymerization, *Enc. Of Polym. Sci. and Tech.*, **4**, 1966

STUDIES OF THE CROSS-LINKING PROCESS OF BIS-GMA/TEGDMA POLYMERS BY A PHOTO-ACOUSTIC TECHNIQUE

[Filiberto Rivera Torres](#)⁽¹⁾, Margarita Navarrete Montesinos², [Ricardo Vera Graziano](#)⁽¹⁾

¹ Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM, ² Instituto de Ingeniería, UNAM, Circuito exterior S/N, Cd. Universitaria, Delegación Coyoacán, A.P. 70-360, México, D. F., C. P. 04510.

¹ M. EN C. Filiberto Rivera torres, tulpias@eros.pquim.unam.mx

Dr. Ricardo Vera Graziano, grazlano@servidor.unam.mx

Extended abstract

The Bis-GMA/TEGDMA copolymer has been a preferred organic phase of dental composites owing to mechanical properties; strength and hardness.¹ However, its cross-linking process has not been studied completely. In this work, the cross-linking process of light-cured Bis-GMA/TEGDMA polymers has been studied by means of a photo-acoustic technique (PA) on the basis of real-time monitoring.² Two types of systems has been studied: The typical Bis-GMA/TEGDMA copolymer and a Bis-GMA homo-polymer in which hydroxyl groups were substituted by $\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{CCH}_3)_2\text{Si}$ (dimethylisopropyl-siloxy)³

Both systems were mixed with a photo-initiator (camphorquinone) and aromatic and aliphatic amines as promoters. The photo-initiator was activated by a blue light dental lamp ($\lambda \approx 479 \text{ nm}^{-1}$)^{4,5}

The cross-linking kinetics was followed *in-situ* by the change in methacrylate double bonds as a function of curing time, by means of FTIR spectroscopy.⁶

In the photoacoustic technique, a laser pulse is used as a standard source of ultrasound. The experiments were carried out by applying a laser pulse focused on the aluminum foil coated sample surface and the PA signal at different light-curing times was monitor. The light used to induce the PA signals was a Q-switched Nd:YAG laser, generating pulses of 20 ns, operating at a repetition rate of 10Hz and with an output pulse energy of 0.1 mJ per pulse at a wavelength of 532 nm.

The Elastic modulus, Y, of the Bis-GMA/TEGDMA copolymer determined as a function of light-curing time, increased sharply during the first seconds of illumination. However, after this time, Y increased very slowly. The change of Y with time was similar to the observed of the methacrylate double bonds.⁷⁻⁸ This result indicates that the Y increases with the cross-linking degree. The final value of Y obtained by the photo-acoustic technique is similar to that obtained by direct mechanical tests.

The corresponding study of the Bis-GMA with siloxy groups is actually under way.

References

1. Lovell LG, Stansbury JW, Syrpes DC, Bowman CN. Effect of Composition and Reactivity on the Reaction Kinetics of Dimethacrylate/Dimethacrylate Copolymerizations. *Macromolecules* 1999; **32**:3913-3921.
2. Tam AC, Applications of photoacoustic Sensing Thechniques, *Reviews of Modern Physics*, 1986; **58** (2):381-431.
3. Rivera-Torres F, Vera- Graciano R, Martínez Richa A. Sustitución de los grupos hidroxilos en el 2,2-bis(4-(2hidroxi-3-metacriloiloxipropoxi)fenil)propano por dimetilpropilsiloxi para el abatimiento de la viscosidad y absorción de agua. VIII Simposio Latinoamericano de Polímeros, 10-15 Nov. 2002, Acapulco Méx.
4. Vaidyanathan, J; Vaidyanathan, TK. J. Mater. Sci. Mater. Med. 1992, **3**: 19-27.
5. Kannurpatti AR, Anseth JW, Bowman CN. A study of the evolution of mechanical properties and structural heterogeneity of polymer networks formed by

photopolymerizations of multifunctional (meth)acrylates_Polymer 1998, **39**(12):2507-2513.

6. Stansbury JW, Dickens SH, Network formation and compositional drift during photo-initiated copolymerization of dimethacrylate monomers. Polymer 2001; **42**:6363-6369.

7. Meniga A, Tarle Z, Ristic M, Sutalo J, Pichler A. Pulsed blue laser curing of hybrid composite resins. Biomaterials 1997; **18**:1349-1354.

8. Cooke WD, Simon GP, Burchill PJ, Lau M, Fitch TJ. Curing Kinetics and Thermal Properties of Vinyl ester resins. J Appl Polym Sci. 1997; **68**:769-78

REOLOGIA DE UN BIOPOLIMERO FUNCIONALIZADO: QUITOSAN-METACRILATO DE GLICIDILO

Eduardo Arturo Elizalde Peña^(a), Gabriel Luna Bárcenas^(a), Agustín Martínez Ruvalcaba^{*(b)}

^(a)CINVESTAV Unidad Querétaro.

^(b)Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Guadalajara. Blvd. Marcelino García Barragán y Calzada Olímpica. Guadalajara, Jal., 44480. Tel. (33) 3650-3401.

agustin21@hotmail.com

Introducción

El quitosán es un políéter lineal de alto peso molecular, tiene propiedades únicas incluyendo biocompatibilidad, la cual es favorable para una amplia variedad de aplicaciones industriales y biomédicas. El quitosán es un polielectrolito hidrofílico obtenido por deacetilación de la quitina, es un polímero del tipo N-acetil-D-glucosamina parcialmente deacetilado por tratamiento de la quitina con una solución concentrada (~50%) de hidróxido de sodio. El quitosán es también un polielectrolito en solución, un polímero con grupos ionizables.

Es posible realizar la funcionalización del quitosán con una molécula del tipo acrílico, por ejemplo, el metacrilato de glicidilo (GMA). El GMA es un material análogo al metacrilato de metilo, el cual es utilizado en algunos rellenos dentales. Debido a la arquitectura molecular del GMA se anticipa que los impedimentos conjugados y polares que se encuentran sometidos algunos grupos hidroxilos del quitosán se eliminan. Esta disposición del enlace favorece aun más el desempeño del polímero funcionalizado como precursor de materiales híbridos. Esta investigación está enfocada a observar el comportamiento que tiene el producto funcionalizado al someterlo a pruebas reológicas a diferentes condiciones.

Metodología

La síntesis del producto se llevó a cabo en un frasco de reacción de vidrio provisto de una barra de agitación magnética y un tapón de hule. Enseguida se adicionaron los reactantes introduciendo inicialmente al quitosán el disolvente ácido (ácido acético

0.4M), inmediatamente después el catalizador (KOH 0.05M al 15%) y el monómero (GMA). La relación molar del quitosán y el GMA fue de 1:1. La reacción de polimerización se llevó a cabo en un baño de aceite a una temperatura de 60°C, bajo agitación continua, con un tiempo de reacción de 1.5 hrs; precipitándose posteriormente en acetronitrilo.

Las muestras de quitosán y quitosán funcionalizado fueron preparadas a la concentración del 2.0%; el quitosán fue disuelto en una solución acuosa de ácido acético al 1.0%. Para obtener una buena solución, el polvo fue dispersado por agitación con un agitador magnético hasta tener la solubilización total del material. Las muestras fueron guardadas a 4°C hasta que la prueba reológica fuera realizada.

Las pruebas reológicas fueron llevadas a cabo en un reómetro SR5 de Rheometric Scientific. Este es un reómetro de esfuerzo controlado con capacidad para trabajar con dos diferentes geometrías: cono-plato y platos paralelos. Las medidas fueron hechas para dos diferentes soluciones: soluciones de quitosán y soluciones de quitosán funcionalizado; ambas con concentraciones del 2% y para diferentes temperaturas (de -5.0 a 55 °C, pruebas cada 10°C).

Resultados

Los resultados obtenidos para el Q-GMA 1:1, se muestran en la Figura 1, que es un gráfico para G' y G'' en función de la frecuencia para una dispersión al 2% en Q-GMA 1:1 en solución acuosa de ácido acético al 1% a 25°C. En esta gráfica observa que el parámetro G' es más importante que G'' lo cual nos indica la contribución de la

naturaleza elástica del material es más fuerte que su contribución como fluido viscoso.

Con el objetivo de comparar el cambio de propiedades mecánicas que se obtienen al modificar quitosan a Q-GMA, medimos las propiedades reológicas del quitosan que utilizamos para sintetizar el Q-GMA. En la Figura 1 también se muestra para una solución de quitosan al 2% disuelto en una solución de ácido acético al 1%, los resultados de G' y G'' contra la frecuencia a 25°C. Podemos observar que, al contrario de lo observado para el Q-GMA 1:1, el parámetro G'' siempre es mayor que G' ; lo anterior es un indicio de que el quitosan se comporta básicamente como un fluido viscoso con propiedades elásticas muy pobres como ya ha sido reportado previamente.

Para obtener una mayor información de las características físicas del material se utiliza un modelo sencillo denominado modelo de Gabriele et col. [2001]. Este modelo asume que los hidrogeles están constituidos por unidades fluyentes que interactúan entre sí en una red tridimensional hasta que se pueda inducir una ruptura. Durante los experimentos de oscilación dinámica los hidrogeles pueden ser considerados como una combinación de unidades de flujo donde: z es el número de unidades reológicas interactuando entre sí en una estructura tridimensional y A_f representa la fuerza de gel.

Al observar el tipo de curvas que obtenemos durante las pruebas reológicas para el Q-GMA podemos considerar que se comporta como un gel físico de acuerdo a lo definido por Ross-Murphy [1995]; se establece que un gel no se debe presentar un cruzamiento de las curvas de G' y G'' , ambas curvas serán paralelas y serán prácticamente independientes de la frecuencia con respecto a lo que muestran otros materiales pseudoplásticos. Por lo tanto es posible tratar a este material como un gel al dispersarse en una solución ácido y que se caracteriza por

formar una red tridimensional por medio de interacciones débiles (no covalentes) que aseguran la estabilidad de la estructura.

Al comparar nuestros parámetros con lo reportado para otros sistemas como yogurt y mermeladas [Gabriele et col., 2001] observamos que nuestros sistemas presentan valores menores de A_f y z lo que significa interacciones más débiles pero también presentes en una cantidad menor. Sin embargo los valores si son similares a los reportados por Martínez [2001] para un hidrogel físico formado por la interacción electrostática entre una solución de quitosan y una solución de xantano, ambos polisacáridos de origen natural.

Referencias

- Gabriele D., De Cindio B., D'Antona P., 2001, A weak gel model for foods. *Rheol. Acta*, **40**, 120-127.
- Martínez-Ruvalcaba A, 2001, Rhéologie des Solutions de Chitosane et des Hydrogels de Chitosane-Xanthane : Thèse de Doctorat de Génie (Ph. D.). Université de Sherbrooke (Québec), Canada.
- Ross-Murphy S.B., 1995, Structure-property relationship in food biopolymer gels and solutions. *J. Rheology*, **39**(6), 1451-1463.

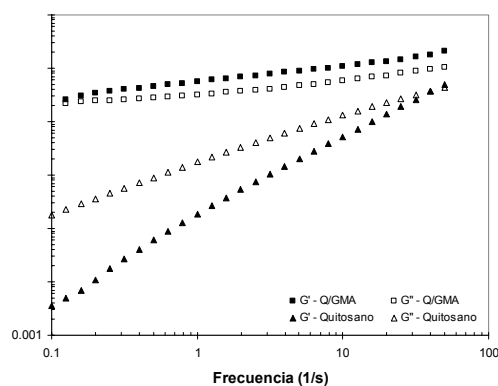


Figura 1- G' y G'' para una solución de quitosan al 2% y una dispersión de quitosan funcionalizado al 2%. La temperatura se mantuvo constante a 25 °C.

POLIMERIZACIÓN DE CLORURO DE VINILO CON EL SISTEMA TRICLOROINDENILTITANIO-METILALUMINOXANO (SEGUNDA PARTE)

Víctor Ponce, Isidro Palos, Roberto Benavides, Hortensia Maldonado, Gregorio Cadenas*

Centro de Investigación en Química Aplicada

gpliego@polimex.ciqqa.mx

Introducción

Desde hace un par de décadas, el poli(cloruro de vinilo) ha estado en la mesa de debate de los países del primer mundo, pues se le acusa de ser un desecho perjudicial, debido a la naturaleza tóxica de los estabilizadores que incluye, y de altos costos de almacenaje, debido a que al aire libre y bajo la influencia de luz y/o calor, libera ácido clorhídrico y productos aromáticos en menor cantidad. Ante estas condiciones, los científicos e industriales especializados en la materia han puesto manos a la obra y se busca ahora otras alternativas para hacer del PVC un producto inocuo para la vida¹. Una de las opciones es producir un PVC más resistente a la degradación, y la vía para lograr esto es controlar la cantidad de defectos estructurales presentes en el material (estructuras cabeza-cabeza, ramificaciones, instauraciones internas y finales) productos de la polimerización radicalica caótica y que son los responsables de iniciar y catalizar la degradación. Hasta hace muy pocos años la comunidad científica ha vuelto los ojos a los catalizadores metalocenos², capaces de controlar el peso molecular, la polidispersidad, el número de ramificaciones e inclusive la tacticidad obtenida, como una alternativa viable para obtener un PVC mejorado.

Se presenta aquí la segunda parte de los resultados de la polimerización de cloruro de vinilo (CV) con el sistema $[\text{C}_9\text{H}_7]\text{TiCl}_3$ -MAO.

Parte Experimental

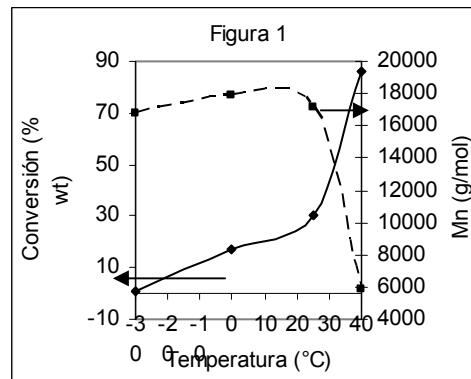
El $[\text{C}_9\text{H}_7]\text{TiCl}_3$ fue sintetizado como se describe en publicaciones³, el cloruro de vinilo (Aldrich) y los solventes fueron purificados de acuerdo a la literatura⁴, el metilalumoxano (MAO) se utilizó sin purificación previa.

Las polimerizaciones, introducción del disolvente, sistema catalítico y monómero, así como la desactivación del sistema catalítico, precipitación y secado del polímero se llevó a

cabo como se describe en la primera parte de la publicación. La caracterización se llevó a cabo por GPC, RMN de ^1H y ^{13}C y DSC.

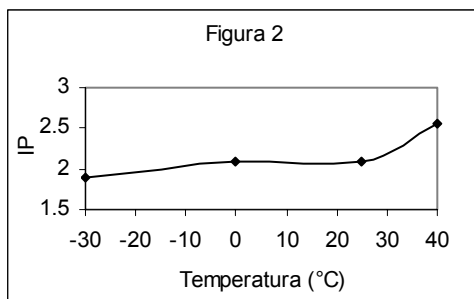
Resultados y discusiones

La polimerización de cloruro de vinilo se realizó a diferentes temperaturas sin variar las relaciones de los componentes, en la figura 1 se ilustra en efecto de la temperatura en la conversión de monómero a polímero y en el peso molecular.

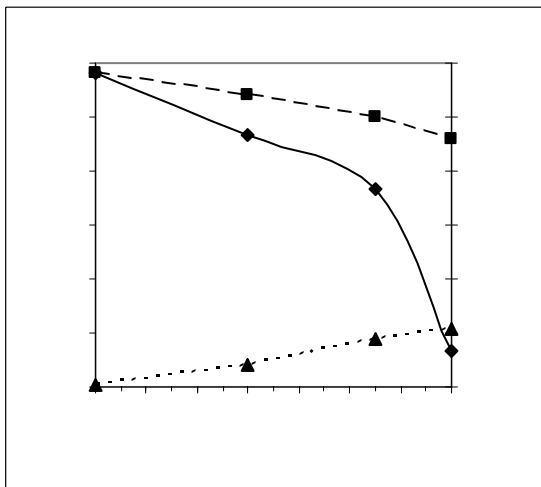


Se observa que a medida que baja la temperatura la conversión disminuye (línea continua). Los pesos moleculares se mantienen estables entre -30°C y 25°C , arriba de esta temperatura disminuyen notablemente (línea discontinua). El índice de polidispersidad (IP) obtenido se muestra en la figura 2. Es evidente un aumento gradual del IP de 1.9 a 2.5 al incrementar la temperatura de polimerización, este comportamiento esta completamente de acuerdo con el de la figura 1, es decir a mayor temperatura aumenta la conversión, pero disminuyen los pesos moleculares, lo que significa una mayor actividad y desorden en el proceso de polimerización. Cabe señalar que el valor más alto de IP se encuentra en el límite del IP observado en la polimerización radicalica de

CV (2.5 a 3.2), pero aun esta lejos del valor máximo.



También se estudió el efecto de la temperatura de polimerización sobre la estructura del PVC, en la figura 3 se ilustra los cambios de Tg y sindiotacticidad con respecto a la temperatura.



La sindiotacticidad del polímero aumenta a medida que baja la temperatura de polimerización, el efecto es contrario en las conformaciones isotácticas, esta conducta se observa en la polimerización de CV por radicales libres; sin embargo, a 40°C la sindiotacticidad más alta obtenida es 30 % y la isotacticidad está alrededor de 21%, que difieren a los presentados en este trabajo y sugieren que el mecanismo de polimerización de CV con catalizadores metallocenos es por coordinación. Otra característica del proceso se presenta con el aumento de la Tg a medida que la sindiotacticidad es mayor y/o la

isotacticidad aumenta. Con la finalidad de comprobar los defectos estructurales del PVC obtenido, se realizó un estudio por RMN de ^1H , las muestras obtenidas de -30°C a 25°C no presentan estructuras que indiquen la presencia de protones olefínicos entre 4.0 y 6.0 ppm, el PVC obtenido a 40°C presenta estas señales y podría ser indicativo de que a esta temperatura se presentan los procesos de polimerización por coordinación y radicales libres. La figura 4 muestra un espectro de RMN de ^1H del polímero obtenido a 25°C .

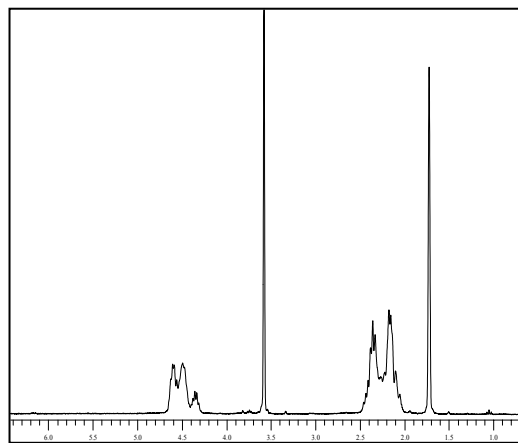


Figura 4

Conclusiones

La obtención de PVC con el sistema catalítico $[\text{C}_9\text{H}_7\text{TiCl}_3\text{-MAO}]$ conduce a un polímero con mayor calidad en respecto al tradicional, es muy probable que a 40°C la reacción se lleve a cabo por coordinación y radicales libres.

Referencias

- 1.- Wilkes C. E., Guest Editorial, *Journal of Vinyl and Additive Technology*, **5** (1999) 169
- 2.- Endo K., Saitoh M., *Polymer Journal*, **32** (2000) 300
- 3.- Ready T. H., Day R. O., Chien J. C., Rausch M. D., *Macromolecules*, **26** (1993) 5822
- 4.- Armarego W.L., Perrin D.D., *Purification of Laboratory Chemicals*, Fourth Edition (2000), Butterworth-Heinemann

SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y PROPIEDADES EN SOLUCIÓN ACUOSA DE COPOLÍMEROS ASOCIATIVOS HIDROSOLUBLES COMBINADOS PREPARADOS POR POLIMERIZACIÓN EN SOLUCIÓN

Enrique Javier Jiménez Regalado^{*1}, Yessica Hernández Valdez², Marissa Pérez Álvarez²
¹Centro de Investigación en Química Aplicada, Blvd. Enrique Reyna # 140, 25100, Saltillo Coah.
²Facultad de Ciencias Químicas U. A de C. Saltillo Coahuila

Introducción.

Los polímeros asociativos consisten de una cadena soluble en agua conteniendo pequeñas porciones de grupos hidrófobos. Existen dos grandes familias de polímeros asociativos dependiendo de la localización de la parte hidrófoba, así tenemos los llamados polímeros telequélidos los cuales contienen dos grupos hidrófobos, situados a cada extremidad de la cadena macromolecular^[1], y los polímeros con multiuniones, estos están compuestos de varios grupos hidrófobos repartidos a lo largo de la cadena polimérica^[2]. Una nueva clase de polímeros asociativos que hemos investigado son los llamados polímeros asociativos hidrosolubles combinados, los cuales están constituidos de una mezcla de los polímeros telequélidos y los multiuniones, es decir que tienen grupos hidrófobos tanto a los extremos de la cadena como repartidos a lo largo de esta. Esta composición da propiedades reológicas particulares comparadas con la de los polímeros telequélidos y multiuniones individualmente.

En este papel, reportamos la síntesis y caracterización de polímeros asociativos hidrosolubles combinados preparados por polimerización en solución utilizando la acrilamida como monómero hidrófilo y un monómero hidrófobo que fue sintetizado, así como las propiedades reológicas de estos polímeros utilizando diferente longitud hidrófoba tanto de los monómeros como de los iniciadores hidrófobos.

Parte experimental

Síntesis del iniciador hidrófobo. Este fue obtenido por la reacción entre el 4,4- ácido azobis(4-cianopentanoico) (ACVA) con dos diferentes alcoholes, (1-dodecanol y 1-Hexadecanol), según lo reportado por Belzung

et al.^[3]. El iniciador fue caracterizado por RMN ¹H (utilizando cloroformo deuterado como disolvente) e infrarrojo.

Síntesis del monómero hidrófobo. Este fue preparado por la reacción del cloruro de acrililo con dos N-dialkilaminas (dihexilamina y dioctilamina) según el método reportado por Valint et al.^[4]. El monómero fue caracterizado por RMN ¹H (utilizando cloroformo deuterado como disolvente).

Síntesis de los copolímeros. Todos los copolímeros fueron preparados por copolimerización en solución usando acetronitrilo como disolvente. La concentración de monómero (total de acrilamida e hidrófobo) fue constante a 3% en peso basado en el volumen de disolvente. La concentración de monómero hidrófobo fue de 1 % mol con respecto al total de monómeros. La temperatura fue fijada a 82°C, la concentración de iniciador fue de 0.0017 % molar, durante toda la reacción se mantuvo atmósfera de nitrógeno. El tiempo de reacción fue de 1 hora. El polímero fue precipitado con un exceso de metanol, lavado tres veces con este disolvente y secado hasta peso constante. El contenido de monómero hidrófobo en el polímero fue caracterizado por RMN ¹H utilizando una mezcla dimetilsulfoxido deuterado / agua deuterada (85/15 % en peso) como disolvente, el peso molecular M_w fue determinado por dispersión de la luz utilizando formamida como disolvente.

Preparación de las muestras para las mediciones reológicas. Soluciones a diferentes concentraciones en polímero fueron preparadas disolviendo directamente una cantidad conocida de polímero en agua desionizada. Cada solución fue agitada hasta que esta fue homogénea.

Resultados y discusiones

En las figura 1 se muestran los resultados de viscosidad en función de la concentración en estado estacionario para la serie de polímeros con 12 carbonos y en la figura 2 lo mismo pero para la serie de polímeros con 16 carbonos.

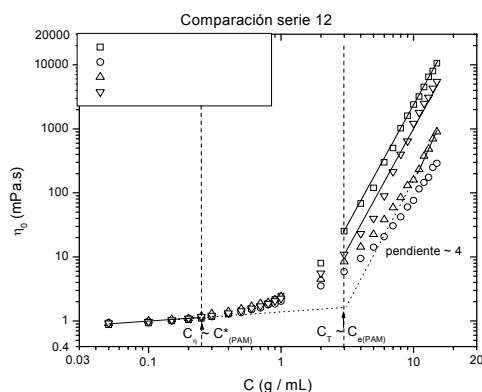


Figura 1 Serie del polímero de 12 carbonos

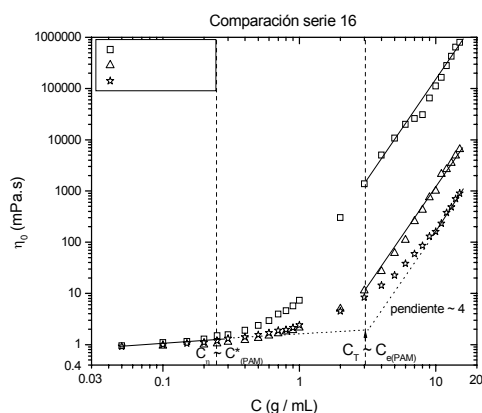


Figura 2 Serie del polímero de 16 carbonos

En ambas figuras se observa la formación de tres regímenes bien definidos: un régimen diluido $C < C_*$ donde las cadenas están aisladas unas de otras, no hay diferencia entre los polímeros modificados y el homopolímero, este régimen es dominado por las interacciones intramoleculares. Un régimen semi-diluido noentrelazado $C_* < C < C_T$, este régimen es dominado por las asociaciones intermoleculares y el aumento de la viscosidad es más fuerte cuando la cadena es mayor. Un régimen semidiluido entrelazado $C > C_T$ El comportamiento es descrito por líneas paralelas con un exponente cercano a 4 independiente de la longitud de cadena hidrófoba.

Bibliografía

- [1] A. M. Alami E., Brown W., François J., *Macromolecules* 1996, 29, 2229 .
- [2] S. J. Jiménez-Regalado E., Candau F., *Macromolecules* 2000, 33, 8720.
- [3] L. F. Belzung B., Vermant J., Mewis J., *J. of colloid and interf. Sci.* 2000, 224, 179 .
- [4] B. J. Valint Jr. P.L., Schulz D.N., *Polym. Mater. Sci. Eng.* 1987, 57, 482 .

MODELO QUE PREDICE LA VISCOSIDAD DE SUSPENSIONES, PARA ENCONTRAR LA MÍNIMA VISCOSIDAD CON ALTO CONTENIDO DE SÓLIDO

¹Viveros Méndez P.X., ²Herrera Ordóñez J., ²Ramírez J.C., ¹Olayo R.

¹Departamento de Física, Universidad Autónoma Metropolitana, A.P. 55-534 México DF 09340

²Centro de Investigación en Química Aplicada Blvd. Enrique Reyna No. 140, Saltillo, Coah., 25100, México

oagr@xanum.uam.mx

Introducción

Con la creciente presión ecologista, las polimerizaciones con base agua han tomado gran importancia, y se están estudiando sobre todo en los campos de adhesivos y recubrimientos. Diversas suspensiones son utilizadas en la industria de los alimentos, por lo que su estudio reológico es de gran importancia. Sin embargo, este tema no ha recibido suficiente atención en la literatura a pesar de la gran potencial industrial. Por lo tanto, los mecanismos detallados de cómo se da la formación de películas y cuales son las variables que definen el comportamiento de la viscosidad y los módulos elásticos en sistemas complejos como una emulsión o de una suspensión, no ha sido totalmente estudiado. Existe una gran cantidad de modelos y son validos solo e ciertas concentraciones de sólido.

En este trabajo se reporta el comportamiento reológico de suspensiones a alta concentración de sólidos. Se determina el modelo que predice la viscosidad, de un látex dado, y se encuentra que se comporta de acuerdo a e el modelo de Mooney. Se experimenta con una distribución bimodal de tamaño de partícula, para encontrar la mínima viscosidad con alto contenido de sólido.

Sección experimental

Materiales

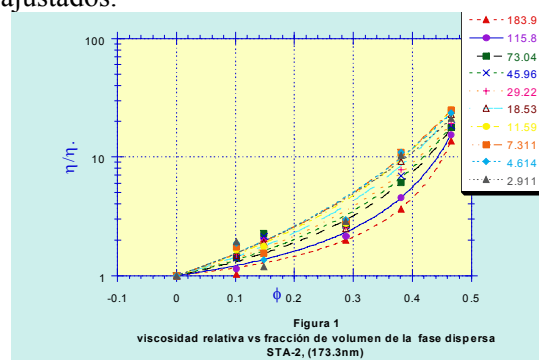
La suspensión fue sintetizada vía polimerización por emulsión, la cual fue preparada usando persulfato de potasio como iniciador, estireno como monómero, hidroquinona como inhibidor, dodecilsulfato de sodio como surfactante. Las pruebas reológicas fueron medidas en un reómetro Bohlin a 20°C utilizando una geometría de

Couette, controlando la velocidad de deformación. Una serie de diez suspensiones con la misma distribución de tamaño de partícula (DTP), con tamaño Promedio de TP=73.3 nm (STA-2), pero variando la concentración de la fase dispersa (ϕ), fueron preparadas diluyendo una suspensión original ($\phi=0.466$), con la misma fase continua. Para encontrar la mínima viscosidad fue mezclándose STA-2, con una suspensión de TP= 152nm (STA-3).

Resultados y Discusión

1.1 Modelo para la viscosidad de látex

La viscosidad de las suspensiones como función de la fracción de volumen de la fase dispersa se muestra en la figura 1. La viscosidad relativa de las suspensiones, como función de la velocidad de deformación esta variando en cada curva. Los datos de la viscosidad para todas las suspensiones, a diferentes velocidades de deformación siguen una misma tendencia. Donde los puntos dispersos son los datos obtenidos experimentalmente, y las líneas continuas son los datos ajustados.

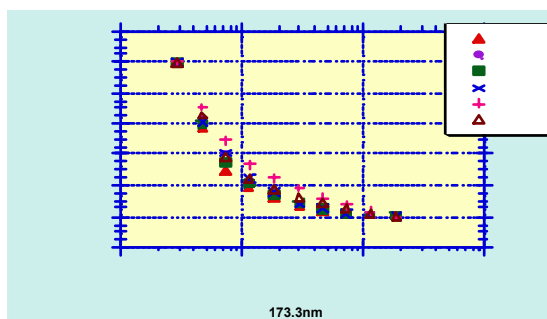


La viscosidad relativa puede ser descrita aproximadamente por el modelo de Mooney, pero cambiando la viscosidad intrínseca $[\eta]$.

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \exp\left(\frac{[\eta]\phi}{1 - k\phi}\right)$$

Las partículas coloidales son no neutras, existe una doble capa electrónica, que tienden a deformar las partículas dispersas, esta doble capa puede contribuir a una expansión del diámetro efectivo de las partículas, estas características, hacen que las partículas muestren diferentes efectos, llamados efectos electro-viscosos. Estos efectos contribuyen a dificultar la determinación del factor de aglomeración, ya que este depende del tamaño de las partículas.

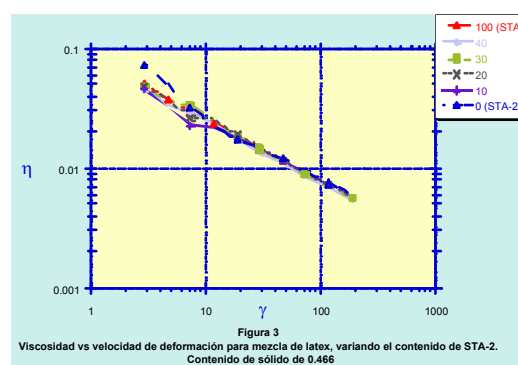
Como un intento para encontrar la interacción entre partículas, se grafica la viscosidad reducida encontrada por Krieger (1972), $(\eta - \eta_\infty)/(\eta_0 - \eta_\infty)$ como función de la velocidad de deformación.



Los datos de la figura 2 se superponen muy bien excepto para valores de $\phi \geq 0.4272$, el "shear-thinning" de las curvas es independiente del contenido de sólido, estas figuras nos sugieren que estas suspensiones se comportan como esferas duras; la fuerza de interacción entre las partículas es de corto alcance, ya que al aumentar el contenido de sólido la viscosidad normalizada no se ve afectada.

1.2 Efecto de la DTP en la viscosidad y máximo contenido de sólido

En la figura 3 se muestra la viscosidad como función de la velocidad de deformación, manteniendo fija la fracción de volumen de la fase dispersa, pero variando el volumen porcentual de STA-3.



La viscosidad para las distribuciones mono-modales, muestran valores más grandes para la viscosidad, que la distribución bi-modal con 10% de partículas pequeñas, pero esta diferencia es muy poca, y solo es valida para bajas velocidades de deformación.

Agradecimientos

1. Richard D. SUDUTH, A Generalized Model to Predict the viscosity of solutions with suspended particles. 1 Journal of Applied Polymer Science, Vol 48, 25,36 (1993).
2. Chu.F, Guyot .A High solids content latexes with low viscosity. Colloidal Polym Sci 279: 361-367 (2001)
3. Guyot. A, Chu F, Schneider M, Graillat, McKenna T.F. Prog. Polym. Sci. 27 1573-1615 (2002).

Los autores reconocen el apoyo económico de CONACYT proyecto clave J38778U

SYNTHESIS OF PYRROL POLYMERS BY PULSED PLASMA

Ivan E. Jacobo-Herrera¹, J. Morales¹, R. Olayo¹, G.J. Cruz², M.G. Olayo²

¹Departamento de Física, UAM-I, Apdo. Postal 55-534, Iztapalapa, D. F., 09340, México.

jmor@xanum.uam.mx, oagr@xanum.uam.mx

²Departamento de Síntesis y Caracterización, ININ, Apdo. Postal 18-1027, Col. Escandón, D. F., 11801; México. gog@nuclear.inin.mx, gcc@nuclear.inin.mx

Introduction

For many years, one of the objectives in the synthesis of semiconductor polymers has been to modify their electric properties. The semiconductor polymers have replaced many other materials in technological applications that require transport of electric charges due to some polymer characteristics that offer many advantages like flexibility, manageability, lightness and low production cost.

In the last years, we have been working with this polymerization technique. Polymerizations of polyaniline and polypyrrol for continuous plasma have been reported. The results indicate that these polymers are very complex and have poor electric properties(1-4).

The interest on pulsed plasma polymerization processes has grown significantly in the last ten years as an alternative to reduce the complexity in the structure of the polymer and to make it more lineal.

The main characteristic of this reaction is that the glow discharge is activated and deactivated according to the pulses. The plasma on and plasma off rate is called duty cycle (Dc) and it is defined:

$$Dc = \text{time on} / (\text{time on} + \text{time off})$$

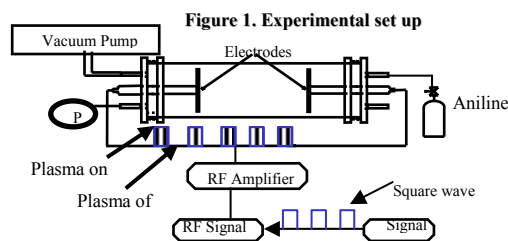
As it has been seen (5), the duty cycle determines largely the predominant reaction mechanisms in the plasma that forms the polymer.

In this work we use the pulsed plasma polymerization technique to synthesize polipyrrol films at different duty cycles in order to study the influence of the synthesis conditions in the properties of the polymer.

Experimental set-up

The plasma polymerization reactor used in this work consists on a 9 cm external diameter cylindrical glass tube as is showed in figure 1.

Details are discussed elsewhere (1). Four polipyrrol synthesis for different duty cycles were carried out: Polim. 1 = .5 s, Polim. 2 = 2ms, Polim. 3 = 2ms, Polim. 4 = 2ms. The total time of synthesis was of approximately 1 hour, the pressure in the reactor was of between 2 and 8×10^{-2} Torr. The temperature in the reactor was of approximately 90 C.

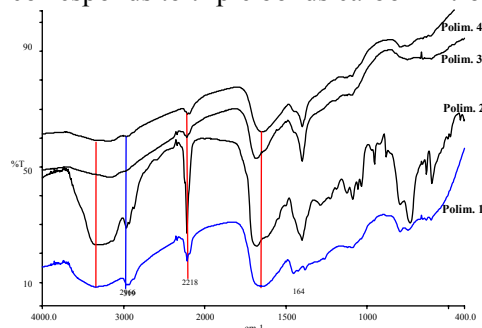


Results

FT-IR Analysis

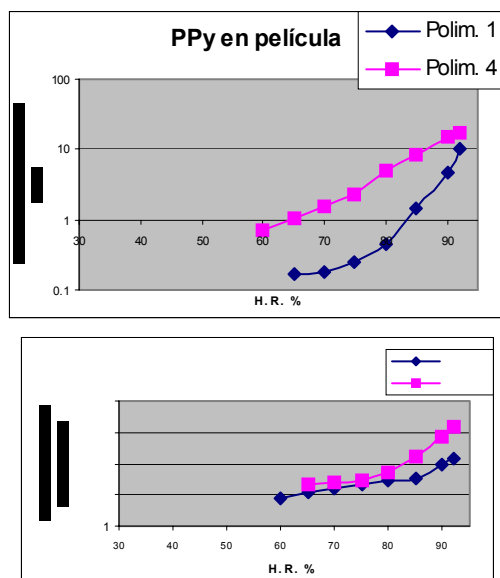
In the Fig. are shown the four synthesized polymers. IR spectra. Each spectrum includes the characteristic peaks of the pyrrol. The amines in the structure of the pyrrol are present in the 3396 cm^{-1} peak, this absorption and the contribution in 1677 cm^{-1} correspond to them. It can be seen that the peaks are not very well defined and they are very wide, this means that the polymers are very complex.

The peak in 2966 cm^{-1} is associate with aliphatic C-H bonds. The peak in 2218 cm^{-1} corresponds to triple bonds carbon-nitrogen.



Conductivity

The Figs. show the graphs in logarithmic scale of conductivity vs. H.R. for the soluble polymers: polim. 2, polim. 3 and for those not soluble: polim. 1 and polim. 4. The graphs show the important grow on conductivity as R.H. increases



Elementary analysis

The table shows the relations C/N, CH. The values for the C/N relation show that there is no significant loss of N but in the case of the C/H relation shows that there are more H than expected possibly due to ring opening.

	Sol	CT	C/N	C/H	Cond S/cm 65 % H.R.
Ideal	-	-	3.44	16.4	-
Pol 1	No	5/10 s	3.80	8.84	1.65×10^{-12}

Pol 2	Yes	4/10 ms	3.90	10.3	1.28×10^{-10}
Pol 3	Yes	2/10 ms	3.10	8.73	2.25×10^{-10}
Pol 4	No	5/10 ms	2.96	8.13	1.04×10^{-11}

Conclusions

The crosslinking and breaking of rings still very high. This work shows that it can be reduced in order to increase the electric properties of the material. This can be done by reducing the Dc.

Acknowledgements

The authors acknowledge the Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología for partial support of this work. Project No. 400200-5-139261-U

References

- 1.- G.J. Cruz, J. Morales, R. Olayo, Thin Solid Films, (1999) 1-8
- 2.- J. Morales, M.G. Olayo, G.J. Cruz, M.M. Castillo-Ortega, R. Olayo, Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, Vol 38, 3247-3255 (2000)
- 3.- M.G. Olayo, J. Morales, G.J. Cruz, R. Olayo, E. Ordóñez, S.R. Barocio, Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, Vol 39, 175-183 (2001)
- 4.- G.J. Cruz, J. Morales, M.M. Castillo-Ortega, R. Olayo, Synthetic Metals 88 (1997) 213-218.
- 5.- L. M. H. Groenewoud, G.H.M. Engbers, J.G.A. Terlingen, H. Wormeester, J. Feijen, Langmuir 2000, 16, 6278-6286.

SYNTHESIS BY PULSED PLASMA AND CHARACTERIZATION OF THIOPHENE POLYMER FILMS

¹R. Neria, ¹R. Olayo, ¹J. Morales, ²M. G. Olayo, ²G. J. Cruz
oagr@xanum.uam.mx

¹Departamento de Física, UAM-I, AP 55-534 México D. F. 09340

²Departamento de Síntesis y Caracterización de Materiales, ININ.

Introduction

Materials that combine conductivity with polymeric properties such flexibility and processability can be used in a number of applications. For a polymer to be conductive, a conjugated system is required. For example, polythiophene (PTh) is known for its high and stable conductivity.

Plasma polymerization is a technique that is used in the preparation and production of thin films of organic polymers, they offer advantages like thickness <1µm, free of pinholes, plane surfaces and a chemical and mechanical stable structure.

The plasma polymerization is based on the activation of the monomer molecules by collision among them and with other particles traveling with different velocities in the plasma, the formation of the polymeric material depends on the energy of ions, radicals, and electrons. The obtained polymers have a complex structure and their properties are different than the ones obtained by chemical synthesis. Pulsed plasma gives a simpler polymer with better properties. This work studies the pulsed plasma synthesis and characterization of films using thiophene as monomer, for different duty cycles and different zones located inside the reactor. By definition, the duty cycle is:

$$D.C. = \frac{T_{on}}{T_{on} + T_{off}}$$

where T_{on} is the time with the plasma on, T_{off} is the time with the plasma off.

The power that you report is called equivalent power, which is calculated in the following way:

$$P_{eq} = P_{ap} * D.C.$$

where P_{eq} is the equivalent power and P_{ap} is the power measured by the apparatus

The characterization was done by means of FT-IR, scanning electronic microscopy (SEM), optic microscope, elementary chemical analysis, termogravimetric analysis (TGA), X rays and electric conductivity.

Experimental

The experimental setup for the plasma polymerization of thiophene is shown in Fig. 1. It consists of a tubular glass reactor, 20 cm long and 9 cm diameter, coupled with vacuum pumps, a 13.5 MHz generator, a RF voltage amplifier and oscilloscope. The samples of PTh were obtained with pressures of: 4.4×10^{-2} Torr, 5.0×10^{-2} Torr and 6.0×10^{-2} Torr, the equivalent power for each polymerization were of: 45 Watts, 28.8 Watts and 32.5 Watts, the duty cycles: D.C. = 0.5, D.C. = 0.5 and D.C. = 8/9, the difference of the duty cycle is the time, since the first one was in seconds and the other two in milliseconds.

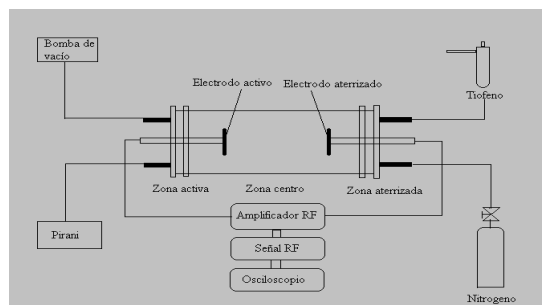


Fig.1 Schematic representation of reactor

Results and discussion

FTIR analysis

Fig. 2 show IR the spectra of thin films synthesized by plasma in the zone center of

the reactor at different duty cycles. The spectra were taken with a Perkin-Elmer 2000 FT-IR spectrophotometer. The thiophene molecule have an unlocalized cyclic orbital with six π aromatic electrons. The IR spectra shows a group of bands, the peak of 488 cm^{-1} corresponds to bonds S-S, in the range of $600\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ the bonds corresponding C-S in the position α of the thiophene, in $1020\text{--}1250\text{ cm}^{-1}$ we have absorption of groups thiocarbonyl, the intense pick of 1440 cm^{-1} is the substitution of the thiophene ring in the position α , in 2930 cm^{-1} it indicates us the rupture of the aromatic ring and in 3100 cm^{-1} we have the presence of aromatic rings.

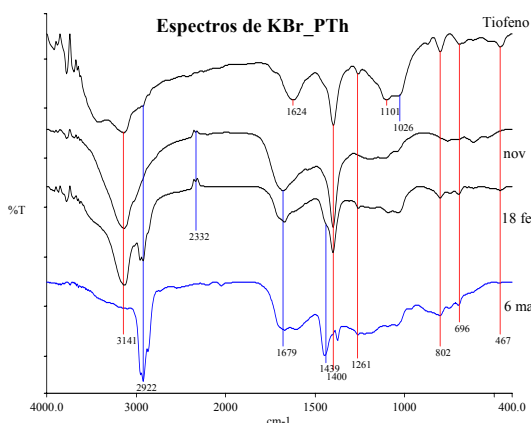


Fig. 2 FTIR spectra of the different films

Morphological analysis

The micrographs of the morphological analysis were taken with an amplification of 2500x, 5000x and 10000x. In figure 3a and 3b we can notice that the deposit of the films is uniform since they are free of grooves, the surface is also very soft.

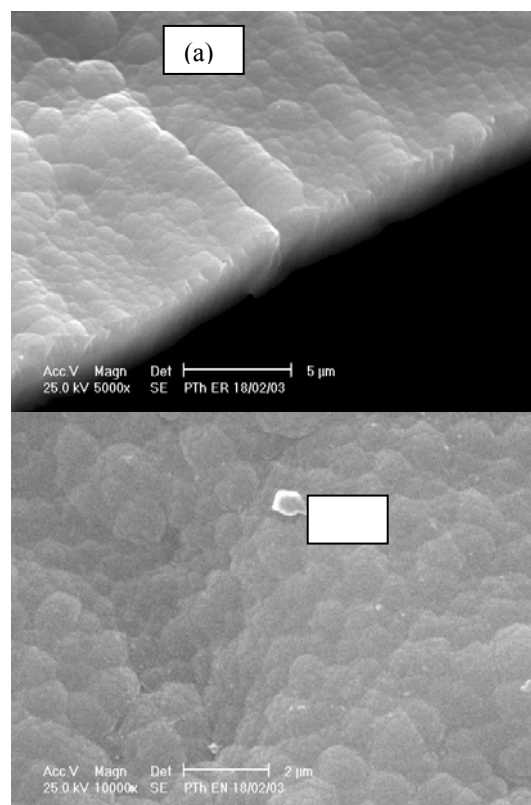


Fig.3 Micrographs of the films and membranes

Conclusions

The synthesized films have a great advantage since the rupture of thiophene rings is smaller, compared with the continuous plasma and this implies that the conductivity increases.

Acknowledgments

This work was partially supported by CONACYT project 400200-5-139261-U

STRUCTURE-PROPERTIES, BIOMATERIALS AND BIOPOLYMER

CONTENIDO

STRUCTURE AND PROPERTIES OF MODEL POLYBUTADIENES AND HIPS.....	1
DISTRIBUTED MICRO-BEND OPTICAL SENSOR WITH DIRECTIONAL SWELLING AND OPTIMAL ELASTOMER PERFORMANCE.	3
REFORZAMIENTO DE UNA MATRIZ DE RESINA EPOXICA CON PARTÍCULAS ESTRUCTURADAS MULTICAPA.....	5
RHEOLOGICAL CHARACTERIZATION AND MODELING OF END - FUNCTIONALIZED BLOCK COPOLYMERS.....	7
DIAGRAMA DE FASES DEL SISTEMA TERNARIO DI- (2-ETILHEXIL) SULFOSUCCIO-NATO DE SODIO – ISOCTANO -AGUA.....	9
EFFECTO DEL HINCHAMIENTO DE UN HIDROGEL DE ALCOHOL POLIVINILICO (PVA) CON CARBOXIMETILCELULOSA (CMC) Y ACETATO DE CELULOSA (AC).....	11
ACTIVIDAD SUPERFICIAL EN SISTEMAS COMPLEJOS: (POLÍMEROS Y LODOS).....	13

STRUCTURE AND PROPERTIES OF MODEL POLYBUTADIENES AND HIPS

Marvin R. Rivera^{(1)*}, Rafael Herrera Nájera⁽¹⁾, and Leonardo Ríos Guerrero⁽²⁾

(1) Departamento de Ingeniería Química, Laboratorio de Polímeros L-213

Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México

México D.F., C.P. 04510

(2) CIATEC Centro de Investigación y Asesoría Tecnológica

Omega 201, Fracc. Ind. Delta León Gto. México C.P. 37545

Abstract

DSC and DMA thermograms of a series of controlled-microstructure polybutadienes of comparable molecular weights and Hips prepared using the former polymers were analyzed. Results showed that the glass transition temperature (T_g) of the rubbers shifts to higher values as the vinyl-1,2 units content increases as it is shown in **figure 1**. An equation for estimating T_g values from cis, trans and vinyl mole percentage was obtained by the least square method.

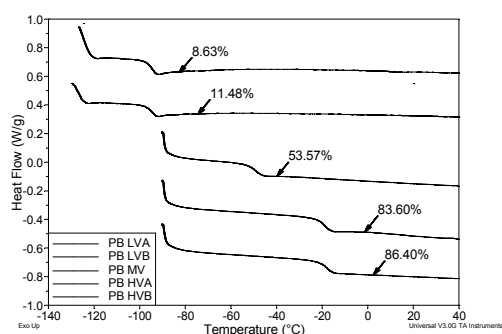


Figure 1. Effect of vinyl-1,2 units content on the T_g of polybutadiene.

Melting endotherms were observed in both polybutadienes with high cis-1,4 units content and in polybutadienes with high trans-1,4 units content, as seen in **figure 2** and **figure 3**, respectively.

Polybutadienes containing up to 86.4 mole percentage of vinyl-1,2 units did not exhibit melting endotherms.

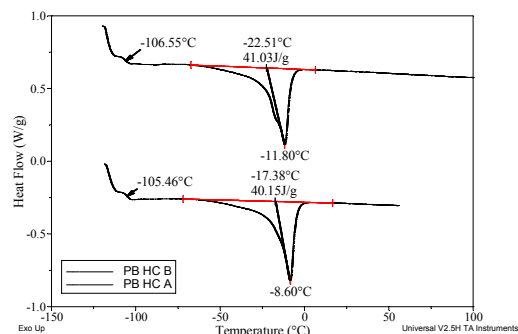


Figure 2. Glass transitions and melting endotherms for high cis-1,4 rubbers.

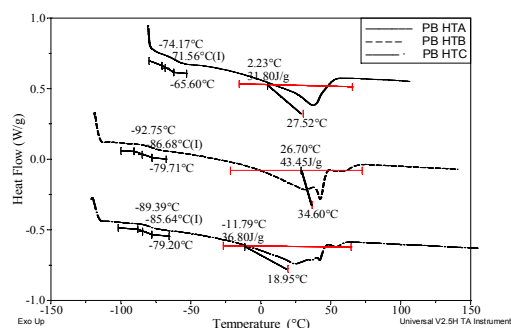


Figure 3. Glass transitions and melting endotherms for high trans-1,4 rubbers.

On the other hand the mechanical properties of impact polystyrenes reflect the effect of the structure of the rubber used in synthesis, as it is shown in **figures 4,5**.

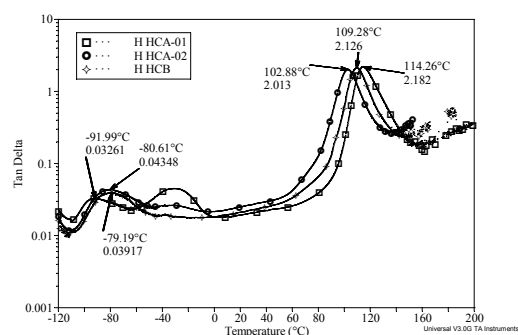


Figure 4. Dynamic mechanical properties for polystyrenes modified with high cis-1,4 rubbers.

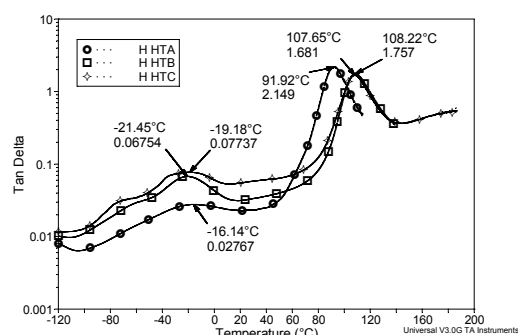


Figure 5. Dynamic mechanical properties for polystyrenes modified with high trans-1,4 rubbers.

Finally it has found that the gel phase of both polystyrenes modified with high cis-1,4 rubbers (studied previously by Sardelis⁴) and those modified with high trans-1,4 rubbers also exhibit melting endotherms **figures 6,7**. That means that those rubbers in Hips are able to crystallize to some extent even after grafting and crosslinking reactions.

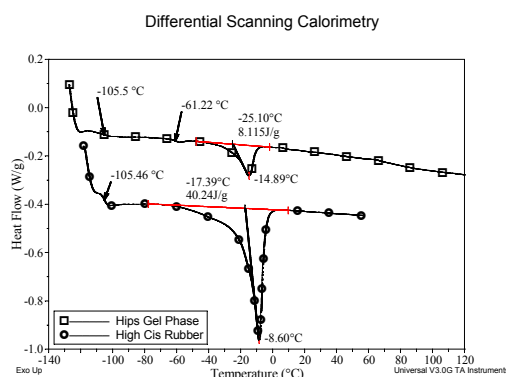


Figure 6. Melting endotherms of Hips gel phase prepared with high cis-1,4 rubbers.

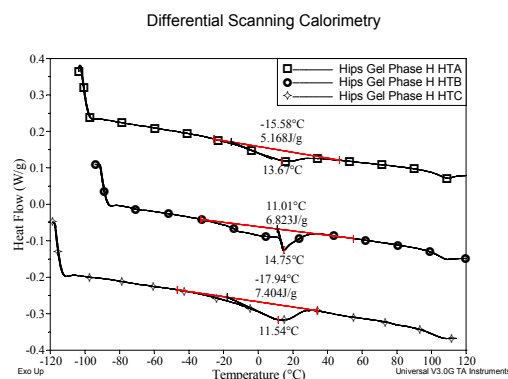


Figure 7. Melting endotherms of Hips gel phase prepared with high trans-1,4 rubbers.

References

1. Yang X., Cai J., Kong X., Dong W., Li G., Ling W., Zhou E. Size-affected crystallization of trans-1,4 polybutadiene. *European Polymer Journal* (2001), 37(4), 763-769
2. Jin Hwan Choi, Kyung Hyun Ahn, Sang Yong Kim. Effects of the degree of graft on the tensile and dynamic behavior of high impact polystyrene. *Polymer* 41(2000) 5229-5235
3. Hsin-Ta Wang, Tristram W. Bethea, and H. James Harwood. ¹³C-NMR Spectra of Isomerized Polybutadienes. *Macromolecules*, 1993, 26.
4. Sardelis K., Michels H. J., Allen G. Toughened polystyrene containing high cis-1,4 polybutadiene rubber. *Journal of Applied Polymer Science* (1983), 28(10), 3255-3268

Acknowledgments

The author wishes to thank CID-GIRSA for the support given for this work.

The synthesis of the model rubbers by Juan Jose Benvenuta and Pedro García from the UNIPOL at Chemistry Faculty UNAM is also acknowledged.

*To whom correspondence should be addressed. e-mail: mrivera@litio.pquim.unam.mx; clivmcas@mail.girsa.com.mx; Tel.:01(728)2852866, 01(722)1994675

DISTRIBUTED MICRO-BEND OPTICAL SENSOR WITH DIRECTIONAL SWELLING AND OPTIMAL ELASTOMER PERFORMANCE.

Mónica Mendoza^a, Antonio Carrillo^a, Armando Rosas^b and Alfredo Márquez^a

^aCentro de Investigación en Materiales Avanzados, Miguel de Cervantes #120, Complejo Industrial Chihuahua, Chihuahua, Chih. 31109, México.

^bInstituto Mexicano del Petróleo, E.C. Lázaro Cárdenas No. 152, S. Bartolo Atepehuacan, 07730, México, D.F., México

Introduction

In a previous work [1] a new design of an optical distributed sensor was introduced and its main characteristics described. This type of sensors work in the following way: when a liquid or gas compatible with the elastomer comes in contact with the sensor, the elastomer absorbs the liquid and swells and thereby compresses the optical fiber against the helicoidal wire.

The new design (see Fig. 1) has the following advantages over its predecessors: the swelling of the elastomeric cable is conducted in a preferential direction, improving its response speed. The present part of this work deals with the influence of the elastomer crosslinking density, as well as the additives content, on the performance of the same sensor.

The main force to bend the fiber, in this type of sensors, is the osmotic pressure produced into the elastomer by the absorption of the liquid. Now the magnitude of this pressure is dictated by the interaction constant χ_{12} of the system elastomer-solvent as well as the cross-linking density of elastomer molecules (ρ_{c-l}).

The first parameter is inherent to each type of elastomer. In contrast, the crosslinking density could be changed during the sensor manufacture process. It is important to stress that a large cross-linking density (reticulation density), diminishes significantly the absorption capacity of the elastomer but also increase its mechanical properties and its osmotic pressure.

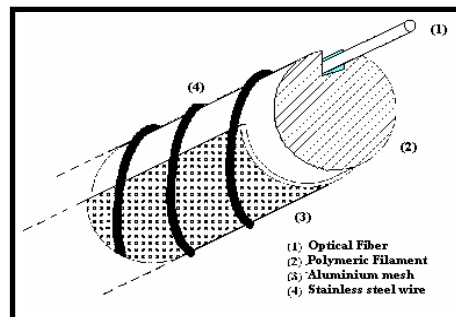


Fig. 1: Sensor model.

Experimental

We have selected the BR for fabricate the elastomeric cable. To reticulate the BR a dicumyl peroxide (DCP), was employed. Five concentrations of DCP were used; 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25 % w/w. Three different series of formulations were prepared; the first one has no additives, the second one has two plastizicers; 2% of stearic acid and 4% of calcium stearate, and the third one has the same proportion of plastizicers that the previous one plus 10% of mineral oil. They were prepared in a Brabender internal mixer. The mixture was processed in a laboratory extruder. The cable obtained was heated to reticulate the elastomer. Samples of 10 mm of cables were submerged in gasoline and other ones in hexane to measure the swelling and evaluate their cross-linking density. The swelling was evaluated Each test was carried out for 48 hrs. Furthermore sensor samples were connected to an OTDR, to be tested by direct immersion in gasoline at room temperature. Each test was stopped after 90 min of immersion.

Results and discussion

Figs. 2-4, show the measured swelling ($1/\square$) due to the elastomer absorption of gasoline, compared with the signal attenuation produced by the bending of the optical fiber, as well as the corresponding osmotic pressure developed into the elastomer for each series. It is important to remember that the swelling plotted in these figures is the value measured when the elastomer is outside the sensor and not inside it. However, the values plotted must be regarded just as a measure of the potential deformation that the elastomer may impairs to the optical fiber. Similarly, the pressure plotted is not the actual pressure on the optical fiber, which depends of the equilibrium of forces between the swelled elastomer and the fiber, but a measure of the maximum potential pressure that the elastomer could be exerted on the fiber.

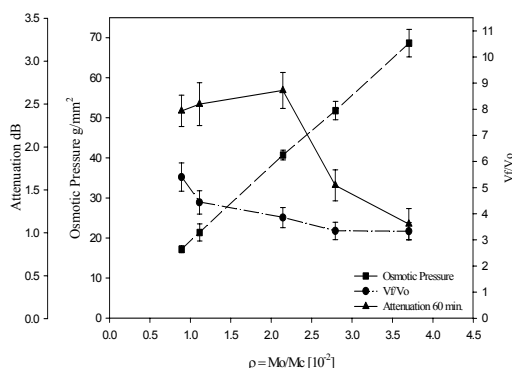


Figure 2: Osmotic Pressure, Vf/Vo,

attenuation dB vs Mo/Mc for series number 1

At large values of \square -l the osmotic pressure is high enough to bend the fiber but the swelling is smaller than at the previous point. In contrast at lower values of reticulation density the swelling level is large enough to bend the fiber but the pressure is weaker than at the maximum. This suggest that the attenuation obtained employing an elastomer of low \square -l value is small because the osmotic pressure developed during the gasoline absorption is not high enough to bend the fiber in an optimal way, but the attenuation obtained with an elastomer of

large \square -l is also small because the elastomer does not absorb enough gasoline to bend the fiber at a sufficient level. Similar conclusions for Figures 3 and 4.

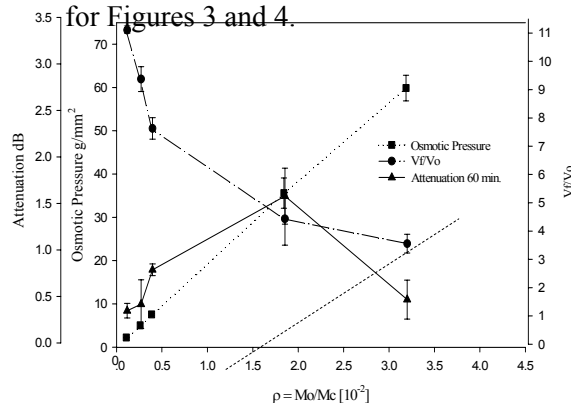


Figure 3: Osmotic Pressure, Vf/Vo, attenuation dB vs. Mo/Mc for series number 2.

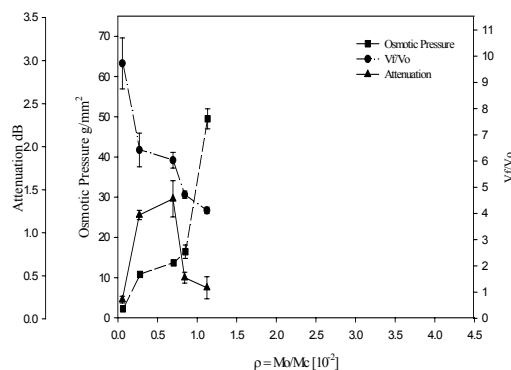


Figure 4: Osmotic Pressure, Vf/Vo, attenuation dB vs. Mo/Mc for series number 3

Conclusions

The performance of this kind of sensors, based in the fiber bending by a swelled elastomer, could be optimized by founding the optimal formulation for reticulate the elastomer and bend the fiber.

References

- [1] A.Carrillo, A.Rosas and A.Marquez. Distri-buted Micro-Bend Optical Sensor with Direc- tional Swelling and Optimal Bending Frequn cy. Fiber Optic Sensor Technology and Applications 2001. 305–313.

REFORZAMIENTO DE UNA MATRIZ DE RESINA EPOXICA CON PARTÍCULAS ESTRUCTURADAS MULTICAPA

S. Duarte Aranda, G. Canché Escamilla*

Centro de Investigación Científica de Yucatán, A. C., Calle 43 # 130, Col. Chuburná de Hidalgo, Mérida, Yucatán, México. E-mail: gcanche@cicy.mx

Introducción

La fragilidad es una de las características que limita la aplicación estructural de algunos polímeros vítreos, este problema se puede reducir con la incorporación de partículas estructuradas de tipo huloso (1,2). Una de las características importantes de las partículas estructuradas es que contienen un núcleo huloso englobado en una capa polimérica que tiene buena compatibilidad con la matriz, De tal forma que es posible dispersar partículas hulosas en matrices poliméricas rígidas (3).

Por otro lado, la industria de las resinas epoxi es una de las más exitosas y muchos de los estudios destinados a mejorar sus propiedades se han llevado a cabo mediante la modificación de su estructura química (4). Sin embargo, a finales de 1960 las resinas epoxi se empezaron a reforzar con partículas de hule, empleando el método de disolución de las partículas en el monómero de la resina epoxi y posterior polimerización, pero con este método se tiene el problema de que al aumentar la masa molar de la matriz se disminuye la miscibilidad de la misma con las partículas, lo que conduce a una separación de fases. Esto influye en el tamaño y morfología final de las partículas. Por esta razón, en años recientes los estudios se han enfocado al uso de partículas estructuradas para reforzar resinas epoxi (5).

En este trabajo, se obtuvieron partículas estructuradas multicapa compuestas de un núcleo de PBA, una capa intermedia de PBA-co-PMMA y una capa externa de PMMA. Las partículas se utilizaron como refuerzo de una matriz de resina epoxi. Se caracterizaron las partículas y se midieron las propiedades mecánicas a tensión de la matriz reforzada.

Parte experimental

Las partículas estructuradas tipo multicapa se obtuvieron por polimerización en emulsión. La primera etapa en Batch fue la formación del núcleo huloso de PBA, la segunda etapa en forma continua fue la formación de una capa intermedia de PBA/PMMA con diferentes relaciones de alimentación de monómeros (25/75, 50/50 y 75/25). La tercera etapa fue la formación de una capa externa de PMMA.

Las partículas se recuperaron congelando el látex obtenido, se lavaron varias veces con agua y se secaron a 60 °C durante 24 horas. Los sólidos obtenidos se tamizaron 30 minutos en un tamizador ROTAP y se escogieron dos tamaños de partículas. La fracción de la malla 100 sirvió para la obtención de los materiales compuestos. Se determinó el tamaño de las partículas recuperadas con un equipo Coulter LS-100.

Las partículas se mezclaron con la resina epoxi hasta que se obtuvo una dispersión homogénea. Se desgasificó a vacío y se agregó el entrecruzante volviendo a desgasificar 15 minutos. Los porcentajes de las partículas usadas fueron de 10, 15 y 20% con respecto a la matriz. Se obtuvieron láminas del material reforzado, moldeadas a temperatura ambiente y se curaron durante una semana. Se empleó resina epoxi DER 331 y ANCAMINA 1784 como entrecruzante.

La caracterización de las partículas estructuradas se llevó a cabo en un DSC 7 de PERKIN-ELMER, en atmósfera de nitrógeno, haciendo un barrido de 0 a 150 °C a 10 °C/min; y un barrido de -50 a 50 °C a 2 °C/min.

La caracterización mecánica de la matriz reforzada se realizó en ensayo a tensión en una máquina de pruebas universales SHIMADZU. Las probetas se obtuvieron de acuerdo a la norma ASTM-D638.

Resultados y discusión

En la Figura 1 se observa la distribución de tamaños de las partículas recuperadas de la emulsión y tamizadas (malla 100). El rango de tamaños de las partículas está entre 133 y 542 μm con un promedio de 281 μm . El tamaño más grande de partículas en comparación con las obtenidas en el látex, se debe a la aglomeración de las mismas.

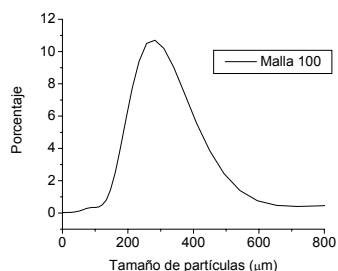


Figura 1. Distribución de tamaño de partícula

En la Figura 2 se muestran los termogramas de DSC de las partículas estructuradas. Se observa en estas curvas la transición correspondiente a la T_g del PMMA entre 95 y 114 $^{\circ}\text{C}$ para las tres formulaciones. Sin embargo, no se pudo apreciar la T_g del PBA ni cuando se hizo un barrido de -50 a 50 $^{\circ}\text{C}$.

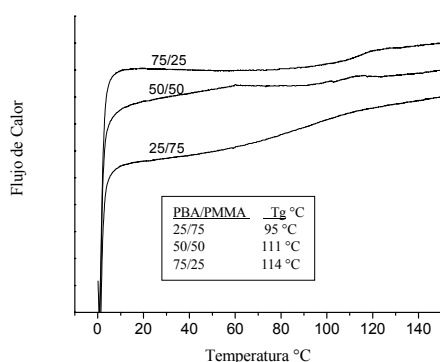


Figura 2. Análisis de DSC de partículas estructuradas

En la Tabla 1 se muestran las propiedades mecánicas a tensión de la matriz reforzada con las partículas estructuradas. Se observa que el esfuerzo y la deformación de la matriz son mayores en comparación con los materiales

reforzados. Sin embargo, para estos materiales el aumento en el porcentaje de partículas incrementa gradualmente tanto el esfuerzo como la deformación. Esto es debido a que las propiedades elásticas de las partículas disminuyen la fragilidad de la matriz. También se observa que el módulo elástico es menor en el material reforzado que en la matriz pura, pero el valor de módulo se incrementa al aumentar el contenido de partículas estructuradas.

Tabla 1. Propiedades mecánicas en tensión de resina epoxi reforzada con partículas estructuradas.

% de partículas	Módulo (MPa)	Esfuerzo (MPa)	Deformación (%)
0	1201	41.62	5.27
10	1037	22.11	2.58
15	810	25.86	4.15
20	982	27.94	4.65

Conclusiones

La adición de partículas estructuradas a la resina epoxi disminuye su resistencia a la tensión. Sin embargo, para los materiales reforzados el aumento en el porcentaje de partículas incrementa gradualmente la resistencia a la tensión.

Agradecimientos

Al CONACYT por su apoyo en el financiamiento del proyecto 41765.

Referencias

1. Laatsch J, Kim g. h, Arndt T, Sufke T., Polym. Adv. Technol. 1998; 9: 716-720.
2. Hyun-Jae H, Young- Jun P, Jeong-Ho A, Jung-Hyun K., Polymer International. 1997; 44: 490-496.
3. Jun-Yeob S, Jin-Woong K, Kyung-Do S., J. Appl. Polym. Sci. 1999; 71: 1607-1614.
4. Sankar B, Sukumar M., J. Appl. Polym. Sci. 2002; 86: 3520-3526.
5. Richard J. Day, Peter A. Lovell, Dorian Pierre., Polymer International, 1997; 44: 288-299.

RHEOLOGICAL CHARACTERIZATION AND MODELING OF END - FUNCTIONALIZED BLOCK COPOLYMERS

J. Cruz, O. Robles-Vásques, J.I. Escalante*

Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Guadalajara, Blvd. M. G. Barragán 1451, S. R. Guadalajara, Jal., 44430, México.

Introduction

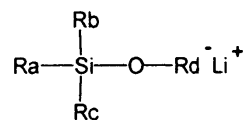
Block copolymers are polymers that consist of two chemically different sections, linked together by a chemical bond. Important examples are graft copolymers, which have a multitude of industrial applications, such as in adhesives. On the other hand the end-terminal functionalization^[1,2] of several polymers, with hydroxyl-, carboxyl-, amine- and other groups, have been cause of great interest in the last decade. An ideal form of obtain this terminal functionalization is via anionic polymerization. This technique offers a great versatility and possibility on the synthesis of polymers with well defined micro- and macro-structural behaviors. The adhesion of functional groups to the molecular architecture of the block copolymer have a great influence on their macroscopic properties. However, practically there are not works that trying to explaining (or modeling) the effect of end-terminal groups on the dynamical properties of these block copolymers by using rheological models.

The aim of this work is perform a rheological characterization of block copolymers with end-terminal groups in order to helping to clarify the influence of these functional groups in the final properties of the polymers. For this study we synthesized polybutadienes that contain end-terminal groups via anionic polymerization. We will also model the experimental data with some rheological models trying to predicting the final properties of the material.

Experimentation

The synthesis of the block copolymer (PS-b-PBD) was performed via anionic polymerization of 1,3-butadiene in solution of hexane at 4 °C, using a batch reactor from CEMCO, as initiator we used n-butyl-lithium.

This synthesis was transformed in our laboratories using the mechanism described for Quirk^[2]. The initiators used on this polymerization were of the type sililoxi (Scheme 1). The molecular weight of the polymers is found between the interval of 50,000 to 120,000 Dalton, and the composition of the micro-structure is around: 10% of vinyls, 43% of 1,4-cis and 47% of 1,4-trans. The composition of polystyrene was also varied (25% and 40% wt.).



Ra,Rb,Rc-sililoxi alquil lithium

Outline 1. Functionalized Initiator used in the synthesis of the PS-b-PBD.

The rheological characterization was performed with a stress-control rheometer (Rheo-SR5, from Rheometrics). The geometry used in this study was parallel plates of 25 and 40mm of radio, and a gap of 2 mm. The dynamic modules were measured in the interval of frequency from 10^{-1} to 10^2 s^{-1} at 50 °C. The behavior of the dynamic modules is typical from the terminal region.

Results and Discussions

Firstly we determine the optimal temperature and gap for each measurement, for this we made different probes varying these parameters. From the obtained results we determined a optimal gap of 2 mm. To these conditions were performed frequency-sweeps for functionalized and non-functionalized block copolymers (see figure 1) in order to determinate the dynamic modules. Notice that the material without end-terminal groups diminishes the viscoelastic properties in all the

range analyzed. The copolymers here presented do not present big differences in molecular weight, which we considered that this doesn't have influence in the changes observed in the viscoelastic properties.

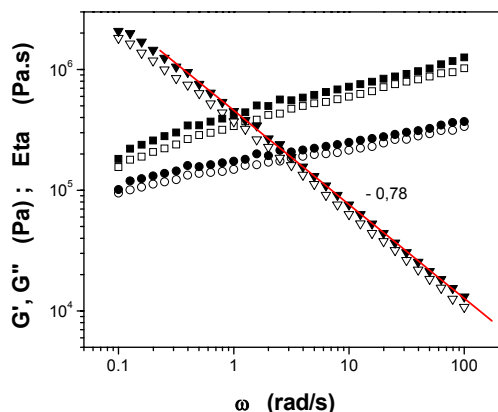


Figure 1. Frequency-sweeps for PS-b-PBD with end-terminal groups (hollow symbols) and without end-terminal groups (fuelled symbols) using parallel-plates with a gap of 2 mm and 50 °C.

From the obtained results we also observed a dependence of the dynamic modules with the temperature, which we performed a time-temperature superposition of the experimental data. For this we were considered two shifts, a horizontal shift a_T : $a_T = \frac{\lambda(T)}{\lambda(T_r)}$, and another

vertical shift b_T : $b_T = \frac{G_N(T)}{G_N(T_r)}$; where λ is the

relaxation time, G_N is the plateau of the module elastic, both values were obtained from experimental data, and T_r is the reference temperature. Once calculated the shift factors, a_T and b_T , all the rheological curves were fitted by using the following relation: $G'(\omega, T) = b_T G'(a_T \omega, T_r)$ and $G''(\omega, T) = b_T G''(a_T \omega, T_r)$. In the reference temperature one has that: $a_T = b_T = 1$. The figure 2 shows a time-temperature superposition of the modules for PS-b-PBD without functionalization and with

functionalization. Notice that there are a very good overlapping of the experimental data.

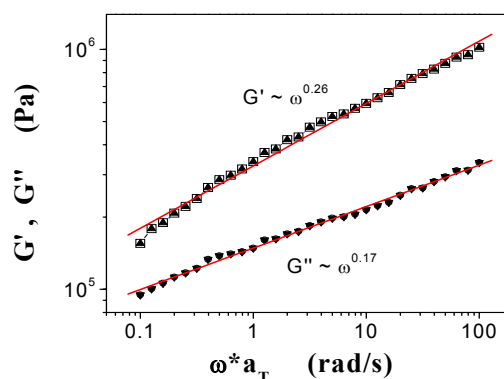


Figure 2. Normalized curves of the dynamic modules (G' and G'') by using a superposition time-temperature. The fuelled symbols represent to the block copolymer without end-terminal groups and the empty symbols with end-terminal groups.

Conclusions

According to the results obtained from this investigation we concluded that the block copolymers that containing end-terminal groups on their structure decreasing their viscoelastic properties. However this fact appears strongly in block copolymers where the functionalization is higher. That means that the decreasing in the dynamical properties caused for the end-terminal groups added to the block copolymers is produced by an interaction between the functional group with their neighbors of adjacent chains on the sample. However, these behavior was not affect for the changes in the molecular weight of the block copolymer.

Bibliography

1. Morton M, Anionic Polymerization: Principles and Practice; Academic: New York (1983).
2. Quirk R.P., Yin J, *Macromolecules* **22**, 85 (1989).

DIAGRAMA DE FASES DEL SISTEMA TERNARIO DI- (2-ETILHEXIL) SULFOSUCCIO-NATO DE SODIO – ISOCTANO -AGUA

López Cruz,A.^(a), Arellano Ceja,J.^(a), Bautista Rico,F.*^(b)

^(a) Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Guadalajara.

^(b) Departamento de Física, Universidad de Guadalajara. Blvd. Marcelino García Barragán y Calzada Olímpica. Guadalajara, Jal., 44480. Tel. (33) 3650-3401.

jesusareceja@yahoo.com.mx

Introducción

Debido a la gran demanda y necesidad de mejores propiedades (o propiedades mas específicas), existe un fuerte interés en desarrollar nuevos materiales. Es bien sabido que las propiedades de un material dependen de su estructura, por lo tanto el sintetizar materiales con estructuras bien definidas permitiría en gran medida controlar las propiedades del material. Por otro lado los sistemas basados en surfactantes producen múltiples fases desde micelas esféricas hasta cristales líquidos lamelares y es posible utilizar dichos sistemas como sitios de polimerización lo que nos permitiría obtener materiales poliméricos con estructuras mas definidas. Para que esto sea posible es necesario primero el conocer de manera detallada las estructuras que se forman en los sistemas de surfactantes así como su comportamiento ante distintos variables.

Este trabajo tiene como principal objetivo estudiar el efecto de la temperatura y de la concentración sobre las estructuras formadas en el sistema ternario di (2 etilhexil) sulfosuccinato de sodio (AOT)-Isoctano-Agua

Metodología

Se prepararon muestras de 3 ml de AOT-Agua –Isoctano en viales de 10 ml pesando las cantidades adecuadas (en % peso) de cada uno de los componentes de acuerdo al punto seleccionado para la construcción del diagrama de fases. Los viales fueron sellados y colocados en un baño termoestabilizado a las temperaturas seleccionada (22, 35, 42.5 y 50

°C). Para determinar las regiones líquido cristalinas las muestras se colocaron en el baño por 24 hrs. con agitación constante y se les observo a través de cristales polarizados para observar si tienen birrefringencia. Además para tener evidencias del tipo de estructuras que se forman se realizó un estudio de microscopia de luz polarizada, para lo cual se tomaron macrofotografías a las diferentes muestras. El equipo utilizado es un Microscopio de luz polarizada Olympus BX50-P

Resultados

Debido a que los cristales líquidos presentan una gran variedad de diferentes estados de la materia en los cuales el grado de orden molecular es intermedio entre el orden de los cristales sólidos y el desorden de los líquidos por consecuencia presentan una gran variedad de fases.

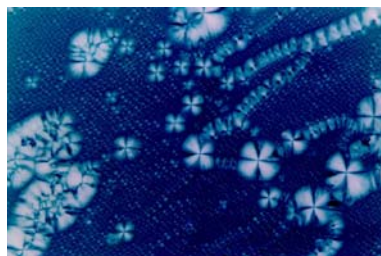


Figura 1

En la figura 1 se muestra un ejemplo de las múltiples estructuras encontradas. Corresponden a una mesofase hexagonal con textura de esferulitas positivas para una composición de

10% de agua, 70% AOT y 20% Isoctano a 35 °C.

En base a los resultados obtenidos se llega a la conclusión de las fases que se encuentran presentes en los diagramas de composición del sistema AOT-Agua-Isoctano a distintas temperaturas. La discusión se hizo en términos de Microscopia de Luz polarizada y las distintas fases presentes en los cristales líquidos. En las macrofotografías se pueden observar cada una de las fases presentes de acuerdo a sus propiedades y características.

Los resultados se engloban en los diagramas de fases a las distintas temperaturas (figura 2)

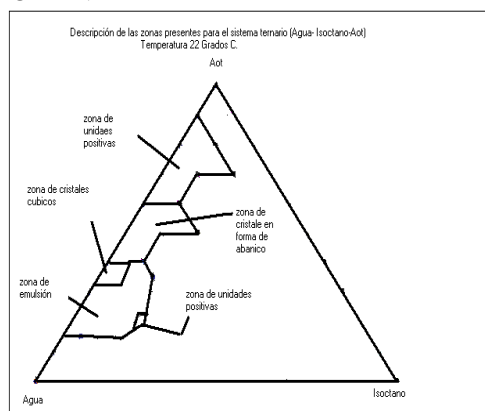


Figura 2

Trabajos a futuro

Los resultados obtenidos en este trabajo por microscopia de luz polarizada nos permiten afirmar que es posible diseñar un método para sintetizar polímeros con características específicas para lo cual es necesario tener un estricto control de la temperatura. También se tiene la posibilidad de crear películas de polímero excesivamente delgadas que nos permitan controlar su espesor

Referencias

- 1) Frances, E.I, Puig, J.E, Talmon, Y. Miller, W.G. Scriven and Davies H.T, J. Phys.Chem., 84, 1547 (1980).
- 2) Friedel, G, Ann. d. Phys, 18, 304 (1992).
- 3) Laversanne R, Polimerization of Acrylamide in Lamellar, Hexagonal, and cubic Lyotropic Phases. Macromolecules 25,489-491 (1992).
- 4) Schulz Pablo C. Microscopía de luz Polarizada en Sistemas Anfífilos.(En proceso).
- 5) Tezak, D, Hertel, G, Hoffmann, H, Liquid Cryst. 10 (1), 15 (1991).
- 6) Winsor, P.A. y Rogers, J,V Internat. Congr. Surface Active Subst., Barcelona (1996)
- 7) Constantinos M. Paleos., Polimerization in organized media, Gordon and Science Publisher, ISBN 2-88124-538-2 (1992).

EFFECTO DEL HINCHAMIENTO DE UN HIDROGEL DE ALCOHOL POLIVINILICO (PVA) CON CARBOXIMETILCELULOSA (CMC) Y ACETATO DE CELULOSA (AC)

Rocío Antonio Cruz*, M. Yolanda Chávez Cinco, Ana M. Mendoza Mtz., Martina Martínez Mtz., Elizabeth A. Morales Cepeda

Instituto Tecnológico de Ciudad Madero (ITCM)

Juventino Rosas y Jesús Urueta S/N, Col. Los Mangos, C.P.89440, Cd. Madero, Tamp., México.
Tel y Fax: (833) 2-15-85-44 E-mail: elizabeth.morales@dupont.mex.com; rantonio70@yahoo.com

1. Introducción

El interés reciente en el desarrollo de nuevos hidrogeles sintéticos incluyendo sus propiedades de biocompatibilidad, permeabilidad, hidrofiliidad y bajo coeficiente de fricción es una de las investigaciones más importantes en la actualidad. Algunas de estas investigaciones están relacionadas con el entrecruzamiento químico de derivados celulósicos y compuestos sintéticos utilizando un agente entrecruzante.

Algunos hidrogeles están elaborados por una mezcla de dos monómeros, las mezclas entre biopolímeros y polímeros sintéticos son particularmente importantes porque se pueden usar como materiales biomédicos y son biodegradables (Park y col., 2002). Como polímero sintético, el alcohol polivinílico (PVA) puede absorber una gran cantidad de agua y aumentar su volumen. Por otro lado, la mayoría de los derivados de la celulosa son abundantes, tienen alta rigidez, son degradables e hidrofóbicos. Debido a esto, el presente trabajo tiene como finalidad elaborar un hidrogel a partir de PVA entrecruzado con cada uno de los derivados de celulosa CMC y AC a diferentes concentraciones de glutaraldehído (GA), utilizando como catalizador el HCl; esto con el fin de innovar un hidrogel hecho a base de un recurso natural y observar el aumento o decremento en las características físicas y químicas del hidrogel así como observar su probable uso como matriz liberadora de fármacos.

2. Metodología

2.1 Materiales

Se usó alcohol polivinílico (PVA) con 99% de pureza hidrolizado marca J. T. Baker,

glutaraldehído (GA) como agente entrecruzante (25%wt solución en agua) marca Merck-Schuchardt, ácido clorhídrico (HCl a 37.9%) marca J. T. Baker, Agua destilada marca Quimicrón. Para la preparación de CMC y AC se usó celulosa marca Avicel PH-101.

2.2 Síntesis de los hidrogeles de PVA/CMC y PVA/AC

Se preparó una solución polimérica, disolviendo 5% en peso de PVA/CMC y/o PVA/AC en 10 ml de agua destilada a diferentes relaciones (1/7, 1/3, 3/5 Y 1/1), utilizando como solvente agua destilada. La mezcla se calentó a 80 °C con agitación constante durante 60 minutos. Transcurrido este tiempo se inyectó el GA como agente entrecruzante y el catalizador (HCl), y se dejó reaccionando por 30 minutos con agitación constante. La mezcla se coloca en un molde y se deja reposar por 1 día para que se forme la película. Las películas fueron secadas a 60°C en una estufa por 2 días.

2.3 Determinación de la cantidad de agua absorbida por los hidrogeles

Las pruebas de hinchamiento fueron realizadas a temperatura ambiente. El contenido de agua de las películas de hidrogel después del hinchamiento se calcularon usando la siguiente expresión:

$$\%W_C = ((W_S - W_D) / W_D) * 100$$

donde W_C es el contenido de agua absorbido en porcentaje por la película; W_S y W_D son los pesos de las películas del hidrogel después y antes del hinchamiento, respectivamente.

3. Resultados y discusión

Se encontró que en los espectros IR se muestran las absorciones características del PVA, CMC y AC (ver Fig. 1). A 3500 cm^{-1} se observa la banda del grupo -OH , a 2930 cm^{-1} la banda del grupo -CH , a 2853 cm^{-1} la deformación simétrica -CH_2 , y a 1430 cm^{-1} el dobles del -CH_2 para el PVA (ver Fig. 1a). A 2932 cm^{-1} se observa la banda del grupo -CH y a 1610 cm^{-1} la banda del grupo COONa para la CMC (ver Fig. 1b). A 2928 cm^{-1} se observa la banda del grupo -CH , a 1742 cm^{-1} la banda del grupo -CO y a 1030 cm^{-1} la banda del grupo -COC para el AC (ver Fig. 1c). En el análisis de DSC se obtuvo una T_g para el PVA/CMC a 8°C y para el PVA/AC a 6°C , lo cual es de esperarse ya que estos hidrogeles no presentan separación de fases y se puede decir que la mezcla fue homogénea.

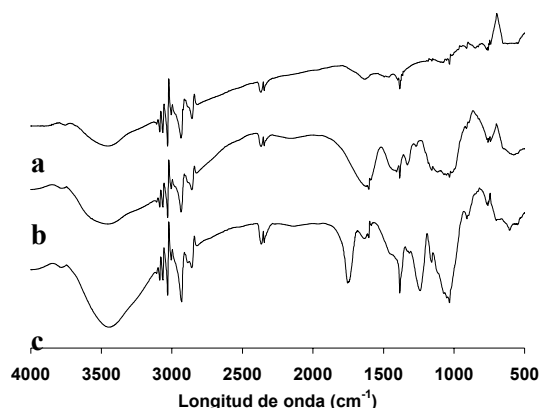


Figura 1.- Espectros IR del PVA (a), CMC (b) y AC (c) en donde se muestran los grupos funcionales pertenecientes de cada monómero.

Los hidrogeles elaborados con PVA y CMC mostraron un grado de hinchamiento en el rango de 452 a 961% en su máximo punto que fue obtenido en los primeros 30 minutos; mientras que los hidrogeles elaborados con PVA y AC obtuvieron un grado de hinchamiento entre 151 a 700% durante los primeros 30 minutos (ver Tab. 1). En las

pruebas de hinchamiento la cantidad de agua absorbida por los hidrogeles de PVA/CMC son más altas que los de PVA/AC, lográndose estabilizar la cantidad de agua absorbida por los hidrogeles en 2 días. En la Figura 2, se pueden observar las

Tabla 1. Hinchamiento de los hidrogeles de PVA/CMC^(0.01M de HCl y 0.0105M de GA) y PVA/AC^(0.0075M de HCl y 0.0063M de GA).

Relación	Grado de Hinchamiento (%)	
	PVA/CMC	PVA/AC
87.5/12.5	399	693
75/25	858	559
37.5/62.5	597	480
50/50	211	431

4. Conclusiones

Mediante FTIR se observaron los grupos funcionales de cada uno de los hidrogeles elaborados. El análisis de DSC mostró solo una T_g corroborando con esto que los hidrogeles sintetizados en este trabajo presentaron un sistema homogéneo. Además, las pruebas de hinchamiento de estos materiales favoreció la capacidad de absorción de agua, observándose menor hinchamiento en los hidrogeles con mayor contenido de derivado celulósico, a diferencia de aquellos en que la concentración del GA y HCl fueron altos.

5. Agradecimientos

Los autores desean agradecer al Consejo del Sistema Nacional de Educación Tecnológica (CoSNET) por el soporte financiero otorgado mediante el proyecto **607.02-P**.

6. Referencias

*Park J.S., Park J.W., Ruckenstein E., "Thermal and dynamic mechanical analysis of PVA/MC blend hydrogels", *J. Appl Polym Sci*, Vol. 42 (2000).

ACTIVIDAD SUPERFICIAL EN SISTEMAS COMPLEJOS: (POLÍMEROS Y LODOS)

J. Antonio L. Barrera¹, R. Olayo¹, Juan Morales¹, Jorge Gomes², Flor de M Cuervo².

1 Departamento de Física, 2 Departamento de Biotecnología, UAM-I, A.P. 55-534 México DF. C.P. 09340

Introducción

El problema de interacción superficial es fundamental en una gran cantidad de aplicaciones, es la base de industrias como la de adhesivos, recubrimientos, membranas, implantes y en general su estudio ha contribuido a varias ramas del desarrollo tecnológico. Desde el punto de vista básico presenta retos, siendo el principal de ellos su comportamiento en superficies compuestas y la evaluación de la actividad superficial de algunas sustancias no bien caracterizadas. Los líquidos y soluciones presentan muchas propiedades que son explicable solo en función de la acción de sus superficies, que incluyen a las tensiones superficiales e interfaciales, de absorción, la dispersión de los líquidos en las superficies

Desde el punto de vista puramente termodinámico, la tensión superficial puede considerarse como la tendencia de un líquido a disminuir su superficie hasta un punto en que la energía de superficie potencial es mínima, condición necesaria para que el equilibrio sea estable. Puesto que una esfera presenta un área mínima para el volumen dado, la tendencia de una partícula líquida deberá ser la de adquirir forma esférica bajo la acción de la tensión superficial, como acontece en la realidad.

Como la tendencia natural de un líquido es la de reducir su superficie, un incremento de esta solo se lleva a cabo a expensas de cierto trabajo. La tensión Superficial es una propiedad característica de cada líquido y difiere considerablemente de unos líquidos a otros.

La tensión interfacial y la dispersión de los líquidos la podemos mostrar cuando dos líquidos A y B son inmiscibles o parcialmente miscibles y se ponen en

contacto, se encuentra que existe una tensión interfacial en el límite de las dos capas, esta tensión γ_{AB} , es medible por procedimientos similares a los usados en la determinación de la tensión superficial de los líquidos puros.

En este trabajo se aplica a dos problemas con agentes superficiales complejos uno generado por polimerización por plasma y otro generado por organismos vivos. La evaluación y discusión de estos sistemas basándose en una técnica sencilla es el objetivo fundamental de este trabajo.

Desarrollo experimental

Se tienen 6 distintas termosuperficies en donde primero se caracteriza la tensión interfacial aplicando uno a uno 4 distintos líquidos de prueba, una vez que sabemos cual es el menisco generado, polimerizamos por plasma las termosuperficies con los monómeros MTEOS Y TEOS y así saber que tanta actividad superficial presentan, esto lo logramos con la técnica de ángulo de contacto, ahora bien la técnica de ángulo de contacto es capaz de poder también indicarnos cual es la actividad interfacial en un sistema tan complejo como es un lodo, en donde en este caso nuestro medio continuo será el agua, en ambos sistemas el análisis de ángulo de contacto generado se sigue la misma metodología que es la de tomar una foto de la gota de prueba en el sistema de la termosuperficie en donde el medio continuo es el agua y la burbuja de aire o de nitrógeno suministrada a nuestro sistema en donde se hace un desarrollo de técnica para poder hacer el análisis del ángulo de contacto y así poder mostrar como varia la energía interfacial en función de cómo varia la tensión interfacial. Ya que se tiene la foto que se toma con una cámara digital se vacía la información en un software llamado image

1.67 para con el hacer el análisis de cómo varia el ángulo de contacto. Como ya se menciona se hace un desarrollo de técnica para poder evaluar el menisco generado en el lodo en presencia de la burbuja del gas aplicado, lo cual se muestra en la imagen No 1.

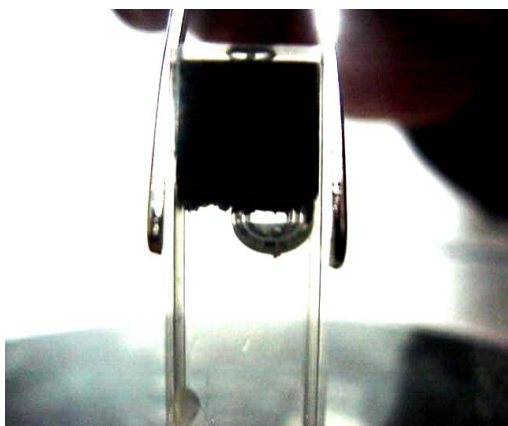
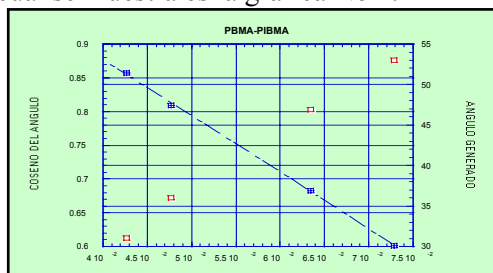


Imagen No 1 burbuja de aire aplicada a un lodo desnitificante en ángulo generado es de 88°.

Resultados

Cuando hacemos la polimerización por plasma en las termosuperficies utilizadas notamos que varia el ángulo de contacto y por ello sabemos que existe una actividad superficial, ahora bien es muy claro para nosotros ver como es que podemos caracterizar nuestra superficie y así saber cual es su tensión superficial esto lo mostramos con la grafica del copolimero polobutilmetacrilato-poliisobutilmetacrilato el cual se muestra es la grafica No 1.



Grafica No 1 del copolimero Polibutilmetacrilato-poliisobutilmetacrilato

Para poder medir el anulo de contacto en los lodos se hace un diseño de técnica ajustado al sistema el cual mostramos en la imagen No 2, con el cual al ser capas de ver la variación del menisco generado en función del gas aplicado o a la variación del lodo, vemos como si podemos predecir de alguna manera cuando el lodo se comporta de una manera mas hidrofobica o hidrofílica.

Sistema para calcular ángulo de contacto

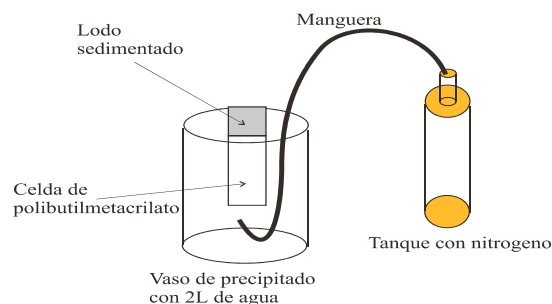


Imagen No 2 técnica desarrollada

Conclusiones

Notamos claramente que los ángulos de contacto varían en los distintos lodos, pudiendo así, verificar en donde existe más actividad interfacial y por ello flotan.

Esta técnica es bastante confiable dado que al reproducirla al menos 8 veces tenemos una variación de no más de dos grados.

La modificación superficial también puede aumentar el brillo de los acrílicos y en los polietilenos se puede aumentar su hidrofobicidad así como sus propiedades de degradación.

Bibliografía

G.J. Cruz, J. Morales, M.M. Castillo-Ortega, R. Olayo, *Synthetic Metals* 88 (1997) 213-21

*To whom correspondence should be addressed.

e-mail: mrivera@litio.pquim.unam.mx;

clivmcas@mail.girsa.com.mx;

Tel.: 01(728)2852866, 01(722)1994675

POLYMER PROCESSING, POLYMER BLENDS

CONTENIDO

COMPATIBILIZACIÓN DE UNA MEZCLA DE HDPE/LDPE/LLDPE/PET.....	1
MELTING-RECRYSTALLIZATION PROCESS IN POLYETHYLENES	3
CARACTERIZACIÓN MOLECULAR Y REOLÓGICA DE POLIOLEFINAS COMERCIALES. 5	
ESTUDIO DINÁMICO MECÁNICAS DE MEZCLAS TRICOMPONENTES FORMADAS POR POLIETILENO-POLIPROPILENO-HULE NATURAL	7
DESARROLLO DE UNA PELICULA TERMOCONTROLADORA PARA APLICACIÓN EN INVERNADERO.....	9
CRISTALIZACIÓN DE POLIPROPILENO ISOTÁCTICO.....	11

COMPATIBILIZACIÓN DE UNA MEZCLA DE HDPE/LDPE/LLDPE/PET

J.G. Martínez¹, R. Benavides¹, C. Guerrero², B. E. Reyes¹

¹ CIQA, Centro de Investigación en Química Aplicada, Saltillo, Coah., México, 25100.

gmartine@polimex.ciqa.mx

² FIME-UANL, Fac. de Ing. Elec. y Mec., Univ. Aut. de N.L., Monterrey, N.L. México Antecedentes

El gran crecimiento de la industria del plástico se ha reflejado en la sustitución de los materiales tradicionales como el metal, vidrio y madera por materiales plásticos. Esto se refleja en diferentes sectores industriales como en el sector de envase y empaque, donde se puede constatar que las bolsas de papel han sido sustituidas casi en su totalidad por bolsas de película plástica. Los envases para bebidas carbonatadas y otros alimentos que tradicionalmente se fabricaban de vidrio actualmente se están fabricando en plásticos^{1,2}.

Es en este sector de envase y empaque donde se produce la gran mayoría de los desechos sólidos urbanos o municipales (municipal solid waste- MSW), cuyo manejo y depósito representa un gran problema para el medio ambiente. El porcentaje de materiales plásticos en este tipo de desechos, es por lo general, mayor en los países más industrializados, que en los países en vías de desarrollo^{2,3}. Por otra parte, la composición de los desechos plásticos también varía de un país a otro, pero sin duda los polietilenos y PET constituyen más del 80% de los plásticos que se encuentran en los desechos sólidos urbanos^{2,4-7}. Como se muestra en la figura 1.

En este sentido, el presente trabajo visualiza la compatibilización de una mezcla modelo de HDPE/LDPE/LLDPE/PET con polietilenos modificados con anhídrido maleico producidos en laboratorio, y un polietileno funcionalizado y un copolímero de bloque comerciales.

Objetivo.

Incrementar la compatibilidad de una mezcla de HDPE/LDPE/LLDPE/PET utilizando deferentes agentes de compatibilización.

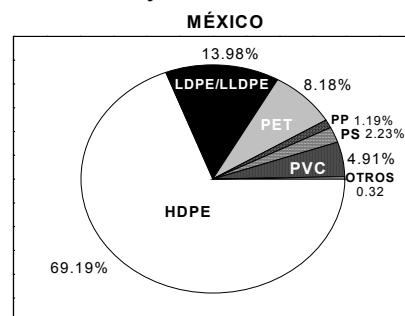


Figura 1. Composición de los desechos plásticos urbanos de México

Materiales. Las resinas que se utilizaron fueron: LDPE 20020 Dawlex 2045, HDPE 60003 de PEMEX, LLDPE PF0218D de NOVA Chemical, PET IMPET 100 A de Celanese, PS de Polidesa, PVC-225-2 de Primex y PP Valtec HP423M de Indelpro: Y los materiales comerciales utilizados como agentes de compatibilización fueron: Vynel (LLDPE-g-MAH con 0.3 % de injerto) y Kraton (copolímero SEBS) ambos de la empresa Dupont. En la Tabla 1 se muestran los polietilenos modificados con anhídrido maleico en laboratorio.

Tabla 1 Contenido de anhídrido maleico en los polietilenos funcionalizados en laboratorio

Material	% de Anhídrido maleico injertado
HDPE	1.01
LDPE	1.88
LLDPE	1.06

Experimentación. Se obtuvieron mezclas HDPE/LDPE/LLDPE/PET con la composición 50/17/17/16 en un extrusor de doble tornillo W&F modelo 30, y un perfil plano de temperaturas a 250°C y 400 rpm. Los agentes de compatibilización se agregaron a la mezcla en un 5 % en peso, después las mezclas fueron caracterizadas por análisis DSC convencional (DSCc): cal/enf: 5°C/min,

en atmósfera de N₂. Se determinaron sus propiedades mecánicas de tensión e impacto, así como su morfología por microscopía electrónica de barrido (SEM) a 5000 aumentos.

Resultados

Las temperaturas de fusión de los Polietilenos/PET obtenidas por DSC no presentaron cambios significativos, indicando con esto que las dimensiones lamelares de los cristales no se afecta con la presencia del compatibilizador. El efecto mayor en propiedades térmicas por la presencia de los compatibilizadores, se observó en las entalpías de fusión referentes a los polietilenos, donde en su mayoría presentaron una disminución indicando con esto un incremento en la fase amorfa donde posiblemente exista un mayor número de interacciones de los materiales.

En la **Fig. 1** se muestran los resultados de resistencia al impacto donde se puede observar como el incremento de estas propiedad es notable con la incorporación de un agente de compatibilización. Los polietilenos modificados presentan propiedades muy semejantes, y el copolimero de SEBS presento propiedades más altas

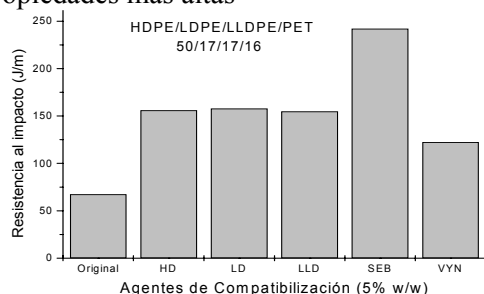


Figura 1 Resistencia al impacto de la mezcla utilizando diferentes agentes de compatibilización

En la **Figura 2** se muestran las micrografías obtenidas por SEM, donde se puede observar en la mezcla sin agente (original) como las partículas de PET distribuidas en la matriz de la mezcla (polietilenos), se presentan con un mayor tamaño y una superficie lisa carente de adhesión, pero con un buen contacto superficial al compararla con las mezclas con agente donde el tamaño de partícula

disminuye considerablemente, observándose una mayor homogenidad en su morfología obteniendo como resultado la mejora en propiedades mecánicas

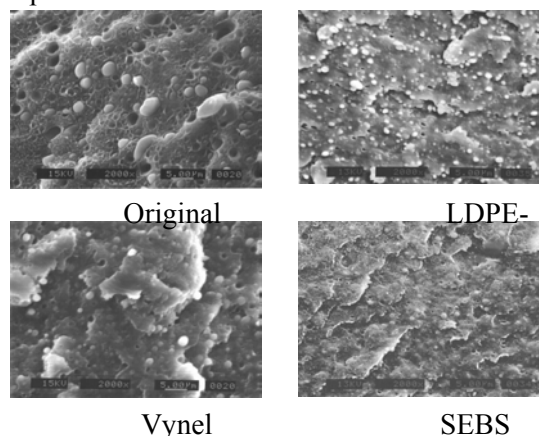


Figura 2 Micrografías de la morfología de las mezclas con diferentes agentes de compatibilización

Conclusiones

La utilización de cualquier tipo de polietileno modificado con anhídrido maleico para la compatibilización de mezclas de HDPE/LDPE/LLDPE/PET puede ser una opción viable aunque con ciertas limitaciones. El copolimero de SEBS es el agente de compatibilización que mejores propiedades proporciona a este tipo de mezclas. Lo cual corrobora su desempeño reportado en la literatura en mezclas binarias de polietileno/PET.

Bibliografía

- 1.-IMPI, "Enciclopedia del Plástico", tomo 3, capítulo 29, 1999
- 2.-J.M.G. Martínez, O. Laguna and E.P.Collar, Rev. Plas. Mod. No. 472, 382-390, 1995
- 3.- Prog. Inter. de Coop. Tec. Amb Sec. Clave Ind, "Mesa Redonda" sobre MSW's Bahía Brasil, 27-28, Sep., 1998
- 4.-E. Mendizabal, R.M. Jiménez, E. Michel, C. Ortiz and V.M. Gonzales, SPE, Antec, Tech Paper, 3509-5315, 1995
- 5.-J.L. Christipher, SPE, Antec, Tech Paper, 1997
- 6.- H. Herbst, Empaque Performance, Año 7, No. 76, 22-26, 1997.- R. B. Seymour, Rev. Plas. Mod. No. 423, 339-346, 1991

MELTING-RECRYSTALLIZATION PROCESS IN POLYETHYLENES

Adrián Rocha and Angel Manzur*

Departamento de Física. Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa

Apartado Postal 55-534; 09340 México, D. F., México

e-mail: amg@xanum.uam.mx

Introduction

A yield point in polymers is accepted as the point where a local maximum is shown in the stress-strain curve. In semicrystalline polymers is associated with a morphological change of the material where a spherulitic structure transforms into a fibrillar one¹⁻². This change occurs through shearing and fragmentation of the crystalline lamellae into blocks which rearrange into the form of parallel microfibrils. Works published for polyethylenes demonstrated the existence of double yield points³⁻⁷. This phenomenon has been studied in a variety of systems: pure polyethylenes and blends. The first yield point marked the onset of plastic strains which are slowly recoverable⁵, deformation beyond the second yield point is effectively irrecoverable. The first yield process becomes dominant under extreme conditions of low temperatures, high strain rates or high crystallinity. The second yield process becomes dominant under the opposite extreme conditions. It is clear that a different deformation mechanism exists for each yield process. Three explanations have been reported. (1) The onset of plastic deformation is governed by two structurally well-defined processes⁴: a slip of the crystal blocks past each other in the mosaic crystalline structure and a homogeneous shear of the crystal blocks. (2) The yield points were interpreted mechanically⁵ as the yield of two dashpots and the model used to describe the yield is of two non-linear Maxwell elements in parallel. (3) A qualitative explanation was based on the postulate of a partial melting followed by a recrystallization process⁶

In this work we studied two different samples of linear low density polyethylene (LLDPE). The degree of crystallinity was determined in both the stretched state and released state (after the stress is removed) by

using the wide angle X-ray scattering technique (WAXS), and thermal properties in the released state by using the calorimetric technique.

Experimental Section

The commercial polymers were obtained from Chem Int (GB 5010) and from Dow Chemical (Dowlex 2101) (named here as LLDPEa and LLDPEb, respectively). The polymers were used without any modification. Sheets with a uniform thickness were prepared using a single-screw Brabender extruder, which temperatures were set at 180 °C and the screw at 40 rpm for LLDPEa and at 150 °C and 70 rpm for LLDPEb. The uniaxial deformation was carried out at 25 °C in an Instron tensile testing machine (4502) at 80 mm/min for LLDPEa and 10 mm/min for LLDPEb. A special X-ray sample-holder built for the purpose of maintain the applied stress was placed in the central portion of the stretched sample; then the sample was cut for X-ray analysis.

The WAXS patterns were obtained for samples in the stretched state; immediately after this run, the stress was removed (released state) and a second pattern was obtained. The load direction was perpendicular to the X-ray beam. Immediately after the WAXS experiment was performed, the central portion of the specimen was cut for thermal analysis. The effect of the mechanical deformation history on the thermal properties was examined by the differential scanning calorimetry (DSC) technique.

Results and Discussion

As a consequence of the deformation, the intensity of the (110) reflection in the strained state decreases whereas that of the (200) reflection increases. In the released state the intensity of the (110) reflection for the first yield point almost restores its value in the

unstretched state. Most noticeable is that the (200) peak increased in intensity with the elongation for both states, although much less for the released state. The ratio of the intensities of the (110) and (200) reflections decreases for elongations higher than that for the first yield point. This change in the intensity ratio may be due to the crystal orientation along the stretching direction or to the martensitic transformation⁸. In the WAXS pattern corresponding to the stretched sample at the second yield point, an extra reflection is registered. This reflection is identified as arising from the martensitic transformation from the orthorhombic to the monoclinic phase. This monoclinic peak is not stable, since it only appeared in the strained state but after the removal of the stress it disappeared. This new peak reflection was observed in LLDPEa and in LLDPEb samples.

The shape of the reflections changes with the progress of the deformation. The full width at half-height, β , was measured as a function of the deformation. Starting from the unstrained state the β_{110} value decreases, showing a high decrement around the first yield point, and then increases for higher elongations. For the released state the same tendency is observed.

The evolution of the degree of crystallinity (Φ), as a function of the elongation, in both the strained and released states was determined in the angular interval 10-27°. In the yield region the Φ values in the strained state for both polyethylenes show a significant decrement around the first yield point, but for higher strains the Φ values increase up to almost the value of the initial unstrained state. The crystallinity for the released states shows a similar tendency but in a minor extent. Two most noticeable features are exhibited by the crystallinity: (1)

the fact that a high decrement occurs around the first yield point, must be caused by a partial melting of the crystallites, and (2) the significant increment for elongations higher than the elongation for the first yield, is associated with a recrystallization process.

The thermograms exhibit two endotherms, which means the existence of two different populations of lamellar thicknesses. The temperature of LLDPE around the second yield point has an increment, where the recrystallization takes place. The lamellar thicknesses for both polyethylenes remain constant for all elongations.

Conclusions

The wide angle X ray scattering analysis showed a martensitic transformation. The crystallinity decreased in the first yield point, but increased for elongation beyond this point. This experimental evidence means that a process of partial melting of the crystallites followed by a recrystallization takes place in the double yield region.

References

1. Ward, I. M. *Mechanical Properties of Solid Polymers*, 2nd ed.; Wiley: New York, 1983.
2. Schultz, J. *Polymer Materials Science*; Prentice-Hall: Englewood Cliffs, 1974.
3. Popli, R.; Mandelkern, L. *J. Polym. Sci., Pt B, Polym. Phys.* 1987, **25**, 441.
4. Seguela, R.; Rietsch, F. *J. Mater. Sci. Lett.* 1990, **9**, 46.
5. Brooks, N. W., et al. *Polym.* 1992, **33**, 1872.
6. Lucas, J. C., et al. *Polym. Eng. Sci.* 1995, **35**, 1117.
7. Plaza, A. R., et al. *J. Mater. Sci.* 1997, **32**, 549.
8. Butler, M. F., et al. *Macromolecules* 1995, **28**, 6383.

CARACTERIZACIÓN MOLECULAR Y REOLÓGICA DE POLIOLEFINAS COMERCIALES.

María Teresa Rodríguez Hernández^{1*}, Adriana Pérez Chantaco² y José Luis Angulo Sánchez¹

¹Centro de Investigación en Química Aplicada

²Universidad Autónoma de CoahuilaAntecedentes

La tecnología de las poliolefinas ha tenido grandes progresos en las últimas cuatro décadas¹. Nuevas resinas son producidas para satisfacer los requerimientos de los equipos de fabricación de alta velocidad y la expansión del mercado en aplicaciones de alta tecnología. Estos progresos requieren una caracterización más completa de los polímeros. Actualmente se utiliza la Cromatografía de Permeación en Gel con detectores múltiples (índice de refracción, viscosimétrico y dispersión de luz) para medir distribuciones de peso molecular y ramificaciones de cadena larga²⁻⁵, también, se pueden determinar pesos moleculares promedio considerando especies de alto peso molecular que convencionalmente no eran visibles. Como consecuencia se tiene una mejor precisión que ayuda al estudio de relaciones entre datos de reología y distribución de pesos moleculares⁶. Estos parámetros estructurales son una pieza importante para el desempeño de las poliolefinas en términos de propiedades de uso final y flexibilidad en el procesado.

Aunque el índice de fluidez (MFI) y la densidad son los parámetros más usados para clasificar las poliolefinas⁷⁻⁹ y se relacionan con el peso molecular y ramificación, a la fecha no hay correlaciones de aplicación universal. Aparentemente, en polietileno de alta y baja densidad las amplias distribuciones de peso molecular juegan un importante rol en el valor de la viscosidad y consecuentemente el MFI.

En este trabajo se intenta correlacionar datos de GPC y reometría capilar con MFI para polipropileno y polietilenos de alta y baja densidad.

Parte experimental

Se usó un GPC Waters Alliance GPCV 2000 con detectores de índice de refracción, viscosimétrico y de dispersión de luz Precision Detectors PD 2040. Las columnas empleadas

fueron: una de guardia, dos lineales y una 10⁴ de Styragel, calibradas con poliestireno. Las muestras fueron disueltas en 1,2,4-Triclorobenceno (TCB), usado como fase móvil a 140°C y 1.0 ml/min de velocidad de flujo. La disolución de las muestras de polietileno fue a 170° C por una hora y a 140° C por dos horas para polipropileno. Se añadió antioxidante (Irganox 1010) al 0.25 wt % al disolvente. Las muestras fueron filtradas sobre filtros de acero inoxidable de 0.5µ e inyectadas al sistema.

El equipo utilizado para medir MFI fue un Plastómetro de extrusión Tinius Olsen Mod. UE-4-78 de acuerdo con la norma a ASTM D-1238.

Resultados

Los resultados de GPC (Mw viscosimétrico) y MFI para polipropileno correlacionaron bien, (Fig.1). Esto indica que la arquitectura molecular y polidispersidad del PP son muy similares aunque las muestras son de diferente proveedor.

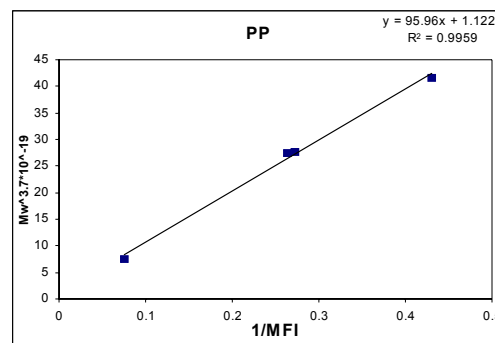


Figura 1. Relación $Mw^{3.7}$ vs. $1/MFI$ para PP.

Contrario al PP, la correlación para HDPE (Fig. 2) no es buena. En este caso los valores de polidispersidad son más amplios y seguramente la tecnología de síntesis es diferente. Se intentó corregir la gráfica

tomando en cuenta la polidispersidad, aunque no se logró una buena correlación. Esto indica que existen diferencias en la arquitectura para las muestras de los diferentes proveedores.

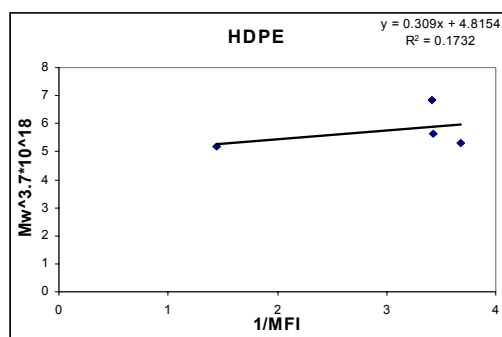


Figura 2. Relación $Mw^{3.7}$ vs. $1/MFI$ para polietileno de alta densidad HDPE.

Los resultados de LDPE tampoco correlacionaron bien (Fig. 3).

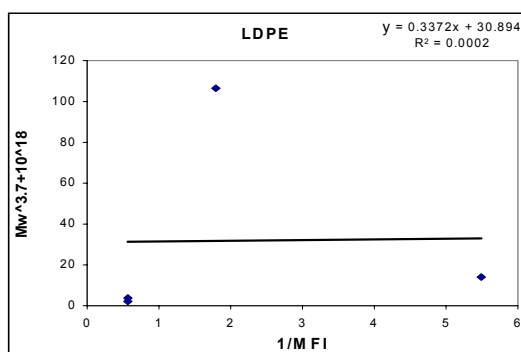


Figura 3. Relación $Mw^{3.7}$ vs. $1/MFI$ para LDPE.

Se construyó una nueva gráfica corrigiendo por ramificaciones (Fig. 4).

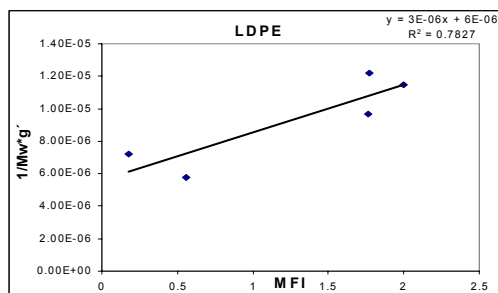


Figura 4 Relación $1/Mw \cdot g'$ vs. MFI para LDPE.

El ajuste es mejor después de la corrección, lo que comprueba que las diferencias en arquitectura influyen de manera determinante en el MFI.

Los datos de reometría capilar y Mw (dispersión luminosa) están siendo determinados y serán utilizados para proponer nuevas correlaciones.

Conclusión

Se encontró una buena correlación entre Mw y MFI para PP de diferentes proveedores.

En los polietilenos es necesario tener información de la arquitectura molecular para poder establecer correlaciones que incluyan muestras de diferentes proveedores.

Bibliografía

1. McDaniel MP, Johnson M.M.; *Macromolecules*; Vol. 20, 773, (1987)
2. Pang S., Rudin A.; *Polymer*; Vol. 33, 1949-1952, (1992)
3. Jeng, L., Balke, S. T., Mourey, T.H., Wheeler, L., Romeo, P.; *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 49 1359-1374, (1993)
4. Podzimek, S.; *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 54, 91-103 (1994)
5. Cotts. P., Guan Z., McCord E.; *Macromolecules*; Vol. 33 6945-6952, (2000)
6. Beer, F., Capaccio G., Rose L.J.; *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 73, 2807-2812 (1999)
7. Bremner, Rudin A.; *Journal Applied polymer Science*, Vol. 41, 1617-1627 (1990)
8. Bicerano, J.; *Prediction of Polymer Properties*; Marcel Dekker, 363-391 (1996)
9. Wallace W.Y., Gillespie D.; *Polymer*; Vol. 42, 8947-8958 (2001)

ESTUDIO DINÁMICO MECÁNICAS DE MEZCLAS TRICOMPONENTES FORMADAS POR POLIETILENO-POLIPROPILENO-HULE NATURAL

F. Hernández-Sánchez*, A. Manzur¹ and R. Olayo¹.

Centro de Investigación Científica de Yucatán, A. P. 86; 97310, Cordemex, Yucatán, México.

¹Departamento de Física, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa. A. P. 55-534; 09340 Méx., D.F. e-mail: hsf@cicy.mx

Introducción

Una mezcla está constituida por dos o más polímeros o copolímeros. Estas mezclas podrán ser miscibles o inmiscibles, como se muestra en la figura. Las miscibles son mezclas a nivel molecular, y están asociadas a un valor negativo de la energía de mezclado, $\Delta G_m \cong \Delta H_m \leq 0$, donde ΔG es la energía libre de Gibbs de mezclado y ΔH es la entalpía de mezclado. Aunque en las mezclas inmiscibles no hay una mezcla a nivel molecular, éstas forman un material con buenas propiedades y por tal motivo han sido ampliamente estudiadas (1). En este trabajo se estudiará una mezcla tricomponente de polietileno-polipropileno-hule natural, a diferentes composiciones.

Existen reportes en la literatura acerca de experimentos mecánico- dinámicos dirigidos a aspectos específicos, por ejemplo, el comportamiento de estas mezclas en las proximidades de la relajación debida a la transición vítrea (2), o la forma en que cambian los espectros del módulo dinámico (G') de mezclas incompatibles cuando éstas son compatibilizadas (3). Se considera interesante estudiar la respuesta mecánico-dinámica de las mezclas tricomponentes, para determinar la influencia de la composición sobre el valor del módulo dinámico y, en particular, la forma en que cambian las características de relajación de uno de los componentes cuando éste se encuentra dentro de la mezcla. La relajación tomada para este estudio es la transición vítrea del NR dentro de la mezcla y se hará a través del módulo elástico y su derivada respecto del tiempo.

Experimental

Las mezclas fueron preparadas con los polímeros comerciales: polietileno de alta densidad (HDPE), de Quantum Chemical; polipropileno (PP), de Petróleos Mexicanos; hule natural (NR), hevea SMR-5, de Hules Mexicanos. En la tabla 1 se presenta el peso molecular, la polidispersidad, el índice de fluidez y la densidad de cada uno de ellos. Se prepararon 7 mezclas en las cuales se varió el contenido de NR entre 0 % y 30 % de la mezcla y, el HDPE y PP siempre se mantuvieron en partes iguales.

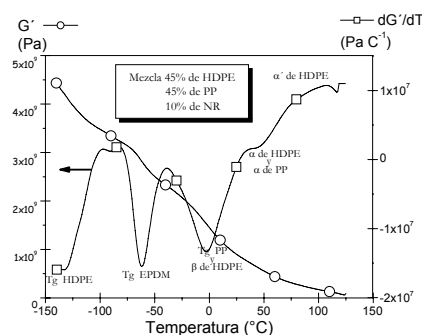
Tabla 1.

Polímero	M_w	M_w/M_n	IF {g/10min}	Densidad {g/cm ³ }
HDPE	1.75×10^5	14.40	0.982	0.945
PP	1.01×10^5	3.49	0.893	0.900
NR	1.05×10^6	5.90	*	0.912

Bajo estas condiciones el NR no fluyó.

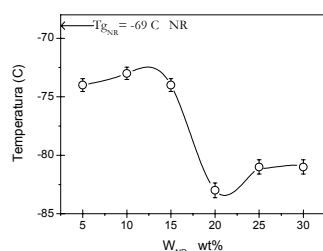
Resultados y Discusión

En la figura 1 se muestra el comportamiento de G' y su derivada para una de las mezclas, donde se observan claramente las principales relajaciones de los tres componentes de la mezcla.



La relajación correspondiente a la transición vítrea del NR no es interferida con otra transición de alguna de las dos poliolefinas.

La figura 2 muestra la Tg correspondiente del NR como función del contenido del mismo. Como se observa en la figura, hay un cambio brusco de la Tg entre 15 y 20 % de NR, esto es atribuido a la percolación que sufre éste a esa composición (4). También se observa una recuperación de la Tg para las dos últimas composiciones.



El proceso a través del cual las moléculas de elastómero pasan del estado vítreo al amorfo es comparable a una reacción química en la que una determinada especie se transforma en otra. En general, la variable utilizada en los procesos químicos es el cambio de la concentración del reactante o del producto. En el caso de la transición vítrea de un elastómero, en principio, se puede usar como variable cualquier parámetro físico del mismo, por ejemplo, el módulo de almacenamiento, la densidad, el índice de refracción, etc. Algunos de estos parámetros no son idóneos para determinar la energía de activación asociada al cambio, porque durante la relajación experimentan variaciones demasiado pequeñas. Un parámetro adecuado es G' , debido a que es sensible a los cambios de rigidez del polímero y eso es precisamente lo que ocurre al pasar éste del estado vítreo al elastomérico.

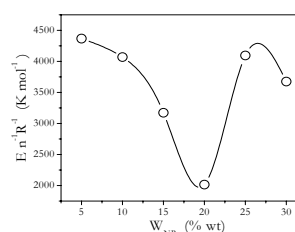
En la figura 3 se muestra la energía de activación (Entenderemos como energía de activación, la energía mínima que necesitan las macromoléculas para que se lleve a cabo la transición vítrea).

Se observa un crecimiento de la energía de activación al aumentar el contenido de NR, que corresponde a 20% de NR, posteriormente decae para las dos últimas composiciones.

El escalón mostrado en el comportamiento de la Tg como el máximo que muestra la

energía de activación, corresponde a la percolación del NR dentro de la matriz formada por la mezcla de las poliolefinas.

Estos resultados nos indican que aunque no hay miscibilidad del NR con las poliolefinas, existe una interacción entre ellos de tal forma, que la transición vítrea del NR es afectada dependiendo de la proporción del NR, También estos parámetros se ven afectados cuando se mantiene una proporción fija de NR y se varían las proporciones de las poliolefinas (5).



Conclusiones

El resultado mostrado en la figura 3 confirmara que es aplicable un modelo cinético al análisis de la transición vítrea del elastómero en estas mezclas en términos de sus respectivas energías de activación. La variación de la energía respecto a la composición de la matriz de poliolefinas y respecto a la proporción del NR muestra una clara relación con el umbral de percolación de éste último.

Agradecimiento

Por su soporte técnico al Ing. H. Carrillo Escalante.

Bibliografía

- 1- Then J., Rudin A. and. Keung J, Advances in Polymer Technology, V13, pp1(1994).
- 2- Sanchís A., Prolongo M., Masegosa R. And Rubio R., Macromolecules, V28, pp2693(1995).
- 3- Liang Z. and Williams L., J. Appl. Polym. Sci., V44, pp699(1992).
- 4- F. Hernández-Sánchez, A. Manzur, R. Olayo. Polym. Bull. 42, pp481 (1999).
- 5- F. Hernández-Sánchez Tesis Doc., Universidad Autónoma Metropolitana, Mex.(1999).

DESARROLLO DE UNA PELICULA TERMOCONTROLADORA PARA APLICACIÓN EN INVERNADERO

Ma. Concepción González Cantú*, Jesús Olivo Padilla y Santiago Sánchez López

Centro de Investigación en Química Aplicada

Blv. Enrique Reyna Hermosillo 140, Saltillo, Coahuila. México 25100

Debido a los constantes cambios que se están presentando con el clima, el sector agrícola se ve en la necesidad de emplear materiales plásticos con la finalidad de dar solución a problemas como lucha contra las inclemencias del tiempo, escasez del agua, producción, precocidad, comercialización, ahorro de mano de obra y de energía, etc. En este estudio se muestra el efecto de los aditivos sobre las propiedades mecánicas, ópticas, biológicas e intemperismo ambiental con el uso de películas termocontroladoras para invernaderos, ya que este tipo de película permite disminuir la temperatura dentro del invernadero comparada con una película convencional.

Materias Primas: se utilizó una mezcla de polietilenos de LDPE sintetizado por PEMEX con código PX2204X y LLDPE 2045 de Dowlex, se usaron aditivos comerciales como antioxidantes del tipo fenol impedido y fosfito, estabilizadores ultravioleta del tipo aminas impedidas y HALS además de un pigmento con efecto de sombra. Se utilizó una película convencional y una película termocontroladora (CIQA-01) previamente seleccionada.

Elaboración y instalación de las películas: los aditivos y los polietilenos se mezclaron en forma física por un lapso de 10 minutos, se procedió a la elaboración de las películas por el proceso de extrusión soplado en un equipo a escala industrial, la velocidad de jalado fue de 7 m/min. Obteniéndose una película de 2 x 100 metros de largo (cerrada) y con un espesor de 8-7 milésimas de pulgada. Cada una de las películas se instaló en el invernadero tipo capilla de 12 x 15 metros, se cultivaron plantas de pepinos.

Evaluación del intemperismo ambiental, propiedades mecánicas y ópticas originales: las muestras se obtuvieron de los mismos

invernaderos para el análisis del intemperismo ambiental. Con respecto a la caracterización y comparación de las dos películas se analizaron las siguientes propiedades: resistencia tensil (ASTM D-882), elongación (ASTM D-882), resistencia al rasgado (ASTM D-1004), resistencia al impacto con caída libre dardo (ASTM D-1709), brillo (ASTM D-2457) y transmitancia / opacidad de las películas (ASTM D-1003).

Propiedades Biológicas: para el monitoreo de la temperatura se realizó en un Data-Logger Li-1000 Licor Co con sensores de temperatura de Li-Cor 1000-16 tomándose lecturas a una altura de 0.80 y 2.20 metros. Además del rendimiento de la cosecha.

Resultados y Discusiones

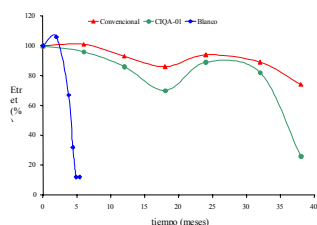
Intemperismo Ambiental: en la gráfica 1 se comparan la película convencional, CIQA-01 y un blanco (sin aditivos), el aditivo con efecto de sombra (CIQA-01) aumenta el tiempo de estabilidad con respecto al blanco con una duración de 4 meses, pero aun así acelera la degradación en comparación con la convencional, su tiempo de vida media es de 35 meses mientras la convencional todavía no lo alcanza en el periodo de tres años.

Propiedades mecánicas y ópticas originales: en la tabla 1 presenta los resultados obtenidos del análisis de las dos películas desarrolladas con respecto a las propiedades originales de resistencia tensil, rasgado, impacto, porcentaje de elongación, brillo, transmitancia, opacidad y claridad. Este aditivo ocasiona una disminución en las propiedades de resistencia tensil y elongación comparada con la película convencional. Pero mejora las propiedades de rasgado y brillo. No presenta un efecto importante en transmitancia, opacidad y claridad las dos películas presentaron valores muy parecidos.

Propiedades biológicas, disminución de la temperatura: los resultados obtenidos de la temperatura (gráficas 2 y 3) a la altura de 0.80 y 2.20 metros dentro del invernadero logran disminuirla entre 2 y 4°C comparada con la película convencional. Como se observa en la gráfica 3 la disminución de la temperatura es más notoria a la altura de 2.20 metros.

Rendimiento de la cosecha: las hojas y planta de pepino se ven más frondosas y desarrolladas cuando está presente el aditivo con efecto de sombra (CIQA-01), mejora la calidad y cantidad del fruto. En la tabla 2 muestra el promedio del rendimiento total de la cosecha de pepino con una producción de 27,250 a 42,475 ton/ha, con una diferencia de 15,225 ton/ha adicional para la película CIQA-01.

Conclusiones: con respecto a las propiedades mecánicas originales de la película CIQA-01 en comparación a la convencional presenta ligeros cambios en algunas de ellas. En cuanto a las propiedades ópticas no presentan un efecto significativo. Por lo tanto el aditivo con efecto de sombra para la aplicación en invernadero es una alternativa para los agricultores, ya que no solamente disminuye la temperatura mejora la



calidad, cantidad y producción del pepino en comparación con la película convencional debido a que la película termocontraladora CIQA-01 transmite mayor cantidad de luz para el aprovechamiento de la planta. La película CIQA-01 presenta un efecto significativo en el rendimiento de la producción en un 28% adicional.

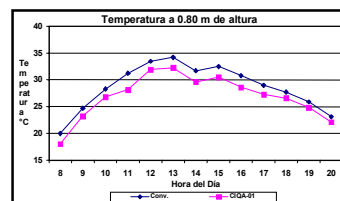
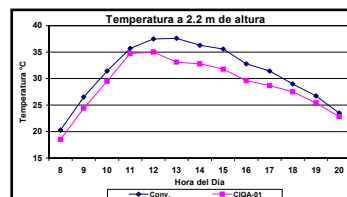


Tabla 1. Resultados obtenidos de las propiedades mecánicas y ópticas de las dos películas



Propiedad	Convencional		CIQA-01	
	DM	DT	DM	DT
R. tensil rupt. (kg/mm ²),	2.60	2.59	2.03	1.86
Elongación rupt. (%),	745	724	671	625
R. rasgado (kg/mm),	10.75	11.74	12.11	11.95
R. impacto (gr)	570		582	
Ind. Fluidez (gr/10 min)	0.600		0.624	
Brillo	52.52		62.9	
Transmitancia (%)	91.3		86.8	
Opacidad	33.23		31.9	
Claridad	71.03		69.3	

Gráfica 1. Intemperismo ambiental de las películas desarrolladas con respecto a un blanco

Figura 2. Disminución de la temperatura a una altura de 0.80

Figura 3. Disminución de la temperatura a una altura de 2.20 metros

Tabla 2. Comparación del rendimiento total del pimiento en diferentes tratamientos con películas de invernadero.

Rendimiento total (ton /ha)		
	Medias kg/planta	Total (ton/ha)
CIQA-01	1.6990 a	42.475
Convencional	1.090 c	27.250

Referencias

- 1- Peter A . Lewis, Pigment Handbook, 2^a Ed., 1988, Vol. 1, editorial John & Sons
- 2- Enciclopedia of Polymers Science and Engineering, 2^a Ed, 1984, Vol. 3, 746-758.

CRISTALIZACIÓN DE POLIPROPILENO ISOTÁCTICO

Marisela Barba Gutiérrez, Martín R. Arellano Martínez, Alejandro González Álvarez*

Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Guadalajara.

Blv., M. García Barragán # 1451, Guadalajara, Jalisco C. P. 44430, México.

Correo: agonzalezalvarez@yahoo.com

Introducción

El estudio de la cristalización de polímeros sometidos a flujos de corte y elongacionales pretende controlar la morfología y las propiedades finales de polímeros, una gran cantidad de investigadores han realizado estudios con el objetivo de encontrar la relación entre la deformación aplicada y una orientación inducida, lo cual ha llevado a entender la cinética de cristalización⁽¹⁾. Para este tipo de estudios es necesario utilizar simultáneamente técnicas reológicas donde se aplica una deformación controlada y técnicas ópticas donde se observa en tiempo real los cambios inducidos por la deformación aplicada⁽²⁾.

El polipropileno isotáctico se produce en grandes cantidades, tiene estructura semicristalina, su temperatura de fusión⁽⁴⁾ es de 165°C, su densidad está entre 0.90 y 0.93 gr/cm³, y posee una gran capacidad de recuperación elástica⁽⁴⁾, lo cual lo hace un polímero interesante para su estudio en diferentes tipos de flujo. Con el desarrollo de este trabajo se pretende encontrar las condiciones óptimas para inducir cristalización en un reómetro capilar y un reómetro de platos paralelos.

Metodología

Se utilizan varios tipos de polipropileno isotáctico comerciales de diferentes índices de fluidez (tabla 1). Se realizan pruebas utilizando un reómetro capilar Rosand Rh-2200, con dos capilares (8 x 0.5 x 180) (0 x 0.5 x 180), y un reómetro con geometría de platos paralelos HAAKE RS-150 Rheo Stress

Tipo de iPP	Índice de fluidez	Temp. de fusión (° C)	Temp. de operación (° C)
PolyScience (25085-53-4)	----	165	175
PD 382 (Pro-fax)	03	165	180
PI610 (Pro-fax)	20	165	173, 190

Tabla No. 1

Todos los experimentos realizados fueron hechos a una temperatura mayor a la temperatura de fusión (ver tabla 1) con el objeto de iniciar con el polímero completamente amorfo y de esta manera inducir una posible cristalización.

Resultados y discusión

En la figura 1 se presentan los resultados obtenidos en el reómetro capilar los cuales fueron corregidos utilizando las correcciones de Bagley y Rabinowistch, a velocidades de corte bajas, el comportamiento es de un fluido pseudoplástico (disminución de la viscosidad) encontrándose después una velocidad de corte donde la viscosidad empieza a aumentar.

Estos resultados coinciden con los encontrados por Van der Vegt y Smit⁽³⁾ lo cual representa un indicio de una formación de estructura debida al flujo. Se tomaron muestras a la salida del capilar para comprobar si efectivamente existe una cristalización debida al flujo, mediante análisis de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) es posible medir el grado de cristalinidad alcanzado (ecuación 1) a estas velocidades de corte. La cristalinidad aumenta alrededor de 100% al encontrarse un aumento de la viscosidad.

$$X\% = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^\circ} \times 100 \quad (1)$$

ΔH_f° = Calor de fusión hipotético de un material cristalino perfecto (165).

ΔH_f = Medida del DSC (área bajo la curva).

Utilizando platos paralelos se aplican diferentes velocidades de corte durante 500 s (Tabla 2).

$\dot{\gamma}$ (1/s)	Deformación $\gamma = \dot{\gamma} t$
0.02 (A)	10
0.03 (B)	15
0.10 (C)	50
0.30 (D)	150
1.0 (E)	500

Tabla No. 2

Mediante análisis calorimétrico y utilizando la ecuación 1 se obtiene que la cristalización es mayor en la parte central y disminuye en los extremos del disco de polímero utilizado y deformado.

La tabla 3 muestra los resultados obtenidos a 175°C.

Conclusiones

Existe una relación entre la deformación aplicada y la cristalización obtenida, esta depende del índice de fluidez del material, la temperatura de experimentación y la posición donde se realizó el análisis calorimétrico.

Muestras	ΔH_f (J/g)	T_f (°C)	% Cristalinidad
A	65.89	162.05	39.9 centro
	58.86	162.10	35.7 extremo
B	66.77	160.45	40.5 centro
	57.66	163.85	34.9 extremo
C	67.26	159.55	40.8 centro
	65.11	163.15	39.5 extremo
D	83.70	160.95	50.7 centro
	63.80	163.27	38.7 extremo
E	69.76	161.60	42.3 centro
	58.42	159.70	35.4 extremo

Tabla No.3

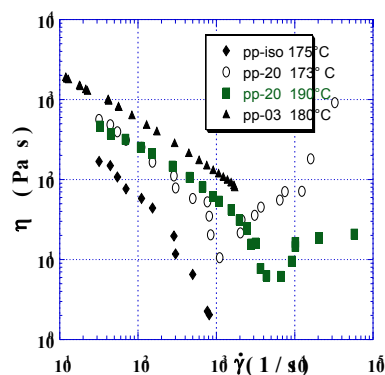


Figura No.1

Referencias

- 1.- Gaetana Lamberti, Giuseppe Titomanlio. *Polymer Bulletin* **2001**, 46, 231.
- 2.- Natalia V. Pogodina, Victor P. Lavrenko, Srivatsan Srinivas, H. Henning Winter. *Polymer* **2001**, 42, 9031-9043.
- 3.- A..K. Van der Vegt and P.P.A.Smit, S.C.I. *Monograph* **1967**, 26,313.

II International Conference on Science and Composite Materials

XVI National Meeting of the Mexican Polymer Society

Composites in the Land of the Maya
Mérida, Yucatán, México
4-7 November 2003

Comat Technical Programme

Technical Sessions

Posters' Sessions

[Back to Main](#)



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

II International Conference on Science and Composite Materials

XVI National Meeting of the Mexican Polymer Society

Composites in the Land of the Maya
Mérida, Yucatán, México
4-7 November 2003

Comat Technical Sessions

Composites Processing,
Nanocomposites, Green Composites

Metal, Ceramic and Polymer
Composites; Aging and Degradation

Interfaces and Interphases, Modelling

[Back to Main](#)



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

CONTENIDO

NEAT PE FIBER COMPOSITES BY CROSSLINKING COMPACTION	1
ORIENTATION OF SHEAR FLOW INDUCED CRYSTALLINITY IN SHORT UHMWPE AND ARAMID FIBER REINFORCED IPP COMPOSITES.	3
FORMACION DE ESTRUCTURAS FIBRILARES Y LAMINARES DE UN COMPLEJO CONDUCTOR DE POLIANILINA EMBEBIDAS EN UNA MATRIZ DE POLIPROPILENO MEDIANTE UN PROCESO IN-SITU	5
UNA ALTERNATIVA PARA LA REUTILIZACIÓN DE MATERIALES DE DESECHO DEL SECTOR SALUD	7
PRODUCTION OF FIBRILLAR STRUCTURES OF A POLYANILINE COMPLEX USING AN IN-SITU DEFORMATION PROCESS.....	9
TERNARY POST-CONSUMER POLYPROPYLENE / HIGH IMPACT POLYSTYRENE / FILLER COMPOSITE FOR UNIAXIALLY ORIENTED FILM	11
DEVELOPMENT OF LOW-COST POLYMERIC COMPOSITES WITH FLAME RETARDING AND ANTIMICROBIAL PROPERTIES.....	13
LDPE/MMT NANOCOMPOSITES FOR FILM APPLICATIONS	15
PREPARACION Y CARACTERIZACION DE MATERIALES COMPUESTOS POLIMERICOS ELECTROCONDUCTORES CON USO POTENCIAL EN SENSORES QUÍMICOS.....	17
BIOCOMPOSITES CON PROPIEDADES DE RETARDANCIA DE FLAMA PARA LA INDUSTRIA DE LA CONSTRUCCIÓN.....	19
BIODEGRADABLE COMPOSITE MATERIALS FOR FOOD PACKAGINGANTONIO IANNONI (1), ANDREA TERENCE (1), ALFONSO JIMENEZ (2), JOSÉ M. KENNY (1).....	21
FOAMS AND NANOCOMPOSITES FROM BIODEGRADABLE POLYMERS	23
CHEMICAL MODIFICATION OF SUGAR CANE BAGASSE FIBERS FOR ECO-FRIENDLY COMPOSITES WITH IMPROVED PROPERTIES.....	25
SISAL CTMP PAPER TREATED UNDER PENTAFLUOROPHENYL-DIMETHYL SILANE COLD-PLASMA CONDITIONS FOR HYDROPHOBIC PROPERTIES.....	27
PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES COMPUESTOS TERMOPLASTICOS UNIDIRECCIONALES POR POLVOS VS SOLUCIÓN.....	29
STRUCTURE PROPERTIES RELATIONSHIP OF CELLULOSE DERIVATIVES / STARCH BLENDS REINFORCED WITH SHORT SISAL FIBER	31
THE INFLUENCE OF A NANOPARTICULATE MINERAL FILLER ADDITION ON WATER SORPTION AND MECHANICAL PROPERTIES OF POLYURETHANE/SISAL COMPOSITES ...	33

NEAT PE FIBER COMPOSITES BY CROSSLINKING COMPACTION

Stanislav Ratner *¹, Amotz Weinberg², Gad Marom¹

¹*Casali Institute of Applied Chemistry, The Hebrew University of Jerusalem, 91904 Jerusalem, Israel.*

²*Shenkar College of Engineering and Design, 52526 Ramat-Gan Israel*

* ratner@vms.huji.ac.il.

Polymer compaction is a technology where fibers can be bonded into continuous single composite. The hot compaction process of PE fibers has been developed by I.M. Ward and coworkers [1]. The polyethylene fibers were fused together by heating under specific pressure and temperature sequence. PE fibers were compacted into continuous materials. The critical parameter in the hot compaction process was found to be the compaction temperature [2].

Crosslinking of polyethylene has been shown, in recent years, to be a significant property-improving factor, generating better wear resistance, fatigue life, thermal stability and mechanical properties. Typically, polyethylene is crosslinked by thermo-chemical reactions using free radical forming chemical agents, such as Dicumyl peroxide (DCP). In a previous paper [3] we describe the combination of hot compaction with crosslinking, wherein an improvement of mechanical properties is achieved.

Polyethylene based composite materials have been found in many biomedical applications, because of their excellent biocompatibility. By using the filament wound composite preregs, there is a possibility to get compression molded final products that can be used as orthopedic bands or ligaments and tendons [4].

The uniqueness of this work is the combination of three different techniques as follows: hot compaction, crosslinking and filament winding. The advantage of this technique derives from the partial melting of the fiber skin, while retaining a significant degree of crystallinity in its core. A novel composite material was prepared, characterized and shown to possess improved properties. Two different temperatures (140°C and 150°C) were used in the preparation of crosslinked and non-crosslinked hot compacted systems. These

systems were studied by XRD (X-ray Diffraction), DSC (Differential Scanning Calometry), SEM (Scanning Electron Microscope) and by Tensile test (mechanical properties). Throughout the research the properties of the crosslinking compacts were compared with controls of PE/PE composites [5-6]. Crosslinked composites express better mechanical properties than non-crosslinked.

It is seen that although the fiber deformation under the compaction pressure is similar in the two materials, the crosslinking process eliminates a sharp separation between the fibers, generating a more continuous structure. Figure 1 presents a comparison between non-crosslinked sample (figure 1 a) to crosslinked one (figure 1 b).

The DSC thermograms for crosslinked samples prepared at 140°C and 150°C (figure 2) show the difference in melting enthalpy. The first endotherm in the case of crosslinked samples which were prepared at 150°C is the melting of the newly formed matrix. The second endotherm in both materials relates to the melting of the orthorhombic phase of the fibers. The third endotherm is due to the melting of an orthorhombic phase of the fibers and solid-solid phase transition from orthorhombic to the hexagonal phase. The fourth endotherm represents the hexagonal phase melting. The same behavior was observed for the non-crosslinked system. Figure 2 also displays the respective X-ray patterns at room temperature. The loss of orientation as a function of the increased processing temperature is evident.

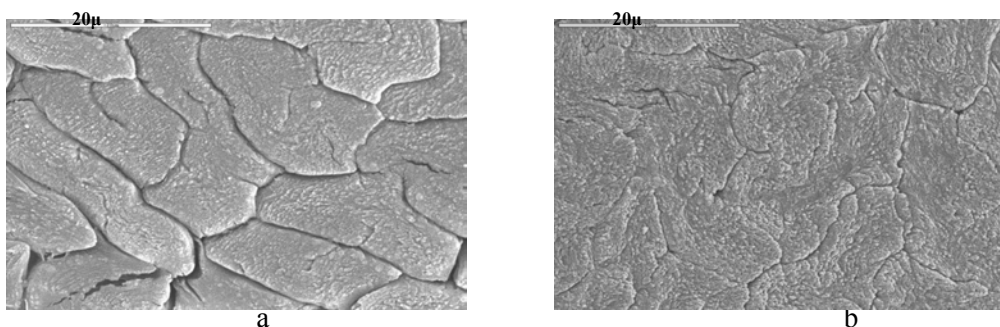


Figure 1. Etched cross-sections of samples prepared by hot compaction: (a) non-crosslinked (b) crosslinked.

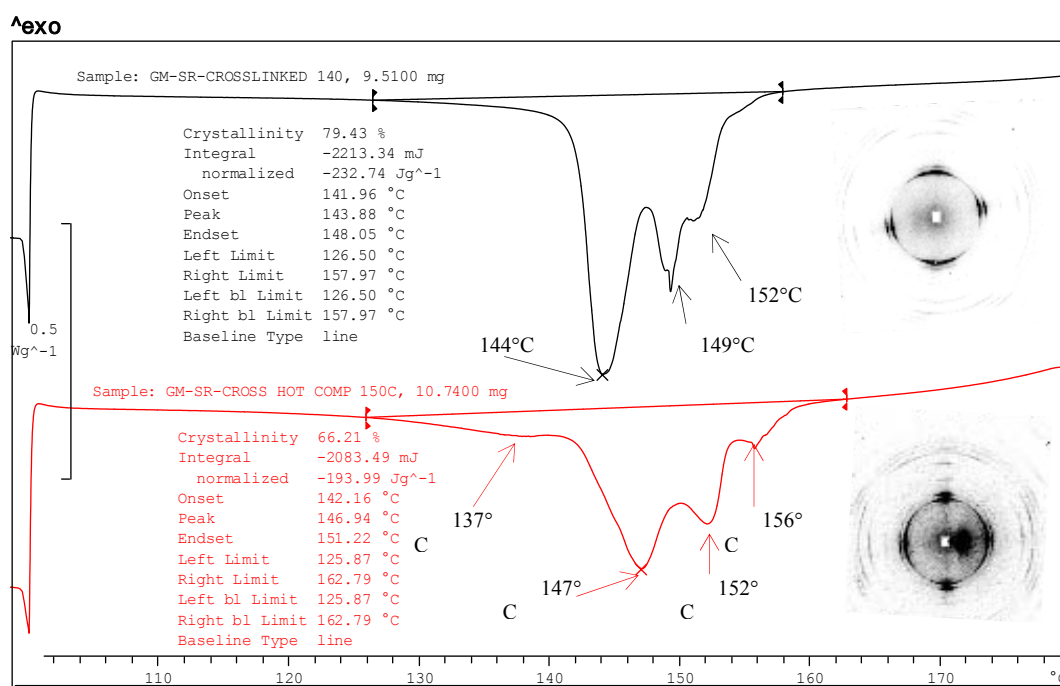


Figure 2. Comparison between DSC diagrams and XRD patterns for crosslinked samples produced at 140°C and 150°C.

It is concluded that crosslinking compaction of PE fibers generates significant mechanical property improvements over the non-crosslinked and classical PE/PE systems. The improvement is attributed to stronger fiber-fiber bonding via the crosslinked network formed at their skins.

Reference

1. P.J. Hine and I.M.Ward, J. Mater., Sci., 28, 316, 1993.
2. R. Yan, I.M.Ward & D.C.Bassett, J. Mater., Sci., 32, 4821, 1997.
3. S. Ratner, A. Weinberg and G. Marom, Polym. Comp., 2003, in press.
4. M. Kazanci and G. Marom, Composites, 33A, 453, 2002.

5. S. Shalom, H. Harel and G. Marom, Compos Sci Technol, 57 (1997), pp. 1423-1427.

6. M. Kazanci, D. Cohn and G. Marom, J Mater Sci, 36 (2001), pp. 2845-2850

ORIENTATION OF SHEAR FLOW INDUCED CRYSTALLINITY IN SHORT UHMWPE AND ARAMID FIBER REINFORCED IPP COMPOSITES.

Daniel Dikovsky*¹, Gad Marom¹,

Carlos Avila-Orta², Rajesh Somani², Ling Yang² and Benjamin Hsiao²

¹Casali Institute of Applied Chemistry, The Hebrew University of Jerusalem, Israel

²Department of Chemistry, State University of New York at Stony Brook, USA

Imposing flow conditions (either shear or elongation) on polymer melts often induces significant chain extension and orientation that in turn will have a profound effect on the development of structure and morphology. For example, an orientated structure at the nanoscopic scale may result from epitaxial nucleation on the assembly of highly stretched chains followed by perpendicular lamellar growth, which produces the so-called 'shish-kebab' morphology [1]. This phenomenon is more prominent in high molecular weight chains and the species with long relaxation times. Another major source for orientated crystallinity in semicrystalline polymer composites is due to the induction of fiber reinforcement at the microscopic scale. The fiber-matrix interfacial crystallinity (termed transcrystallinity) usually nucleates at the fiber surface can result in an oriented crystal structure and improved properties even in the fiber direction.

It was previously shown that shear flow in isotactic polypropylene (iPP) accelerates the crystallization kinetics and induces orientated crystallinity of both α and β form [2-5]. These phenomena are amplified by the presence of small quantities of high molecular mass fractions, including of other polymers such as polyethylene (PE) [6], or by discontinuous fibers, which lead to faster crystallization kinetics and transcrystalline growth perpendicularly to the fiber [7]. In its turn the fiber orientation too is affected by the shear flow, hence a synergistic effect of flow and surface nucleation is expected, which will considerably improve the crystalline kinetics and morphology in industrial processes involving shear flow, and which will eventually enhance the mechanical properties.

Whereas in iPP/aramid fiber system the transcrystallinity is strongly pronounced [7], in iPP/UHMWPE fiber systems this is not expected since the UHMWPE fibers should be molten during processing. Yet, recent studies showed clear evidence of increased crystalline orientation and kinetics resulting from UHMWPE fibers in sheared iPP melts [6]. This effect was even stronger in comparison to the Kevlar fibers. It is possible that this effect is generated by the shear flow orientated ultra-high molecular mass extended chains in the molten PE fiber.

In this study, iPP was reinforced by chopped UHMWPE and aramid Kevlar 49 fibers (up to 10 wt%) and crystallized at 145 °C. The morphology of sheared and quiescent samples was investigated by microscopy (optical, SEM, AFM) and *in-situ* and microbeam synchrotron XRD techniques. Injection molded iPP/UHMWPE fiber composites were studied as well. The combination of fibrous reinforcement and shear flow produced a high fraction of orientated crystalline morphology, with a significantly stronger effect of the UHMWPE fibers in comparison to the aramid, despite the completely molten but well oriented characteristics in PE during processing.

The microbeam synchrotron XRD, which employed a 2 μ m wide beam, generated location-dependent crystallographic data, with specific focus on the fiber-matrix interface. A preliminary data analysis leads to a number of observations as follows:

1. The shear flow induces highly oriented crystallization in the shear direction, mainly in the PE containing samples (Figure 1).

2. A significant quantity of β crystallinity was identified only in the injection-molded

* dik@pob.huji.ac.il

samples, possibly as a result of the fast cooling rate, associated with the molding (Figure 2).

3. The UHMWPE fibers tend to form domains in which their elongated morphology is retained, whereas the UHMWPE powder is more uniformly dispersed in the iPP matrix without retention of chain orientation.

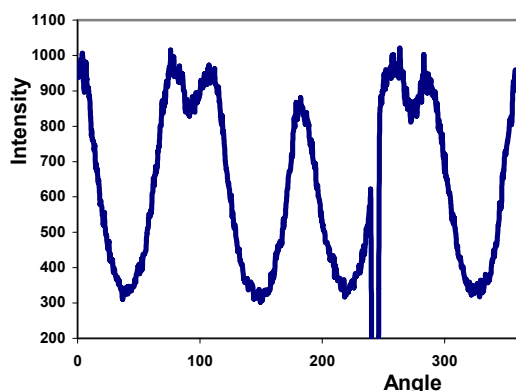


Figure 1. Radial intensity distribution of the 110 diffraction ring of iPP in iPP/PE blend sheared sample. The flow direction is equatorial.

References

- [1] R.H. Somani, L. Yang, B.S. Hsiao, P.K. Agarwal, H.A. Fruitwala, A.H. Tsou, Shear-induced precursor structures in iPP melt by in-situ rheo-SAXS and rheo-WAXD studies, *Macromolecules*, **35**, 9096, 2002.
- [2] R. H. Somani, B. S. Hsiao, A. Nogales, S. Srinivas, A. H. Tsou, I. Sics, F. J. Balta-Calleja and T. A. Ezquerro, Structure development during shear flow-induced crystallization of iPP: in-situ Small-Angle X-ray Scattering study, *Macromolecules*, **33**, 9385, 2000.
- [3] R. H. Somani, B. S. Hsiao, A. Nogales, H. Fruitwala, S. Srinivas, and A. H. Tsou, Structure development during shear flow-

induced crystallization of iPP: in-situ Wide-Angle X-ray Diffraction study, *Macromolecules*, **34**, 5902, 2001.

- [4] E. Koscher and R. Fulchiron, Influence of shear on polypropylene crystallization: morphology development and kinetics, *Polymer* **43**, 6931, 2002.

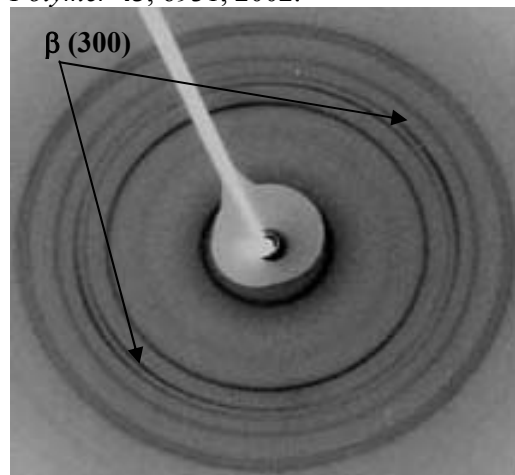


Figure 2. WAXD pattern of injection-molded iPP/PE fiber sample.

- [5] E. Devaux, J. F. Gérard, P. Bourgin and B. Chabert, Two-dimensional simulation of crystalline growth fronts in a polypropylene/glass-fibre composite depending on processing conditions, *Comp. Sci. and Tech.*, **48**, 199, 1993.
- [6] C. Avila-Orta, R. Somani, L. Yang, B. Hsiao, G. Marom, Annual APS Meeting, March 3-7, 2003, Austin, TX, Sessions **R1.093 and K17.004**.
- [7] E. Assouline, S. Pohl, R. Fulchiron, J. F. Gérard, A. Lustiger, H.D. Wagner, G. Marom, The kinetics of α and β transcrystallization in fibre-reinforced polypropylene, *Polymer*, **41**, 7843, 2000.

FORMACION DE ESTRUCTURAS FIBRILARES Y LAMINARES DE UN COMPLEJO CONDUCTOR DE POLIANILINA EMBEBIDAS EN UNA MATRIZ DE POLIPROPILENO MEDIANTE UN PROCESO IN-SITU

R.H. Cruz-Estrada*, C.V. Cupul-Manzano, F.I. Lizama-Tzec y G.A. Moguel-Campos.

Centro de Investigación Científica de Yucatán, Unidad de Materiales

Calle 43, No. 130, Col. Chuburná de Hidalgo, 97200, E-mail: rhcruze@cicy.mx

Mérida, Yucatán, México

En su estado natural, sin aditivos o modificadores, casi todos los plásticos son eléctricamente aislantes. Como cualquier material aislante, cargas eléctricas pueden ser depositadas sobre la superficie de un material polimérico (estática). Mientras mayor sea el tiempo de permanencia de la carga, habrá mayor probabilidad de que ésta cause daño a los equipos electrónicos que estén cerca o en contacto con el, por lo que se ha trabajado mucho en producir materiales poliméricos antistáticos. Algunos de los métodos más comunes para lograr lo anterior, consisten en agregar aditivos químicos, rellenos conductores y polímeros intrínsecamente conductores (ICPs), respectivamente. El ICP más comúnmente usado es la polianilina (PANI). Un material polimérico capaz de disipar cargas estáticas podría ser aquel que consista de estructuras conductoras de PANI, con forma y orientación determinadas, embebidas en una matriz polimérica aislante. Para lograr lo anterior, podría utilizarse un proceso de deformación *in-situ*, en el que la deformación/elongación de las partículas conductoras se generaría durante procesos tales como la extrusión [1]. Se ha demostrado que bajo condiciones apropiadas de procesamiento, la fase dispersa (conductiva en este caso) puede deformarse durante el proceso en estructuras alargadas, ya sea elipsoides, fibras o láminas [2].

Se seleccionó polipropileno (PP-030 de PEMEX) para ser empleado como matriz aislante. Un complejo conductor de PANI (PANIPOL CXL300X35 de Panipol Ltd.) se utilizó como relleno conductor. Se calculó la viscosidad aparente para cada uno de los materiales seleccionados mediante la ley de

Poiseuille para flujo capilar, utilizando un extrusor (Brabender) con 3 zonas de calentamiento (husillo con $L/D = 24$, razón de compresión = 4:1) y un dado capilar de 15 mm de longitud y 2 mm de diámetro. Se observó que PP es más viscoso que PANIPOL, lo cual indicó que, en teoría, el primer polímero deformaría las partículas del complejo conductor durante el flujo de la mezcla por los dados formadores. Una vez calculadas las viscosidades aparentes, se procedió a mezclar PANIPOL con PP a diferentes composiciones. Se elaboraron hilos en el extrusor anteriormente descrito y utilizando el mismo dado capilar. Además, se utilizó un sistema jalador. El perfil de temperaturas fue de 190 y 180°C en el extrusor y en el dado, respectivamente.

Se elaboraron láminas en un extrusor Brabender con 2 zonas de calentamiento (husillo $L/D = 20$, razón de compresión = 5:1). Se empleó un dado plano con una ranura (150 x 1.7 mm) y un par de rodillos jaladores. Las condiciones de procesamiento fueron las mismas que para la obtención de los hilos.

Posteriormente se tomaron muestras de los extruidos, las cuales se encapsularon en resina poliéster para el análisis microscópico. Para esto se utilizó un microscopio óptico Leica DMLM. En las figuras siguientes se presentan cortes longitudinales y transversales de muestras seleccionadas.

En las figuras 1 y 2 se observan los cortes transversal y longitudinal, respectivamente, de los hilos obtenidos. En la figura 1 se notan ciertos puntos oscuros que serían atribuibles a la sección transversal de estructuras fibrilares de PANIPOL (su color original es verde oscuro). Las líneas que se aprecian se deben al

pulido que se le dio a las muestras durante su preparación para el análisis microscópico. Por otro lado, la figura 2 muestra la sección longitudinal de los hilos, en la que se observa que, en la dirección de la extrusión, se notan ciertas líneas que corresponderían a las estructuras fibrilares formados del complejo conductor de PANI.

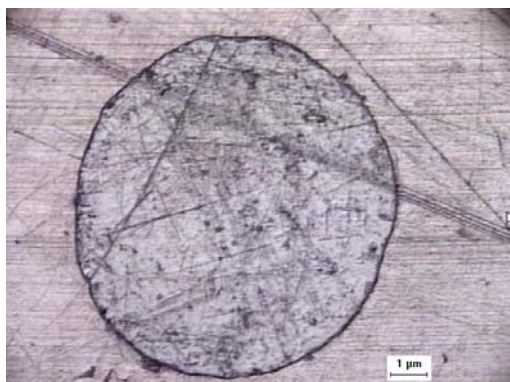


Figura 1. Hilo PANIPOL-PP al 5%. Sección transversal.

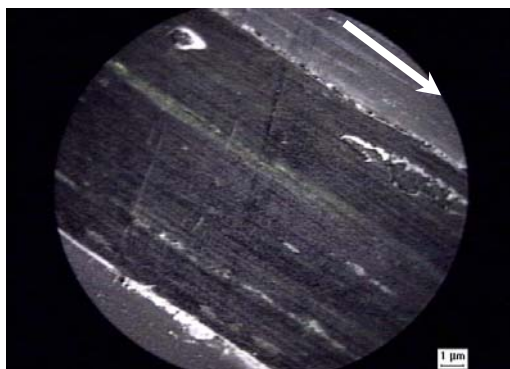


Figura 2. Hilo PANIPOL-PP al 5%. Sección longitudinal. Flecha: dirección de la extrusión.

En las figuras 3 y 4 se presentan las vistas longitudinal y transversal de las láminas. En la figura 3 se nota claramente la formación de agregados de partículas que asemejan líneas a lo largo de la dirección de la extrusión, mientras que en la figura 4, se notan algunas partículas de PANIPOL y una línea que podría ser la sección transversal de una película de PANIPOL formada *in-situ* dentro del PP.

Cabe aclarar que estos son resultados preliminares y que análisis microscópicos mas

detallados, utilizando otras técnicas diferentes a la descrita en este trabajo, son necesarios para poder establecer con mayor certeza la identidad de las formas microscópicas observadas. Sin embargo, los resultados presentados hasta ahora indican, que la producción de un material compuesto polimérico anisotrópicamente electroconductor, utilizando un proceso de deformación *in-situ*, y un ICP como material de relleno, es posible.

Se ha planeado medir posteriormente las propiedades eléctricas de los extruidos.

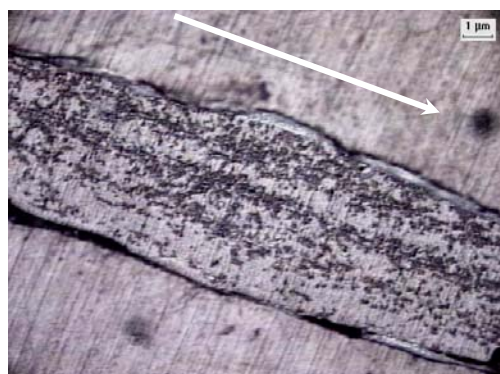


Figura 3. Lámina de PP-PANI al 5%. Sección longitudinal. Flecha: dirección de la extrusión.



Figura 4. Lámina de PP-PANI al 5%. Sección transversal.

Referencias

1. M.F. Boyaud, P. Cassagnau and A. Michel, *J. Pol. Eng. Sci.*, **41** (2001) 684.
2. F. Ehtaiatkar, M. J. Folkes, and S.C. Steadman, *J. Mat. Sci.*, **24** (1989) 2808.

UNA ALTERNATIVA PARA LA REUTILIZACIÓN DE MATERIALES DE DESECHO DEL SECTOR SALUD

L. Mena Cáceres, H. Carrillo Escalante, A. Valadez González y F. Hernández-Sánchez
Unidad de Materiales, Centro de Investigación Científica de Yucatán A.C.
Calle 43 No. 130 Chuburná de Hidalgo, Mérida Yucatán México. avaladez@cicy.mx

Introducción

Una fuente de desechos poliméricos que se ha descuidado, por prejuicios de infección para el ser humano, son los generados por los establecimientos que se dedican a la salud (hospitales, clínicas, etc.). La solución que ha dado la Secretaría del Medio Ambiente para esterizarlos es someterlos a tratamientos químicos o a temperatura en autoclaves para finalmente incinerarlos o arrojarlos a los basureros municipales. Ambas alternativas provocan una contaminación ambiental, ya que en las primeras etapas de su incineración los polímeros desprenden sustancias muy peligrosas y los que son destinados a los basureros, al ser los polímeros no biodegradables ahí se permanecerán por muchos años. Este trabajo tiene como finalidad, el estudio de las propiedades mecánicas de un material compuesto; elaborado a partir de dos componentes de reciclado: bolsas contenedoras de suero como matriz polimérica y fibras de cuero consideradas un subproducto de la industria peletera. Con el fin de mejorar la compatibilidad fibra-matriz, el cuero fue sometido a tres tratamientos para modificar sus propiedades superficiales mediante reacciones químicas cuero-isocianato, cuero-silano y polimerización en emulsión con metil-metacrilato (MMA). Al material compuesto se le determinaron sus propiedades de resistencia a la tensión y al rasgado.

Parte Experimental

Las bolsas de suero, adquiridas de un proveedor local, están constituida por polícloruro de vinilo plastificado (PVC) y el cuero utilizado fue raspa proveniente de las fábricas peleteras de León Guanajuato.

El equipo de caracterización que se usó fue: Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR)

marca Nicolet modelo Protegé 460. Índice de Fluidez (**marca**) Calorímetro Diferencial de Barrido (DSC) marca Perkin-Elmer modelo 7. Análisis

Termogravimétrico (TGA) marca Perkin-Elmer modelo 7. Máquina de pruebas universal marca Shimatsu modelo AG-I100KN.

Preparación del Material Compuesto

Extracción del plastificante: Se peso 1 gr de partículas fina de las bolsas contenedoras de suero y se introduce en un dedal de extracción. El dedal se coloca en el aparato Soxhlez, el matraz bala receptor fue de 250 ml previamente tratado, conteniendo 120 ml de éter etílico. Se deja en reflujo durante 6 horas. Se analizó el residuo, encintrándose que se trata de Di2-etilhexil-ftalato (DEHP).

Índice de fluidez (IF) y Termogravimetría. De acuerdo con la norma ASTM 1238-79, se determinó el IF, obteniéndose un valor de promedio de 9.15 g/10min. Usando análisis termomecánico, se encontró que la Tg del PPVC es de -38 °C. Estos dos parámetros ayudaron a la determinación de las mejores condiciones de procesamiento del material compuesto.

Tratamiento con silano

Se peso 10 gr de la fibra lavada con agua, se dejó reaccionar con 200 ml de tetracloruro de carbono (CCl₄) , con 1% de silano (Vinil tri(2-etoxi-metoxi) silano) con respecto a la fibra y peróxido de dicumilo al 0.5% con respecto al silano. Se reflujo la mezcla a 70°C con agitación continua durante 3 horas, con atmósfera de nitrógeno. Posteriormente se filtró la fibra y dejó evaporar el resto del solvente, extendiendo la fibra bajo la campana de extracción. Por último se secó la fibra en una estufa de convección a una temperatura de 60 °C durante 24 horas y 2 horas a 120 °C.

Tratamiento con isocianato

Se peso 10 gr de la fibra lavada con agua y sometida a tratamiento con NaOH, se le adiciono 10 ml de 3-isopropenil- α,α dimetilbencil isocianato (TMI) y 140 ml de tetrahidrofurano (THF), se dejo reaccionar con agitaci3n continua durante 1 hora en atm3sfera de nitr3geno. Se a1adi3 el catalizador dibutilin dilaurate (DBTL) al 0.5% con respecto al TMI, dejando reaccionar la mezcla por 1 hora. La fibra se filtro y dejo secar en una estufa de convecci3n a 120°C durante 2 horas.

Polimerizaci3n En Emulsi3n Con Tratamiento con Metilmetacrilato (Mma)

Se peso 30 gr de la fibra lavada con agua y sometida a tratamiento con NaOH, se le adiciono 150 ml de DBSS (dodecil bencenosulfonico) al 3.7 % , 10 ml de NaHCO₃ (bicarbonato de sodio) al 5% y 11.5 ml de MBS (metabisulfito de sodio) al 5%, se dejo reaccionar 15 minutos. Se agrego 32 ml de MMA y se dejo reaccionar 15 minutos, se agrega 11.5 ml de KPS (persulfato de potasio) al 5% y se dejo reaccionar durante 4 horas. Posteriormente se filtro y se seco en una estufa de convecci3n durante 24 horas a una temperatura de 60°C.

El material compuesto se obtuvo con la ayuda de un extrusor monohusillo y con un contenido de fibra del 20% w/w.

Resultados y Discusi3n.

En la figura 1 puede observarse el cambio en la resistencia a tensi3n, en la direcci3n transversal, de los materiales compuestos termopl3sticos para los distintos tratamientos superficiales de las fibras de cuero

En esta figura se puede ver que los tratamientos superficiales con el isocianato (NCO) y con el silano mejoran el grado de adherencia fibra-matriz, mientras que para el caso del MMA no se aprecia un incremento significativo. El el m3s efectivo de los tratamientos result3 ser el tratamiento con el silano.

La resistencia al rasgado para los distintos tratamientos superficiales se muestra en la figura 2. La fuerza del rasgado mide la energ3a

ejercida en propagar una l3nea de falla a trav3s

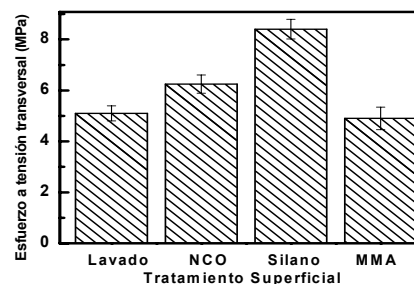


Figura 1

de una distancia predefinida de rasgado. En este proceso las fibras o bien se rompen o un extremo se despegar3 fuera de la estructura aglutinada. La energ3a total requerida para propagar una l3nea de falla de rasgado es la energ3a empleada para romper una fibra, sumada sobre todas las fibras en la l3nea de falla que se hayan roto, m3s la energ3a necesaria para pelar las fibras y que se salen de estructura aglutinada. La perspectiva convencional es que el valor de la resistencia al rasgado aumentar3 a medida que la resistencia interfacial fibra-matriz aumente.

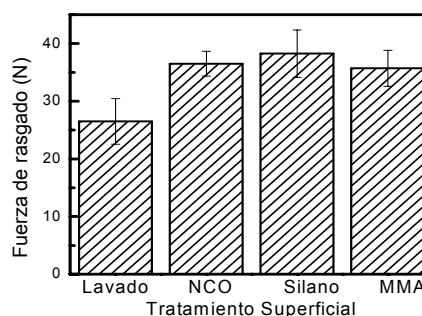


Figura2

Puede verse en la tabla anterior que los tratamientos superficiales efectuados a las fibras de cuero aumentan efectivamente la interacci3n fibra-matriz.

Referencias

1. Harro Träubel, Leather, Chemtech, June, 340-345 (1992).
2. Paul L. Kronick, What's new About Leather?, Chemtech, July, 31-35 (1995).
3. E.F. Jordan, B. Arthymyshin, A.L. Evertt, M.V. Hannigan and S.F. Fearheller, *J. Appl. Polym. Sci.*, 25, 2621, (1980).

PRODUCTION OF FIBRILLAR STRUCTURES OF A POLYANILINE COMPLEX USING AN IN-SITU DEFORMATION PROCESS

Ricardo Herbé Cruz-Estrada

Centro de Investigación Científica de Yucatán, Unidad de Materiales

Calle 43, No. 130, Colonia Chuburná de Hidalgo, C.P. 97200, E-mail: rhcruze@cicy.mx

Mérida, Yucatán, México

Composites based on intrinsically electro-conducting polymers (ICPs) find potential applications in many fields of interest including antistatic materials [1]. As an antistatic, these composites, shaped into filaments, could be used in the carpets industry. Nowadays, the majority of the processes used for manufacturing antistatic filaments involve the co-extrusion and/or co-spinning of two materials to produce the so-called sheath-core filaments [2]. These processes can be highly complicated and very expensive. A more simple and promising approach would be using fibres of an ICP as the core material that could be produced in-situ, that is, during the actual forming process of the filaments [3]. This strategy would involve the formation, by means of one single process and instrument, of continuous electro-conductive fibres embedded in the bulk of an insulating polymer matrix. Regarding ICPs, it is well known that doped polyaniline (PANI) is one of the most promising ones [4].

A PANI complex (PANIPOL™ CX100X03 from Panipol Ltd.) was used as received, having an approximate composition of 25 weight % (wt.%) of electro-conducting PANI and 75 wt.% of zinc dodecyl-benzene sulphonate [5]. Polystyrene-polybutadiene-polystyrene(SBS) copolymer (KRATON™ D-1102CU from Shell Chemicals) was used as insulating matrix. The viscosity level of the SBS, measured by capillary rheometry [5] was higher than that of the PANIPOL™.

PANIPOL™ was melt blended with the SBS using a Brabender two-piece batch mixer at 130°C and 15 rpm for 5 min. Blends with 5, 10, 15, 20, 35 and 50 wt.% of PANIPOL™ were prepared. Each blend was capillary extruded by ram extrusion using a Davenport

extrusion rheometer and a capillary die with a length and radius of 35 and 0.8 mm, respectively. The extrusion temperature and speed were 120°C and 1.25 mm/min, respectively.

The microstructure of the extruded blends was initially examined using optical microscopy. Thin sections were cut parallel to the extrusion direction using a microtome. The sections were analysed with a Reichert Microstar 110 optical microscope using transmitted light. The analysis revealed the formation of elongated structures of PANIPOL™ aligned parallel to the extrusion direction. For simplicity, only a micrograph corresponding to the extrudate with 15 wt.% of PANIPOL™ is presented (Fig. 1) in which the dark regions correspond to the PANIPOL phase, whereas the pale ones correspond to the matrix. As can be seen, the elongated domains of the conductive complex displayed a reasonable degree of uniformity and continuity (e.g., notice the features indicated by the arrows) and were oriented in the extrusion direction (indicated by the dotted arrow).

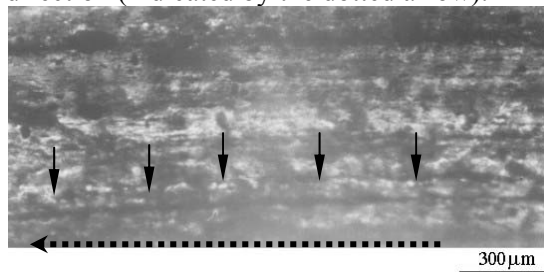


Fig. 1. Transmitted light optical micrograph of the longitudinal section of an extrudate with 15 wt.% of PANIPOL™.

Morphological analysis was also performed on the extrudates' longitudinal sections etched with a mixture of chromic and phosphoric acids, which mostly removed the PANIPOL™

phase from the surface of the specimens and left the SBS phase exposed. The analysis was carried out by scanning electron microscopy (SEM) using a JEOL JXA-840-A electron probe microanalyzer at 10 kV. Longitudinal sections of SBS extrudates, obtained under the same processing conditions to those used for extruding the blends, were also analysed. The analysis on the PANIPOL-SBS extrudates revealed the presence of elongated features also aligned parallel to the extrusion direction. As has been mentioned before, the etching agent mostly attacked the PANIPOL phase. Therefore, these features are believed to correspond to elongated “footprints” of the conductive complex that was removed from the SBS phase by the etching solution. For simplicity, only micrographs corresponding to the extrudate with 20 wt.% of PANIPOL are presented (Fig. 2). The absence of the elongated features on the specimen's surface of an etched extrudate of SBS (Fig. 3) reinforce the concept about the identity of the aforesaid features on the specimen's surface of the extruded blends (compare Figs. 2a and 3).

The micrographs presented support thus the idea about the in-situ formation of fibrillar structures of a PANI complex highly oriented in the extrusion direction. The formation of these structures was ascribed to a combination of factors mostly including elongational and shearing flows occurring in the molten blends during the processing and the stresses transferred from the SBS to the PANIPOL phase. In conclusion, these results evince the feasibility of producing fibres of a PANI complex within a suitable polymer matrix by means of an in-situ deformation process, so as to allow the fabrication of an anisotropically conducting composite.

Gratitude is expressed to Professor M.J. Folkes from Brunel University for his advice during the development of this study.

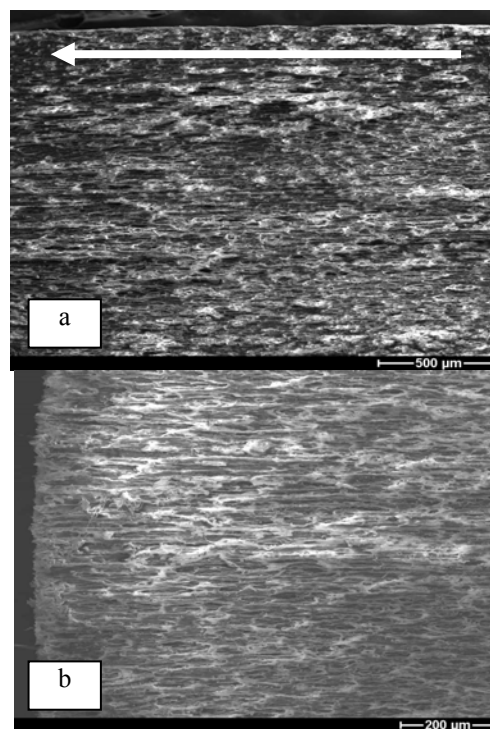


Fig. 2. SEM micrographs of the etched surface of the longitudinal section of an extrudate with 20 wt.% of PANIPOL. Arrow: extrusion direction.

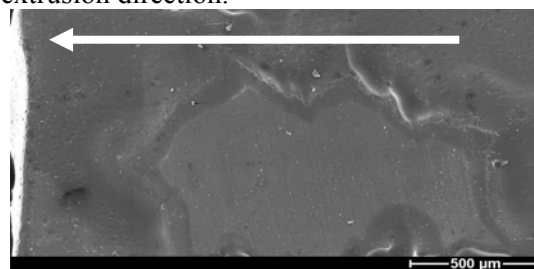


Fig. 3. SEM micrograph of the etched surface of the longitudinal section of a SBS extrudate. Arrow: extrusion direction.

References

1. J. ANAND et al., *Prog. Polym. Sci.* **23** (1998) 993.
2. J.R. GREEN, *United States Patent*, No. 6057032 (2000).
3. F. EHTAIATKAR et al., *J. Mater. Sci.* **24** (1989) 2808.
4. J.C. CHIANG et al., *Synth. Met.* **13** (1986) 193.
5. R.H. CRUZ-ESTRADA, Ph.D. Thesis, Brunel University, 2002.

TERNARY POST-CONSUMER POLYPROPYLENE / HIGH IMPACT POLYSTYRENE / FILLER COMPOSITE FOR UNIAXIALLY ORIENTED FILM

Ruth M. Campomanes Santana ⁽¹⁾ and Sati Manrich ⁽²⁾

Department of Materials Engineering, Federal University of São Carlos/UFSCar, P.O. Box 676,
Rod. Washington Luis, Km 235 – São Carlos – SP, CEP 13565-905, Brazil
pruthcs@iris.ufscar.br ⁽¹⁾ and sati@power.ufscar.br ⁽²⁾

Abstract

Ternary composites of polypropylene/high impact polystyrene/inorganic filler (PP/HIPS/filler) were prepared to obtain synthetic paper and to study their thermal and mechanical properties. The plastic components of the composite were obtained from municipal plastic waste (MPW). These composite films with 10, 20 and 30 % wt of CaCO₃ were extruded in two conditions of stretching rate (uniaxially): 2 and 4 m/min. Differential scanning calorimetry (DSC), tension strength test have been used to study the thermal and mechanical properties of ternary composites films. They are dependent on material composition and their phase structures, in the case of highly filled composites. Composite films with higher filler concentration and uniaxial orientation presented an increase in cristallinity degree.

Introduction

Ternary composites consisting of two polymers and particulate filler have become attractive materials for numerous engineering applications ⁽¹⁾. The properties of filled polymers differ in many aspects from those of unfilled ones ⁽²⁾. The properties of highly filled composites are determined by their crystalline structure and the relative amount of amorphous and crystalline phases. Introduction of a second component – a filler into the polymer can provide a nucleating agent to effect both crystalline and amorphous structure ⁽³⁾.

According to their action, fillers are usually classified as active and inactive, depending on their nucleation performance. The classification of talc is active and CaCO₃ is inactive for PP, although contradictory

observations ⁽¹⁾ have found a very strong nucleation effect of CaCO₃.

One of the applications of these highly filler composites is the synthetic paper and whose information is found mainly in patents ⁽⁴⁾.

The aim of this work is to study the thermal and mechanical properties of the ternary composite casting films from municipal plastic waste to obtain synthetic paper.

Experimental

The plastic components of the composite were obtained from municipal plastic waste (MPW) with the polypropylene (PP) obtained from blue mineral water bottle and high impact polystyrene (HIPS) from disposable cups. The CaCO₃ (Quimbarra-Brazil) was used as filler and antioxidant, antistatic agents, TiO₂ and silica as additives. The PP and HIPS were preground, washed only with water, dried and ground again (PP) or agglutinated (HIPS). Three ternary composites (PP/HIPS/CaCO₃) in the pellets form were prepared with 10, 20 and 30 % wt of CaCO₃, with twin screw extruder Werner Pfleiderer. Composite films were extruded in a single screw Gerst extruder with flat-film matrix at 100 rpm and temperature profile of 180, 190 and 205 °C. Thermal and mechanical characterization tests were determined using Differential scanning calorimetry (DSC) and Tensile test in the Instron machine respectively.

Result and Discussion

In table 1 are shown the three ternary composites of PP/HIPS/CaCO₃ extruded in two stretching rate of 2 and 4 m/min. The increase of CaCO₃ concentration in the

composite influences in a slight increase of the melting temperature (T_m) and enthalpy of fusion (ΔH_m). Although this increase is small, it can be due to higher filler volume fraction, leading to a larger amorphous phase than the crystalline phase. A reason for this is that motion of polymer chains is limited in a highly filled composite⁽³⁾. It is also observed that the increase of stretching rate does not influence T_m values.

Table 1. Ternary composite films of PP/HIPS/ CaCO_3 extruded in two stretching rate of 2 and 4 m/min.

Composite film (PP/HIPS/filler)	V_{stretch} (m/min)	Thicknes (μm)	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)
F1 (70/20/10)	2	66 ± 6	162,5	42,0
	4	26 ± 3	162,0	42,4
F2 (70/10/20)	2	73 ± 9	162,5	42,7
	4	54 ± 8	162,0	44,7
F3 (70/0/30)	2	78 ± 8	163,2	43,3
	4	61 ± 5	162,8	47,1

In Figure 1 it can be better observed an increase cristallinity degree with the increase of filler concentration and of stretching rate. This result could indicate that the uniaxially orientation process and/or the filler presence as weak nucleating agent would be influence the cristallinity⁽¹⁾.

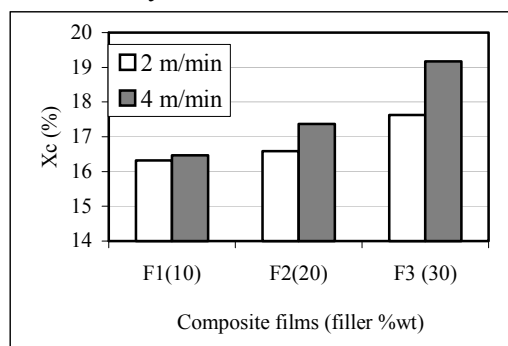


Figure 1. Crystallinity of composite films

In figure 2 is shown the decreasing of tensile strength of the composite films, therefore higher brittleness with higher concentration of filler. When the films are

stretched (of 2 to 4 m/min.) this property has a slight increase due to their higher uniaxially orientation confirming the results of cristallinity.

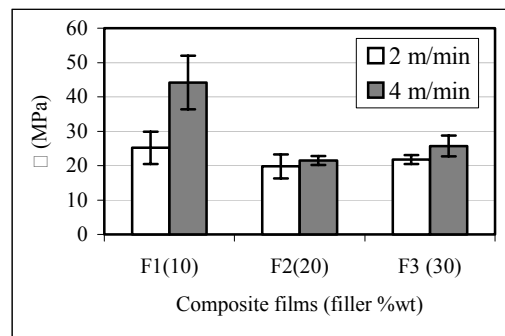


Figure 2. Tensile stress of ternary composite films

Conclusions

The CaCO_3 concentration and processing condition influences the thermal and mechanical properties. Composite films with higher concentration of CaCO_3 and more uniaxially orientation leded in an increase of their cristallinity. On the other hand, composite films showed to be more brittle with higher filler concentration, which is an adequate property for synthetic paper application.

Acknowledgement

This work was financially supported by FAPESP and PADCT III/CNPq. To Mixcim Quimbarra, and Polibrasil for supplying the additives.

References

1. Premphet, K. and Horanont, P., *J. Appl. Polym. Sci.*, 76, 1929-1939, 2000.
2. Rybnikar, F., *J. Appl. Polym. Sci.*, 42, 2727-2737, 1991.
3. Ren, Z., Shanks, R.A and Rook, T. J., *J. Appl. Polym. Sci.*, 79, 1942-1948, 2001.
4. Mannar, S. M., *European Patent* 0605938A1, 1994.

DEVELOPMENT OF LOW-COST POLYMERIC COMPOSITES WITH FLAME RETARDING AND ANTIMICROBIAL PROPERTIES

Luciana R.M. Estevão^a, Michel Le Bras^b, René Delobel^{b,c}, Leda C. Mendonça-Hagler^d, Regina S.V. Nascimento^{a*}

^a Instituto de Química – DQO, UFRJ, CT Bloco A, 6o andar, Cidade Universitária, Rio de Janeiro, RJ, CEP 21941-590, Brazil.

E-mail: rsandra@iq.ufrj.br

^b Lab. PERF, ENSCL, BP 108, F-59652 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

^c CREPIM, Parc de la Porte du Nord, F-65700, Bruay la Buissière, France

^d Instituto de Microbiologia, Lab 44, UFRJ, CCS, Cidade Universitária, Rio de Janeiro, RJ, CEP 21941-590, Brazil

Chemists and engineers have designed and produced synthetic materials of an almost unlimited range of properties. With the widespread use of polymers, novel additives are continuously being sought-after. Amongst these additives, those playing an active role in microorganism growth-control and in flame retardancy deserve special attention.

One of the present day challenges is to develop materials that provide high and long-lasting antimicrobial effects. It is widely known that certain metal ions exert microbiological toxicity. Silver is probably the most powerful antimicrobial metal ion having a remarkably low human toxicity compared to other heavy metals, and has thus found use in biomedical materials for the prevention of polymer-associated infectionsⁱ. The use exchanged zeolites in microorganism growth control has been thoroughly investigated over the years and a number of patents have proposed their use for this purpose²⁻⁴.

Concurrently, the use of polymers in certain areas has been hindered due to their inherent flammability^v. Fire hazards associated with the use of polymeric materials are an increasing concern among government regulatory bodies, consumers and manufactures alike, leading to the development of additives that reduce combustibility of polymers while involving low impact on health and environment. Intumescent formulations provide a promising means for an environmentally friendly approach. These systems are designed to swell

and form a char layer on the surface of the material, providing thermal insulation and a protecting layer between the flame and the substances fuelling the fire. Zeolites have been studied as synergistic agents in the development of flame retardant intumescent formulations in polyolephinic materials^{vi}.

The Fluid Catalytic Cracking (FCC) catalyst is comprised of zeolites and clays, being thus a potential fire-retarding synergistic component and anti-microbicidal agent after ion exchange. The worldwide annual demand for this catalyst sums 300 thousand tons^{vii} and little use has been given to these materials after their discharge from the refinery reactors. Our aim is to evaluate the possibility of substituting zeolites for spent FCC catalyst in polymeric composites with antimicrobial and flame retarding properties. The benefits of using this waste material would be two-fold: it would contribute in decreasing environmental impact due to waste material discharge and also provide a means to produce low cost composites with special properties.

Zeolite Y and the spent catalyst were ion exchanged with silver nitrate. Antimicrobial polyurethane foams were produced by adding either material to a polyol-polyether mixture with subsequent addition of diphenylmethane diisocyanate (MDI), keeping filler content at 10wt%. The specimens produced were submitted to biocide testing using *Staphylococcus aureus* bacteria in Muller Hinton solid media, where zones of microorganism growth inhibition surrounding

the sample indicates adequate antimicrobial activity.

The materials produced with the spent catalyst (E.Cat.-Ag) revealed superior foam quality to those obtained using the zeolite (AgY). Zones of microorganism growth inhibition can be detected around samples containing both the zeolite and the spent catalyst, as shown in Figure 1.

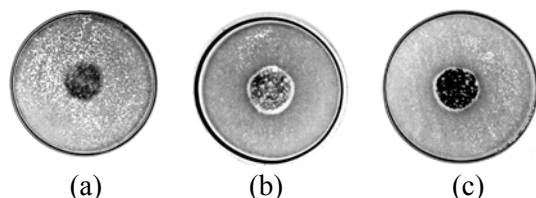


Fig.1 - Comparison in bacteria growth-inhibition zones for (a) pure PU, (b) PU + E.Cat.-Ag and (c) PU + AgY.

The effect of spent catalyst (E.Cat.) as a possible substitute to NaY zeolite as synergist in an intumescent system was evaluated by adding 0, 1.3, 2.5, 5 and 10wt% of each material to an ammonium polyphosphate (APP) and pentaerythritol (PER) intumescent mixture in a poly(ethylene-co-butyl acrylate) matrix. The fraction -635# (MEC) of the milled catalyst was also studied. In all cases the APP/PER ratio was kept constant at 3. The materials were evaluated by UL-94, LOI and cone calorimetry analyses where the samples were irradiated by a truncated cone with a heat flux of 50kW.

The UL-94 test revealed that all materials were V0 rated, indicating that no difference among the materials is detectable by this method. LOI analysis, however, revealed that the milled catalyst has superior flame retardancy properties than the non-milled catalyst and that, although maximum LOI values are achieved with smaller amounts of zeolite than with MEC, the ultimate values attained are equivalent in both materials. The addition of any of the three fillers greatly

lowers the rate of heat release (RHR) from the polymers containing the APP/PER mixture (Figure 2). The maximum RHR values obtained for MEC is comparable with those observed the zeolite are equivalent.

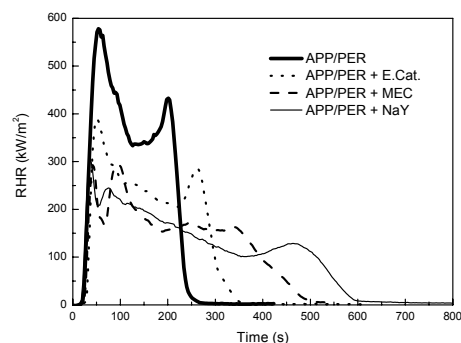


Fig. 2 - Rate of heat release

From this study it is possible to conclude that zeolites may be substituted by the spent catalyst in the development of composites with flame-retarding and antimicrobial properties. The use of this material may lead to products that meet safety standards at low cost, allowing them to find their way into commercial and residential market.

References

- ⁱ Schierholz JM et al. Zent. Bl. Bakterirol. 1998; 287:411-420
- ⁱⁱ JP 08199089, Tomoegawa Paper Co., Japan 1995
- ⁱⁱⁱ JP 08245301, Inoue Mtp.KK, Japan, 1995.
- ^{iv} JP 07266522, Nippon Sheet Glas Co., Japan, 1995.
- ^v Camino G. Preface in Le Bras, M. *et al* – Fire Retardancy of Polymers: The use of Intumescence. The Royal Society of Chemistry, 1998, pv.
- ^{vi} Bourbigot, S., Le Bras, M., Delobel, R., Breant, P., Tremillon, J.M. – *Polym. Degrad. and Stab.* **54**, 275-287 (1996)
- ^{vii} Barbosa FC, Tavares MG. *Petrobras Magazine* 1999; 27(7):17

LDPE/MMT NANOCOMPOSITES FOR FILM APPLICATIONS

Lionel Méndez^{*}, Carlos Guerrero, Pierre Lafleur⁽¹⁾, Karen Stoeffler⁽¹⁾

Materials Science and Engineering Department, School of Mechanical and Electrical Engineering, Universidad Autónoma de Nuevo León (UANL), P.O. Box 66450, San Nicolás de los Garza, NL, México

⁽¹⁾ *Center for Applied Research on Polymers (CRASP)*, Chemical Engineering Department, École Polytechnique, P.O. Box 6079, Stn. Centre-ville, Montréal, Québec, Canada H3C 3A7

^{*} Author to whom correspondence will be send
e-mail: lionel.mendez@polymtl.ca

Introduction

The main advantage of nanocomposites in comparison with common micro-fiber filled composites, is that greater macroscopic properties can be achieved at lower filler content (*i.e.* from 1% to 7% wt) thus having a slightly increase in the bulk material density. The *high surface area* is perhaps the main feature of the nanometer scale clays and their effect as a reinforcement can be attributed to the higher interface contact between platelets and matrix, increasing the opportunity for ionic bonding, so that the polymer chain movement is restricted. This, added to the fact that the small quantity and size of the filler mass cannot act as an internal stress concentrator, lead to an exceptional increase in both, toughness and strength characteristics. Interest in polyolefin nanocomposites has emerged because of the possibility to improve performance in packaging and film applications.

Objectives

The scope of this work consists in studying LDPE/MMT composites prepared via mechanical blending. Even though a broad research has been conducted in the polymer-silicate clay composites, there are few works focused on polyolefin resins-silicate clays nanocomposites, specially with low density polyethylene (LDPE).

Materials

The polymer matrix used in this study was a *Dow 503A* Low Density Polyethylene (LDPE) from Dow Chemical Co. Two types

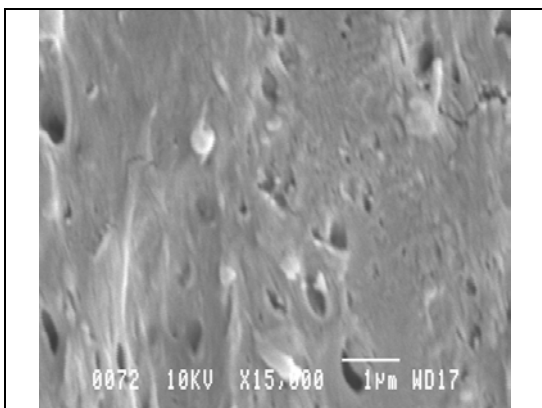
of clay were studied: *Cloisite 20A*, from Southern Clays Products, and *Nanomer C.30PE* from Nanocor Inc. The first one is a classical montmorillonite in a free flowing powder state whereas the second is a concentrate of montmorillonite powder, low density polyethylene and maleic anhydride grafted polyethylene (PEMA) available in pellets shape.

Experimentation

Two different composites using LDPE-Cloisite 20A and LDPE-Nanomer C.30PE resin were blended in a Brabender Mixer Type M1-Series. The Brabender mixer chamber volume was 30 cm³. The blends were prepared using a chamber filling factor of 0.7. Thus, all the weight percentage calculation was made for a chamber volume of 21 cm³. Weight percentage calculation was computed according to bulk density data given by the technical data sheets. Different concentrations from 1 to 20% wt filler were studied for two rotational speeds of 60 and 100 rpm. Mixing time was 20 minutes in all experiments. Temperature was fixed at 160°C.

Characterization

Thin films of composites were prepared and analyzed under scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) as direct means of characterization.



SEM image of a microtomed sample of Cloisite 20A composite with 4% wt MMT at 60 rpm.



TEM image of a thin film sample of Nanomer C.30PE composite with 3% wt MMT at 60 rpm.

Furthermore torque analysis and rheological frequency swept test at constant deformation rate were conducted as an indirect techniques of characterization.

Results

From the SEM images neither a completely dispersed nor an intercalated structure can be observed. It seems to be a poor degree of exfoliation and bad dispersion. The TEM images reinforce the idea of having a little dispersion and de-agglomeration in large silicate clay stacks in the range of 0.2 to 3 μm . Particles in the size of less than 100 nm are not seen on the images. A considerably increase in viscosity is observed in composites prepared with Cloisite 20A when compared to Nanomer C.30PE, specially at low frequencies and high concentrations (*i.e.* 20% wt).

Conclusions

From torque curves, not shown here, it could be concluded that mixing times could be reduced, since the torque stability is reached in all cases within the first 6 to 8 minutes after the start of mixing. From the SEM, TEM figures, it can be inferred that MMT of Nanomer C.30PE concentrate is better dispersed in the polymer matrix than Cloisite 20A. It follows that the level of maleic anhydride grafted to the polymer has an effect in the dispersion and delamination mechanism, the chemical treatment of the polyolefin produces a better surface interaction between the two materials. The alkyl amines groups with chain lengths of more than 16 carbons used as an organic modifier of the clay did not directly lead to obtain a completely exfoliated structure as stated in other works. The mechanism of exfoliation involves more than organic treatment of the clay and mechanical shearing. The forces exerted in the mechanical blending through local mixing are not enough to achieve neither a complete exfoliation of the clay agglomerates nor a homogeneous dispersion in the polymer matrix.

PREPARACION Y CARACTERIZACION DE MATERIALES COMPUESTOS POLIMERICOS ELECTROCONDUCTORES CON USO POTENCIAL EN SENSORES QUÍMICOS

María Mónica Castillo-Ortega^{(1)*}, Teresa Del Castillo-Castro⁽¹⁾, María Irazema Villarreal-Robles⁽¹⁾, Pedro Jesús Herrera-Franco⁽²⁾, Roberto Olayo-Gonzalez⁽³⁾

⁽¹⁾ Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales, Universidad de Sonora, Apartado Postal 130, C.P. 83 000, Hermosillo, Sonora, e-mail: monicac@guaymas.uson.mx

⁽²⁾ Centro de Investigación Científica de Yucatán, Calle 43, No. 130, Col. Chuburna de Hidalgo, CP 97200, Mérida, Yucatán, México

⁽³⁾ Departamento de Física, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Apartado Postal 55-534, México, D.F., 09340, México

Introduccion

Los polímeros electroconductores se han estudiado muy extensamente durante las últimas décadas debido a sus aplicaciones tecnológicas potenciales en baterías, dispositivos fotoelectroquímicos, sensores químicos y biológicos, membranas funcionales, actuadores electromecánicos, etc. [1-3]. La polianilina y el polipirrol son algunos de los polímeros electroconductores mejor conocidos que exhiben buenas propiedades químicas, eléctricas y ópticas asociadas con sus estados conductores y aislantes. Las propiedades más importantes de la polianilina y el polipirrol son su conductividad eléctrica controlable, densidad menor que los metales, buena estabilidad al medio ambiente y la facilidad de preparación [4]. El problema que presentan las películas de polianilina y polipirrol libres de soporte es que son muy frágiles, lo que las hace difíciles de procesar.

Para resolver este problema, hemos mezclado termoplásticos convencionales con los polímeros electroconductores obteniendo materiales compuestos que exhiben un buen balance entre conductividad eléctrica y propiedades mecánicas. En trabajos previos hemos preparado películas por dos técnicas comunes: evaporación de solvente y extrusión [6-8]. Los materiales compuestos preparados son: (1) perclorato de polipirrol-poli(cloruro de vinilo) carboxilado-poli(vinilmetileter) (PPyClO₄-PVCcarboxilado-PVME), (2) perclorato de polianilina-poli(*n*-

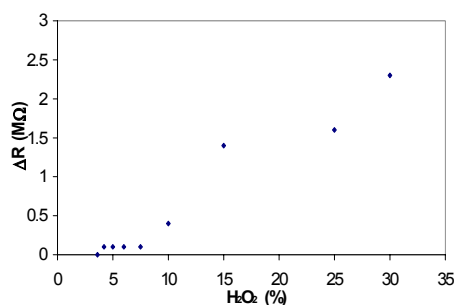
butilmetacrilato)-poli(vinilmetileter) (PANIClO₄-PBMA-PVME) y (3) dodecilsulfonato de polianilina-poli(*n*-butilmetacrilato) (PANIDBSA-PBMA). Películas de estos materiales han sido evaluadas como sensores químicos.

Experimental

Se prepararon películas, por evaporación de solventes, de PPyClO₄-PVCcarboxilado-PVME [5] y de PANIClO₄-PBMA-PVME [6], fueron evaluadas sus propiedades como sensores químicos y biosensores respectivamente.

Se prepararon películas por extrusión de PANIDBSA-PBMA [7] y se evaluaron sus propiedades como sensor para NH₄OH.

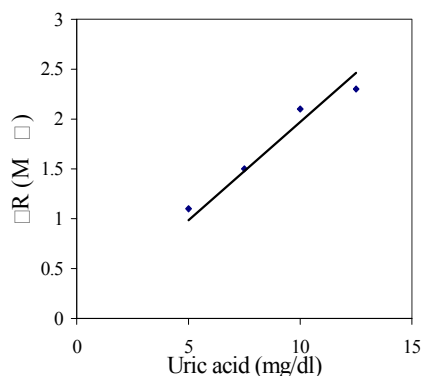
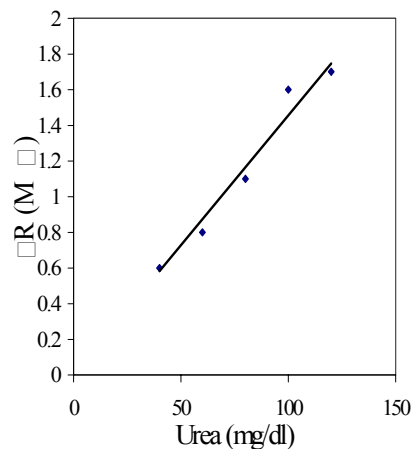
Resultados



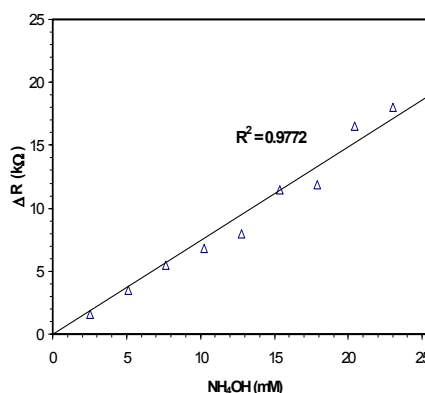
Películas de PPyClO₄-PVCcarboxilado-PVME preparadas por evaporación de solventes presentaron buena respuesta como sensor de H₂O₂.

Películas de PANIClO₄-PBMA-PVME preparadas por casting presentaron una

respuesta lineal como biosensor para ácido úrico y urea.



Películas de PANIDBSA-PBMA preparadas por extrusión presentaron una respuesta lineal como sensor para NH_4OH .



En las películas obtenidas por extrusión es indispensable el uso de un compatibilizante para obtener películas más homogéneas.

Se prepararán películas de PANIDBSA-PBMA utilizando diferentes compatibilizantes intentando obtener películas más homogéneas y con propiedades eléctricas y mecánicas aceptables para ser utilizadas en sensores químicos.

Referencias

1. Carinhana Jr., D.; Faez, R.; Nogueira, A. F.; De Paoli, M.-A. *Synth Met* 2001, 121, 1569
2. Svetlicic, Vesna; Schmidt, Andrew J.; Miller, Larry L. *Chem Mater* 1998, 10, 3305
3. Li, Dan; Jiang, Yadong; Wu, Zhiming; Chen, Xiangdong; Li, Yanrong, *Sens Actuators B* 2000, 66, 125
4. Osterholm, J-E; Cao, Y; Klavetter, F; Smith, P. *Synth Met* 1993, 55, 1034
5. Castillo-Ortega M.M.; Encinas, J.C.; Rodríguez, D.E.; Olayo, R., *J. Appl Polym Sci* 2001, 81, 1498
6. Castillo-Ortega M.M.; Rodríguez, D.E.; Encinas, J.C.; Plascencia, M.; Méndez-Velarde, F.A.; Olayo, R., *Sens and Actuators B* 2002, 19
7. Castillo-Ortega M.M.; Del Castillo-Castro, T.; Encinas, J.C.; Pérez-Tello, M.; De Paoli, M.-A.; Olayo, R., *J. Appl Polym Sci* 2003, en prensa.

BIOCOMPOSITES CON PROPIEDADES DE RETARDANCIA DE FLAMA PARA LA INDUSTRIA DE LA CONSTRUCCIÓN

C. Hernández, C. Algravez, M.L. Camacho, J.L. Correa y E. A. Zaragoza.
Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C., Miguel de Cervantes No. 120, Chihuahua,
Chih., México, C.P. 31109. armando.zaragoza@cimav.edu.mx

I Introducción

Las necesidades tecnológicas modernas requieren de materiales para la industria de la construcción que conserven la armonía del medio ambiente y al mismo tiempo permitan el mejoramiento de la calidad y esperanza de vida del usuario. Las biofibras derivadas de fuentes naturales renovables constituyen una opción para la fabricación de materiales alternativos en el ramo de la construcción de viviendas y edificios, ya que proveen beneficios ambientales con respecto a su utilización como materias primas y a su disposición final. Las fibras lignocelulósicas son los materiales renovables más abundantes de la naturaleza. Algunas de las principales ventajas que estas fibras ofrecen respecto a los materiales utilizados tradicionalmente para el reforzamiento de materiales compuestos son: bajo costo, baja densidad, alta dureza, menor desgaste de la maquinaria, menor irritación dérmica o respiratoria [1]. Por otro lado, la estructura hidrocarbonada de las fibras las hace altamente combustibles.

II Objetivo

Obtener materiales compuestos con matriz biodegradable y con propiedades de retardancia de flama para su aplicación en la industria de la construcción.

III Materiales

Fibras de celulosa recicladas, hidróxido de magnesio (HMg) e hidróxido de calcio (HCa) como agentes retardantes de flama (ARF), agua y otros aditivos.

IV Metodología

Las pruebas de flamabilidad se realizaron con base en el procedimiento ASTM D777-97. Se evaluó a las materias primas: estabilidad térmica (TGA), CRETI-B, contenido de humedad en las fibras (mediante gravimetría),

tamaño de fibra. A los biocomposites: resistencia a la compresión, contracción al secado, porosidad, densidad aparente y conductividad térmica.

V Resultados

Las fibras utilizadas como materia prima provienen de la última etapa, ya no reciclable, del proceso de un empresa papelera, por lo que era imperante realizar un análisis de CRETI-B. Este análisis indicó que las fibras utilizadas como matriz no representa peligro alguno para los habitantes de las viviendas elaboradas con base en este material. Cabe mencionar que el parámetro B (Bacterio-lógico infeccioso) indicó la presencia de coliformes, sin embargo, un posterior análisis de la formulación de los biocomposites produjo resultados negativos a los mencionados microorganismos. Esto es debido a que el hidróxido de calcio (aditivo) es un efectivo agente sanitizante.

Por el proceso industrial de las fibras, normalmente vienen acompañadas por cierta cantidad de humedad. En el caso del formulado de los biocomposites, el contenido de agua es una variable importante, ya que influye en el proceso de fraguado de los aditivos. Los valores de humedad oscilaron alrededor del 80 % en peso.

El análisis termogravimétrico (TGA) indicó temperaturas de degradación de 300, 330 y 420 °C, para las fibras de celulosa, hidróxido de magnesio (HMg) e hidróxido de calcio (HCa), respectivamente. Estos resultados se vieron reflejados posteriormente en las propiedades de retardancia de flama de los biocomposites.

Las pruebas de flamabilidad mostraron un excelente desempeño del HMg como ARF. En su descomposición térmica el HMg genera agua [2], a diferencia de los aditivos halogenados los cuales producen compuestos

altamente tóxicos y corrosivos, tales como halogenuros de hidrógeno [3]. Su aplicación como ARF está siendo ampliamente aplicada en la formulación de composites termoplásticos [4]. En particular el HMg es apropiado para el tipo de biocomposites que se reportan aquí, debido a su naturaleza inorgánica, la cual la hace compatible con el HCa y otros aditivos empleados en la formulación. En la Figura 1 se ilustran una serie de imágenes de especímenes expuestos a la prueba de flama-bilidad. La Figura 1a muestra una muestra blanca; es decir, elaborada únicamente con fibras de celulosa. La Figura 1b muestra la misma muestra después de la prueba de flama-bilidad, como se aprecia la muestra fue consumida casi en un 75 %, con tiempos de flama cercanos a los 2 min y con emanaciones importantes de humo durante casi 5 min. La Figura 1c muestra un espécimen formulado con fibra e HCa, en el caso de esta muestra los tiempos de flama fueron menores que 1 s, sin embargo, la muestra continuó degradándose hasta consumirse casi el 30 %. Lo anterior se debió a la diferencia en temperaturas de descomposición entre las fibras y el HCa, 120 °C, de manera que para cuando el HCa se descomponía liberando agua, la fibra ya se encontraba en un proceso franco de degradación. En la Figura 1d, se ilustra una muestra formulada con HMg, como se aprecia este espécimen prácticamente no sufrió daño alguno, su tiempo de flama fue inmedible y el tiempo de emanación de humo fue de 15 a 20 s. En el caso del HMg y de las fibras de celulosa, sus temperaturas de descomposición son cercanas, 30 °C. De manera que al iniciarse la degradación de las fibras el HMg se descompone casi inmediatamente, protegiéndolas así de la degradación térmica.

La presencia de poros en un material crea fracturas finísimas, de manera que lo debilita, teniendo un gran impacto sobre la resistencia mecánica y durabilidad del mismo. Los valores calculados de porosidad para los biocomposites fueron cercanos al 30 %.

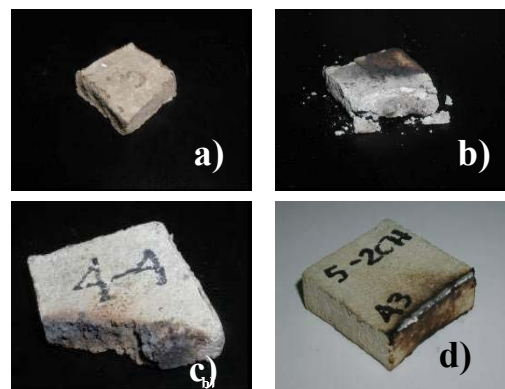


Figura 1. Especímenes sometidos a la prueba de flama-bilidad: a) fibra sola, b) después de la prueba, c) con HCa y d) con HMg.

En cuanto a la densidad aparente; es decir, la relación peso/volumen, sin considerar la presencia de poros, se encontraron valores que oscilaron alrededor de 0.76 g/cm³. Este valor está por debajo de varios materiales tradicionales empleados para la construcción, tales como block, tabique o ladrillo.

Respecto a las propiedades mecánicas, el estudio se enfocó en especial a la resistencia a la compresión. Se utilizó como referencia al ladrillo rojo recocido producido en la región. Las pruebas mostraron que bajo condiciones apropiadas de curado, los biocomposites pueden soportar cargas iguales o superiores a las determinadas para los materiales de referencia.

VI Conclusión

Es posible producir materiales aplicables en la industria de la construcción a partir de desechos celulósicos, los cuales son ligeros, con propiedades de retardancia de flama efectivas y desempeño similar a otros materiales tradicionales.

Referencias

1. Mohanty, A.K. et al., *Macromol. Mater. Eng.* **276/277**, 1-24 (2000)
2. Rotheron, R.N. and Horsby, P.R., *Polymer Degradation and Stability*, **54**, 383-385 (1996)
- Tai, C.M. and Li, K.Y., *J. Appl. Polym. Sci.*, **80**, 2718-2728 (2001)
3. Redondo, E.G. et al. **US 6,552,112 B1**

BIODEGRADABLE COMPOSITE MATERIALS FOR FOOD PACKAGING ANTONIO IANNONI (1), ANDREA TERENCE (1), ALFONSO JIMENEZ (2), JOSÈ M. KENNY (1)

(1) University of Perugia at Terni. Loc. Pentima Bassa, 21. 05100. Terni. Italy.

e-mail: kenny@unipg.it

(2) University of Alicante Dept. Analytical Chemistry POBox 99.03080. Alicante. Spain. e-mail:

alfjimenez@ua.es

Introduction

In general, packaging helps prevent microorganism, biological and chemical changes in food to ensure their longer life. In order to overcome the huge demand therefor in the food industry, there has been a growth in the development of materials for food packaging in the last few decades. In the last 20 years, the production and use of plastic materials has increased the problem of waste disposal and a growing interest in the environmental impact thereof has directed research towards the development of plastics that degrade rapidly, leading to complete mineralization or bioassimilation. Therefore, the use of natural and biodegradable polymers is a promising area for food packaging, as their development and use could lead to the easy elimination of residues. The persistence of petrochemical-based materials in the environment beyond their functional life is a problem that can be solved by recycling packaging materials for use as new products, packages and fuel, or developing so-called biodegradable packaging materials that will degrade naturally into harmless components. During the last few years, the use of these biodegradable polymers has increased dramatically. However, the next generation of packaging materials are derived from renewable resources. These materials will be ideally biodegradable. Among all the biopolymers used in packaging, those derived from natural sources (mainly plants) are to be highlighted. Examples are polysaccharides such as starch and cellulose and proteins like casein and wheat gluten. However, the packaging field is still dominated by mineral oil derived polymers, such as polyethylene (PE) and polystyrene (PS), despite global

concerns about the environment, indicating that the problems associated with the use of these renewable materials remain. These are threefold: performance, processing and cost. Although these factors are somewhat interrelated, problems due to performance and processing are more pronounced with polymers extracted directly from biomass. The main goal of this study was to optimise the processing conditions of starch-based biopolymers used in food packaging, in particular, plates designed to contain packed food. In addition, a further characterization of the processed materials was also carried out.

Materials and methods

Thermoplastic starch (TPS) was selected as the base material for this purpose as the mechanical properties thereof are higher. Biocompatible additives were also used in order to improve the mechanical properties of the TPS. In particular, glycerine was used as a plasticizer, vegetable oil as a lubricant and grounded wheat as an organic filler. No other additives were used. The amount of each of them was optimised in the first part of the study. Biocomposites formed with TPS, glycerine and additives were named C $xx/yy/z$, xx being the percentage of TPS, yy the percentage of filler and z the percentage of oil.

Results and Discussion

A previous thermal characterization of the raw materials was carried out in order to establish limits for processing temperatures. The TPS's main degradation peak started at 280°C, while the first peak for glycerine was observed at 180°C. Higher degradation temperatures were observed for the additives. Therefore, the processing window can be considered to be between 120 and 160°C, to ensure that no degradation of the materials

occurs during processing. The first processing step was the extrusion of a base material consisting of wheat starch and glycerine (70:30%). The machine used in this study was a double screw extruder designed by Bausano S.p.a. (Italy). Each screw was 30 mm in diameter and there were 25 mm spaces between them. The heating area was divided into seven parts where temperature could be controlled independently. After optimizing the extruder parameters, a temperature programme between 90 and 130°C was selected, screw spinning was set at 70 rpm and pressure at 30-40 bar. In these conditions, the material obtained was completely amorphous as expected from an ideal TPS (figure 1).

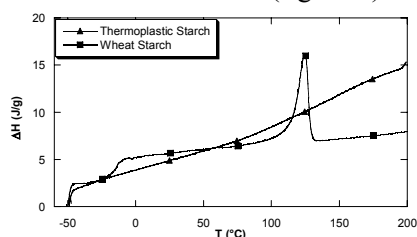


Figure 1. DSC of the extruded and wheat starch

After extrusion, the material was cut into 5x5 mm pellets, which were later introduced to a hot-plate press to obtain 300x300 mm foils of material. After some tests, the optimum conditions for this operation are as indicated in Table 1.

Table 1. Hot-plate press optimum conditions

	Pre-melting	Degassing	Pressing	Cooling
Time (min)	2	4	4	***
Pressure (bar)	50	50	150	200
Temperature (°C)	130	130	130	***

The mechanical properties were then determined by preparing probes as indicated by the ASTM D 638 M standard. The results of the tensile strength, elongation at break and elastic modulus for different the starch-glycerine-additives blends are presented in table 2. In general terms, material rigidity increases where there is a lower glycerine concentration and a higher filler concentration

(Figure 2). This is due to the additional amount of starch added when using grounded wheat as a filler.

Table 2. Mechanical properties of several starch-glycerine blends.

material	Tensile Strength (Mpa)	STD Dev.	Modulus (Mpa)	STD Dev.	Elong.(%)	STD Dev.
C 70/10/0	1.60	0.25	42	10	248	28
C 72/10/0	2.72	0.02	111	10	353	25
C 75/10/0	2.56	0.06	177	3.8	265	15
C 77/10/2	2.70	0.10	187	6.6	233	12
C 72/15/0	4.57	0.85	308	123	183	14
C 75/15/0	1.80	0.10	155	17	76	11
C 77/15/2	1.61	0.14	69	11	283	28
C 72/20/0	5.86	0.77	550	72	33	5
C 75/20/0	6.30	0.40	711	216	4.5	0.5
C 77/20/2	3.31	0.10	271	14	103	10

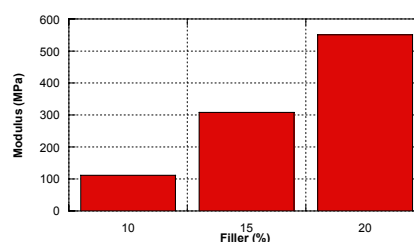


Figure 2. Modulus at different filler concentrations

Conclusions

The optimum formulation of a biocompatible material for food packaging based on the use of thermoplastic starch contains 28% (w:w) glycerine and 20% (w:w) organic filler. Further studies will permit the refining of this formulation as well as the knowledge of other parameters, such as the thermal degradation of the materials and the eventual migration of the additives.

Acknowledgements

Chiara Beretta and Marta Serra carried out part of the experimental work.

References.

1. O.W. Lau, S.K. Wong, J. Chromatogr. A, 882, (200), 255-270
2. U. Pagga, Polym. Degrad. & Stabil., 59, (1998), 371-376

FOAMS AND NANOCOMPOSITES FROM BIODEGRADABLE POLYMERS

Salvatore Iannace*, Ernesto Di Maio, Yingwei Di, Luigi Nicolais
Institute of Composite Materials and Biomaterials (IMCB-CNR)
Piazzale Tecchio 80,
I-80125, Napoli, Italy
* iannace@unina.it

Foams

Biodegradable polymers have found many applications in medicine, but the use in commodity applications (garbage bags, food and beverage containers, packaging) is limited due to their higher cost and, more often, to their low performances in terms of final properties ad/or processability. For these reasons, modification of the physical and chemical properties of these materials is often necessary to meet the required performances. This is particularly important in the foaming technology since the optimization of manufacturing processes of cellular polymers is quite complex and involves the control of fluidodynamic behavior of macromolecular viscoelastic materials containing dissolved gas at high concentrations and at thermodynamic conditions able to promote bubble nucleation and growth.

Polymeric foams represent an important class of materials with important technological applications. Due to their peculiar properties, these materials find wide applications when good mechanical properties and low weight need to be coupled for acoustic insulation and damping, thermal insulation and impact resistance. They can be prepared from virtually any polymer by introducing or generating a gas in a polymeric matrix but suitable materials for industrial foaming applications must possess adequate properties, and the manufacture process must be easy and economic.

The manufacture of foamed products requires a careful selection of the proper combination of polymer/foaming agent system and the proper coordination of the individual steps in the process. The main characteristic of

the suitable materials is its foamability, which is mainly related to the rheological characteristics of the melt. Polymers whose viscosity decreases slowly with the increase of the temperature are favoured and therefore amorphous polymers are generally easier to foam than semicrystalline polymers. The optimisation of the foaming process involves the control of the nucleation and growth rates, which determine the final morphology of the foam. They are related to the chemical, physical and transport properties of the polymer-foaming agent system: surface tension, elongational viscosity of the solution, solubility and diffusivity of the gas into the melt. Bubbles must first nucleate and grow within the molten or plasticized viscoelastic material. Subsequently, setting of the structure must occur due to the increase of viscosity during cooling and/or reduction of plasticization and finally solidification of the continuous phase.

In the batch process, high pressure drop can be achieved by increasing the saturation pressure, to a limit that depends on the availability of the expanding gas. In the extrusion process, instead, this can be achieved by controlling the geometry of the dies or channels, where nucleation takes place. Temperature has a great effect on all variables, too, but, in fact, it is not possible to use a wide range of foaming temperatures, as low temperatures lead to good morphology but high density foams and high temperatures lead to cell collapse. Moreover, it is not so easy to efficiently control the cell growth process of a certain polymer-blowing agent system, as the nucleation phenomena and the temperature mostly determine it. In effect, the growth is, in

general, so fast that the only possible control is to temperature-quench the foamed structure to limit the cell collapse [1-3].

In this paper, we will show examples of biodegradable foams obtained from synthetic (PCL), and natural polymers (protein). We will discuss on how the foaming process can be optimised by using a proper mixture of blowing agents with very different interactions with the polymer [4].

Nanocomposites

Over the past decade, polymer nanocomposites have received considerable interest as an effective method to develop new composite materials and have been widely studied. Recently, special attention has been paid to develop nanostructured composites based on thermoplastics and organically modified layered silicates (organoclay), e.g. montmorillonite (MMT) [5].

In this study we present the preparation of the nanocomposites with synthetic (PCL, PLA) and natural (starch) polymers by melt mixing. The dependence of organoclay intercalation and/or exfoliation on the processing conditions and the type of organoclay, the thermal and rheological behavior of the resulted nanocomposites were studied.

The results showed that the exfoliation was dependent on the type of organic modifier of the organoclay, the organoclay content and the processing conditions [6]. The well dispersed clay platelets acted as effective nucleating agents in the semicrystalline polymers (PCL and PLA); for example, the presence of small amount of nanoclay leaded to a remarkable reduction of the crystallization half-time, $t_{1/2}$, and a different crystalline morphology. The heating thermograms, performed on the nanocomposites after isothermal crystallization showed a reduction of the melting peak with the increase of the clay content, suggesting that the degree of perfection of the crystals and the degree of crystallinity achieved were affected by the restricted mobility of the chains, which did not

allowed the growth of well developed lamellar crystals.

The presence of nanoclay resulted in great modification of the rheological properties. The complex viscosity, η^* , of neat PCL and PLA showed only a small frequency dependence, revealing a Newtonian plateau at low frequency. The presence of organoclay leaded to materials with a pseudo-solid-like rheological behavior, characterized by the presence of yield stresses at low frequency.

Nanocomposite foams.

PCL nanocomposite foams were prepared by using a batch process. The morphology of the nanocomposite foams changed with the presence of nanoclay. In particular, PCL containing the 2% of clay has a very similar density than PCL but a higher number of cells of smaller size, suggesting the occurrence of heterogeneous nucleation [7]. This behaviour is in agreement with the results regarding the crystallization behaviour. In other words, the well dispersed clay platelets acted as effective nucleating agents in PCL matrix for both crystallization and bubble formation.

References

- [1] Lau H.C., Bhattacharya S.N., Field, G.J., *Polym. Eng. Sci.*, 38 (1998) 1915
- [2] Park C.B., Behraves A.H., Venter R.D., *Polym. Eng. Sci.*, 38 (1998) 1812
- [3] Yoshii F., Makuuchi K., Kikukawa S., Tanaka T., Saitoh J., Koyama K., *J. Appl. Polym. Sci.*, 60 (1996) 617
- [4] S.Iannace, E.Di Maio, Y.W. Di, G. Mensitieri, L. Nicolais, to be published in *Biodegradable Polymers and Plastics*. Kluwer Academic/Plenum Publisher. Ed. by E. Chiellini.
- [5] Vaia, R.; Krishnamoorti, R. In *Polymer Nanocomposites*; Krishnamoorti, R.; Vaia, R., Eds.; American Chemical Society: Washington, DC, 2001; Chapter 1, p 1-7.
- [6] Y. Di, S.Iannace, E. Di Maio, L. Nicolais, *J. Polym. Sci: Part B: Polymer Physics*, 41, 670-678 (2003)
- [7] E. Di Maio, S. Iannace, Y.Di, E. Del Giacomo, L. Nicolais, to be published in *Polymer, Rubber and Composites*

CHEMICAL MODIFICATION OF SUGAR CANE BAGASSE FIBERS FOR ECO-FRIENDLY COMPOSITES WITH IMPROVED PROPERTIES

Arturo Zizumbo(1), Edgar García-Hernández(1), Rosa-Yeri De Coss(1),

Alberto Alvarez-Castillo(2), Pedro J. Herrera-Franco(3) and Angel Licea-Claverie*(1)

1.-Instituto Tecnológico de Tijuana, Centro de Graduados e Investigación, A.P. 1166,
22000 Tijuana, B.C., México. E-mail: aliceac@tectijuana.mx

2.-Instituto Tecnológico de Zacatepec, División de Estudios de Posgrado e Investigación,
Calzada Tecnológico 27, C.P. 62780 Zacatepec, Morelos, México.

3.-Centro de Investigación Científica de Yucatán, Unidad de Materiales,
Calle 43 #130, Col. Chuburná de Hidalgo, (97200) Mérida, Yucatán, México.

Introduction

From a society point of view and due to new environmental regulations, the production of natural fiber-composites gained great attention recently. This is especially important if such fibers are residues of agroindustrial processes and if their raw-properties are acceptable for composites making their purification to pure cellulose unnecessary. One of these natural materials, available in great quantities, is sugar cane bagasse, a solid residue obtained after the extraction of the juice of sugar cane in the sugar industry. In the literature we find some reports on the use of sugar cane bagasse wastes in composites with different polymer matrices¹⁻⁴. However in most of these reports, sugar cane bagasse fibers were only washed before being used. In the case of cellulosic fiber-polymeric composites, the hydrophilic nature of natural fibers adversely affects adhesion to a hydrophobic matrix and as a result, it may cause a loss of strength. To prevent this, the fiber surface has to be modified in order to promote adhesion. Also, the modification of these cellulosic-fibers may improve: their thermal stability and the dispersion of the fibers in the case of thermoplastic composites⁵.

Materials and Methods

Raw sugar cane bagasse fibers, kindly supplied by the sugar cane industry "Emiliano Zapata" in Zacatepec (México), were separated using a sieving machine. The fibers used for the following treatment methods passed through sieves of mesh size 12 and were

retained in sieves of mesh size 16. As polymer matrices polystyrene and polypropylene were tested. The following treatment methods were tested for the sugar cane bagasse fibers:

FIBNA: Fibers washed with hot water.

FIBAL: FIBNA fibers treated with NaOH.

FIBSI: FIBNA fibers treated with silane coupling agents, 3 different silanes were tested.

IFIBSI: FIBSI fibers thermally grafted with polystyrene.

IFIBSIE: FIBSI fibers thermally grafted with polystyrene adding a crosslinker.

FIBCOAT: FIBAL fibers coated with polystyrene.

FOTOFIB: FIBAL fibers photochemically grafted with polypropylene.

The fibers were characterized by FTIR, SEM and by DTA-TGA, after each treatment. The interfacial properties of the fibers with polystyrene matrix were assessed by micromechanical single fiber pull-out tests and by macromechanical Iosipescu-Testing. The fibers were mixed with the matrix using a Brabender-mixing machine at 180 °C. Composite-sheets were prepared by compression molding using a Carver press at 180 °C and applying a pressure of 1000 pounds. Test specimens for tensile testing were machined from the composite sheets according to ASTM standard sizes. To get an insight into the failure process, fractured samples were studied by SEM.

Results

The FTIR-Analysis confirmed the expected chemical changes in the sugarcane bagasse fibers after each treatment. While SEM

showed how the surface of the fibers changes with each treatment method. Finally, thermal analysis showed how the thermal stability of the fibers, the hydrophobicity and in some times the content of different materials (cellulose, lignin, grafted polymer) changed with each treatment. Altogether, the alkaline treatment removes partially hemicelluloses and lignin yielding a more rough surface but not destroying the fiber itself. This is a very important first step towards chemical modification of fibers, since the functional groups of cellulose are after this treatment more easily available for modifications. The silanization methods applied make the fiber surface in general more hydrophobic (less water is absorbed as determined by TGA) but depending on the precise chemistry of these agents, polymerizable groups are introduced for following grafting processes. In other case, the HCl evolved during the silane coupling reaction on the fibers adversely affects the fiber properties. All grafting methods used yield different amounts of polymer grafted on the fiber surface. The use of a crosslinker, in addition to the monomer styrene, proved to be helpful in increasing the total grafted amount. On the other side, the photochemically induced grafting of polypropylene yielded better results when maleic anhydride was added in the recipe. Finally, a simple fiber coating through impregnation with a polymer solution yielded a thick polymer film on the fiber surface effectively diminishing the surface energy of the sugar cane bagasse fibers.

Figure 1 shows how the different treated fibers changed its interfacial shear strength towards polystyrene in composites as evaluated by micromechanical pull-out testing. All treatment methods yielded an increase in the interfacial shear strength, but specially those involving either polymer grafting or the coating of the fibers with a polymer film.

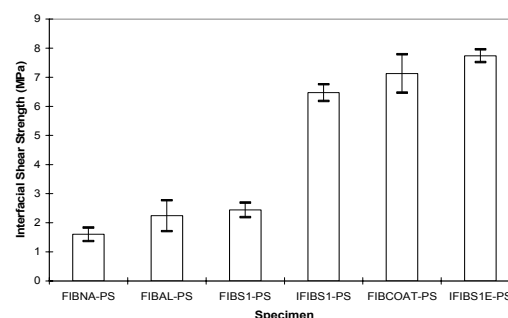


Figure 1: Interfacial shear strength for modified fibers by pull-out test.

The interfacial shear strength was also increased in the “real” composites. Although the magnitude of the increase of interfacial shear strength was lower for the composites as that evaluated from single fiber pull-out testing, the tendency is the same and also the grafted and coated fibers yielded the best results. It is showed that a combination of treatments yield the best results in interfacial shear strength.

The evaluation of composites through tensile testing methods will be discussed in the meeting.

Acknowledgments

Financial Support by COSNET (779.99-P, 2475-P) and CONACYT (I-32822-U) is gratefully acknowledged.

References

- 1.-A.M. Usmani, G.L. Ball III, I.O. Salyer, D.W. Werkmeister, B.S. Bryant, J. Elast. Plast. 1980, 12, 18.
- 2.-E.C. McLaughlin, J. Mat. Sci.. 1980, 15, 886.
- 3.-R.G. Raj, B.V. Kokta, Eur. Polym. J. 1991, 27, 1121.
- 4.-E. Chiellini, P. Cinielli, A. Corti, E.R. Kenawy, E. Grillo-Fernandes, R. Solaro, Macromol. Symp. 2000, 152, 83.
- 5.-D. Nabi-Saheb, J.P.Jog, Adv. Polym. Technol.. 1999, 18, 351.

SISAL CTMP PAPER TREATED UNDER PENTAFLUOROPHENYL-DIMETHYL SILANE COLD-PLASMA CONDITIONS FOR HYDROPHOBIC PROPERTIES.

Fernando Navarro*⁽¹⁾, Florentina Dávalos⁽¹⁾, José Turrado⁽¹⁾, Ferencz Denes⁽²⁾, Raymond Young⁽³⁾ and Juan Ramos⁽¹⁾.⁽¹⁾Wood, Cellulose and Paper Research Department, University of Guadalajara P.O. Box 52-93, Zapopan, Jalisco. 45020. Phone: (33) 3682-0110 Fax: (33) 3682-0643 e-mail: fnavarro@dmcp.cucei.udg.mx⁽²⁾Center for Plasma – Aided Manufacturing, ⁽³⁾Department of Forest Ecology Management; University of Wisconsin, Madison.

Introduction

Fluorinated surfaces have long been known to have the lowest surface energies and therefore, the least wet ability of any class of materials. The development of advanced composites from predominantly renewable fibrous natural materials will meet the requirements of future technologies by the generation of environmentally safe products. Plasma state opens up new possibilities for efficiently functionalising even the most inert polymeric substrates⁽¹⁻²⁾.

We report in this paper, the plasma generated hydrophobic natural polymeric surfaces on CTMP sisal paper by using pentafluorophenyl-dimethyl silane (PFPDMS) RF-plasma conditions.

Methods and materials

Sisal fibers were cooked using a NaOH-Na₂SO₃ (4%, 6%) CTMP process. Then, pulp was refined (7% consistency; 40 °SR).

Optical and physical testing were evaluated according to the corresponding TAPPI test methods. All samples were characterized by static water contact angle (drop method, Data physics video-based apparatus) and by means of Cobb test.

Plasma treatment were carried out in one inductively coupled, glass rotating, RF-plasma reactor (13.56 MHz). PFPDMS (Aldrich 99 %) was applied by vaporization.

Surface analysis of paper was examined by means of ATR FT-IR, XPS, and SEM.

Results and discussion

Paper properties. Tensile index of treated paper was reduced around 2.2 %. Brightness was reduced up to 56%, because plasma-reacted PFPDMS compound impart a yellow

color to paper when it was applied on the surface by plasma treatment.

Contact angles of untreated paper were lower than 15°; and with PFPDMS-plasma treatment values were higher than 120°; even after 823 days plasma treated papers were measured again, giving values from 103 to 128°. Cobb tests made, showed that water absorbency capacity was reduced from > 400 to values as low as 18 g of water/m². This reveals a very good hydrophobic character for the PFPDMS-plasma coating on the paper.

ATR FT-IR analysis of paper. ATR FT-IR differential spectra (Fig. 1) shows considerable differences in some specific transmittance bands: 2959 cm⁻¹ CH₃ stretching⁽²⁻³⁾; 1100-1350 cm⁻¹ C-F bond⁽³⁾, also 1915, 1260, 1000-1100 cm⁻¹ could be assigned to C-F, C-F_x bonds⁽²⁾, the only one fluorine bond that we think can appear with the PFPDMS compound. Another bonds that is probable to appear are: 1260, 799 cm⁻¹ Si-CH₃ end group⁽²⁾; 1057 cm⁻¹ C-O-Si bond⁽³⁾; also the band at 799 cm⁻¹ CH₃ rocking in Si(CH₃)_n⁽²⁾. In this way, it is assumed that we get deposition and polymerization of fluorine and silane compounds mainly with C-F, Si-CH₃-C, and Si-O-C bonds. **XPS analysis.** Survey spectra of untreated paper showed the presence of C1_s and O1_s peaks, and for treated samples, in addition to the C1_s and O1_s peaks, the presence of F1_s, and Si2_p peaks. In a 5 min. treated sample, the carbon content was reduced to a 53.1 % and the O1_s oxygen apparent content to 5.8 %, fluorine and silicon content appear in a relative proportion of 36.4 % and 4.7 % respectively.

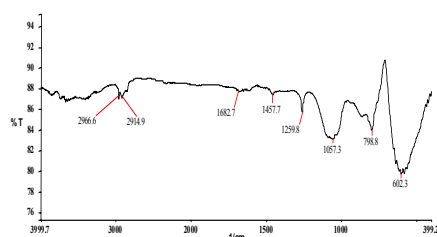


Fig. 1 High resolution difference ATR FT-IR spectra, between untreated and treated CTMP sisal paper.

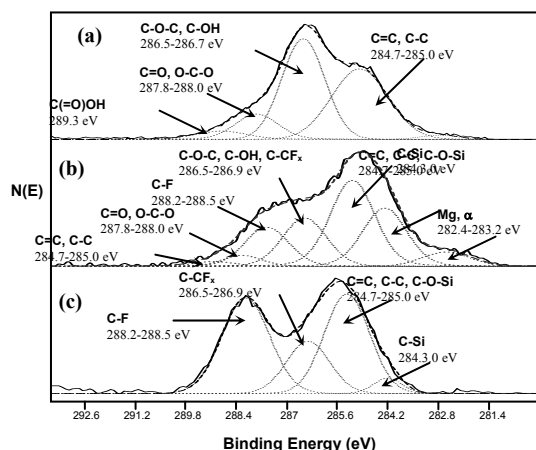


Fig. 2 High resolution XPS spectra for (a) unbleached-untreated, and unbleached-PFPDMS-plasma treated paper with (b) 0.5 min, (c) 5 min.

High resolution XPS $C1s$ for 0, 0.5, and 5.0 min. treatment times, shows some chemical changes on the surface. For untreated paper (Fig. 2a), we can see those bonds related to the presence of cellulose and lignin-based components and also extractives. In the other hand, Fig. 2b shows spectra for 0.5 min treatment, where we can see a seven bond-assigned region pattern: 1st Mg_{α} plasma source effect, 2nd C-Si bond ⁽²⁾ from the PFPDMS compound; 3rd C-C, C=C, also to C-O-Si bonds ⁽²⁾; 4th C-O-C and C-OH bonds also C-CF_x bonds ^(2,4); 5th O-C-O, C=O bonds ⁽²⁾; 6th C-F bonds ⁽⁴⁾; 7th COOH bond ⁽²⁾. Fig. 2c, shows spectra for 5 min. treatment, where we can see practically only those bonds from the PFPDMS-plasma treatment, C-Si, C-C, C=C, C-O-Si, C-F and C-CF_x bonds. **SEM analysis.** Fig. 3, shows SEM images for untreated and PFPDMS-plasma treated papers. In that

figure we can see how the paper is completely covered with a continuous deposited layer of plastic-like material, which corresponds to a cross-linked macromolecular structure of PFPDMS-plasma deposited material. The nature of the deposited macromolecular structure and the presence of the coated surface could explain the high hydrophobic nature of the PFPDMS-plasma modified paper.

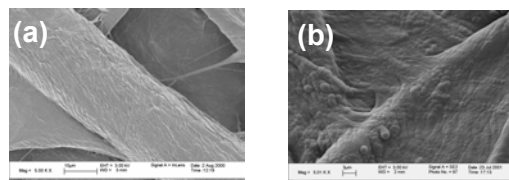


Fig. 3 SEM photos of CTMP sisal paper, untreated (a) 5,000x, and PFPDMS-plasma treated (b) 5,000x

Conclusions

Water contact angles after the PFPDMS-plasma treatment were increased from 15° to values higher than 120°, and after 823 days these samples have values from 103 to 128°.

ATR FT-IR and XPS, as well as SEM analysis show a smooth surface of paper after the PFPDMS-plasma treatment, completely covered with a cross-linked polymerized network probable link to the paper surface by C-Si, C-O-Si, C-CF_x, and C-F bonds.

CTMP sisal paper is a good substrate for the implantation of fluorine and silicon groups by the PFPDMS-plasma treatment rendering a good hydrophobic surface.

Acknowledgements

The authors thanks to CONACyT for the financial support by the project 31285-U.

References

1. A. R. Denes, R. A. Young, *Holzforchung*, 53 (6), pp. 632-640, 1999. J. L. C. Fonseca, S. Tasker, D. C. Apperley, and J. P. S. Badyal, *Macromolecules*, 29: 1705-1710, 1996.
2. G. Socrates, *Infrared Characteristic Group Frequencies*, John Wiley & Sons, 1980.
3. Denes, A.R., Tshabalata, M.A., Rowell, R., Denes, F., and Young, R.A., *Holzforchung*, 53(3): 318-326, 1999.

PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES COMPUESTOS TERMOPLÁSTICOS UNIDIRECCIONALES POR POLVOS VS SOLUCIÓN

J.A. Argáez-Canul, J.G. Carrillo-Baeza, P.I. González -Chi.*

Centro de Investigación Científica de Yucatán A.C

Unidad de Materiales

Calle 43, #130, Chuburná de Hidalgo, CP. 97200, Mérida, Yucatán, México

*e-mail: ivan@cicy.mx

Introducción

Uno de los desarrollos tecnológicos mas importantes en las últimas décadas ha sido el refuerzo de polímeros con fibras ligeras pero resistentes como las fibras de carbón y las de aramida. Los materiales compuestos así obtenidos compiten con el acero y el aluminio debido a sus atractivas propiedades mecánicas específicas. La gran mayoría de los materiales compuestos se han fabricado reforzando matrices termofijas con fibra de vidrio. Estos materiales son difíciles de reciclar no únicamente por las características de la matriz, sino por el hecho de que la fibra de vidrio es un material altamente abrasivo que funde a muy altas temperatura lo que hace costoso su reciclado. Una de las alternativas para la sustitución de las fibras de vidrio en la producción de materiales compuestos son las fibras textiles (Nylon, Poliéster). Algunas de las cuales pueden tener valores de módulos tan altos como la fibra de vidrio, además de ser fácilmente accesibles en todas partes del mundo. La impregnación de una fibra termoplástica con una matriz de la misma naturaleza se hace muy difícil ya que se han de vencer problemas de polaridad, transferencia de calor y masa. Si a esto se le agrega unidireccionalidad al sistema el proceso de manufactura de material compuesto termoplástico se hace mas difícil. Los materiales termoplásticos fibro-reforzado pueden ser preparados de varias formas, las cuales incluyen: impregnación por solución [1], por polvos [2] y suspensión[3]. La impregnación por solución se realiza utilizando solventes. La matriz es disuelta por un agente químico convirtiéndose en un líquido con el cual se preimpregna la fibra [1].

La impregnación por polvos ofrece la ventaja de no necesitar solventes, en su lugar utiliza un gas para lograr la impregnación de las fibras [2] La impregnación por suspensión emplea partículas poliméricas y una solución acuosa de sales de amonio [3].

Materiales

Los materiales compuestos termoplásticos fueron preparados utilizando como matriz Polietileno de Alta Densidad (HDPE) de Unión Carbide con una densidad de 0.953 g/cm³ y un índice de fluidez de 0.3 g/10 min. Como material reforzante se utilizaron fibras Nylon 6 (poliamida 6, multifilamento) de la empresa KIMEX y Poliéster (multifilamento 1000 denier) de la empresa Hilos y Cordeles

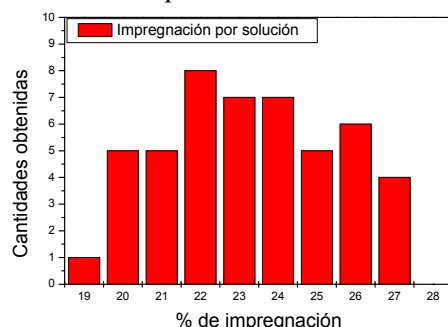
Parte Experimental

La impregnación por solución fue realizada en un reactor de 25 L de capacidad total; el medio de calentamiento fue aceite térmico que se hizo recircular a través de la chaqueta del reactor. Las fibras fueron embobinadas en forma unidireccional en marcos de solera de aluminio, y fueron preimpregnadas en el reactor con una solución de HDPE/ Xileno al 3.33 % con un tiempo de residencia fijo. La impregnación de las fibras por el método de polvos fue realizada en un lecho fluidizado de geometría rectangular, variando el tamaño de partícula de los polvos de HDPE molido, la altura de impregnación y los tiempos de residencia de las fibras. Las fibras fueron separadas y colocadas en forma unidireccional en marcos de solera de aluminio, las cuales fueron preimpregnadas y calentadas para lograr la adhesión de la matriz en la fibra. El laminado de las fibras pre-impregnadas se realizó en un molde acanalado de acero. Las propiedades mecánicas de los materiales

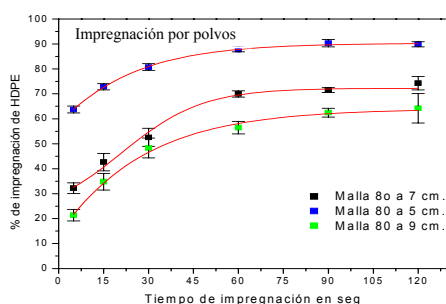
compuestos se determinaron siguiendo la norma ASTM D3039-75 par materiales compuestos fibro-rreforzados. La prueba de tensión fue realizada en una máquina de pruebas mecánicas universales SHIMATZU modelo AG-1, empleando una celda de carga de 5KN y una velocidad cabezal constante de 10 mm/min

Resultados y conclusiones

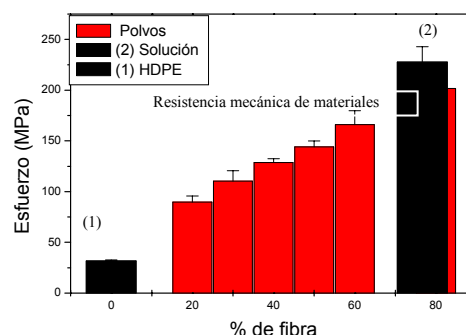
Impregnación por solución. El rango de impregnación cubierto fue de 19 - 27 % de matriz en un tiempo de residencia de 5 min.



Impregnación por polvos con partículas de 351.7 μm con variación de alturas de impregnación y tiempos diferentes. El rango de impregnación cubierto varió de 21.37 - 88.94% alcanzando un máximo a los 60 seg.



Propiedades mecánicas de los materiales compuestos. La grafica muestra un aumento del esfuerzo máximo con el contenido de fibra y en todos los casos se mejora las propiedades respecto al HDPE



Conclusiones

Las propiedades mecánicas del material compuesto (Nylon/HDPE) esta regida por las propiedades mecánicas de la fibra.

Se demostró que no importa el método por el cual se impregne la fibra (polvos o solución) ya que al laminar el material compuesto se presentan propiedades mecánicas similares: en la gráfica anterior se compara el esfuerzo máximo de una probeta con 77 % de fibra por ambos métodos.

Por polvos se alcanzó mayor niveles de impregnación Sin embargo para el laminado se requirió un 40% de matriz y por solución 23 % de matriz como mínimo para lograr el laminado

Referencias

1. Lacroix, M. Werwert and K.Schulte. Composites: Part A 29 (1998) 371-376p.
2. Mena-Tun. "Preparación y Caracterización de materiales compuestos termoplásticos obtenido a partir de fibras continuas de Aramida". Tesis de Licenciatura. Instituto Tecnológico de Mérida, Cap. 2, 2001
3. Texier, R.M. Davis, K.R. Lyon, A. Gungr, J.E. McGrath, H. Marand and J.SRiffle. Polymer 34 (1993) 896-906p.

STRUCTURE PROPERTIES RELATIONSHIP OF CELLULOSE DERIVATIVES / STARCH BLENDS REINFORCED WITH SHORT SISAL FIBER

VERA ALVAREZ - ANALÍA VÁZQUEZ*

INTEMA, Facultad de Ingeniería, Univ. Nac. de Mar del Plata, J.B. Justo 4302 (7600) Mar del Plata.
e-mail: anvarez@fi.mdp.edu.ar

Introduction

Compounding biodegradable polymers have become very interesting due to the objective of production of a cost-effective bio-based products or bio-composites from costly bioplastics through inexpensive natural/biofiber reinforcements. Most of the bioplastics cannot compete economically at their present state of technological development with the currently dominating petroleum-based plastics [1].

For understanding the structure - property relationships of these composites the dispersion of the fibers in the matrix, the fiber size distribution and aspect ratio should be investigated by variation of the fiber volume fraction, fiber treatment and the processing techniques [2-4].

The aim of this work is to study the mechanical properties and water sorption in a composite material obtained from cellulose derivatives / starch blends matrix and sisal short fibers.

Materials

MaterBi-Y is a commercial blend based on cellulose derivatives, starch and additives supplied by Novamont, Novara, Italy. It was used as biodegradable matrix. Brascoda Brazil supplied the sisal fibers. The average length of fibers was 7.2 ± 0.6 mm and the diameter was 0.3 ± 0.05 mm.

Methods

Creep tests were conducted in a DMA 7-e Perkin Elmer under nitrogen atmosphere. Specimen dimensions were 20 mm \times 3 mm \times 2 mm, according with ASTM 2990.

Flexural tests a Shimadzu Autograph S-500-C was used. The dimension of specimens was 60 mm \times 25 mm \times 3 mm and the crosshead speed was chosen in according with

ASTM D 790M-93. Samples were pre-conditioned at room conditions (HR 42% and $T=15^{\circ}\text{C}$)

Tensile tests of bone-shaped composite specimens was carried out using a crosshead rate of 2 mm/s (ASTM D639-90).

Water sorption tests humid environments were prepared in hermetic boxes maintained at 20°C using aqueous solutions of sulfuric acid to ensure 90, 60 and 30 relative humidity ($RH\%$) respectively.

Processing technique: In order to reduce the change in the aspect ratio of the fibers, the fibers were mixed with the biodegradable blend by means of an intensive mixer and preformed by compression molding.

Results and discussion

The flexural modulus of the sample increases when the fiber content increases. It clearly shows that pure cellulose derivatives-starch blend was reinforced by the addition of sisal fiber. Creep modulus decreased with the increasing of time and temperature. Time - temperature superposition was used to master curves construction. The Arrhenius law was using to translate a curve obtained at one temperature to another one. It was shown that activation energy for creep process increases when fiber content increases showing that creep is more difficult.

Four-parameter model was also applied in order to find the relationship between the morphology of the composites and their creep behaviour. The elastic modulus of this model, E_1 , increases with the fiber content.

Table I shows the results of used models and flexural modulus. These results are in agreement with the obtained results for flexural modulus.

Table I: Results of used models for creep and flexural modulus.

% wt fibers	Q (kJ/mol) Arrhenius	E ₁ (GPa) Burgers model	E (GPa) Flexural modulus
0	102	2,00	2,28
5	114	2,70	2,32
10	124	3,40	2,86
15	147	4,00	3,42

The equilibrium moisture content of the sisal fibers is lower than the matrix value. This result is related with the composition of the fiber (cellulose, hemicellulose and lignin) and the biodegradable matrix (starch, cellulose derivatives and additives). When the fiber content increases, there is an increasing of relative moisture content may be due to the effect of a poor interphase. Equilibrium moisture and the diffusion coefficients slightly increased with fibers content.

From tests of flexural modulus after exposure at humidity environments we can say that modulus loss is important for all relative humidity *RH*% used for both, matrix and composites. For both, matrix and composites, the decreasing in flexural modulus is more abrupt at higher relative humidity.

Figure 1 shows the results of loss modulus as a function of the moisture content of the samples.

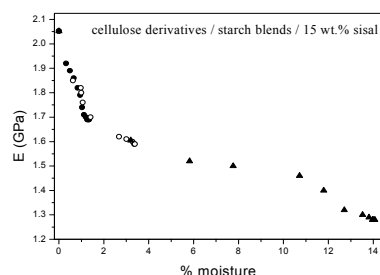


Figure 1: Loss modulus as a function of the moisture content of composites

From uniaxial tension tests it was possible to see that Young's modulus increases with fiber content. Experimental Young's modulus of composites was analyzed accordingly to the

modified Halpin-Tsai equation. Experimental values of the model parameters were calculated from the measured values of the composite properties. Strength increases with the fiber volume fraction. The model of Browyer-Bader was used to model the strength of the composite. Results of this model suggest that the fibers are no aligned as consequence of the processing used for the fabrication of the composites (mixing and compression).

Conclusions

It has been quantitatively demonstrated the reinforcement effect of sisal fiber content on the creep performance and flexural modulus of cellulose derivatives/starch composites.

In spite that the sisal fiber absorb less content of moisture than the matrix, the equilibrium moisture content depend more in the *RH* than in the content of fiber in the studied range. The increase in the fiber content produces an increasing in the equilibrium content of moisture. Diffusion coefficients are similar for the different fiber contents. In all cases, the mechanical properties were worse as the humidity of the environment increases. When the fiber content increased the loss of flexural modulus slightly increased, but the effect of the relative humidity showed more changes than fiber content.

Processing conditions affect the fiber orientation in the composites. Browyer- Bader parameter value shows that the fibers are mainly random oriented in coincidence with the obtained micrograph.

References

1. A.K. Bledzki and J. Gassan, *Prog.Polym.Sci*, 24 (1999) 221-274
2. S. Iannace, L. Nocilla, L. Nicolais, *J. Appl. Polym. Sci.*, 73, (1999), 585
3. H. Hanselka and A.S. Herrman, 7 *Internationales Techtexil Symposium 1994*, 20-22 June 1995.

THE INFLUENCE OF A NANOPARTICULATE MINERAL FILLER ADDITION ON WATER SORPTION AND MECHANICAL PROPERTIES OF POLYURETHANE/SISAL COMPOSITES

Maria. R. O Pinto¹; Suedina. M. L. Silva²; Laura. H. Carvalho²; Viviane M. Fonseca^{2*}

¹Doutorado de Engenharia de Processos; ²Departamento de Engenharia de Materiais – DEMa; Universidade Federal de Campina Grande; C. P. 10034 Cep 58109-970, Campina Grande – PB

⁽²⁾laura@dema.ufcg.edu.br; ^{*(2)}viviane_ufrn@yahoo.com.br

Introduction

The use of natural fiber reinforced composites has considerably grown in the past two decades, as natural fibers are strong, light weight, abundant, not abrasive, low cost, and biodegradable and possess moderate hardness and specific strength^(1,2). The poor interfacial adhesion and water pick-up restricts their application in polymer composites⁽³⁾. The solution of these problems, however, has been receiving worldwide attention. A new class of materials being extensively studied lately is that of polymeric nanocomposites in which inorganic substances of nanometric dimensions, such as clays and others minerals, are finely dispersed in a polymer matrix, thus increasing its mechanical performance⁽⁴⁾. One of the most promising systems is that based on organophilic silicate layered clays⁽⁵⁾. The most widely employed clays in this kind of system are smectitic clays of the montmorillonite type⁽⁴⁾. These clays are hygroscopic in nature and, therefore, many of the problems associated with their use as reinforcement in polymer matrices are common to those of vegetable fiber reinforced composites⁽⁶⁾. In the present work the mechanical properties of hybrid clay/vegetable fiber reinforced PU composites were ascertained as a function of fiber and mineral filler content. The water sorption characteristics of these systems were also determined.

Experimental

The PU matrix was obtained by mixing one part of a pre-polymer polyol (Garicin 230) with 0,7 parts of an isocyanate modified polyol pre-polymer (M25) at room temperature. Both pre-polymers were derived

from castor oil and provided by Proquinox S.A.. Sisal fibers were washed and hang-dried at room temperature, combed and cut-up to 10-15mm pieces. The bentonite clays were sieved through ABNT #200 sieves and subjected to two different treatments: a) a 5% HCl solution; b) dodecyl dimethyl benzyl ammonium chloride (quaternary ammonium salt). Compression molded composites plates under 8 ton, 4h, room temperature) with up to 25 wt.% fiber and as much as 10% bentonite treated with HCl or expanded with the organic salt were obtained. Tensile, impact and water sorption specimens were sawed off from the plates. Tensile testing was conducted according to ASTM D3039 rules on a Lloyd LR10KN Universal Testing apparatus operating at 5mm/min; Izod impact testing was conducted on a Ceast Resil 5,5J equipment operating according with ASTM D256 rules with a 2J pendulum. Both tests were conducted at room temperature. Water sorption was determined by gravimetry on 2x2cm² samples which were previously dried to constant weight at 105°C, immersed in distilled water at room temperature and removed from the water, pat-dried and weighted at previously determined times.

Results and Discussion

The results show the tensile strength and modulus of the composites to increase and their elongation at break to decrease with fiber content. A tensile strength two times greater than that of the matrix was obtained for the composite with 25% fiber content which evinces that short random sisal fibers can be used as reinforcement for this polyurethane. It was expected that sisal fiber addition would lead to increases in impact strength. The

opposite was observed and this behavior was attributed to the high ductility of the matrix employed. The results shows that the addition of mineral clay to PU/sisal composites with 25% fiber content, in general, led to increases in tensile strength, modulus and impact strength with mineral content and that optimum properties were achieved with the incorporation of 5% bentonite. Therefore, the effect of modifications of the mineral filler with HCl and with a quaternary ammonium salt on the mechanical properties of PU/sisal composites were investigated for hybrid composites with 25% fiber and 5% bentonite. The modification with HCl, which promotes clay exfoliation and a considerable increase in surface area, was more effective in promoting composite property enhancement than that achieved by clay intercalation with the organophile. It is possible that the expansion obtained was not sufficient to promote polymer penetration into the galleries of the organophilic clay. Our results for treatments in the filler mineral indicate that, as expected, while the matrix absorbed only 1% water, PU/sisal with 25% fiber content absorbed 11% water, which was attributed to the hydrophylic nature of the sisal fibers. It also evinces that bentonite addition to the composite led to considerable increase in water sorption for all mineral filler contents investigated. Figure 1B shows the influence of bentonite treatment on the water sorption of hybrid 25% vegetable fiber- 5% clay reinforced PU composites. The results indicate the HCl treatment to slow water sorption kinetics and that little influence on this property was achieved with the bentonite modified with the quaternary ammonium salt

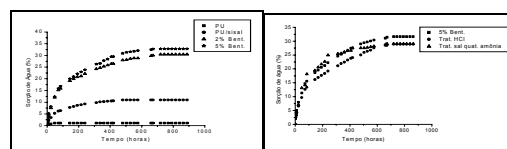


Figure 1 – Effect of a nanoparticulate clay addition and treatment on the water sorption kinetics of a PU/sisal composite.

Conclusions

The mechanical properties of PU/sisal composites increase with fiber content and mineral filler addition. The HCl clay modification led to hybrid composites with better mechanical performance. Clay addition increased the water sorption of the composites and HCl exfoliation and reduced water sorption kinetics. The mechanical properties of the hybrid system should be highly moisture sensitive.

Acknowledgements

To Proquinor S.A., BUN, CNPq, PADCT and RENAMI.)

Bibliography

1. L.H. Carvalho – in A L Leão, F X Carvalho, E Frollini, Editors. *Lignocellulosic-Plastics Composites*, Unesp, SP, DOP (1997) 197-222.
2. K. Joseph, S. Thomas, C.Pavithran. - *Composites Science and Technology* 53 (1995) 99-110.
3. K. Joseph, S. Thomas, C. Pavithran, M. Brahmakumar. *Journal of Applied Polymer Science* 47 (1993) 1731-1739.
4. Akkapeddi M K, *Polymer Composites*, 21, (2000) 576-585
5. Yao k j, Song M, Hourston D J, Luo D Z, *Polymer* 43 (2002) 1017-1020
6. C Saujanya, S Radhakrishnan. *Polymer* 42 (2001) 6723-6731.

METAL, CERAMIC AND POLYMER COMPOSITES, AGING AND DEGRADATION
CONTENIDO

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE UN VIDRIO HÍBRIDO ORGÁNICO-INORGÁNICO FLUORESCENTE	1
CRISTALIZACION ISOTERMICA DEL NYLON 6 HIBRIDIZADO CON NANOARCILLAS	3
NANOPOROUS AND SURFACE MODIFICATION OF INORGANIC SUBSTRATES WITH ENZYMATICALLY SYNTHESIZED POLYANILINE.....	5
RHEOLOGICAL PROPERTIES OF PCL/CLAY NANOCOMPOSITES	7
SÍNTESIS DE RECUBRIMIENTOS COMPÓSITO DE MATERIALES REFRACTARIOS	9
TRANSCRYSTALLINITY IN BROMINE TREATED FIBER REINFORCED COMPOSITES ...	11
SYNTHESES OF POLYHEDRIC OLIGOMERIC SILSESQUIOXANES (POSS) AND THEIR USE AS FILLERS ON METHYLMETHACRYLIC-BASED DENTAL COMPOSITES.	13
MECHANICAL PROPERTIES OF HYBRID VEGETABLE/GLASS FIBER FABRIC REINFORCED UNSATURATED POLYESTER COMPOSITES	15
COMPORTAMIENTO DE NANOPARTICULAS MAGNETICAS TRATADAS CON DIFERENTES CANTIDADES DE AGENTES DE ACOPLAMIENTO INTRODUCIDAS EN HDPE 17	
NON-LINEAR ANALYSIS OF CEMENT MATRIX REINFORCED WITHSISAL FIBRES IN BENDING	19
PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF BENTONITE/POLY VINYL BUTYRAL NANOCOMPOSITE FILM	21
CARACTERIZACIÓN MECÁNICA DE UN MATERIAL COMPUESTO PARA SU USO EN PROTESIS POR ARRIBA DE LA RODILLA.....	23
PERCOLACIÓN ELÉCTRICA DE MEZCLAS DE POLÍMEROS INMISCIBLES Y NEGRO DE HUMO.....	25
PERCOLACIÓN ELÉCTRICA DE COMPUESTOS BIFÁSICOS POLÍMERO-NEGRO DE HUMO.....	27
EFFECTO DEL TIEMPO DE CURADO EN LA CARACTERIZACION MECANICA DE MATERIALES COMPUESTOS REFORZADOS CON TEJIDO TIPO PETATILLO	29
COMPRESSION FAILURE OF SANDWICH SPECIMENS WITH AND WITHOUT FACE/CORE DEBONDS	31

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE UN VIDRIO HÍBRIDO ORGÁNICO-INORGÁNICO FLUORESCENTE

M. Trejo-Durán¹, A. Martínez-Richa^{2*}, V.M.Castaño³, y R. Vera-Graziano⁴

¹Facultad de Ingeniería Electrónica, Universidad de Guanajuato, Prol. Tampico 912, Salamanca, Gto. 36730, México

²Facultad de Química, Universidad de Guanajuato, Noria Alta s/n, Guanajuato, Gto. 36050 México

³Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada, UNAM, Apdo. Postal 1010, Querétaro, Qro. 76001, México

⁴Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM, Apdo. Postal 70-360, Coyoacán, 04510, México, D. F.

Introducción

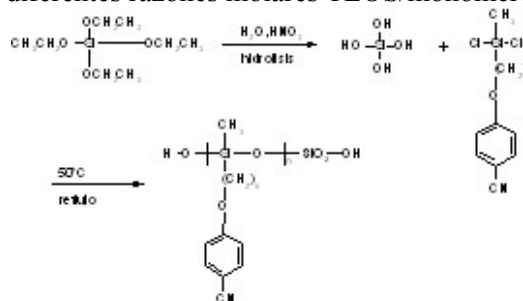
En la actualidad, existe gran interés en la preparación de materiales nanoestructurados utilizando la técnica sol - gel. Algunas aplicaciones incluyen complejos del tipo anfitrión - huésped [¹], materiales híbridos inorgánicos - orgánicos [²], sol - gel dopados [i,ii] y silicatos modificados orgánicamente (ORMOSILS) [iii,iv,v]

En este trabajo se reporta la preparación de un nuevo material de tipo ORMOSIL obtenido a partir de un precursor de cristal liquido mediante un proceso sol-gel. El precursor contiene a su vez un mesogéno fluorescente, lo que implica que el material obtenido puede tener aplicaciones en óptica.

Experimental

Síntesis del híbrido orgánico-inorgánico: La hidrólisis y la condensación del TEOS se llevaron a cabo en un medio ácido (a razón de 3% en volumen) El solvente empleado fue tetrahidrofurano (THF). Se mezclaron los reactivos TEOS y THF mediante agitación y se añadió lentamente el agua durante 10 minutos. Después de 30 minutos se añadió el monómero [4-[[5-diclorometilsilil]pentil]oxi] - cianobenceno lentamente en una atmósfera de nitrógeno durante 10 minutos. La mezcla de reacción se mantuvo a reflujo durante 18 hrs.

Los vidrios se obtuvieron a partir de diferentes razones molares TEOS/monómero.



Resultados y discusión

En la Tabla 1 se presentan los datos de las muestras preparadas y sus características.

Tabla 1 Muestras preparadas y sus características

TEOS / Monómero	Temperatura	Fases obs.	Tiempo de gelación	Características físicas
1:1	50°C	2	24 hrs	Transparente, elastomérico
1:7	23°C	2	24-30 hrs	Transparente vidrio-elastomérico
1:4	50°C	1	3 sem.	Vidrio transparente

Para estos sistemas, la separación de fases y la variación en el tiempo de gelación dependen de la cantidad de polímero que se use [vi,vii]

En el espectro de IR del material antes de gelificar se observan las señales correspondientes a la unidad repetitiva del componente polimérico, a los enlaces Si-O-Si, así como las de los grupos Si-OH (Figura 1)

¹ Mark P. Andrews, *SPIE Integrated Optics Devices; Potential for Commercialization*, **2997** (1997) 48-59.

² M Laczka, K Cholewa-Kowalska, M Kogut, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **287** (2001) 10-14.

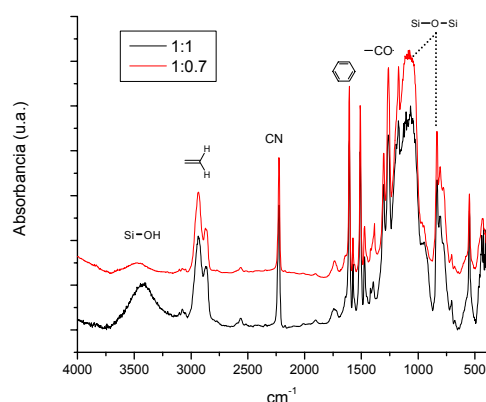


Figura 1 Espectros IR de 2 muestras preparadas con diferente relación molar TEOS/Monómero.

En el espectro de RMN ^1H (Figura 2) de la mezcla de reactivos antes de gelificar, se pueden apreciar las señales la unidad repetitiva.

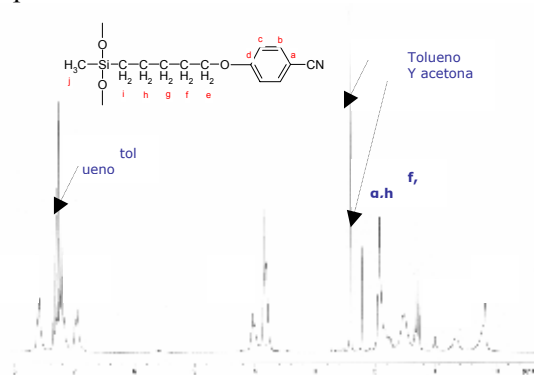


Figura 2 Espectro de RMN ^1H de la muestra TEOS/Monómero 1:0.7.

En el espectro de RMN ^{29}Si (Figura 3) se observan señales en -20.12, -20.27, -22.44, -23.11 ppm que corresponden a estructuras de silicio D. Es importante señalar que se observan señales centradas en -64.34 ppm, que corresponden a estructuras de silicio del tipo T_8 que no se presentan en los procesos sol-gel convencionales. La rápida hidrólisis y

gelación del proceso se ven reflejados en la ausencia de estructuras de silicio del tipo Q^3 y Q^4 .

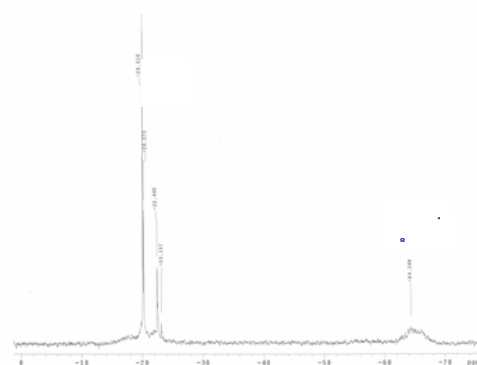


Figura 3 Espectro RMN ^{29}Si de la muestra TEOS:monómero=1:0.7.

Conclusiones

Se encontraron las condiciones para obtener vidrios de un material híbrido basado en un monómero fluorescente. Actualmente se harán pruebas para su uso en óptica

Referencias

- ii D Levy, *SPIE Sol-gel Optics V*, **3943** (2000) 26-31.
- ii Y Zhang, YP Cui, CJ Wung, PN Prasad, *SPIE Nonlinear Optical properties of Organic Materials IV*, **1560** (1991) 264-271.
- iii JC Altman, RE Stone, *SPIE Sol-Gel Optics II*, **1758** (1992) 507-518.
- iv GR Atkins, RM Krolukowska, A Samoc, *SPIE Conference on Materials and Devices for Photonic Circuits, Denver Colorado, July 1999*, **3803** (1999) 142-151.
- v L Chia-Yen, JY Tseng, K Morita, C Lechner, Y Hu, JD Mackenzie, *SPIE Sol-Gel Optics II*, **1758** (1992) 410-419.
- vi A Lobnik, OS Wolfbeis, *SPIE*, **3136** (1997) 264-289.
- vii J Brus, P Kotlik, *Chem.Mater.* **8** (1996) 2739-2744

CRISTALIZACION ISOTERMICA DEL NYLON 6 HIBRIDIZADO CON NANOARCILLAS

Medellín Rodríguez*, F. J., Zapata Espinosa, A.

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

*E-Mail. francmr@uaslp.mx, Tel (444) 8-26-24-40 a 46. Fax.(444) 8-26-23-72

Introducción

El Nylon 6 hibridizado con nanoarcillas es el primer producto polimérico que se ha comercializado con características nanoestructuradas. Lo anterior fue posible gracias a los esfuerzos de Toyota Inc., Japón quienes han obtenido Nylon 6 con diferentes contenidos de montmorillonita. Los polímeros nanocompuestos exhiben propiedades fisicoquímicas y mecánicas superiores a las resinas puras lo que los hace muy atractivos para aplicaciones de ingeniería. Lo anterior y el interés puramente científico del efecto causado por la nanoestructuración hacen importante el estudio de este tipo de sistemas. De manera particular, los polímeros semicristalinos como el Nylon 6 implican en sus procesos de transformación a la temperatura por lo que es necesario estudiar de forma sistemática el efecto de esta variable.

Las propiedades del Nylon 6 puro cristalizado han sido estudiadas ampliamente a través de los años y de manera particular es de notarse su capacidad de desarrollar al menos dos estructuras cristalinas, α y γ (Gianchandini y col., 1982). Estas estructuras dependen de varios factores como son la temperatura de cristalización y el peso molecular (Gurato y col., 1974). El Nylon 6 nanoestructurado ha sido menos estudiado. Sin embargo, resultados previos han indicado (Medellín-Rodríguez y Col, 2001) que la presencia de montmorillonita motiva a la formación del hábito cristalino γ , el cual es típicamente asociado con cadenas con conformación molecular extendida. Sin embargo, hasta la actualidad no se han efectuado estudios sistemáticos en función de la temperatura, particularmente bajo condiciones isotérmicas siendo ese el objetivo de este trabajo.

Materiales

Se emplearon nanocompuestos provenientes de Toyota, Japón; Nylon 6 homopolímero (N6), Nylon 6 híbrido con 2% de arcilla (NCH2) y Nylon 6 híbrido con 5% de arcilla (NCH5).

Resultados y discusión

Se obtuvieron las trazas de calorimetría de barrido diferencial (DSC) a diferentes temperaturas de cristalización, los resultados para la temperatura de cristalización de 175°C, la de mas contrastes, se muestran en la Figura 1. Aquí, es posible observar la diferencia en comportamiento térmico en los tres casos, por ejemplo, se observa el cambio de las endotermas de fusión conforme se incrementa el contenido de arcilla. El Nylon 6 presenta fusión triple típica la cual se puede considerar asociada a diferentes estructuras cristalinas (Medellín-Rodríguez y Col., (2003)). De manera particular, la endoterma II implica a la estructura γ y la III a la α . Aunque no mostrados aquí, estudios de calorimetría de barrido diferencial modulado (MDSC) complementarios indicaron que existen eventos de recristalización diferentes para cada proceso de cristalización anterior.

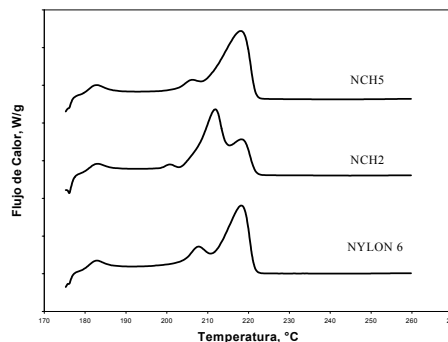


Figura 1. Trazas de DSC de compuestos de Nylon 6 homopolímero y Nylon 6 híbridos cristalizados a 175°C.

Los resultados de dispersión de rayos-X (SAXS) indicaron un máximo de dispersión bien definido en el caso del homopolímero, sin embargo, con los híbridos se observó solamente una función de decaimiento de intensidad y una orientación del patrón dependiendo del contenido de nanoarcilla como se muestra en la Figura 2. Estos resultados indican la diferente morfología asociada a cada caso y, de forma particular, para el Nylon 6 se tienen periodicidades de las entidades cristalinas. Sin embargo, en el caso de los híbridos, la morfología resultante debe ser similar a la reportada por Kojima y Col. (1993).

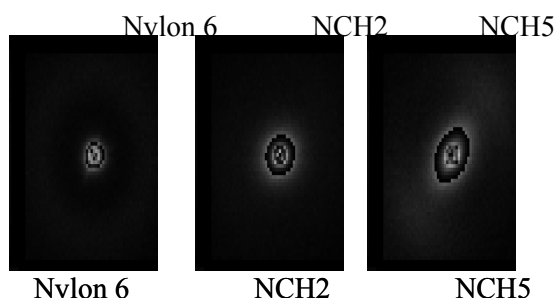


Figura 2. Patrones de SAXS de compuestos de Nylon 6 homopolímero y Nylon 6 híbridos, cristalizados a 175°C.

Los resultados anteriores son una indicación de que los cristales originales fueron afectados por la presencia de arcilla durante la cristalización como lo demuestran los resultados de difracción de rayos-X (WAXD) de la Figura 3.

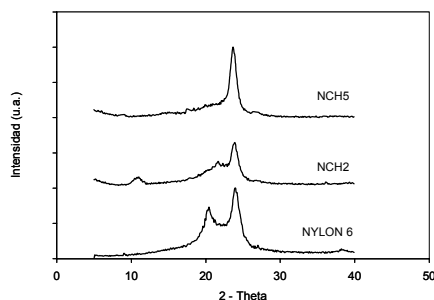


Figura 3. Patrones de Difracción de Rayos X en Ángulos Amplios del Nylon 6 homopolímero y Nylon 6 híbridos, cristalizados a 175°C.

En términos generales, se puede observar en esta figura que el Nylon 6 puro desarrolla mayormente la estructura α , sin embargo la presencia de montmorillonita da lugar a estructuras indefinidas y de manera particular el NCH2 se observa en apariencia una mezcla alfa-gama, aunque en realidad se trata de una nueva fase cristalina aquí denominada alfa truncada. En el NCH5 se observa la fase alfa truncada bien definida, aunque presente en diferentes proporciones como función de la temperatura de cristalización.

Conclusiones

La presencia de nanoarcillas altera drásticamente el comportamiento de cristalización isotérmico del Nylon 6. La presencia de nanoarcilla afecta la morfología y los hábitos cristalinos del Nylon 6. La montmorillonita altera las estructuras cristalinas típica del Nylon 6 originando estructuras truncadas.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo del CONACyT a través del proyecto 39638.

Referencias

1. GIANCHANDANI, J., SPRUIELL, J. E., CLARK, E. S., *J. Appl. Polym. Sci.*, **27** (1982) 3527-3551.
2. GURATO, G., FICHERA, A., GRANDI, F. Z., ZANNETTI, R., CANAL, P., *Die Makromol. Chemie*, **175** (1974) 953-975.
3. MEDELLIN RODRIGUEZ, F. J., BURGER, C., HSIAO, B., CHU, B., VAIA, R., PHILIPS, S., *Polymer*, **42** (2001) 9015-9023.
4. KOJIMA, Y.; USUKI A.; KAWASUMI, M., OKADA A., KURAUCHI, T., KAMIGAITO, O., *J. Polym. Sci., A*, **31** (1993) 983-991.
5. MEDELLÍN RODRÍGUEZ, F. J., LARIOS LOPEZ, L., ZAPATA ESPINOSA, A., PHILLIPS, P.J., DÁVALOS MONTOLLA O. and LIN J.S., *Enviado a Macromolecules* (2003)
6. KRISHNAMOORTI, R., GIANNELIS, P. E., *Macromolecules*, **30** (1997) 4097-4102

NANOPOROUS AND SURFACE MODIFICATION OF INORGANIC SUBSTRATES WITH ENZYMATICALLY SYNTHESIZED POLYANILINE.

José Luis Angulo-Sánchez^{*1}, Jorge Romero-García¹, Erika Flores-Loyola¹, Rodolfo Cruz-Silva¹, Mario Farías², Felipe Castellón², Antonio Díaz², Guillermo Sandoval Robles³.

1. Centro de Investigación en Química Aplicada. Blvd. Enrique Reyna No. 140. Saltillo, Coahuila. México 25100.

2. Centro de Caracterización de la Materia Condensada. Ensenada, Baja California.

3. Tecnológico de Ciudad Madero. Cd. Madero Tamaulipas.

The needs of functions and devices based on molecules rather than of bulk properties such as electric conduction, magnetic response, mechanical resistance or processability had led to the so called nanomaterials. The use of polymers in the production of such materials has been common in last years. Specifically, polymers with electric conductivity constitute a good opportunity in products development. Among conductive polymers that have been used for nanocomposites, the polyaniline has attracted considerable attention due to its interesting electrochemical and optical properties as well as reversible nature of its electrical conductivity and environmental stability^{1,2}. Furthermore, its conductivity is not only controlled by the degree of chain oxidation but also by the protonation level. All these properties make polyaniline attractive for application as an electronic material or composites development with new and specific properties.

This paper reports on the synthesis of polyaniline (PANi) on the surface or within the nanoporous of three inorganic substrates (wollastonite, zeolite and porous or fiber glass) with different porous size.

Electrically conducting polyaniline was synthesized from freshly distilled aniline using horseradish or soybean peroxidases³⁻⁵. The chemical structure of the PANi was a function of pH conditions and the inorganic support chemical composition. The inorganic supports were: Wollastonite, a natural inorganic fiber. Two zeolite types: natural mordenite and MCM41 synthetic zeolite. Porous glass CPG-

10 with average pore diameter of 7.5 and 72.9 nm and glass fiber.

The PANi, either in isolated form or in the inorganic hosts as well as the inorganic base materials were characterized by spectroscopic (UV-Vis, FTIR, X-ray diffraction and XPS), and thermal (DSC, TGA) methods, whereas the porosity of inorganic supports was evaluated by nitrogen adsorption and thermoporometry.

The results of enzymatic polymerization of aniline showed that the polymer structure was a function of the pH. The PANi structure presented branching and characteristics of protoemeraldine when synthesized at pH values higher than 5.0 and that of emeraldine (the conducting form of PANi) at lower pH values which is in agreement with other authors, therefore surface and porous modifications were carried out at pH=3.0. The XPS spectra of enzymatically synthesized polymer (EPANi) showed similar structure to that of the chemically synthesized CPANi) sample⁶ (Fig. 1).

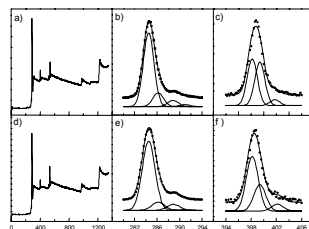


Figure 1. XPS spectra of EPANi and CPANi undoped powders. Widescans, C1s and N1s.

However, some surface crosslinking was observed in the cast films, this was related to sulfonic residual from the acid used for polymer doping.

In the natural materials (wollastonite and mordenite) only branched non-conducting PANi was obtained despite the acidic treatments used to eliminate impurities from the minerals. This was related to local basic pH conditions (possibly calcium) or aniline orientation on the surface or pores. Despite this, the surface was homogeneously covered (Fig. 2).

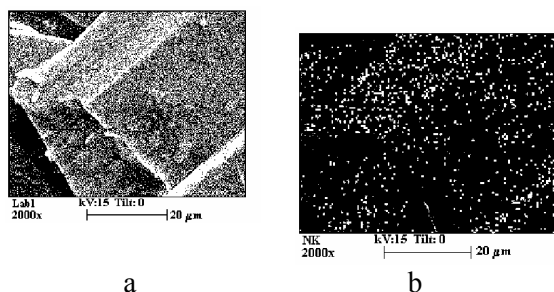


Figure 2. Micrographs (SEM) of wollastonite surface modified with PANi. Total ions (a) and nitrogen mapping (b).

The polyaniline in the MCM41 zeolite and porous glass showed the structure of emeraldine. The X-Ray diffractograms of pure PANi and on zeolite are similar (Fig. 3).

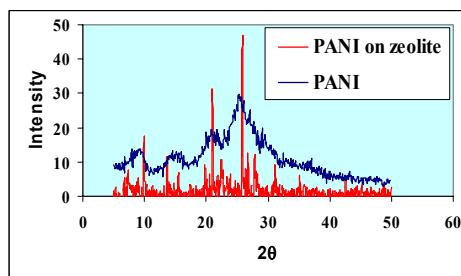


Figure 3. X-ray diffractograms of CPANi powder and EPANi on MCM41 zeolite.

The content and thermal stability of PANi in the samples were determined by thermogravimetric analysis (TGA). The results (Fig. 4) showed that PANi content in zeolitic samples is approximately 12-17 % w/w, while in porous glasses the content was around 5 and

3 % for 72.9 nm glass and 7.5 nm glass. This behavior may be due to the combined effect of a higher number of aniline-zeolite interactions and surface area in the case of mordenite compared to the glass.

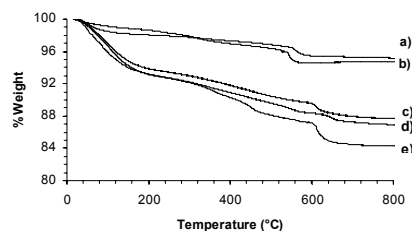


Figure 4. Thermogravimetric analysis traces for EPANi on glass (a) 7.5 nm, (b) 72.9 nm, and mordenite (c) acid washed HCl 2N, (d) acid washed HCl 1N and (e) acid washed HCl 1N soybean peroxidase.

Conclusion

Enzymatic synthesized PANi in the form of emeraldine base was obtained on synthetic inorganic supports or porous hosts. The structure was similar to that of the chemically synthesized PANi. Aniline-host interactions and sulfonic residues of the doping acid may lead to obtaining non-conductive, branched-crosslinked structures.

References

1. A.G. MacDiarmid, J.C. Chiang, A.F. Richte, A.J. Epstein, *Synth. Met.* 19 (1987) 285;
2. Lux, F.; *Polymer.* 35 (1994) 2915;
3. Wei Liu, A. L. Cholli, R. Nagarajan, J. Kumar, Sukant Tripathy, F. Bruno and Lynne Samuelson, *J. Am. Chem. Soc.* 1999, 121, 11345-11355.
4. R. Nagarajan, S. Tripathy, J. Kumar. Bruno and L. Samuelson, *Macromolecules* 2000, 33, 9542-9547
5. R. Cruz-Silva, J.L. Angulo, J. Romero, B. Huerta. 2000. VII Simposium Latinoamericano de Polímeros. La Habana. Cuba.
6. Kumar, G Bouyssonuz, E. Gaillard. 1990. *Surf. Interface analysis* 15, 531-536.

RHEOLOGICAL PROPERTIES OF PCL/CLAY NANOCOMPOSITES

Ernesto Di Maio*, Salvatore Iannace,, Luigi Nicolais

Institute of Composite Materials and Biomaterials (IMCB-CNR)

Piazzale Tecchio 80,

I-80125, Napoli, Italy

* edimaio@unina.it

Introduction

Understanding the rheological properties of polymer-layered silicate nanocomposites is crucial to gain a fundamental understanding of the processability and structure-property relations for these materials.

Also, rheological properties are correlated to nanoscale and mesoscale structures, hence providing a powerful characterization tool [1].

In fact, polymeric chain flow is, in general, hindered by the dispersed phase. The way this hindrance works allows a description of the mesoscopic structure of the inorganic filler in the melt phase.

Experimental

The PCL used was Solvay's CAPA 6800, in the form of pellets and was supplied by Solvay Interlox Ltd. The organoclay used in the preparation of nanocomposites was purchased from Southern Clay Products Inc, USA, under the commercial name of Cloisite 30B and was used as received [2].

Dynamic rheological measurements were carried out using an Advance Rheometric Expansion System (ARES) rheometer from TA Instruments, USA. The measurements were performed in an oscillatory shear mode using parallel plate geometry of 25 mm in diameter, at different temperatures (70, 80 and 90°C) under nitrogen atmosphere. Specimens were placed between the preheated plates at 80°C for a complete melting and were allowed to equilibrate prior to each frequency sweep run at the test temperature. Frequency sweeps between 0.01 and 15 rad/s were carried out at low strains (0.1-2%) that have been shown to be within the linear viscoelastic range. Before the tests the time sweep tests have also been carried out to be sure within

the experimental time no significant thermal degradation occurred

Results and Discussion

The complex viscosities, η^* , of the pure PCL and PCL/30B nanocomposites at 70°C are shown in figure 1.

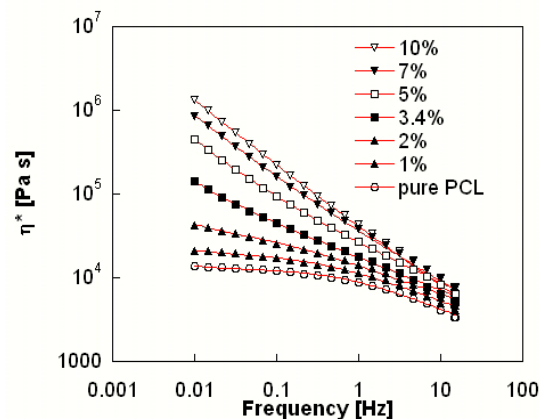


Figure 1: complex viscosity of PCL and of PCL/clay nanocomposites

The η^* of the pure PCL melt shows only a small frequency dependence, revealing a Newtonian plateau at low frequency. At low shear rate, the addition of even small quantities of layered silicate results in non-Newtonian behaviour and a significant enhancement in the viscosity. In particular, for the nanocomposites with higher silicate content, the low frequency viscosity diverges (pseudo-solid-like).

At higher shear rates the viscosity and rate of shear thinning for the nanocomposites are comparable with those of the unfilled polymer as a result of the preferred orientation of the layers of the silicate or even anisotropic tactoids parallel to the flow direction [1,3].

The loss (G'') modulus of pure PCL and PLC/30B at 80°C nanocomposites is reported in figure 2. Two features can be evidenced: a) pseudo-solid behaviour at lower frequencies; b) limitate clay concentration dependance at higher frequencies.

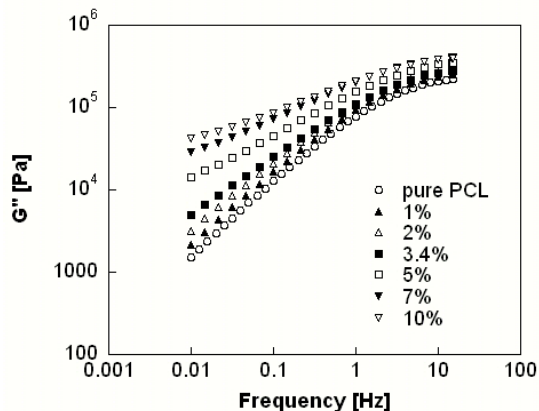


Figure 2: loss modulus of PCL and of PCL/clay nanocomposites

A convenient tool to evidence the existence of a yield stress is to fit the experimental data with the following eq.[4-6]:

$$\eta^* = \frac{\eta_0}{(1 + k\dot{\gamma})^n} + \frac{\tau_0}{\dot{\gamma}} \quad (1)$$

Here, η_0 is the zero-shear viscosity and τ_0 is the yield shear stress. In figure 1 is also reported the fitting of experimental complex viscosity data with eq. 1. A plot of the resulting zero-shear viscosity as a function of the clay concentration, at different temperatures, is reported in figure 3.

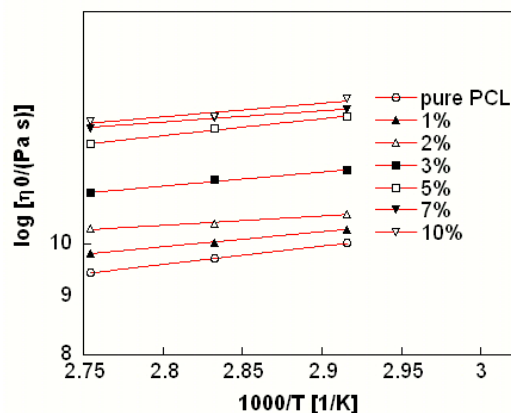


Figure 3: zero-shear viscosity of PCL and of PCL/clay nanocomposites

As can be evidenced, the slopes of the lines are independent of the silicate loading. The temperature-dependent relaxation processes are unaffected by the presence of the silicate layers and, therefore, a bimodal population of polymer relaxations, one unaffected and another considerably affected (slowed down) by the silicate layer can be supposed on the basis of these measurements [1].

Conclusions

The highly anisotropic clay layers and tactoids form domains where a distinct long-range order persist even in the melt state of the polymer.

The considerable local orientational order has enormous consequences for the physical and mechanical properties of the hybrids.

The viscoelastic behaviour of the investigated polymer-clay systems is characterized by non-terminal flow and pseudo-solid-like behaviour.

References

- [1] Vaia, R.; Krishnamoorti, R. In *Polymer Nanocomposites*; Krishnamoorti, R.; Vaia, R., Eds.; American Chemical Society: Washington, DC, 2001; Chapter 1, p 1-7.
- [2] Y. Di, S.Iannace, E. Di Maio, L. Nicolais, *J. Polym. Sci: Part B: Polymer Physics*, 41, 670-678 (2003)
- [3] G. Schmidt, A.I. Nakatani, C.C. Han, *Rheol. Acta*, 41 (2001) 45
- [4] C.D. Han, *Multiphase Flow in Polymer Processing*, (1981) Academic Press, New York
- [5] H. Münsted, *Polym. Eng. Sci.*, 21 (1981) 259
- [6] A. Zupancic, R. Lapasin, A. Kristoffersson, *J. Europ. Cer. Soc.*, 18 (1998) 467

SÍNTESIS DE RECUBRIMIENTOS COMPÓSITO DE MATERIALES REFRACTARIOS

J.A. Montes de Oca-Valero^{1,2 *}, J.-P. Manaud¹, Y. LePetitcorps¹

¹Instituto de Química y de la Materia Condensada de Burdeos, ICMCB-CNRS, Universidad de Burdeos I, 87, Av. du Dr. Schweitzer, F-33608 Pessac Cedex, Francia.

²Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada, CICATA-IPN, Unidad Altamira, Carr. 14.5 Tampico-Puerto Industrial, 89600 Altamira, Tam., México.

Resumen extenso

El buen comportamiento de un material para una aplicación específica se asegura generalmente mediante la fabricación de un material en volumen con las propiedades requeridas o mediante un tratamiento superficial utilizando un recubrimiento adecuado, ya sea monolítico o multicapas [1]. La creciente demanda de materiales sometidos a diversas condiciones de trabajo ha generado la necesidad de diseñar y elaborar nuevos materiales que presenten simultáneamente una serie de propiedades, tales como resistencia a la erosión, resistencia a la corrosión, estabilidad termodinámica, resistencia a la fisuración, resistencia al desgaste, etc. Una buena alternativa para cubrir esta necesidad es la utilización de recubrimientos compósito. De esta manera, la modificación del comportamiento de los materiales se realiza generalmente mediante un tratamiento superficial utilizando recubrimientos duros y refractarios. Los carburos y nitruros de metales de transición del grupo IV y V (TiC y TiN, por ejemplo) han sido ampliamente utilizados como recubrimientos refractarios por sus excelentes propiedades, tales como: elevada dureza, elevado módulo de Young, alto punto de fusión y buena conductividad térmica [2]. Sin embargo, cuando la diferencia de propiedades mecánicas entre el sustrato y el recubrimiento es grande, como en el caso de los sistemas tungsteno (W)/TiC y W/TiN, el recubrimiento presenta un alto contenido de esfuerzos residuales provocando una fisuración. Para resolver este problema, un gran número de estudios relacionados con el diseño y elaboración de recubrimientos refractarios de alta dureza han sido desarrollados. Sin

embargo, existen muy pocos estudios fundamentales que relacionen las propiedades finales en función de la evolución de la microestructura para un sistema sustrato/recubrimiento. Adicionalmente, las propiedades de un recubrimiento dependen de los parámetros de elaboración mediante una modificación de la microestructura y/o de la orientación cristalina, lo cual permite un control del nivel de esfuerzos residuales y por consiguiente un incremento de la resistencia a la fisuración. El objetivo de este estudio fue la concepción y la elaboración de un recubrimiento compósito para proteger un dispositivo de W en contacto con un metal líquido muy agresivo (uranio, U). En este sistema, uno de los principales problemas es la disolución permanente del tungsteno en la fase líquida. Por tanto, la elaboración de un recubrimiento refractario fue necesaria, con el propósito de aislar la fase líquida del tungsteno y así mejorar el comportamiento fisicoquímico de este sistema. El recubrimiento debía presentar una estabilidad termodinámica con el W e igualmente con el U, una buena adherencia al sustrato, ser refractario e impermeable a la fase líquida y presentar una buena resistencia a la erosión. Después de una selección de materiales, el carburo de titanio (TiC) fue elegido como material candidato para la protección del dispositivo metálico. Dado que la temperatura de fusión del W es muy elevada, diversas técnicas de elaboración podían ser empleadas. En este trabajo se reporta la síntesis in-situ de un recubrimiento compósito formado por una matriz cerámica de carburo de titanio y una fase dúctil. Los recubrimientos fueron elaborados en un equipo de evaporación asistido por un plasma reactivo de propano a

temperatura ambiente y a 500 °C, a una presión total de 0.1 Pa. Una descripción detallada del equipo y las condiciones de operación han sido reportadas por Montes de Oca y col. [3]. Los recubrimientos de carburo de titanio preparados a temperatura ambiente mostraron una estructura fcc con una sub-estequiometría. Los resultados de los análisis químicos confirmaron la presencia de la fase $TiC_{0.6}$. Estos recubrimientos presentaron una estructura columnar con micro-domos sobre la superficie. Es importante señalar que dichos recubrimientos no presentaron una fisuración. Sin embargo, después del tratamiento térmico (TT) realizado a 1000 °C se desarrolló la fisuración. Este comportamiento fue asociado a una liberación de los esfuerzos residuales, así como a una eliminación de la micro-porosidad, característica de los depósitos realizados por PVD. El hecho de haber aumentado la temperatura de depósito a 500 °C no produjo ninguna modificación sobre la estequiometría del carburo de titanio. Por el contrario, éste aumento favoreció la co-deposición $TiC_{0.6}$ -Ti, con una dispersión homogénea de la fase hexagonal de Ti, figura 1a (antes del TT). La morfología de los recubrimientos preparados con estas condiciones fue igualmente columnar. El tratamiento térmico condujo a la formación de un recubrimiento compuesto no fisurado de composición $Ti_{0.6}W_{0.4}/TiC_{0.6}$, figura 1 (después del TT), lo cual fue confirmado por espectroscopia electrónica Auger y microsonda de rayos X. Un análisis de imágenes en dos dimensiones permitió determinar la cantidad de cada fase, siendo 25% de $Ti_{0.6}W_{0.4}$ y 75% de $TiC_{0.6}$, dispersas homogéneamente tanto en superficie como a través del espesor, figura 2(b-c).

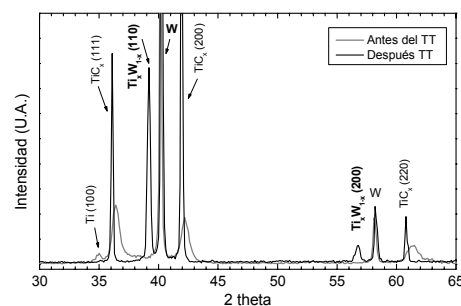


Figura 1. Patrón de DRX de un recubrimiento de carburo de titanio elaborado a 500 °C.

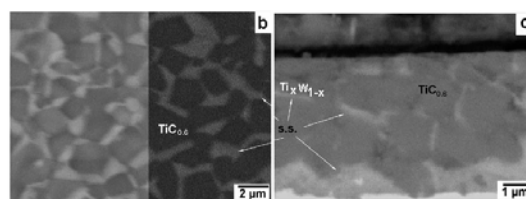


Figura 2. Micrografías del recubrimiento después del tratamiento térmico, b) a la izquierda, imagen obtenida con electrones secundarios y a la derecha, imagen obtenida con electrones retrodispersados, c) sección del recubrimiento.

Este estudio permitió la concepción y elaboración de un recubrimiento protector e impermeable para un dispositivo metálico de tungsteno. El proceso de evaporación reactiva asistida por plasma favoreció la formación de una solución sólida dúctil ($Ti_{0.6}W_{0.4}$) dispersa en una fase de alta dureza ($TiC_{0.6}$), mejorando la estabilidad mecánica del recubrimiento.

Referencias

1. D.-J. KIM, Y.-R. CHO y col., *Surf. and Coat. Technol.*, **116-119**, (1999) 906.
2. H.O. PIERSON, "Handbook of Refractory Carbides and Nitrides (Noyes Publications, New Jersey, 1996) p.65.
3. J.A. MONTES DE OCA, Tesis de Doctorado, No. 2582, ICMCB-CNRS, Université Bordeaux I, 2002.

TRANSCRYSTALLINITY IN BROMINE TREATED FIBER REINFORCED COMPOSITES

Alexander Feldman*, Linda Vaisman, M.Fernanda Gonzalez and Gad Marom
Casali Institute of Applied Chemistry, The Hebrew University of Jerusalem, 91904 Jerusalem, Israel

Many semicrystalline thermoplastic composites exhibit transcrystallinity due to the fact that the surface of the reinforcing fibers provides the matrix with a high concentration of nucleation sites, which enhance crystallization [1]. As a result, a thick, preferentially aligned transcrystalline layer (tc-layer) grows directly on the fiber surface in such composites. In recent years it has been proven, that fiber surface treatment improves the adhesion between the fiber and the matrix in composite materials. Correspondingly, fiber surface treatments may enhance matrix nucleation, which in turn will promote transcrystallization.

The present work deals with two different composite systems: a single-polymer composite, based on Ultra High Molecular Weight PE fibers in a PE matrix [2] and an aramid fiber reinforced nylon 66 composite [3]. Two different surface treatments based on bromine solution were applied to each system, respectively. The UHMWPE fibers were treated by aerobic photochemical bromination resulting in implantation of polar moieties on the fiber surface. These would serve to enhance transcrystallization and increase the dielectric activity of the system. The aramid (kevlar 49) fibers were treated by a saturated bromine solution and consequently by ammonia to generate surface roughness, while retaining the original chemical composition.

The analysis of the UHMWPE fibers by XPS and ATR-FTIR showed that photochemical bromination led to introduction of C-Br and C-OH moieties and generated C=C bonds at the fiber surface. The same analyses of the kevlar 49 fiber showed that the Br/NH₃ treatment did not change the chemical composition of the fiber surface. Yet, the

surface roughness was increased as detected by SEM.

Composite samples were fabricated using either treated or untreated fibers (control).

In the case of UHMWPE fibers, WAXD analysis showed that the treated fibers generated a denser transcrystalline layer with higher specific radial orientation with respect to the fiber axis compared with the untreated fiber. This is illustrated in Figure 1, in which the width at half-height of the [110] reflection is significantly narrower in the treated fiber composites. Transcrystallinity was observed by polarized light microscopy and SEM demonstrated in Figure 2, presenting a comparison between etched composites of treated and untreated fibers. The introduction of polarity onto the fiber surface enabled analysis of the complex relaxation behavior of the composites by dielectric spectroscopy. It showed the typical α , β and γ -relaxation processes of polyethylene, combined with the effect of the transcrystalline layer, generating a stronger β -transition [4].

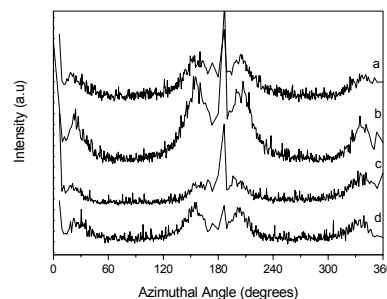


Figure 1. Histograms of the azimuthal angle distribution of the (110) reflection obtained from the WAXD patterns of microcomposites with (a) untreated fibers and 12 μm tc-layer, (b) 20 min brominated fibers and 12 μm tc-layer, (c) untreated fibers and 7.5 μm tc-layer, (d) 20 min brominated fibers and 7.5 μm tc-layer.

* sashka@pob.huji.ac.il

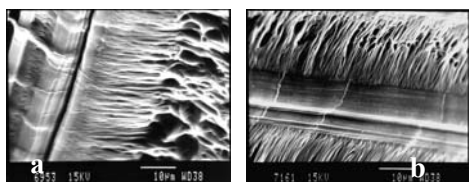


Figure 2. SEM pictures of the transcrystalline interfacial region in composites based on (a) untreated fibers, and (b) brominated fibers

In the case of aramid fibers, the treated fibers generated a double transcrystalline layer, as shown in the Figure 3, which had not been reported previously in literature. The inner layer was thinner and denser than the regular nylon 66 transcrystallinity.

In addition, the mechanical testing of the composites showed the longitudinal Young's modulus of the treated fiber composites to be significantly higher than the control in a wide range of fiber volume fractions. The structure and orientation of the transcrystalline layer was studied by synchrotron microbeam WAXD (at ESRF). A preliminary analysis of the results agreed closely with the microscopic observations, expressing well-defined orientations of the crystalline lamellae in the double tc-layer.

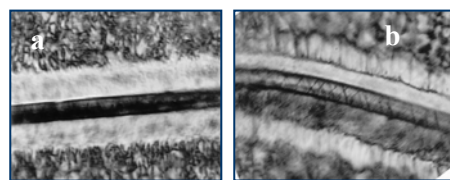


Figure 3. Polarized light microscopy pictures of tc-layers in kevlar 49/nylon 66 with pristine (a) and Br/NH₃ treated (b) fibers

It is concluded that bromine can be used as a chemical and physical fiber surface treatment. In the two investigated systems the treated fibers generate modified transcrystalline layers, thus enhancing the nucleation density of the matrix on the fiber surface in first system, and generating a double tc-layer and improving the mechanical properties in the second system.

References

1. A. KELLER, *J. Polym. Sci.*, **15** (1955) 31.
2. T. STERN, A. TEISHEV and G. MAROM, *J. Compos. Sci. Tech.*, **57** (1997) 1009.
3. N. KLEIN and G. MAROM, *Composites*, **23** (1994) 706.
4. L. VAISMAN, M. F. GONZALEZ and G. MAROM, *Polymer*, **44** (2003) 1229.
5. A. FELDMAN, M. F. GONZALEZ and G. MAROM, *J. Mater. Sci.*, submitted.

SYNTHESES OF POLYHEDRIC OLIGOMERIC SILSESQUIOXANES (POSS) AND THEIR USE AS FILLERS ON METHYLMETHACRYLIC-BASED DENTAL COMPOSITES.

García A.J., Carpio M. A., Rivera J.A., Estrada M. R.^{viii}

Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM

ⁱE-mail: mirna@servidor.unam.mx

In the common odontological practice polymeric materials have been utilised severely, for restorative applications and, in fact, are widely demanded. The composites for restorative applications are made of an organic matrix and a varied-type of inorganic materials as fillers.

A disadvantage of the modern-day dental composites, is the polymerisation shrinkage, as a consequence, the attention is greatly enhanced to the search of minimising this phenomenon, which affects the adhesiveness to the tooth, causing dental sensitivity, staining and secondary cavities.

It has been observed that the nanometric compounds, like **POSS** or modified clays, improve the physical properties of the organic matrix in the polymer and diminish the polymerisation shrinkage.

Objective

To synthesise a Polyhedric Oligomeric Silsesquioxane (**POSS**), and then utilise it as a nanometric material on dental composites.

Materials

The substituted trichlorosilanes utilised for these syntheses as the organic matrix UDMA (1,6-bis-[2-methacryloyloxyethoxycarbonylamino]-2,4,4-trimethylhexane were used as purchased from Aldrich.

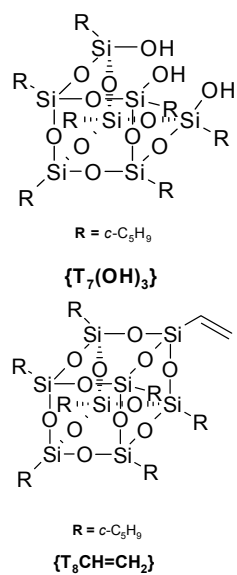
Methods

The synthesis of $[(c-C_5H_9SiO_{1.5})_4(c-C_5H_9SiO(OH)_3)_3]$, $\{T_7(OH)_3\}$, was performed from $c-C_5H_9SiCl_3$ and H_2O i, in

acetone with reflux and magnetic stirring; the reaction lasted for one week and the product was filtrated and washed with acetone, dried and purified by means of a Soxhlet extraction apparatus with ethyl ether as the solvent, then, it was evaporated at low pressure, remaining a white micro-crystalline solid. The synthesis of $[(c-C_5H_9SiO_{1.5})_7SiO_{1.5}CH=CH_2]$, $\{T_8CH=CH_2\}$, was performed from $T_7(OH)_3$ and $CH_2=CHSiCl_3$ ii, with THF as the solvent lasting 24 hours, the product was filtrated and washed with THF, and then suspended in hexane, this solvent was evaporated and the remaining solid was dissolved in $CHCl_3$ filtrated and dried, remaining a beige micro-crystalline solid. Both are **POSS**; they were characterised determining their melting points, FT-IR spectroscopy, 1H , ^{13}C & ^{29}Si NMR spectroscopy (with $CDCl_3$ as solvent) and Mass spectrometry (FAB-MS). The polymerisation reaction of the second **POSS** synthesised was realised mixing UDMA with the solid and exposing it to a commercial curing light, measuring the shrinkage due to polymerisation.

RESULTS AND DISCUSSION

The data from the spectroscopies used along with their melting points let us propose that the structures of the two **POSS** obtained are the next ones:



On figure 1 we have a typical result of the polymerisation shrinkage of a sample made with $T_8CH=CH_2$ and UDMA.

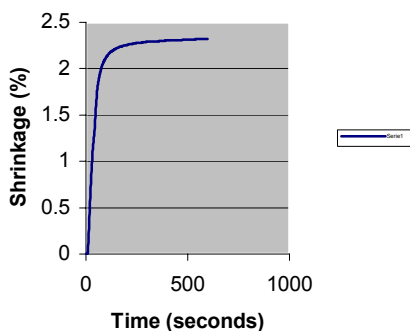


Figure 1. Polymerisation shrinkage of UDMA with $T_8CH=CH_2$ as filler against time (the proportions are 10:8, UDMA:POSS).

On it we can observe that this shrinkage starts almost immediately as the blue-curing light is applied and continues for a long time asymptotically. Here we have a 2.3% of shrinkage.

Conclusions

The syntheses made were successful and we obtained two different **POSS**; one of them monofunctionalised. The nanocomposites made from **POSS** and UDMA at different proportions showed polymerisation shrinkage around 2.3-2.5%.

Reference

- i Feher, F.J.; *et al.*; *Organometallics*; (1991), 10,2526-2528.
- ii Haddad, T.S.; Lichtenhan, J.D.; *Macromolecules*; (1996), 29,7302-7304

MECHANICAL PROPERTIES OF HYBRID VEGETABLE/GLASS FIBER FABRIC REINFORCED UNSATURATED POLYESTER COMPOSITES

W.S. Cavalcanti¹, L.H. de Carvalho*

¹ Process Engineering PhD student, UFCG – wilmacavalcanti@hotmail.com

*DEMa/CCT/UFCG, P.O. Box 10034, Campina Grande, PB, Brazil, ZIP 581009-970

laura@dema.ufpb.br

Introduction

Vegetable fiber reinforced polymer composites are gaining widespread attention as they display a good set of mechanical properties, are lightweight and ecologically friendly. Problems with adhesion, fiber wetting and water pick-up are the major drawbacks in their use in more demanding applications. One way to minimize these difficulties is to use hybrid vegetable-synthetic reinforcements. In general, hybrid reinforcements are used as laminates or as random mixtures. In that case, delamination may become a concern^[1]. One way to minimize this problem is to use a hybrid reinforcement made of fabrics obtained by weaving vegetable and synthetic fibers. Our group^[2-5] has been using hybrid vegetable-vegetable and vegetable-synthetic fibers as reinforcement to produce thermoset composites. These fabrics are strong and lighter than those made of glass fibers alone^[5]. In the present work the mechanical properties of polyester composites reinforced by hybrid vegetable/glass fabrics were investigated as a function of fiber content, identity and test direction.

Experimental

Unsaturated polyester was supplied by Resana S.A. and cured with 1% MEK supplied by VI. Jute (10/2), and glass fiber (111A408) roving and were supplied by Cia. Têxtil Castanhal S.A. / PA; and Owens Corning do Brasil S.A. respectively. Plain weave hybrid jute/glass fabrics having 41 jute strings and 42 glass roving per 10x10cm² were hand weave. The fabric obtained had 44% (wt.) vegetable fibers (jute) in the warp and 56% (wt.) glass fibers in the weft directions. Composites with varying fiber contents were compression molded. The fabrics were cut up

according to the mold dimensions (170 x 140mm), pre-impregnated with the resin and placed in the mold. Excess resin was poured over the fabrics, the mold was closed under 8-ton force applied for 4h before unmolding. Composite plates (140x170x2,5mm) with up to 4 layers of fabric, were made this way. Mechanical testing samples were manually sawed-off from these plates. Care was taken to ensure proper fabric alignment so that samples with longitudinally oriented vegetable or glass fibers could be obtained. Tensile, flexural and impact testing were carried out at room temperature according with ASTM D3039; D790 and D256 rules, respectively. Tensile and flexural tests were carried out on a Lloyd LR/10KN universal testing apparatus and Izod impact testing on a Ceast Resil 5,5J impact equipment.

Results and Discussion

The mechanical properties of the composites as a function of total fiber content and test direction are shown in Figures 1. It is shown (Fig. 1A) that the tensile strength of the composites increase with fiber content and identity of the fiber aligned along the test direction. As expected, best properties were obtained for the composites tested along the glass direction as the mechanical properties of these fibers are considerable higher than those of jute^(2,4-5). Increases in relative tensile strengths of 51% along the jute direction and 570% along the glass direction were obtained for composites with 58 wt.% (i.e. 26% jute and 32% glass) total fiber content.

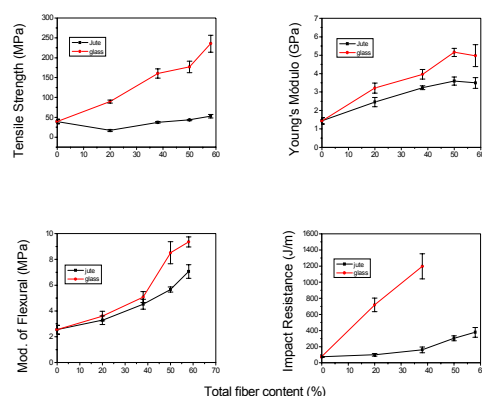


Figure 1. Mechanical properties of vegetable/glass hybrid fabric reinforced polyester composites as a function of total fiber content, identity and test direction. Jute and glass refer to the composites tested along the jute and glass direction, respectively.

Similar results were obtained for the effect of fiber content and test direction on the modulus of the composites (Fig.1B and 1C). Relative increases in tensile modulus of up to 264 and 345% were obtained for composites with 58% total fiber content tested along the jute and glass fiber directions, respectively. As for the flexural modulus, relative increases of up to 177% and 267% were obtained for the composite with 58% total fiber content tested along the jute and glass fiber directions, respectively. These results were expected and may be associated with the individual properties, contents and thicknesses of the rovings used to produce the fabric employed to produce the composites being investigated.

Figure 1D shows the impact properties of the composites to be strongly dependent on total fiber content, identity and test direction. Best results were obtained for the samples

tested perpendicularly to the glass fibers. The impact strength values for the composites with total fiber contents greater than 38% could not be obtained for the composites tested perpendicularly to the glass fibers as the impact strength of the samples with 50 and 58% total fiber content was greater than the equipment capacity. At a total fiber content of 38%, a relative increase of 220% and 1484% were obtained for the composites tested perpendicularly to the jute and glass fibers respectively and at 58% total fiber content, an increase of 402% was obtained for the composite tested perpendicularly to the jute.

Acknowledgements

We are indebted to Resana S.A., Owens-Corning do Brasil and VI Produtos Químicos for raw materials; to Mr. J.L.G. Silva, for making the fabrics; to PADCT/CNPq, project # 620343/98-2 and to CNPq for the financial support.

References

1. A.K.BLEDZKI, S.REIHMANE, J.GASSAN, Journal of Applied Polymer Science, 59 9(1996), 1329-1336
2. L.H.CARVALHO, K.JOSEPH, M.S.NÓBREGA, In: IV Simposio Argentino de Polimeros, Cordoba, 1999. Anais. Cordoba Argentina, (1999), 67-71.
3. K.JOSEPH, L.H.CARVALHO, Anais do 5º Congresso Brasileiro de Polimeros. Águas de Lindóia, São Paulo, ABPol, 1999, 834-839.
4. M.M.S.NÓBREGA E L.H.CARVALHO, Anais do SLAP2000, Havana, Cuba, (2000), 236.
5. L.H.CARVALHO; W.S.CAVALCANTI e M.M.S.NÓBREGA, CBECIMAT 2002, Natal, Brasil, 2002, 236

COMPORTAMIENTO DE NANOPARTICULAS MAGNETICAS TRATADAS CON DIFERENTES CANTIDADES DE AGENTES DE ACOPLAMIENTO INTRODUCIDAS EN HDPE

Raquel Guadalupe Ruiz-Moreno*(1,2), Luis Alfonso García-Cerda (1),
Oliverio Rodríguez-Hernandez (1),

1. CIQA, Blvd. Enrique Reyna Hermosillo #140 C.P. 25100 Saltillo Coahuila.

2. Instituto Tecnológico de Saltillo, Depto. De Metal-Mecánica. Blvd.. V. Carranza #140,
C.P.25100, Saltillo, Coah. México.E-mail: rgruiz@hotmail.com

Resumen

Se trataron en solución nanopartículas magnéticas con 1 y 2 % en peso de agentes de acoplamiento y dispersión para establecer el comportamiento de las mismas al incorporarlas en una matriz de HDPE por mezclado. El material compuesto obtenido se moldeó a presión para posteriormente realizar pruebas de tensión, magnetometría y microscopía electrónica de barrido, a fin de evaluarlo.

Introducción

La modificación química superficial con complejos de tipo ligante utilizados en refuerzos en forma de partículas son de suma importancia para promover la dispersión de las partículas y evitar la aglomeración de las mismas. La selección del agente de acoplamiento dependerá de la composición química de las especies involucradas en el material compuesto y las propiedades finales del mismo. Para incorporar el agente a la carga se puede realizar de dos maneras: en forma directa, donde se mezclan polímero, carga y agente al mismo tiempo, o bien, tratando previamente la carga con el agente y después agregar la carga al polímero.

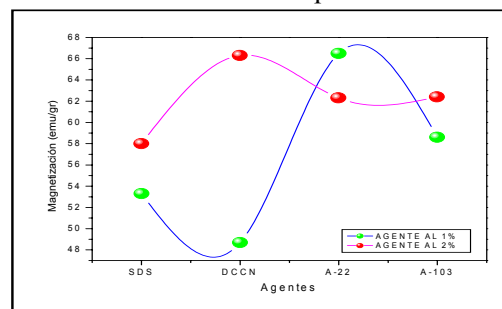
Parte Experimental

La obtención de las nanopartículas se realizó por el método de coprecipitación química en donde se mezclaron cloruros férricos y cloruros ferrosos (2:1) y fueron neutralizados por una solución de hidróxido de amonio al 10% en exceso. Después de lavar las partículas magnéticas varias veces, se agregó en la misma solución acuosa los agentes de acoplamiento en proporciones de 1

y 2 % con respecto a 5 gr promedio de cada reacción de síntesis. Se eliminó el agua de las nanopartículas y se secaron a temperatura ambiente. Las nanopartículas se caracterizaron por rayos X y magnetometría. Posteriormente se incorporaron al HDPE por mezclado en un mezclador tipo bambury Brabender Plasticorder PL-2000 en proporciones de 1% con respecto a 75 gr que es la base de llenado del mezclador a una temperatura de 160 °C con una velocidad de mezclado de 60 r.p.m. en un tiempo de 15 min. El material compuesto se moldeó por compresión a 180 °C para obtener placas que permitieran evaluar el material compuesto con pruebas de tensión en una máquina Instron acorde a la norma ASTM-D638, se realizaron pruebas de magnetometría en un magnetómetro de muestra vibrante LaKeShore 7300 y el análisis morfológico se determinó por microscopía electrónica de barrido en un microscopio Top con 510.

Resultados

En la Fig. 1 se muestra el comportamiento magnético de las nanopartículas al agregar cantidades diferentes de agentes. Se puede denotar que aunque la variación de magnetización es pequeña el comportamiento es distinto según el agente utilizado, tal es el caso de el DCCN que aumenta la



magnetización de las nanopartículas drásticamente al aumentar la cantidad de agente, mientras que para el caso del A-103 la tendencia es disminuir al aumentar la cantidad de agente.

Fig. 1. Magnetización de las nanopartículas tratadas con los diferentes agentes de acoplamiento

Los valores de tensión de los materiales obtenidos se presentan en el grafico de la figura 2. Las variaciones son muy pequeñas afectando la cantidad del agente involucrado, sin embargo se marca un aumento drástico cuando se utiliza el A-103.

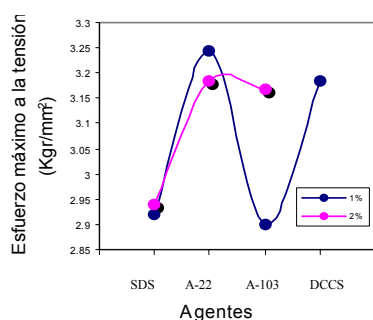


Fig 2. Efecto en el esfuerzo máximo a la tensión de los materiales compuestos con nanopartículas magnéticas.

En la fig. 3 se muestra una microestructura de los materiales involucrados en donde se observa la interacción de las nanopartículas con la matriz. Además el tamaño promedio que se presenta es menor a 100 nm.

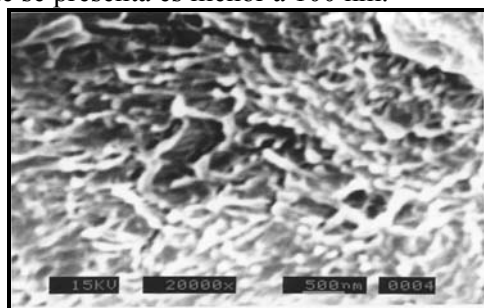


Fig 3. Morfología del material compuesto con nanopartículas magnéticas tratadas con DCCN como agente de acoplamiento.

Conclusiones

Al agregar nanopartículas magnéticas tratadas con agentes de dispersión o acoplamiento al HDPE es posible obtener mayores valores de magnetización cuando se incorpora el 1% de nanopartículas a la matriz, sin embargo, dependerá dicho efecto de la especie del agente. Los valores de esfuerzo máximo a la tensión aumentan pero no presentan una notable variación al aplicar diferentes aditivos, pero se pueden lograr valores similares a los registrados con mayores cantidades de nanopartículas presentes en la matriz sin aditivos. Se logró una mejor interacción matriz-carga y mayor dispersión de las nanopartículas.

Referencias

1. Stepek, J., Daoust, H. Ed Springer-Verlay, New York, 1983. (pp 70-98).
2. Parkinson, D. Inst. Rubb. Ind. London 1957.
3. Ultraki, L. Hanser, New York, 1989.
4. C. P. Pariso Antec, 1990. (pp 1949-1951).
5. Plueddemann, E. P. Plemun Press, Neww York 1982. (pp 1-4.64.131).
6. Xanthos, M. Recent Advances. Polym. Eng. and Scie. 1988. (vol. 28 (21), pp 1392-1400).
7. Felix, J. M. And Gatenholm, J. Appl. Polym. Scie. 1990. (vol 42, pp 123-125)
8. Ramírez Vargas. Diplomado en Polímeros CIQA, Saltillo.
9. M. R. Mitkowski. Antec 1989. (pp 1894-1895)
10. Dr. P.W. Dufton. Functional Additives for Plastics, 1994.
11. Salvatore J. Monte Ken-React. Reference Manual Kenrich Petrochemicals. 1995.
12. S. J. Monte, G. Sugerman, PHD. American Chemical Society. 1982
13. Manual Aerosol and Surfactantes. Cytec.
14. Chris Rauwendaal. Polymer Mixing. A Self-Study Guide. HANSER.
15. P.W. Dufton. Functional Additives for Plastics. (1994).
16. G. Kataby, A. Ulman. Langmuir, 14 (1998), p.1512.

NON-LINEAR ANALYSIS OF CEMENT MATRIX REINFORCED WITHSISAL FIBRES IN BENDING

Paulo Roberto Lopes Lima^{1*} and Romildo Dias Toledo Filho²

¹Department of Technology, State University of Feira de Santana, BR 116, km 03, Feira de Santana, Bahia, Brazil, e-mail: paulolop@uefs.br

²Civil Engineering Department, COPPE, Federal University of Rio de Janeiro, P.O. Box 68506, Rio de Janeiro, Brazil, e-mail: toledo@labest.coc.ufrj.br

Introduction

The flexural strength of cement-based materials is important for many current applications such as road slabs, airfield runways, roofing tiles, sewage pipes and architectural wall panels. The plain concrete is a material with low flexural strength and low capacity to absorb energy when submitted to bending efforts, being that one of the main reasons for introducing fibres to concrete. While the cement matrix fails in a fragile way in the occurrence of the cracking tension, the fibres added to the concrete allow the continuity of tension transfer along the cracks, maintaining the structural integrity and cohesion of the composite.

In this study a sectional analysis was developed to derive a non-linear model for flexural strength of sisal fibre reinforced mortar composites (SFRMC). The non-linear stress-strain curves in tension and compression, used in present model, for these composites has been derived by Lima & Toledo Filho [1] and Lima *et al* [2]. These models take into account the strength of matrix and the properties of the reinforcement such as length, orientation, ultimate strength, and the bond strength fibre-matrix.

NON-LINEAR ANALYSIS

In figure 1 it is shown the cross section of a composite beam submitted to flexural and the corresponding tensile and compressive stress-strain curves.

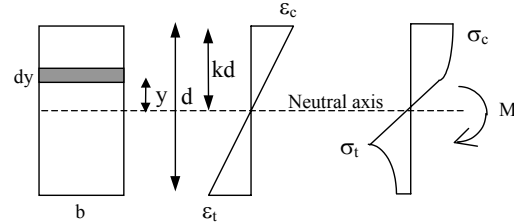


Figure 1. Stress and strain distribution in flexure

The equilibrium of the section in figure 1 results:

$$N = \int_0^{kd} (\sigma_c \cdot b) dy - \int_0^{d-kd} (\sigma_t \cdot b) dy = 0 \quad (1)$$

$$M = \int_0^{kd} (\sigma_c \cdot b \cdot y) dy + \int_0^{d-kd} (\sigma_t \cdot b \cdot y_t) dy \quad (2)$$

where

M is bending moment;

σ is stress;

$dA = b \cdot dy$;

y is the distance of the dA until to neutral axis;

kd is the position of the neutral axis.

Due of the linear distribution of strain, the curvature of the section, ϕ , is given by:

$$\phi = \frac{\epsilon_c}{kd} = \frac{\epsilon_t}{d - kd} = \frac{\epsilon}{y} \quad (3)$$

The strain in any point of the section is:

$$\epsilon_i = \epsilon_c - \phi y \quad (4)$$

where ϵ_c is the maximum compressive strain.

The theoretical moment-rotation relationship is computed using a computer

model developed for this study. Following procedure was used: 1) Define the geometric and materials properties; 2) Select ε_c ; 3) Choose trial value of k ; 4) Numerically integrate composite compressive and tensile stress over their respective areas to find the equilibrium (Eq. 1); 5) If equilibrium is not reached, adjust k and repeat procedure until internal forces are balanced; 6) Compute internal moment by summing moments of internal forces (Eq. 2); 6) Compute curvature ϕ ; and 7) Compute deflection.

Experimental validation

To validate the proposed model, four points flexural tests were carried out in specimens of dimensions 100 mm x 100 mm x 400 mm. Composites reinforced with 1%, 2% and 3% of randomly distributed sisal fibre (25 mm long) were produced using a mortar matrix with a cement-sand ratio of 1:1 (by weight) and a water-cement ratio of 0.4. The specimens were tested on a 100 kN Shimadzu testing machine at a deflection rate of 0.5 mm/min. Deflections were measured in the central zone of the specimen as shown in Fig. 2.



Figure 2. Flexural test set-up

The experimental and analytical stress-strain curves are shown in Fig. 3. The properties of the used sisal fibre are: $E_f = 19300$ MPa, $\sigma_{fu} = 570$ MPa, $\tau_{fu} = 0.40$ MPa, $\varepsilon_{fu} = 2.9\%$ and $r = 0.12$ mm [3].

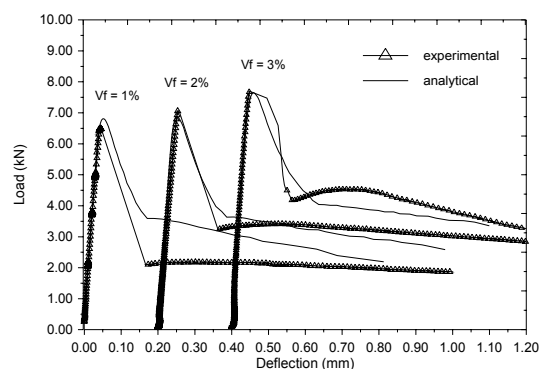


Figure 3. Load-deflection curve of composite beam reinforced with sisal fibre

Conclusion

The non-linear analysis used in this paper results in analytical curves that predict the load-deflection behaviour of the SFRMC with a reasonable accuracy. From the experimental load-deflection curves it can be seen that the addition of short sisal fibre slightly improved the post-cracking behaviour of the composites in bending.

References

- P.R.L.LIMA and R.D.TOLED0 FILHO, in COMAT 2001, Mar del Plata, 2001
- P.R.L.LIMA, R.D.TOLED0 FILHO and S. M. FREITAS, in COMAT2001, Mar del Plata, 2001
- R.D.TOLED0 FILHO, Ph.D Thesis, DEC/PUC-Rio, 1997

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF BENTONITE/POLY VINYL BUTYRAL NANOCOMPOSITE FILM

Adriana G. Moreira¹, Hélio Wiebeck¹, Jo Dweck², Pêrsio de Souza Santos¹, Francisco R. Valenzuela-Díaz¹

1) LMPSol, PMT, U. of São Paulo, Brazil 2) School of Chemistry, Federal U. of Rio de Janeiro, Brazil

Natural Wyoming bentonite/poly vinylbutyral nanocomposite film was prepared without previously transforming the clay into organophilic by the addition of quaternary ammonium salts. Waste PVB films from the automotive industry containing approximately 30% of plastifier was dissolved in ethanol and the solution was added to a clay/ethanol/water dispersion containing 4,0% of Wyoming sodium bentonite. Films containing 5% of clay were obtained by pouring the mixture on glass plates and drying at room temperature. The intercalation of the PVB between the layers of the clay mineral was confirmed by XRD and TEM. The films were also characterized by IR and DSC.

Introduction

The nanocomposites silicate/polymer are a new class of composites with attractive properties that has been intensely studied (1, 2). In those nanocomposites the lamellar crystals are separate, having polymeric material separating them and increasing the values of the interlamellar distances (intercalated nanocomposites), or the plates are in disorder and separate from the polymeric material (exfoliated nanocomposites). Intermediate cases, partially intercalated, partially exfoliated are usually found. For water insoluble polymers the nanocomposites are usually obtained by transforming a sodium bentonite into organophilic. In our case, the polymer was added without submitting the bentonite the any pretreatment.

Experimental

A PVB film was used, containing approximately 30% of plastifier, furnished by the automotive industry. The clay was a

Wyoming sodium bentonite, Sigma, furnished by Fisher. The method used was described in reference (3)., It consists, basically, in the preparation of a water-ethanol-clay dispersion and in the addition of an alcoholic solution of PVB. The mixture was poured in a glass plate and allowed to dry at room temperature. Films were obtained containing 5% in mass of clay and without clay. The films were characterized by DRX, DSC (in N₂), IR and TEM.

Results and Discussion

In Figure 1 it can be observed that the film containing clay presents reflexion corresponding to the d_{001} distance (distance among the lamellas) of 6 nm, indicating the intercalation of the polymer into the galleries of the smectitic clay mineral. The film without clay show a d_{001} distance of 1 nm, characteristic of a dehydrated Na-smectite without organic matter into the galleries. The reflexion at 0,4 nm, corresponds to PVB, as it can be observed in the in the X-ray diffraction curve of the PVB film without clay.

In Figure 2 it can be observed that the IR curves of PVB stayed practically unaffected,

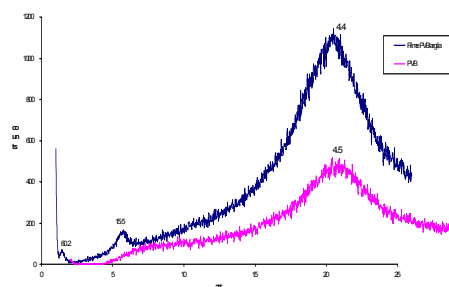


Figure 1 - Comparison of DRX between the film of PVB/clay and film without clay.

evidencing that no great modification has occurred either in the structure of the polymer or from reactions on the clay mineral surface.

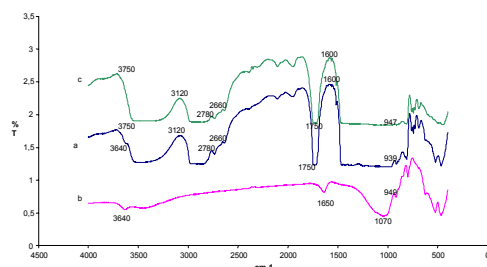


Figure 2 – IR curves: a) PVB/clay film; b) bentonite as received; c) PVB film.

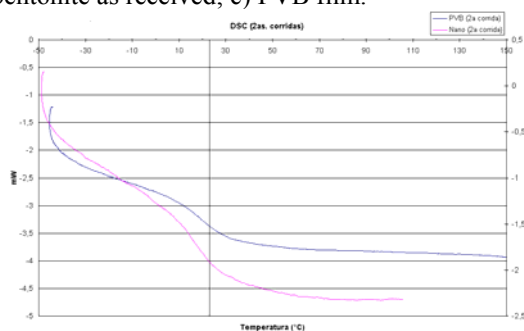


Figure 3. DSC curves.

The TG temperatures (Figure 3) for both films was between 10 and 20°C.

The TEM (Figure 4) show the exfoliated clay mineral particles.



Figure 4. Transmission electron micrograph of the PVB/clay film. Scale bar 100nm.

Conclusions

It is possible to prepare bentonite/PVB nanocomposite films containing 5% of Na-bentonite, without previously transforming the clay in organophilic. The polymer is intercalated between the exfoliated layers of the smectite giving a basal reflexion of 6 nm.

Reference

- 1) Pinnavaia, T.J., Beall, G.W. (eds). Polymer-Clay Nanocomposites, John Wiley & Sons, 2000.
- 2) Alexandre, M., Dubois, P., Materials Science and Engineering, 28, 1-63 (2000).
- 3) Moreira, A.G, Christo, R.S., Valenzuela-Díaz, F.R., SLAP 2000, Book of Abstracts, p. 218.

CARACTERIZACIÓN MECÁNICA DE UN MATERIAL COMPUESTO PARA SU USO EN PROTESIS POR ARRIBA DE LA RODILLA

C. Ley Leal, R.F. Vargas Coronado, J.V. Cauich Rodríguez
Centro de Investigación Científica de Yucatán
Calle 43 #130, Col. Chuburná de Hidalgo
C.P. 9200, Mérida, Yucatán, México.
E-mail: jvcr@cicy.mx

Introducción

Uno de los apoyos más comunes requeridos por las personas que han perdido alguna extremidad son las prótesis externas o exoprótesis. Según datos recopilados en el Centro de Rehabilitación de Órtesis, Prótesis y Ayudas Funcionales de Yucatán (CROPAFY), las prótesis por arriba de la rodilla son las de mayor demanda y un alto porcentaje esta asociado a enfermedades crónico degenerativas.

En el diseño y la fabricación de prótesis, el tipo de material utilizado para su elaboración es de vital importancia. Los materiales estructurales afectan la resistencia y el peso de las prótesis y la prótesis óptima para un individuo en particular puede incluir una gama amplia de materiales [1]. Los mejores materiales se han logrado mediante el uso de materiales compuestos, especialmente los de tipo laminado [2,3]. Las prótesis elaboradas con laminados plásticos tienen como ventaja un mejor control sobre su resistencia, rigidez y espesor del producto terminado [4].

Las matrices poliméricas comúnmente utilizadas para elaborar prótesis incluyen las resinas poliéster, epóxicas y acrílicas y entre los textiles de refuerzo se encuentran el nylon, algodón, fibra de carbón y kevlar.

En el presente trabajo se estudian las propiedades mecánicas de un material compuesto con potencial uso en la elaboración de exoprótesis por arriba de la rodilla. El material compuesto fue elaborado con resina poliéster como matriz y textiles de algodón y nylon como refuerzo. Se presentan los resultados del efecto de la orientación de los textiles en sus propiedades de impacto y flexión en 3 puntos.

Metodología

Las probetas para los ensayos mecánicos se elaboraron con 10 g de una resina poliéster comercial (Resinas de Mérida) y 2.5% p/p de catalizador (Resinas de Mérida). Esta composición proporcionó un tiempo de curado de 53.9 min. y una temperatura máxima de 79.6°C.

Los laminados se elaboraron por moldeo a compresión utilizando la matriz anterior y como textiles de refuerzo nylon (N) y algodón (A) (Ortopedia de México). Los textiles fueron incorporados en capas en el siguiente orden: NAAN, NNNN, AAAA. Las pruebas de impacto se llevaron a cabo según la norma IZOD/ISO 180 [5] en un péndulo de impacto Resil 25 marca CEAST modelo 6545. Las dimensiones de la probeta fueron 80x10x4 mm y una muesca de 2 mm. Los ensayos a flexión en 3 puntos se realizaron en una máquina de pruebas universales Shimadzu AG-I según la norma ISO 178:1997 [6]. Las dimensiones de estas probetas fueron de 80x15x4mm. Las probetas fueron ensayadas una semana después de su preparación y cortadas a diferentes orientaciones de los textiles. Prótesis elaboradas en el CROPAFY con textiles de nylon y algodón, fueron utilizadas como material de referencia.

Resultados y discusiones

La Tabla 1 muestra el efecto de la composición de los textiles empleados y su orientación en las propiedades a impactos de los materiales compuestos estudiados. En esta tabla se puede observar que los materiales compuestos de nylon y algodón (NAAN) y aquellos solo preparados con nylon (NNNN) presentaron propiedades inferiores al material de referencia. Sin embargo, aquellos

elaborados solo con algodón (AAAA) fueron superiores aunque sus propiedades disminuyeron con el ángulo de orientación.

Tabla 1. Propiedades al impacto de materiales compuestos elaborados con textiles de algodón y nylon y resina poliéster.

Muestra	Orientación	Energía Absorbida (J)	Resistencia al impacto	
			KJ/m ²	J/m
Prótesis	45°	0.58 ± 0.10	26.49 ± 3.5	223.92 ± 33.06
NAAN	0°	0.34 ± 0.07	10.16 ± 2.18	84.50 ± 17.05
	45°	0.53 ± 0.05	17.69 ± 1.77	141.33 ± 17.8
	90°	0.55 ± 0.04	17.35 ± 1.53	146.57 ± 11.81
NNNN	0°	0.47 ± 0.08	16.72 ± 3.19	136.04 ± 26.04
	45°	0.51 ± 0.18	18.71 ± 7.92	148.03 ± 60.05
	90°	0.28 ± 0.05	9.86 ± 1.81	79.32 ± 15.68
AAAA	0°	1.57 ± 0.17	49.87 ± 5.47	396.66 ± 43.67
	45°	1.78 ± 0.14	36.9 ± 4.65	294.94 ± 36.98
	90°	0.69 ± 0.10	22.45 ± 3.92	179.54 ± 32.07

Tabla 2. Propiedades a flexión de materiales compuestos elaborados con textiles de algodón y nylon y resina poliéster.

Muestra	Orientación	σ (MPa)	E (MPa)	ε (%)
Prótesis	45°	39.83 ± 5.24	1731.77 ± 317.94	3.34 ± 0.41
NAAN	0°	42.28 ± 2.71	2719.47 ± 589.71	3.07 ± 0.15
	45°	62.18 ± 1.86	5332.38 ± 456.20	4.61 ± 0.46
	90°	59.37 ± 2.91	2460.23 ± 348.06	6.13 ± 0.21
NNNN	0°	52.98 ± 3.06	1942 ± 88.69	4.76 ± 0.12
	45°	47.96 ± 2.84	3067.24 ± 605.69	4.36 ± 0.46
	90°	50.36 ± 2.33	2867.67 ± 165.36	3.27 ± 0.30
AAAA	0°	22.59 ± 2.28	968.65 ± 140.34	5.51 ± 0.41
	45°	49.34 ± 3.67	2292.21 ± 166.89	5.27 ± 0.24
	90°	10.52 ± 1.46	386.93 ± 65.61	5.25 ± 0.94

En cuanto a las propiedades a flexión, los materiales elaborados con nylon-algodón y solo con nylon, en todas las orientaciones estudiadas, exhibieron una resistencia a la flexión superior al material de referencia. Sin embargo, los materiales compuestos elaborados solo con algodón y orientados a 45° mostraron propiedades similares a las prótesis reales (ver Tabla 2).

Conclusiones

Las propiedades de impacto y a flexión exhibidas por los materiales compuestos dependieron de la composición del textil de refuerzo, de su orientación y del tipo de ensayo. Los materiales compuestos elaborados con nylon-algodón presentaron las mejores propiedades a flexión mientras que aquellos preparados solo con algodón mostraron una mejor resistencia al impacto. En general, la orientación de los textiles a 45° mostró un efecto benéfico en todas las formulaciones.

Referencias

1. King MW, Zhang, Z and Guidoin, R. J. Text. Appar., Techn. Manag. 1, 3, (2001).
2. Hull D., *An introduction to composite materials* (Cambridge, CUP, 1993)
3. Cowie J. M., "Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials" (Chapman and Hall, New York, 1991) p.8-14.
4. Oksman, K, Wallstrom, L Berglund, LA and Toledo, RD. J. Appl. Polym. Sci. 2002; 84, p. 2358- 2365.
5. ISO:178:1997. Plastics- Determination of Flexural Properties, British Standard, Segunda Edición, Septiembre 1993.
6. ISO-180 IZOD Impact Resistance of Plastics-ASTM D256; "Standard Test Methods for Determining the Pendulum Impact resistance of Notched Specimens of Plastics"

PERCOLACIÓN ELÉCTRICA DE MEZCLAS DE POLÍMEROS INMISCIBLES Y NEGRO DE HUMO

J. Guillén Mallette

Centro de Investigación Científica de Yucatán; Calle 43 Núm. 130; Chuburná de Hidalgo; 97200 Mérida, México. jguillen@cicy.mx

Introducción

La naturaleza inmiscible de la mezcla produce que el NH tenga una mayor interacción con uno de sus integrantes, lo que promueve su localización preferencial en uno de los polímeros. La morfología de la mezcla polimérica y la morfología del NH determinan el nivel de conductividad del sistema. El umbral de percolación eléctrico del sistema se presenta cuando es alcanzada una relación de componentes que permite fases continuas del NH y de su polímero huésped (*i.e.*, fases bicontinuas).

El modelamiento de propiedades eléctricas en estos sistemas es complejo. Hasta ahora, no han sido desarrollados modelos que permitan predecir el umbral de percolación de sistemas trifásicos compuestos para un par de polímeros inmiscibles y NH. Este estudio propone un modelo que permite calcular V_f^* para una composición definida de polímeros.

Parte Experimental

Fueron preparadas mezclas de polímeros inmiscibles con una concentración constante de NH del 5% en peso de cuatro tipos, tres altamente conductivos (valor DBP alto) y tres polímeros. Con estos materiales, fueron elaboradas dos mezclas de polímeros inmiscibles, PET/PMMA y PEAD/PET, con NH, en un mezclador Brabender. Con estos materiales fueron preparadas placas por moldeo por compresión para obtener probetas para medir la resistividad volumétrica empleando un electrómetro Keithley 6217A y un multímetro Fluke. También fue evaluada la morfología de las mezclas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía óptica.

Resultados

Existe una gran diferencia en resistividad según el tipo de NH en mezclas PET/PEAD. Asimismo, la resistividad de las mezclas disminuye al incrementarse el contenido de PET en las mezclas, siendo más evidente a un 20% de PET con NH's más estructurados. A altos contenidos de PET, es evidente una resistividad menor en las mezclas con el NH Ketjenblack. Por otro lado, en mezclas PET/PMMA, es observado un cambio menor en resistividad al incluir NH BP-2000 de tan solo cuatro órdenes de magnitud a contenidos de 40-60% de PET.

Pruebas con solventes demostraron una localización preferencial del NH en PET en mezclas PET/PMMA y en PEAD en mezclas PET/PEAD.

La morfología polimérica muestra a altos contenidos de polímero-NH una fase continua y una fase dispersa en forma de esferas o dominios alargados. Después de inversión de fases, la fase polímero-NH tiene forma de hojuelas o dominios esféricos, con tamaños que disminuyen al emplear negros de humo más estructurados, donde los dominios "dispersos" están sinterizados formando un sistema con de fases bicontinuas.

La morfología del NH en PMMA muestra formaciones (*i.e.* partículas, agregados y aglomerados) distribuidas heterogéneamente, mientras que en PEAD muestra formaciones distribuidas homogéneamente.

Discusiones

La morfología de la mezcla polimérica con NH determinan el nivel de conductividad del sistema. Los factores que intervienen en este proceso interactivo son principalmente el esfuerzo de corte durante el proceso de mezclado, tensiones interfaciales, y los

propios del NH como estructura y concentración en el polímero huésped.

Los mecanismos de dispersión como de distribución determinan el contenido y morfología de NH en el polímero huésped y en la interfase polimérica. Un *mecanismo dispersivo* produce mayor concentración de NH en la interfase polimérica y una menor concentración de NH el polímero huésped, distribuido homogéneamente. Esto es debido, entre otros factores, a una tensión interfacial polímero-NH baja (e.g. polaridad polimérica baja). A su vez, un *mecanismo distributivo* produce una menor concentración de NH en la interfase polimérica y una mayor concentración de NH en el polímero huésped, distribuido heterogéneamente. Esto se debe a una tensión interfacial polímero-NH alta (e.g. polaridad polimérica alta). En cualquier caso, cuando el polímero huésped es semicristalino, el NH se localiza preferentemente en su fase amorfa.

La percolación eléctrica es alcanzada en mezclas PET/PEAD a contenidos bajos de PET con el NH más estructurado (Printex), a contenidos medios de PET con el NH medianamente estructurados (BP-2000 y Ketjenblack) y a contenidos altos de PET con el NH menos estructurado (Vulcan).

Con base en las discusiones de este estudio y en las teorías de Janzen, es posible proponer un modelo que permita calcular el umbral de percolación, V_f^* . El siguiente modelo permite calcular esta concentración para una composición definida de polímeros (e.g. 80/20). En cualquier caso, el sistema trifásico es conductivo cuando las fases de polímero huésped y NH son continuas.

$$V_f^* = \frac{(1 - c_h) V_{hc} (1 - X_h)}{1 + (Z^{1+4X_h} - 1) \rho v}$$

Aquí, c_h , V_h , X_h son respectivamente la cristalinidad, fracción de polímero continuo y polaridad del polímero huésped. Z es el número de coordinación que define el número de contactos entre partículas de NH. ρ y v son la densidad y valor de absorción de plastificante del NH.

La Fig. 1 presenta las tendencias del modelo propuesto. Se observa claramente una disminución exponencial de V_f^* al disminuir el contenido de polímero huésped y al aumentar la polaridad del polímero huésped. Como se ha mencionado, cuando la polaridad del polímero aumenta los efectos dispersivos disminuyen debido a la baja polaridad del NH. Esto promueve una distribución heterogénea de agregados de partículas de NH dispersas. También es observado que al aumentar la estructura del NH, polaridad y fracción de polímero huésped, disminuye V_f^* .

Este modelo predice cualitativamente las tendencias de V_f^ en las mezclas de este estudio, así como de varios estudios reportados en la literatura donde el tiempo de mezclado produce una buena dispersión del NH.*

Conclusiones

Fue estudiada la resistividad volumétrica de mezclas de polímeros inmiscibles y NH. Existe una localización preferencial del NH en el polímero con quien tenga una menor tensión interfacial. El sistema conduce cuando ha sido alcanzada la continuidad tanto de la fase de polímero huésped como la del NH. Ha sido propuesto un modelo que predice el umbral de percolación eléctrico a partir de parámetros conocidos de los componentes.

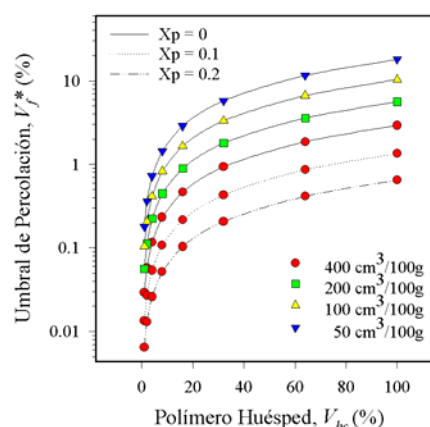


Fig. 1 Umbral de percolación según modelo propuesto

PERCOLACIÓN ELÉCTRICA DE COMPUESTOS BIFÁSICOS POLÍMERO-NEGRO DE HUMO

J. Guillén Mallette*, P. Fuentes Carrillo,

J. Canché Barrera y C. Cupul Manzano

Centro de Investigación Científica de Yucatán; Calle 43 Núm. 130; Chuburná de Hidalgo; 97200

Mérida, México. iguillen@cicy.mx

Introducción

Las propiedades eléctricas de un polímero aislante pueden ser modificadas cuando se mezcla con partículas conductoras, como polímeros intrínsecamente conductores, polvos metálicos, grafito o negro de humo (NH) para formar compuestos poliméricos electroconductivos. El NH es el relleno conductor más comúnmente usado. Está compuesto de partículas coloidales de muy baja polaridad que proveen una buena dispersión en matrices poliméricas. Las partículas forman agregados y éstos, a su vez, aglomerados.

La conductividad eléctrica es una función de la concentración de NH y de las interacciones que se establecen entre los componentes del sistema. Esto determina la distribución y dispersión del NH, y por lo tanto, su morfología. La percolación eléctrica es alcanzada cuando la fase de NH es continua en la matriz. Este estudio propone un modelo que predice el umbral de percolación eléctrico, a partir del concepto del número de contacto entre partículas y la estructura del NH.

Parte Experimental

Fueron preparadas mezclas binarias de polímeros con NH. Se emplearon cuatro tipos de NH a diferentes concentraciones, tres de ellos altamente conductivos (valor DBP alto), y cuatro clases de polímeros: dos polietilenos (PE), un poliestireno (PS), un policarbonato (PC), un polietileno tereftalato (PET) y un polimetil metacrilato (PMMA). Las mezclas fueron hechas en un mezclador Brabender. Con estos materiales fueron preparadas placas por moldeo por compresión para obtener probetas para medir la resistividad volumétrica empleando un electrómetro Keithley 6217A,

para muestras con alta resistencia eléctrica, y un multímetro Fluke, para muestras con bajas resistencias. En todos los casos fue empleada pintura de plata sobre las placas para evitar la resistencia de contacto. La morfología del NH fue evaluada empleando muestras diluidas mediante microscopía óptica.

Resultados

El cambio de resistividad volumétrica respecto a la concentración de NH es mostrado en una curva típica, *Fig. 1*. Es observado como a medida que aumenta la concentración de NH disminuye la resistividad, primero en forma exponencial, y después del punto de percolación eléctrico, característico para cada sistema, en menor medida. Haciendo una comparación entre las curvas, es evidente que el empleo de NH's estructurados induce una mayor pendiente en la resistividad a bajas concentraciones de NH, y por otro lado, una menor resistividad a altas concentraciones. También, que en ciertos sistemas a muy bajas concentraciones de NH es observado un ligero aumento de la resistividad.

Los comportamientos anteriores los podemos agrupar en dos grupos. El primero corresponde a los sistemas formados por polietileno y NH, y el otro, al resto de los sistemas bifásicos. En el primer grupo, es observado como existe una gran diferencia en el punto de percolación eléctrico según sea el tipo de NH empleado. Mientras que en el segundo grupo, las diferencias son menores.

La morfología del NH en PMMA muestra formaciones (i.e. partículas, agregados y aglomerados) distribuidas heterogéneamente, mientras que en PEAD muestra formaciones distribuidas homogéneamente.

Discusiones

Las interacciones establecidas entre el polímero y el NH determinan su distribución y dispersión. Cuando la fase de polímero huésped es continua y cuando el NH contenido en él produce un aumento súbito en la conductividad de la mezcla es alcanzada la percolación eléctrica.

El mecanismo mediante el cual se establecen estas interacciones es el siguiente. Al ser incorporado el NH en el polímero fundido, sus estructuras son destruidas produciendo mayor área interfacial entre el polímero y el NH. En este proceso es formada una capa de polímero adherido en las estructuras del NH mediante un proceso de adsorción de cadenas poliméricas. Incorporado el NH, empieza el proceso de distribución y dispersión de las partículas de NH en la matriz, función del polímero adherido y sus características, como tensión superficial, concentración y área que cubre en las estructuras del NH, además de las condiciones del proceso. Así, puede favorecerse una distribución heterogénea u homogénea, respectivamente de agregados o partículas de NH dispersas. Cuando el material es enfriado, los cristales (*i.e.* en polímeros semicristalinos) desplazan al NH hacia la fase amorfa del polímero.

La predicción del umbral de percolación de V_f^* en estos sistemas bifásicos, polímero-NH, es compleja, ya que hasta ahora no ha sido desarrollado ningún modelo que prediga V_f^* para todos los sistemas. El modelo que enseguida se propone, incluye el concepto del número de coordinación dado por Janzen, un exponente que considera la contribución del mecanismo de distribución, la localización del NH en la fase amorfa de los polímeros y la estructura del NH.

$$V_f^* = \frac{(1-c)}{\left[1 + \left(Z^{1+4X_p} - 1\right)\rho v\right]}$$

Aquí, X_p es la polaridad del polímero, $(1-c)$ es la fracción amorfa del polímero, c es la fracción cristalina. Así, los esfuerzos de corte durante el mezclado en fundido contribuyen a la destrucción de la estructura del NH. Este

hecho aumenta el número de contactos entre partículas (número de coordinación) y la fracción de empaquetamiento máximo.

Los valores calculados con este modelo muestran tendencias y valores cercanos a los experimentales, tanto los de este estudio como los reportados en la literatura. Las diferencias entre ellos podrían deberse al efecto de la viscosidad sobre V_f^* .

Conclusiones

La percolación eléctrica de sistemas bifásicos polímero-NH fue estudiada. Se encontró que las interacciones establecidas entre los componentes durante el mezclado determinan la distribución y dispersión del NH. La percolación eléctrica es establecida cuando las fases de NH y polímero huésped son continuas, a la concentración mínima de NH.

Fue propuesto un modelo que predice el umbral de percolación V_f^* para sistemas de polímero y NH. El modelo se basa en los conceptos del número de contacto entre partículas y el factor de empaquetamiento del NH. Puede ser calculado *a priori* a partir de datos conocidos del polímero y NH. El modelo muestra tendencias cercanas a los valores experimentales de este estudio y a valores reportados en la literatura.

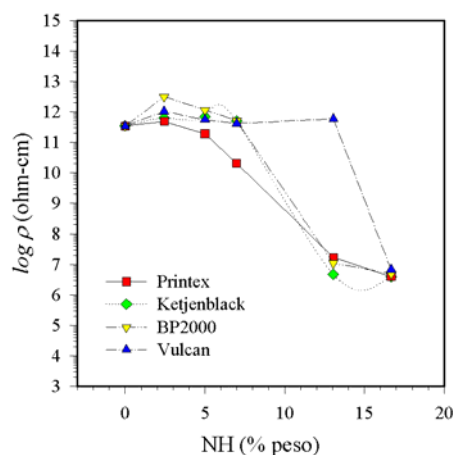


Fig. 1. Resistividad volumétrica del sistema PEAD/NH.

EFFECTO DEL TIEMPO DE CURADO EN LA CARACTERIZACION MECANICA DE MATERIALES COMPUESTOS REFORZADOS CON TEJIDO TIPO PETATILLO

Y. Gamboa-Ku, J. Flores-Estrella, J. Rodríguez-Laviada y C.R. Rios-Soberanis*
Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., Calle 43 # 130, Col. Chuburná de Hidalgo, Mérida, Yucatán, México.

Introducción

El refuerzo de los materiales compuestos puede ser en forma de capas de fibras unidireccionales, textiles tipo petatillo (woven) y colchoneta (mat). En muchas técnicas de procesos y aplicaciones, los refuerzos de fibra continua son preferidos a los de fibra cortada dado que los primeros ofrecen la posibilidad de predisponer las fibras en una orientación determinada. Entre estos, especialmente el tipo petatillo, están siendo desarrollados para sustituir los laminados multidireccionales convencionales, principalmente debido a sus excelentes propiedades en las direcciones ortogonales, excelentes propiedades de balance y mejor resistencia al impacto. Una ventaja adicional es que sufren tan solo un pequeño porcentaje de distorsión y desalineamiento entre sus fibras que la fibras no entretejidas durante los procesos de apilado en húmedo (wet lay up) y etapas de procesamiento. En este trabajo se analiza el efecto de curado de la matriz (resina epóxica) sobre las propiedades mecánicas del material compuesto.

Parte experimental

Se elaboraron laminas empleando resina epóxica DER 331 de Dow company y Encamina 1784 como agente de curado. Tejido tipo petatillo simple (1x1) constituido por fibra de vidrio tipo E fue utilizado con refuerzo (Figura 1). El sistema fue preparado pesando 90.72 gr. de resina y 41.28 gr del agente de curado, el cual se mezcló por espacio de unos minutos hasta obtener una mezcla homogénea, luego se procedió a poner la resina en la estufa de vacío la cual se encontraba precalentada a una temperatura

entre 46°C- 50°C con el objeto de extraer el gas producido durante la mezcla, habiéndolo extraído por completo, se extrajo el vacío de la estufa y se sacó la resina, la cual se esparció en los moldes preparados para proceder a su curado.

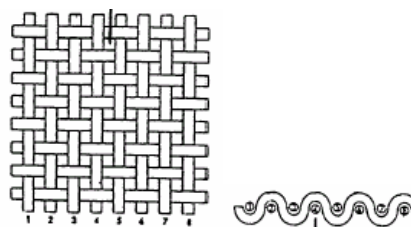


Figura 1.- Arquitectura del petatillo

Se llevaron a cabo tres procesos de curado, cada uno de ellos de acuerdo a la siguiente tabla:

Resina A	Curado a temperatura ambiente.
Resina B	Curado a 100°C por 2 horas
Resina C:	Proceso de la resina B mas un postcurado a 100°C por 2 horas

Tabla 1.- Procesos de curación

Las laminas se realizaron por el proceso de apilado en húmedo (wet lay up) el cual consistió en embeber el tejido de 30 x 30 cm en la resina. Una vez realizado la humectación, todo el sistema se curaba de acuerdo alguno de los procesos detallados en la tabla 1. Una vez enfriado el material se procedió al corte de probetas para ensayos mecánicos detallado en la figura 2.

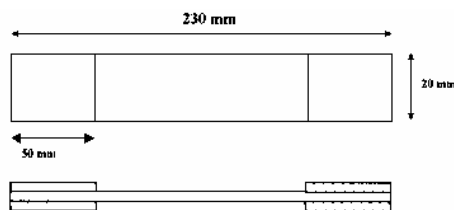


Figura 2.- Probetas para pruebas mecánicas.

Las probetas se clasificaron de acuerdo al proceso de curado y fueron sometidas a la prueba de tensión en la máquina universal de pruebas, usando una celda de carga de 5 KN. y una velocidad del cabezal 0.5 mm/min. de acuerdo a la norma ASTM D-638. Se tomaron datos de Módulo Elástico, Esfuerzo Máximo y Deformación Máxima.

Resultados y discusión

Hasta la redacción de este informe se han analizado las materias constituyentes del material compuesto, es decir la resina y la fibra textil. Para la resina se tomaron 10 probetas de la resina A y 10 de la resina B respectivamente cuyos resultados de pruebas de tensión se aprecian en la tabla 2 donde la maquina arrojo los siguientes datos:

Resina	$E(\text{MPa})$	$\sigma(\text{MPa})$	$\epsilon(\%)$
A	1885.9	22.6	2.1
B	1644.5	40.9	4.5

Tabla 2.- Parámetros mecánicos

En ellos se observa un ligero decremento en el módulo elástico en la resina B con el subsecuente incremento en el esfuerzo máximo y el porcentaje de deformación. En la figura 3, se observan las curvas de esfuerzo vs. deformación para ambos tipos de resinas A y B respectivamente.

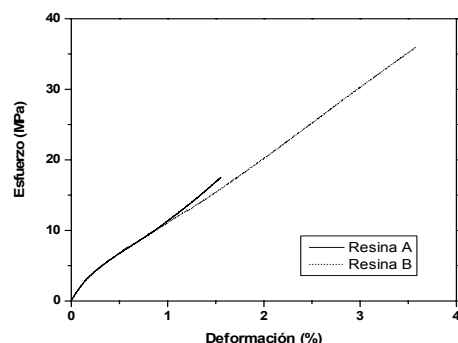


Figura 3. Curvas de esfuerzo vs. deformación de las resinas.

Conclusiones

Este trabajo aun se encuentra en la etapa media, del cual se han obtenido mas resultados que sin embargo no son presentados en este resumen debido a que no han sido interpretados y correlacionados para definir una conclusión específica. No obstante, dichos resultados serán presentados durante la exposición de esta investigación. De la misma manera se presentaran los análisis obtenidos para los materiales compuestos que incluyen pruebas de tensión y flexión, para las resinas pruebas de análisis térmicos y de impacto.

Referencias

1. C.R. RIOS-SOBERANIS, Tesis Doctoral, Surrey University, 2002.
2. Z.S. GAO AND W.B. YOUNG, "Study of the Bending Induced Gap in Fiber Preforming of Woven Fiber Mats" Polymer Composites, April 2002, Vol. 23, No 2, pg 239-248.
3. V. CHELLAPA AND B.Z. JUANG, "Crack Growth and Fracture Behaviour of Fabric reinforced Polymer Composites" Polymer Composites, June 1996, Vol. 17, No. 3. pg 443-450.

COMPRESSION FAILURE OF SANDWICH SPECIMENS WITH AND WITHOUT FACE/CORE DEBONDS

Vinod P. Vadakkevedu, Leif A. Carlsson and Francis Aviles
Department of Mechanical Engineering, Florida Atlantic University, Boca Raton,
FL 33431, USA

Introduction

Compression strength of sandwich panels with thin face sheets is a critical factor in the design of naval structures. If such a structure is loaded in compression, the sandwich may fail by face sheet wrinkling or by compression failure of the face sheets. Larger panels may undergo instability failure [1], locally separated from the core, either as a result of service loads or due to deficiency in the manufacturing process. Debonds in a sandwich may exist, and are especially critical under compression loading. The typical behavior is local buckling of the debonded face sheet, and then failure by propagation of the debond [2,3]. An experimental study on the compressive behavior of foam cored sandwich specimens with composite face sheets has been conducted. A range of core densities were examined to examine the influence of foam stiffness on the failure mechanism and failure load. The experimental buckling and debond propagation results were compared to analytical estimates of the local buckling load and finite element models.

Experimental

Compression testing utilized an end-loading test fixture [4] shown in Fig. 1.

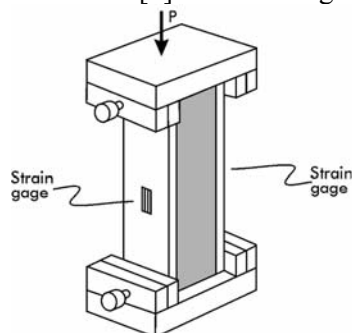


Figure 1 Sandwich compression test fixture.

This test requires a precisely machined sandwich specimen instrumented with back-to-back strain gages.

Specimens without face/core debond

The face sheets were made from E and S-glass fibers in a vinylester resin. PVC foams produced by DIAB designated as R75, H45, H100 and H200 were used as core materials. One sandwich panel consisted of 3.6 mm thick E-glass/vinylester faces over a 50 mm thick H100 PVC foam core (KTH), another consisted of 3.6 mm thick E-glass/vinylester face sheets over a 50 mm thick H200 PVC foam core (KKV) and three panels consisting of 2 mm thick S-glass/vinylester face sheets with 50, 12.5 and 50 mm thick H45, R75, and H100 PVC foam cores, respectively (TU).

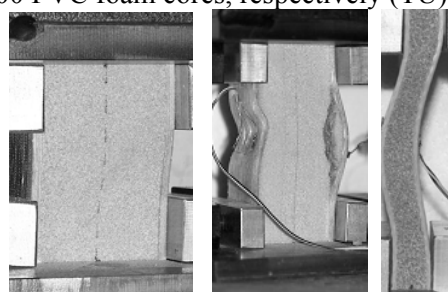


Figure 2 Compression failures of sandwich specimens. (a) compression failure of face sheets, (b) face wrinkling, and (c) global buckling.

Short specimens failed due to compression failure of the face sheets, Fig. 2a. Sandwich specimens with thin face sheets and a soft core, however, failed by local instability failure called wrinkling, Fig. 2b. Longer, unsupported specimens failed in a global buckling mode, Fig. 2c.

A range of face sheet thicknesses and range of core densities were considered in order to vary the elastic support of the face sheets.

Experimental results were compared to classical analytical models [5], and finite element analysis. Sandwich specimens with a relatively thin core (12.7 mm) tested at gage lengths ranging from 50 to 250 mm failed in a global buckling mode, Fig. 2c. Figure 3 shows measured and predicted critical loads for these specimens. The experimental results are in good agreement with the buckling load predictions [1].

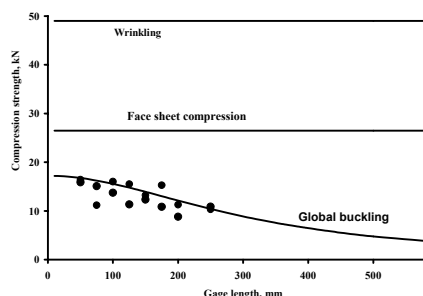


Figure 3. Measured and predicted failure loads for TU sandwich.

The horizontal lines in the plot represent wrinkling and face sheet compression predictions respectively. It was observed that the specimens failed in global buckling mode which is in good agreement with the prediction as represented by the curved line in Fig. 3.

Specimens with through-the-width face/core debond



Figure 4. Compression failure of a sandwich specimen with implanted F/C debond.

Figure 4 shows the failure in compression of a 50 mm debonded TU sandwich specimen, with H45 core. The specimen fails by buckling

of the debonded region. Once the buckling occurred, the debond rapidly propagated towards the clamps. Once the face sheet on the debonded side buckled, the sandwich specimen collapsed by a wrinkling type of failure on the opposite side of the sandwich.

Modeling of the buckling of the debonded region will be conducted using an elastic foundation model. Finite element analysis modeling will also be used to analyze the buckling load and buckling mode shape of sandwich specimens with a face/core debond. Linear (eigenvalue) buckling analysis provides the buckling load (the bifurcation point) of an ideal linear-elastic structure. Geometrically nonlinear analysis was also conducted to analyze the response of sandwich specimens with a face/core debond.

References

1. D. Zenekert, *An Introduction to Sandwich Construction*, EMAS, London, 1997.
2. W.C. Kim and C.K.H. Dharan, "Facesheet Debonding Criteria for Composite Sandwich Panels Under In-plane Compression", *Eng. Fracture Mech.*, Vol. 42, 1992, pp. 643-652.
3. A. J. Vizzini and P.A. Lagace, "The Buckling of a Delaminated Sublaminates on an Elastic Foundation", *J. of Composite Materials*, Vol. 21, 1987, pp. 1106-1117.
4. V. Vadakke and L. A. Carlsson, "Compression Failure of Glass/Vinylester /PVC Foam Sandwich", *Proceeding of the Sixth International Conference on Sandwich Structures*, Fort Lauderdale, FL, March 31-April 2, 2003, pp. 127-145.
5. N.J. Hoff and S.E. Mautner, "Buckling of Sandwich Type Panels", *J. Aeronautical Sci.*, Vol. 12, No. 3, July 1945, pp. 285-297.

INTERFACES AND INTERPHASES, MODELLING

CONTENIDO

MODEL OF LAMINATED COMPOSITES WITH UNILATERAL CONTACT AND FRICTION BETWEEN LAMINAS.....	1
NUMERICAL SIMULATION OF THE MECHANICAL BEHAVIOR OF A COMPOSITE PRESSURE VESSEL BY USING THE FINITE ELEMENT METHOD.....	3
ANÁLISIS MICROMECAÍNICO DE INTERFASES EN MATERIALES COMPUESTOS DE FIBRA TERMOPLÁSTICA Y MATRIZ TERMOFIJA POR MEDIO DE LA TÉCNICA DE FOTOELASTICIDAD II.....	5
MECANICA DE FRACTURA APLICADA A LA DELAMINACION DE MATERIALES COMPUESTOS LAMINADOS	7
INFLUENCIA DE LA HUMEDAD ABSORBIDA SOBRE LAS PROPIEDADES DE LA INTERFACE RESINA EPOXICA/FIBRA DE CARBON	9

MODEL OF LAMINATED COMPOSITES WITH UNILATERAL CONTACT AND FRICTION BETWEEN LAMINAS.

V.V. Zozulya

Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., Calle 43 # 130, Col. Chuburná de Hidalgo, Mérida, Yucatán, México.

3-D Formulation

Let an elastic homogeneous anisotropic laminated shell of arbitrary geometry consists of Q layers with $2h^q$ thickness. We will consider the laminate shell with thickness $2h$ which occupy the domain V in 3-D Euclidean space. The stress-strain state of each lamina considered as a three-dimensional body is formed by displacement vectors $u_i^{(q)}$ of the material points, vectors of body forces $b_i^{(q)}$ and also by stress $\sigma_{ij}^{(q)}$ and strain $\varepsilon_{kl}^{(q)}$ tensors. We assume that the material of each lamina is elastic and the displacements are small. In this case usual relations of elasticity take place [2,3]

Analysis of laminate shell may be reduced to a boundary value problem. The differential equations of equilibrium for components of the displacement vector in curvilinear coordinates have been presented in [3,8]

The boundary conditions in shell theory are usually stated in the following form: on the outer surfaces by S^+ and S^- , the surface tractions by $p_{(q)}^i(\mathbf{x}) = \sigma_{(q)}^{ij}(\mathbf{x})n_j(\mathbf{x})$ and on the lateral side the mixed boundary conditions are prescribed.

Boundary conditions in areas of complete adhesion, where the displacements are continuous have the form

$$u_i^{(q)}(\mathbf{x}) = u_i^{(q-1)}(\mathbf{x}), \quad p_{(q)}^i(\mathbf{x}) = p_{(q-1)}^i(\mathbf{x}),$$

In areas of weak adhesion Ω_q^a only normal components of the displacement vectors are continuous, therefore the boundary conditions have the form [1]

$$u_n^{(q)}(\mathbf{x}) = u_n^{(q-1)}(\mathbf{x}), \quad |\mathbf{p}_\tau^{(q)}| = \tau_a,$$

In this case we have cracks of the sliding mode (II). In order to estimate the conditions in the tip of these cracks we will use invariant integrals in the form [1,3]

$$\Gamma = \oint_{\partial C} [\varepsilon(\mathbf{u})n_\alpha - \sigma^{ij}n_j \nabla^\alpha u_i] ds$$

If contour of integration ∂C is sufficiently small in the integral, the Cartesian coordinate system may be used. The criterion for crack initiation in this case takes the form $\Gamma = \Gamma_c$. Here Γ_c is a constant which is a characteristic of adhesion between laminas.

In areas of debonding Ω_q^c boundary conditions at the crack edges have form of inequalities [2]

In this case cracks may have a general mode or any of basic modes. The criterion for crack initiation in this case takes the form indicated above, but the constant Γ_c may have different physical meaning.

An algorithm for such problems solution has been developed in our publications [2, 4-9].

2-D Formulation

An application of the three dimensional theory of elasticity to problems of the laminate shells calculation have some computational difficulties. Therefore here, an approach based on the reduction of a 3-D problem to a 2-D one has been developed

We assume that the component of the stress-strain state of each lamina as a 3-D body are sufficiently smooth functions of x^3 coordinate and may be expanded into Legendre's polynomial series.

In this case 3-D equations of elasticity may be easily rewritten for coefficients in the Legendre's polynomial series as

$$A_{(q)nm}^{ij} u_j^{(q)m}(\mathbf{x}_\alpha) + b_{(q)n}^i(\mathbf{x}_\alpha) = 0$$

Boundary conditions on the outer surfaces and the lateral side may also be easily rewritten for coefficients in the Legendre's polynomial series

The boundary conditions in areas of weak adhesion and boundary conditions in debonding area can not be rewritten for each coefficient in the Legendre's polynomial series due to their non-linearity. Therefore boundary conditions in the areas of weak adhesion and boundary conditions in area of debonding have to be formulated for displacements and traction represented by hole Legendre's polynomial series.

If the laminate shell has no areas of weak adhesion and debonding, we may consider the whole laminate shell, but not every lamina separately. In this case the stress-strain state of this multi-laminate will be formed by the average parameters and instead of equations for each lamina we will have system of differential equations for hole laminated shell.

$$A_{nm}^{ij} u_j^m(\mathbf{x}_\alpha) + b_n^i(\mathbf{x}_\alpha) = 0, \quad \forall \mathbf{x}_\alpha \in S,$$

If areas of weak adhesion and/or debonding are located between the q^* and $q^* + 1$ laminas, we may consider two multi-laminate shells. Instead of sum $\sum_{q=1}^Q$ we will

have $\sum_{q=1}^{q^*}$ and $\sum_{q=q^*+1}^Q$ respectively. The

boundary conditions will be changed only a little. For more details see [7,8].

The first approximation of shell theory, the Timoshenko's theory of shells and the classical Kirchhoff-Love's shells theory have been considered and compared.

Application of presented here approach to thermoelasticity and boundary element method have been done in [4-7,9].

References

Cherepanov G.I. *Fracture mechanics of composite materials*, Moskva, Nauka, (1982).

Guz A.N., Zozulya V.V. *Brittle fracture of materials under the dynamical loading*. Kiev: Naukova Dymka, 1993, 240 p.

Vekua I.N. *Some general methods of construction various variants of shell theory*, Moskva, Nauka, (1982).

Zozulya V.V. Connect problem about thermo-elastic contact of plates through the heat-conducting layer, *Journal Applied Mathematics and Mechanics*, 1989, **53**, 5, pp.791-797.

Zozulya V.V. Contact cylindrical shell with a rigid body through the heat-conducting layer in transitional temperature field, *Mechanics of Solids*, 1991, 2, pp.160-165.

Zozulya V.V. The boundary integral equations for the shells of arbitrary geometry, *International Applied Mechanics*, 1998, **34**, 5, pp. 79-83.

Zozulya V.V., Boundary integral equations for arbitrary geometry shells in CD-ROM of 13th ASCE Engineering Mechanics Division Conference, The Johns Hopkins University, Baltimore, MD, USA, 1999.

Zozulya V.V. and Herrera-Franco P.J. New model of laminated composites with considering unilateral contact and friction between laminas. *Proceedings of the 14th ASCE Engineering Mechanics Division Conference*, The University of Texas at Austin, Austin, Texas, USA, May 21-24, 2000. CD-ROM Proceedings (J.L. Tassoulas, ed.)

Zozulya V.V., Aguilar M. Thermo-elastic contact and heat transfer between plates through the heat-conducting layer, in: *Heat transfer 2000*, Eds. Sunden B., Brebbia C.A. 2000, Computational Mechanics Publications, Southampton, UK and Boston, USA, 123-132

**NUMERICAL SIMULATION OF THE MECHANICAL BEHAVIOR
OF A COMPOSITE PRESSURE VESSEL
BY USING THE FINITE ELEMENT METHOD**

G. Vargas Silva^{1*}, A. Miravete de Marco², and J. Cruz Riaño¹

¹ New Materials Research Group. Universidad Pontificia Bolivariana, Circular 1 # 70-01. Medellín. Colombia.

² Composite Materials Group. Universidad de Zaragoza, C / María de Luna, 3. 50018. Zaragoza. España.

Fiber reinforced composite materials are generally used in highly-efficient structures such as aircraft, automotive parts and pressure vessels due to their high specific strength and stiffness. Pressure vessels can be widely observed in civilian industries for instance in fire extinguishers, oxygen gas tanks, natural gas cylinders, etc. A common feature among these products is that they must withstand high pressure under working conditions, while considering an appropriate standard safety factor [1]. The vessels are generally made through a filament winding process, in which continuous resin-impregnated rovings or tows are wound over a rotating male mandrel. The mandrel can be any shape that does not have reentrant curvature [2].

The main purpose of this paper is to study the mechanical behavior of a composite pressure vessel by using the finite element method (FEM). The Tsai-Wu failure criterion [3], a quadratic criterion, was considered as the criterion for the vessel design because it is likely to provide the most consistent failure prediction.

The variables that define the composite vessel and the discretization type needed for its numerical simulation, are as follows. A cylindrical pressure vessel with closed spherical domes subject to an internal pressure was considered. The vessel has a polar boss at the dome's end. The vessel was discretized by meshing model's geometry, using the preprocess commercial program MSC / Patran. ABAQUS Standard finite element program was applied to the vessel's numerical analysis.

In order to model the structure, quadrilateral, stress / displacement shell elements with 8-nodes, quadratic interpolation and reduced integration were used. Taking into account the axial symmetry of the system, only half a vessel was considered in the simulation. In that case, the loads and boundary conditions regarded were translations and rotations in the middle of the vessel, and uniform internal pressure in the surface. The composite pressure vessel comprised of a plastic inner liner reinforced by a carbon/epoxy composite. The mechanical properties used for this study are given by Chang [4] and correspond with an unidirectional lamina (orthotropic material) according with the manufacturing process.

Considering the vessel, the first design variable to determine by means the FEM was the helical winding angle, α . The winding angle is assumed as constant at the cylinder but variable at the sphere. Therefore, several numerical simulations were carried out varying the winding angle and fixing other design variables as geometry, material properties and laminate sequence. The influence of the α angle was analyzed with respect to the Tsai-Wu coefficient (TW). The main result was the minimal TW, maximum safety factor, reached when $\alpha = 45^\circ$ at the cylinder.

In spite of the previous result, the winding angle is not constant through the dome due to the characteristics of the filament winding method. Consequently, the variation on the winding angle at the sphere must be taken into account. The geodesic path theory discussed

by Kabir [5] affirms that ideally, the winding trajectories are constrained to follow near geodesic curves. Considering the winding angle changes, numerical evaluations were done. Tsai-Wu coefficient was also the reference result to evaluate the optimum winding trajectory through the dome. These results indicate that the lowest TW coefficient is obtained when initial angle (at the cylinder-sphere joint) reaches 45° , suggesting the optimum winding path through the sphere.

Once the optimum winding angle has been determined, laminate thickness must be found by means the simulations. To reach standard requirements, the thickness was increased. The standard affirms that the vessel must be designed to withstand a pressure 2.25 times the design service pressure [1]. In other words, TW coefficient must overtake a value equal to 0.4444. In that case, the initial laminate is increased by the addition of helical layers. Must be taken into account that the thickness is not constant during the filament winding process. Laminate thickness is a function of the winding radius, given by the mandrel shape. Therefore, thickness remains constant during cylinder winding, but it varies through the dome as fiber moves towards the end. The numerical results showed that TW is always higher on the sphere than the cylinder, then the sphere is the design reference region, as shown in figure 1. Results also revealed that TW decrease exponentially as number of helical layers increases (see figure 2). The desired TW value was reached with 163 helical layers, according to the standard requirements [1].

As a conclusion, numerical evaluation, by means of the FEM using ABAQUS program, has indicated a significant influence of the manufacturing process variables on the mechanical behavior of the composite pressure vessel. Although the methods used in this study are theoretical, their accuracy must be verified by experimental data. The experimental data can be evaluated by means of strain gages or acoustic emission.

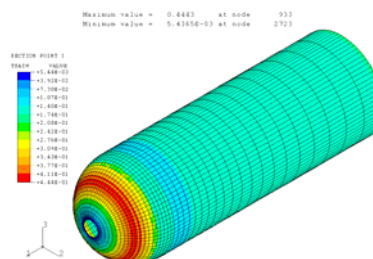


Figure 1. TW behavior through the vessel.

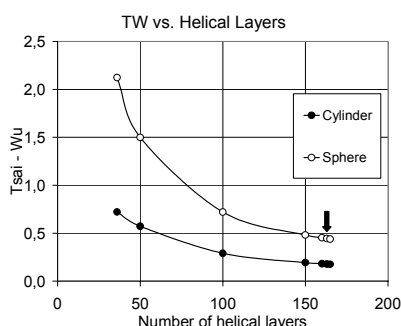


Figure 2. TW vs. Number of helical layers.

References

- ANSI/AGA. American National Standard for Basic Requirements for Compressed Natural Gas Vehicle Fuel Containers, ANSI/AGA: New York, 33 p., 1992.
- MIRAVETE, A. Materiales Compuestos. Volumen I, INO: Zaragoza, 2000.
- TSAI S. Theory of Composites Design, Think Composites: Dayton, 1992.
- CHANG, R.R. Experimental and theoretical analyses of first-ply failure of laminated composite pressure vessels. *Comp Struct*, 49, pp. 237-243, 2000.
- KABIR, M.Z., Finite element analysis of composite pressure vessels with a load sharing metallic liner. *Comp Struct*, 49, pp. 247-255, 2000.

ANÁLISIS MICROMECAÍNICO DE INTERFASES EN MATERIALES COMPUESTOS DE FIBRA TERMOPLÁSTICA Y MATRIZ TERMOFIJA POR MEDIO DE LA TÉCNICA DE FOTOELASTICIDAD II

J. M. Vázquez-R.; P. I. González-Chi*

Centro de Investigación Científica de Yucatán, AC

Unidad de Materiales

Calle 43, No. 130, Col. Chuburná de Hidalgo, CP 97200, Mérida, Yucatán, México

*email: ivan@cicy.mx

Introducción

El primer objetivo del presente proyecto fue analizar la resistencia interfacial como medio para determinar la calidad de la interfase en un modelo de fibra termoplástica y matriz termofija con la técnica de fotoelasticidad, usando la geometría de pull out. El segundo objetivo fue obtener las trayectorias de los esfuerzos principales actuando en el modelo de pull out por medio del análisis de las isoclinas. Las isoclinas, son un conjunto de puntos que se localizan sobre una trayectoria en la cual los esfuerzos principales están dispuestos de forma paralela entre si al actuar sobre un modelo.

Fotoelasticidad es un método experimental para el análisis de campos de esfuerzos y deformaciones en micromecánica. En esta técnica se relacionan los efectos de los esfuerzos y deformaciones con el paso un haz de luz polarizada a través de los materiales de prueba. Existen materiales que poseen más de un índice de refracción cuando están sometidos a una carga y debido a esta característica, son llamados birrefringentes. En el caso de fotoelasticidad, el fenómeno de birrefringencia forma franjas o contornos que representan la distribución de esfuerzos de una misma intensidad.

Pull out es una técnica micromecánica que consiste en una fibra o filamento embebido en un bloque de matriz. La carga y desplazamientos son medidos desde que la fibra es en un inicio cargada axialmente, hasta que se desprende o se fractura la fibra. El esfuerzo ejercido sobre la interfase puede ser

calculado por medio de un balance de esfuerzos de tensión sobre la fibra σ_f y esfuerzos cortantes τ .

Materiales

En la manufactura del modelo de pull out, se usó una resina epoxídica basada en epiclorhidrina y bisfenol A con entrecruzante de aminas alifáticas. La fibra termoplástica fue de poliéster.

Metodología

Los campos de esfuerzos generados por la carga ejercida sobre la fibra y las isoclinas, son monitoreados y medidos a través de las franjas fotoelásticas producidas por la diferencia de coeficientes de refracción, haciendo posible la medición directa del esfuerzo cortante entre la fibra y la matriz.

Para la obtención de las isoclinas, se empleó una probeta para pull out con las mismas dimensiones que las empleadas para el ensayo de adhesión. La carga aplicada fue constante y se tomaron fotografías desplazando los ejes de polarización 15° a la vez.

Resultados

Durante el ensayo se fotografió el proceso desde la carga inicial hasta la falla y extracción de la fibra. La figura 1 muestra una de estas secuencias, en donde es posible

observar las franjas fotoelásticas correspondientes.

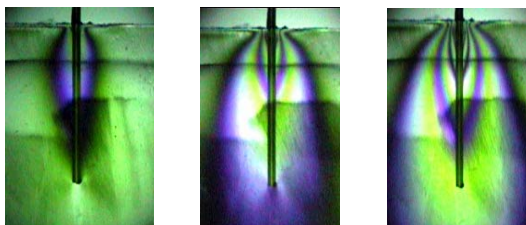


Figura 1

De izquierda a derecha se observan las bandas fotoelásticas desde la carga inicial.

La figura 2 muestra las bandas de isoclinas obtenidas para la geometría de pull out

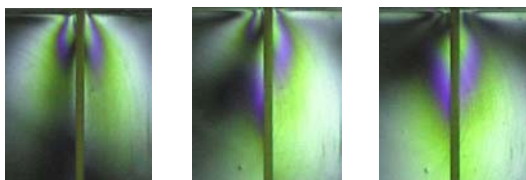
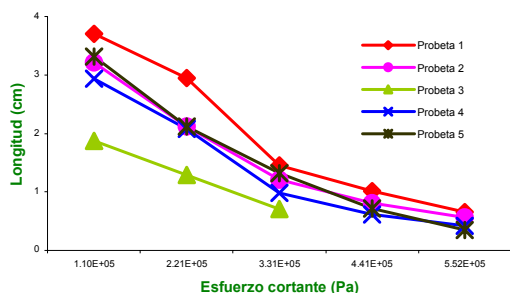


Figura 2

De izquierda a derecha se observan las isoclinas (bandas) Obtenidas Para 15,30 y 45°

Al graficar los datos obtenidos para el esfuerzo cortante, observamos el siguiente comportamiento, el esfuerzo cortante mayor se localiza cerca del punto donde emerge la fibra y decae hacia el interior del bloque.

Conclusiones



Se logró obtener el patrón fotoelástico para una geometría de pull out de un sistema de

fibra termoplástica y matriz termofija bajo carga. Además, se pudo realizar la medición del esfuerzo cortante máximo en la interfase del sistema.

La técnica de fotoelasticidad vincula de forma directa las deformaciones con el esfuerzo cortante interfacial de un modelo bajo un estado de carga.

Por lo anterior, es posible seguir y cuantificar los efectos de una carga o deformación en un material.

Las isoclinas se presentan en forma difusa; lo cual puede deberse a que se tiene una interfase muy débil, a las características del material o a una combinación de ambos.

Bibliografía

- ♦ P. J. Herrera Franco Venkatesh Rao, Laurence T. Drzal "Bond Strength measurement in composites analysis of experimental techniques" Composites Engineering - 2 - (1992)
- ♦ Jang Kyo Kim "Engineered Interfaces in fiber reinforced composites" First edition U.K Elsevier Science Ltd (1998)
- ♦ John A Nairn, H. D. Wagner "A revised shear lag analysis of an energy model for fiber matrix debonding" Materials Science and Engineering, Advanced Composite Letters -. 5 (1996) 131-135
- ♦ John A Nairn H. D. Wagner "On the use of shear lag methods for analysis of stress transfer in unidirectional composites" Materials Science and Engineering Mechanics of Materials 26 (1997) - 63-79 -
- ♦ M.R. Piggott "The single fibre pull out method: its advantages, interpretation and experimental realization" Composite interfaces - 1 (1993) - 211-223
- ♦ C. H. Hsueh, P.F. Becher "Some considerations of two way debonding during fiber pull out" Journal of Materials Science 12 (1993) - 1933- 1936 -

MECANICA DE FRACTURA APLICADA A LA DELAMINACION DE MATERIALES COMPUESTOS LAMINADOS

Alberto Díaz Díaz^{1*}, Jean-François Caron²

¹Centro de Investigación en Materiales Avanzados S.C, Miguel de Cervantes 120, Complejo Industrial Chihuahua, 31109 Chihuahua, Chih. México.

²Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 6-8 Av. Blaise Pascal, Cité Descartes, Champs sur Marne, 77455 Marne la Vallée, Francia.

Sin duda, uno de los modos de ruptura más críticos de un apilado de compuestos unidireccionales es el agrietamiento en la interface entre dos capas llamado delaminación. Estas grietas ocurren en general debido a los efectos de borde que provocan una concentración de esfuerzos de interface que los modelos clásicos de placa no pueden evaluar. Nuestro trabajo trata sobre el cálculo de la energía de fractura en un multicapa delaminado por medio de un modelo de placas capaz de evaluar los esfuerzos de interface entre las capas. Este trabajo culmina con el estudio de la propagación y de la estabilidad de las delaminaciones, lo que es vital para el análisis de integridad estructural.

Para evaluar los esfuerzos de interfase se utiliza un modelo de placas llamado M4-5N. Este modelo ya ha sido construido y validado [1,2]. Por medio de este modelo el multicapa es modelado por un apilado de placas de Reissner acopladas por esfuerzos de interface (cortante y normal) que presentan *valores finitos* aún en bordes y en puntas de grietas. Este modelo ya fue implementado en un software llamado DEILAM que resuelve las ecuaciones del modelo por medio de la técnica de elementos finitos para así evaluar los esfuerzos de interface en laminados sometidos a tensión [3]. Además DEILAM toma en cuenta posibles discontinuidades de los desplazamientos en las interfaces para simular delaminaciones. Estas discontinuidades son supuestas conocidas por el usuario. La problemática que resolvimos consistió en calcular el verdadero valor de las discontinuidades de los desplazamientos en las grietas. Esto se resolvió calculando la matriz de rigideces de interface **R** que liga de forma lineal a los esfuerzos de interface con las

discontinuidades en cada nodo. Los valores correctos de las discontinuidades son los que proveen esfuerzos normales nulos (cuando la grieta está abierta) y esfuerzos cortantes nulos (se supone que no hay fricción). Al introducir los verdaderos valores de las discontinuidades, DEILAM da el valor de los esfuerzos de interface del modelo M4-5N para el multicapa delaminado. En particular se obtienen los esfuerzos de interface en la punta de la delaminación. Con éstos últimos se pueden calcular las energías de fractura G_I , G_{II} y G_{III} asociadas a cada modo de fractura (modos I, II y III) por medio de las fórmulas desarrolladas en [4]:

$$G_I = \lambda_1 \nu, \quad G_{II} = \lambda_2 (\tau_2)^2 + \lambda_3 \tau_1 \tau_2$$

$$G_{III} = \lambda_4 (\tau_1)^2 + \lambda_5 \tau_1 \tau_2$$

donde τ_1 y τ_2 son los esfuerzos cortantes de interface en la punta de la grieta relativos a los modos III y II respectivamente; ν es el esfuerzo normal de interfase en la punta de la grieta relativo al modo I; los λ_i son coeficientes que dependen únicamente de las propiedades elásticas y del espesor de las capas y de la posición de la interface delaminada. No se consideró la energía total de fractura puesto que para las grietas en bimateriales es necesario distinguir cada modo de fractura [4].

Las principales ventajas del modelo M4-5N con respecto a los elementos finitos sólidos son la ausencia de singularidades y la convergencia de las energías individuales de fractura (esto no ocurre en un bimaterial con los elementos finitos sólidos). La primera aplicación consiste en considerar un laminado cualquiera en tensión con delaminaciones en sus interfaces y en estudiar la propagación de

las grietas. Otra aplicación puede ser el estudio del inicio de la delaminación en un multicapa. Veámoslo a través de dos ejemplos.

Consideremos el laminado $(\pm 10)_s$ de carbono/epoxy en tensión con delaminaciones en las interfaces 10/-10 (como suele ocurrir en los ensayos [4]). Para una deformación de tensión de 1% trazamos en la figura 1 la evolución de la energía de fractura G_{III} (las otras son despreciables), en función de la tasa de crecimiento de grieta a partir del borde. Utilizando esta figura y el criterio de delaminación $G_{III} \geq G_{III}^c$ validado en [4], podemos decir que la delaminación se inicia de forma inestable, lo cual ocurre en los ensayos [4], y además se prevé la delaminación total de la interface, lo cual ocurre a menudo experimentalmente.

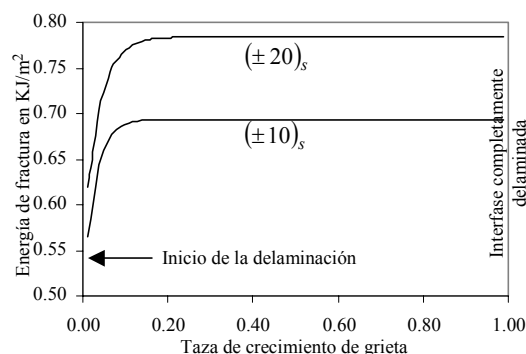


Figura 1. Evolución de G_{III} para una probeta de 1m de longitud.

Otro ejemplo de aplicación es el estudio del lugar donde se puede iniciar la delaminación en un multicapa $(\pm 25_2, 90)_s$ en tensión con bordes libres. Se calculan las energías de fractura para 5 configuraciones de delaminación a partir del borde: interfaces 25/25 agrietadas, interfaces 25/-25 agrietadas, etc. En la tabla 1 aparecen los valores de las energías de fractura por grieta para cada configuración para un 1% de deformación. Estudiemos los casos más factibles. Si la delaminación ocurriera en la interface 25/-25 sería por modo III, en la interface -25/90 sería por modo I y III combinados (esta combinación depende de la proporción de las

tenacidades en modo I y III), en la interface 90/90 sería debida a un modo I puro. Para ser más concluyente se necesitarían los valores de las tenacidades. En los ensayos de la literatura, ocurre una delaminación de modo I en las interfaces -25/90 y 90/90.

J/m^2	25/25	25/-25	-25/-25	-25/90	90/90
G_I	36	601	30	40	0
G_{II}	0	0	0	15	0
G_{III}	0	0	0	131	280

Tabla 1. Energías de fractura en cada interface al inicio de la delaminación

Estos son únicamente unos ejemplos de las múltiples aplicaciones que se le pueden dar al presente trabajo, que por lo tanto representa ofrece una herramienta eficaz para estudiar y prevenir la delaminación.

References

- DIAZ DIAZ A, JF. CARON, RP. CARREIRA, "Un modèle de stratifiés", *C R Acad Sci. Paris.* **329** (2001) p. 873.
- RP. CARREIRA, JF. CARON, A. DIAZ DIAZ, "A model of multi-layered materials for interface stresses estimation and validation", *Mech. Mater.* **34** (2002) p. 217.
- DIAZ DIAZ A, JF. CARON, RP. CARREIRA, "Software application for evaluating interfacial stresses in inelastic symmetrical laminates with free edges", *J Comp Struct.* **58** (2002) p. 195.
- DIAZ DIAZ A, JF. CARON, "Analytical determination of the individual energy release rates in a delaminated multi-layer and validation of a delamination criterion", Enviado a *J Eng Fract Mech* en Abril de 2003.

INFLUENCIA DE LA HUMEDAD ABSORBIDA SOBRE LAS PROPIEDADES DE LA INTERFACE RESINA EPOXICA/FIBRA DE CARBON

Cauich-Cupul J, Valadez-González A, Moreno-Chulim M. y Herrera-Franco P.

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

Calle 43 # 130 Chuburná de Hidalgo, C.P. 97200, Mérida Yucatán México., jicc@cicy.mx

Introducción

Los materiales poliméricos que son expuestos a medios ambientes húmedos, donde las moléculas de agua pueden migrar fácilmente hacia la matriz y/o la interfase fibra-matriz, presentan una disminución en sus propiedades fisicoquímicas. Dicha migración puede ocurrir aún a temperatura ambiente y producir cambios reversibles e irreversibles.

En los últimos años los métodos experimentales utilizados para caracterizar la interfase de los materiales compuestos se han enfocado en determinar el grado de adhesión y la longitud efectiva entre la matriz y una fibra. La longitud efectiva o longitud crítica (l_c), es el tamaño de fibra mínimo necesario para utilizar la capacidad de refuerzo de la fibra y esta relacionada con la resistencia cortante interfacial a través de la ecuación de Kelly and Tyson (1).

$$\tau = \frac{\sigma_f}{2} \left(\frac{d}{l_c} \right)$$

Un procedimiento para la determinar longitud crítica en un material compuesto consiste en utilizar una muestra con una sola fibra embebida en la matriz y aplicarle una carga de tensión en forma gradual para que la fibra se vaya fracturando hasta alcanzar el valor de l_c . A este método se le conoce como fragmentación de una sola fibra. En el presente trabajo se estudió la influencia de la degradación higroscópica sobre las propiedades de la resina epóxica y se determinó la longitud crítica promedio para una resistencia óptima en el material compuesto resina epóxica/fibra de carbón, utilizando dicha técnica para tres niveles de adherencia fibra/matriz.

Materiales

Se utilizó una matriz a base de resina epóxica, Diglicidil Eter de Bisfenol A (DGEBA), Epon 828 de Shell Co., como agente de curado metafeniléndiamina (mPDA), (Aldrich). El refuerzo utilizado fue a base de fibras de carbón, de módulo intermedio, tipo IM7 de Excel Corp. y como agente acoplante, silano 3-glycidoxypropyltrimethoxysilane, Z6040 de Dow Corning.

Parte Experimental

Se prepararon probetas para fragmentación con tres niveles de adherencia fibra-matriz:

i) IM7.- Las fibras se utilizaron tal y como se recibieron del fabricante.

2).- IM7+Silano.- Fibras IM7 tratadas con una solución alcohólica al 0.1 % w/w de silano, durante 1 hora, posteriormente se secaron en un horno a 120° C durante 60 minutos.

3).- IM7+HNO₃+ Silano.- A las fibras IM7 se les eliminó el recubrimiento superficial, sizing, que traen de fábrica con metil-etil-cetona en reflujo durante 12 horas en un reactor Kettle. Al término del reflujo las fibras se lavaron con acetona y posteriormente con agua destilada. Finalmente se secaron a 120° C durante 24 horas. Luego, las fibras de carbón fueron tratadas con una solución de ácido nítrico al 70 % de pureza a reflujo durante 6 horas en un reactor Kettle y se lavaron a reflujo con agua destilada durante 2 horas para remover las trazas del ácido. Luego se secaron las fibras a 120° C durante 2 horas. Por último las fibras fueron tratadas con una solución alcohólica al 0.1 % w/w de silano, durante 1 hora, y se secaron en un horno a 120° C durante 60 minutos.

Las probetas para fragmentación se fabricaron con la forma típica de huesito, con

dimensiones de 63 X 3.96 X 1.61 mm en moldes de silicón. En su elaboración se mezcló la resina epóxica con el agente de curado utilizando una proporción de 14.5 partes por cien partes de la resina epóxica. El ciclo de curado se realizó en una estufa marca Squaroid, Modelo 3608-5, con tiempos de 2 horas a 75° C y 2 horas a 175° C. Una vez curadas las muestras, se colocaron en unos desecadores previamente acondicionados a 25 %, 55 % y 95 % de humedad relativa. El porcentaje de absorción de humedad, se determinó monitoreando cada determinado tiempo la diferencia de pesos en las muestras.

Las pruebas de fragmentación se realizaron en un micro-tensómetro, modelo Minimat, equipado con una celda de carga de 1000 N, a una velocidad constante de 0.02 mm/min. Los fragmentos se midieron ópticamente

Resultados y discusiones

En Figura 1, se observa que la rigidez del material disminuye drásticamente al aumentar la humedad absorbida alrededor de 0.15 % y luego disminuye gradualmente hasta estabilizarse alrededor del 2% de humedad absorbida.

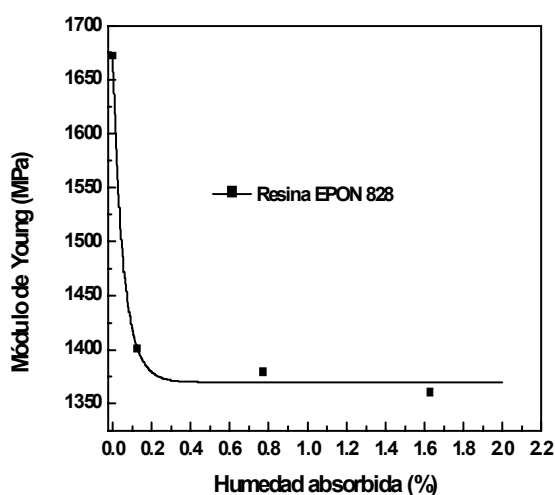


Figura 1. Efecto de la humedad absorbida en la rigidez de la resina epóxica

Este comportamiento concuerda con reportes en la literatura (2) que relacionan la presencia de humedad en las resinas epóxicas con su plastificación y en consecuencia en una disminución en el módulo elástico.

En la Figura 2 se puede ver como cambia la longitud crítica promedio, para los tres diferentes grados de adherencia estudiados en función de la humedad absorbida por la matriz..

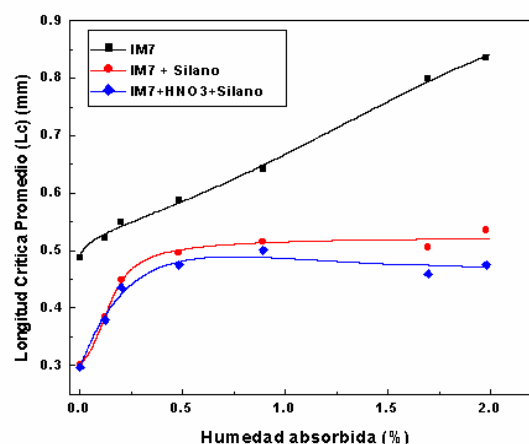


Figura II

Si recordamos que la resistencia cortante interfacial es inversamente proporcional a la longitud crítica, podemos observar en dicha figura que para la fibra IM7 la disminución en resistencia interfacial es directamente proporcional al contenido de humedad, no así en el caso de las fibras tratadas con silano en las cuales se observa una caída abrupta a porcentajes de humedad menores al 0.5%, atribuida a la plastificación de la matriz y después se estabiliza, lo que hace suponer una interface fibra matriz más resistente al ataque de la humedad.

Referencias

1. L.T. Drzal, M.J. RICH, J.D. CAMPING, W.J. PARK, 35th Annual Technical Conference, Reinforced Plastics/Composites Institute, The society of the Plastics Industry, Inc., 1980
2. SHIJIAN LUO, JOHANNE LEISEN, C.P. WONG, Journal of Applied Polymer Science, vol. 85, 1-8 (2002).

II International Conference on Science and Composite Materials

XVI National Meeting of the Mexican Polymer Society

Composites in the Land of the Maya
Mérida, Yucatán, México
4-7 November 2003

Comat Posters Sessions

Composites Procesing,
Nanocomposites, Green Composites

Metal, Ceramic and Polymer
Composites; Aging and Degradation

Interfaces and Interphases, Modelling

[Back to Main](#)



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

CONTENIDO

STUDY OF THE CELLULOSE STRUCTURE BY IR SPECTROSCOPY IN WOOD OF EUCALYPTUS SPECIES.	1
USE OF THE DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRIC (DSC) IN THE STUDY OF STRUCTURE OF NATURAL BIOPOLYMERS (CELLULOSE) FROM EUCALYPTUS WOOD.....	3
RHEOLOGY OF MELT POLYPROPYLENE FILLED WITH WOODFLOUR	4
FORWARD ROLL COATING OF VISCOELASTIC FLUIDS	6
A NOVEL THERMOPLASTIC COMPOSITE MATERIALS MADE BY THE POWDER CLOUD METHOD.....	8
DEVELOPMENT OF PET-CLAY NANOCOMPOSITES	10
MODIFICACION SUPERFICIAL DE FIBRAS DE MADERA PARA LA FORMULACIÓN DE COMPOSITES TERMOPLÁSTICOS.....	11
NATURAL FIBERS BASED COMPOSITES – AN COMMERCIAL APPROACH TO REPLACE MAN MADE FIBERS	13
EFEECTO DEL MEZCLADO EN FUNDIDO SOBRE LAS PROPIEDADES ELECTRICAS DE MEZCLAS PMMA/PEAD/NH	14
EFEECTO DEL ESPESANTE EN LA REOLOGÍA DE LAS SUSPENSIONES EMPLEADAS COMO RECUBRIMIENTO	16
REFLECTIVITY MEASUREMENTS OF PAN NONWOVEN TREATED BY ACID AND IMPREGNATED WITH POLYANILINE	18

STUDY OF THE CELLULOSE STRUCTURE BY IR SPECTROSCOPY IN WOOD OF EUCALYPTUS SPECIES.

By: Uvaldo Orea Igarza,¹ * Ronald Caple², Leila R. Carballo Abreu¹, Elena Cordero Machado¹, Addis Bermello³

¹-Centro de Estudios Forestales; Departamento de Química – Facultad Agroforestal
Universidad de Pinar del Río Martí 270 esquina 27 de noviembre CP 20100 PINAR del RÍO –
Cuba. (orea@af.upr.edu.cu)

²-Department of Chemistry University of Minnesota –Duluth 10 University Drive Duluth Minnesota
55812-2496.

³-Instituto Superior de los Derivados de la Caña de Azúcar (ICIDCA), PO box 4026, Ciudad de la Habana

Summary

The reactions that modification the cellulosic fibers are carried out at superficial level of the biopolymer, allowing the conservation of the mechanical properties of the rest of the fibers. These reactions are related with the readiness of groups superficial OH of the cellulose. Such groups OH depends on the cristalinity and the polymerization degree of cellulose. The cellulose was prepared by K. Höffer method. The IR spectra measured in pills of KBr, weighing 3 mg sample and 230 mg of KBr exactly, in the range of 4000 to 400 cm⁻¹ and in units of Absorbancia, in a model spectrometer M-80 of the Carl-Zeiss-Jena. To be able to carry out comparisons, the intensities of the absorptions of analytic interest “normalized intensities”, in order to correct the variations in the grosor of the pill among the samples. The normalized intensity INk of each band is calculated:

$$INk = I_k / C_m$$

INk: normalized intensity of the band in k cm⁻¹

I_k: intensity of the band in k cm⁻¹

C_m = pm / pKBr: concentration of the sample

pm : I weigh of the sample pKBr : I weigh of the KBr

The determinations were carried out according to the TAPPI Norms. Studies by IR spectroscopy of cellulose from wood in *Eucalyptus saligna* Smith, *Eucalyptus citriodora* Hook and *Eucalyptus pellita* F. Muell to three heights of the commercial bole (25%; 55%; 85%). suggesting structural

differences from the biopolymer at different studied heights, were assigned the bands of IR spectrum of the cellulose for each eucalyptus wood in study, were calculated and compared the normalized intensities in the IR spectra for four characteristic absorptions, the asymmetric vibration of valence of CH₂ groups in 2900 cm⁻¹; the valence vibration of carbonyl connections C=O in the 1736 cm⁻¹; the dubbing vibration of CH₂ in the CH₂-OH groups at 1430 cm⁻¹, very sensitive to the structural variations of cellulose, and the 900 cm⁻¹ region absorption. The variability in the behavior of the intensities of IR absorption associated to the CH₂ groups evidences the structural complexity of the cellulose of the wood among species and to the different heights of the bole, with variations in the morphology of the cellulose, as the cristalinity and polymerization degree.

References

BARKER S.A., E.J. BOURNE, D.H. WHIFFEN, 1956. *Use of Infrared Analysis in the Determination of Carbohydrate Structure*. En *Methods of Biochemical Analysis*, Vol. III, p. 213-245.

GARCÍA J. A., A. BERMELO Y OTROS. 1996. The automated assignment of Infrared spectrum: ASIR 1.1. Software implementation. *Revista CIENCIA (Venezuela)*, Vol. 4, Nr. 2. (Apr.-Jun.).

GARCÍA J. A., A. BERMELO Y OTROS. 1999. *Algoritmo para la asignación automatizada de espectros infrarrojo*. *Afinidad*, Tomo LVI, 484, p. 349 – 359.

HIGGINS H.G., A.W. MCKENZIE, 1958. The structure and properties of paper. Australian J. Appl. Sci. 9(2), 167.

OREA IGARZA U., 2000. Chemical characterization of the wood and bark of three eucalyptus species, of the Pinar del Río province, with industrial uses. Doctoral Thesis, University of Pinar del Río Cuba.

PROGRAM ASIR v 2.0, 1997, ICIDCA.

TAPPI TEST METHODS, 1998. Technical Association of the Pulp and Paper Industry, TAPPI Press, Atlanta.

ZHBANKOV R.G., 1966. *Infrared Spectra of Cellulose and its derivatives*, Consultants Bureau, New York.

Key words: cellulose, wood, eucalyptus, IR, structures.

USE OF THE DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRIC (DSC) IN THE STUDY OF STRUCTURE OF NATURAL BIOPOLYMERS (CELLULOSE) FROM EUCALYPTUS WOOD.

By: Uvaldo Orea Igarza,¹ * Ronald Caple², Leila R. Carballo Abreu¹, Elena Cordero Machado¹, Addis Bermello³

¹-Centro de Estudios Forestales; Departamento de Química – Facultad Agroforestal
Universidad de Pinar del Río Martí 270 esquina 27 de noviembre CP 20100 PINAR del RÍO –
Cuba. (orea@af.upr.edu.cu)

²-Department of Chemistry University of Minnesota –Duluth 10 University Drive Duluth Minnesota
55812-2496.

³-Instituto Superior de los Derivados de la Caña de Azúcar (ICIDCA), PO box 4026, Ciudad de la Habana.

Summary

The chemical modification of the cellulosic fibers is carried out with the purpose of improving its interface with the polymers that surround it; for such a reason the study of the structural variations of natural polymers of lignocellulosic material have singular importance in dependence of its origin and use it is devoted. In this work the percentage contents of cellulose, hemicelluloses and pentosans are determined for the wood of *Eucalyptus saligna* Smith, *Eucalyptus citriodora* Hook and *Eucalyptus pellita* F. Muell to three heights of the commercial bole (25%; 55%; 85%). The cellulose isolated by the method of K. Höffer was analyzed by means of DSC, obtaining termograms for each sample in intervals of temperature of 30° C–600 ° C and speeds of heating of 10 ° C / min. This analytical method allowed to suggest structural differences for the cellulose of wood. The structural differences are closely related with the polymerization degree and the cristallinity from the cellulose to the different heights of the studied commercial bole.

References

1- D'Almeida, M.L.O. Composição química dos materiais lignocelulosicos. In. Papel e Celulosa, Tecnologia de fabricação da

pasta celulósica. Sao Paulo. Brasil. IPT. (1988)45-54 pp.

2- FAO. (1981). The eucalyptus in the forest repopulation. Collection FAO Mounts, Rome. 414 - 416 pp.

3- Hillis, W.E. , and Brown, A.G.,(1984). Eucalypts for wood production. Academic Press. CSIRO. Australia.

4- Metro, A. (1955). El eucalipto en la repoblación forestal. FAO .

5- Ona, T. (1995). Small scale method to determine the contents of wood components from multiples eucalypts samples. TAPPI Journal, Vol. 72, N° 3 121 - 126 pp.

6- Pereira, H. and Sardinhas, R. (1984). Chemical composition of E. globulus Labill. Appita Vol. 37, N° 8, 661- 664 pp.

7- Pereira, H. ,(1988). Variability in the chemical composition of plantation Eucalypts (E. globulus Labil.). Wood and Fiber Science. Vol 20 (1). 82 - 90 pp.

8- Turner, C.H., V. Bolodis. and G.H. Dean. (1983). Variability in pulping quality of E. globulus Labil, from Tasmania provinace. Appita, Vol. 36, N° 5, 371 - 376 pp.

9- Technical Association of the Pulp and Paper Industry, (1992).TAPPI Test Methodos; TAPPI Press, Atlanta, GA

Key words: cellulose, wood, eucalyptus, DSC, structures.

RHEOLOGY OF MELT POLYPROPYLENE FILLED WITH WOODFLOUR

Norma E. Marcovich^{*(1)}, José M. Kenny⁽²⁾, María M. Reboredo⁽¹⁾, Mirta I. Aranguren⁽¹⁾

⁽¹⁾ Institute of Materials Science and Technology (INTEMA),
Av. Juan B. Justo 4302, (7600) Mar del Plata, ARGENTINA

⁽¹⁾ marcovic@fi.mdp.edu.ar

⁽²⁾ Universidad de Perugia, Loc. Pentima Bassa, 21, Terni, ITALY

Introduction

For years fillers have been used extensively to improve the mechanical properties of polymeric matrices. Besides the increment usually obtained in stiffness, hardness or abrasion resistance, and the reduced cost of the filled material, the addition of fillers to polymers also modifies their flow behavior and consequently their processability [1]. The matrix and particles interact thermodynamically according to their surface potentials and hydrodynamically through flowfield interactions [2]. The presence of direct mechanical contacts between the fibers can also give rise to many non-linear rheological characteristics, which strongly manifest themselves at high concentrations of filler [3]. However, even though there has been a continuous increase in the number of publications dedicated to the study and characterization of natural fiber composites during the last decade, there are still a very reduced number of articles dealing with the rheological characterization of these materials, which is of paramount interest in the processing of filled melts (4).

Materials and Methods

Woodflour (WF) from *Eucalyptus Saligna* (Argentina) was used as filler (maximum particle average diameter = 147 μm) for a polypropylene matrix (PP, Himont, Italy, MFI: 17.2 g/10 min). Some samples were prepared using 5% (with respect to the WF weight) of maleated polypropylene (PPMAN, MFI: 6.6 g/10 min, gently provided by University of Simon Bolívar, Venezuela) as compatibilizer agent.

Solid sheets of the injected composite materials were obtained from a Sandretto Series 8 model 60T injection-molding

machine. The barrel temperature profiles were chosen as 180, 200 and 220°C (extrusion zone) and 220°C (injection zone) and the pressure was maintained at 125 bar in the extrusion zone and 50 bar in the injection zone.

Discs were cut from the 3 mm thick plaques and mounted between parallel plates of 2.5 cm of diameter for the dynamic mechanical tests.

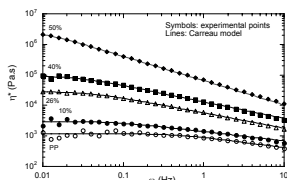
Tests were performed in a Rheometrics Analyzer, model Advanced Rheometric Expansion System at 200°C, using dynamic shear mode.

The same protocol was used for testing all the samples: loading a solid disk sample between parallel plates heated at 200°C, allowing the samples to melt (about 1 min), adjusting the thickness of the samples down to 2 mm, retiring the excess material from the edge of the disk and finally, let the sample rest for 15 minutes before beginning the measurement.

Results and Discussion

Figure 1 shows the complex viscosity vs frequency at low strain (0,05%) for the melts with different percentages of WF. It is noticed that as concentration increases the viscosity also increases, although the increment is larger in the region of low frequencies. All samples show shear thinning behavior, which has been related to the breakage of filler structure because at large frequencies there is not enough time for the polymer chains to rebuild the aggregation of the particles responsible of the filler network structure.

Although the dynamic viscosity vs frequency is reported, the shape of the curve is similar to that of a viscosity vs shear rate curve and so, analogous models were used to fit the experimental points. In particular, the Carreau model (eqn. 1, where η_0 is the



newtonian viscosity, λ is the measure of the relaxation time of the sample and n is the pseudoplastic exponent) gives a very good agreement with the experimental data, as it

Figure 1: η^* vs ω for WF-PP melts.

$$\eta^* = \eta_0 \left[1 + (\lambda\omega)^2 \right]^{(n-1)/2} \text{ Equation 1}$$

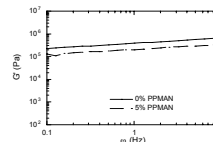
is also illustrated in Figure 1. The values of the parameters used in the model are reported in Table 1.

Table 1. Fitting parameters of the Carreau model for the PP filled with different weight percentages of WF. λ was calculated with the frequency expressed in rad/s.

%WF	η_0 (Pa·s)	λ (s)*	n
0	1.176 e3	0.319	0.652
10	2.967 e3	1.888	0.695
26	2.815 e4	4.060	0.506
40	9.255 e4	5.920	0.459
50	3.177 e6	20.935	0.203

There is a clear reduction in the pseudoplastic exponent from and above 26% of WF, because the inclusion of fillers in a melt polymer enhances the shear-thinning behavior. It is also observed that λ increases with WF concentration, especially at high loads (50%) because the higher is the filler concentration the less is the “bulk matrix” and the relaxation time of the PP becomes highly affected by the presence of a strong filler cluster spanning the whole sample. There is also a strong dependence of η_0 with the WF concentration probably due to the nonspherical and very irregular shape of the woodflour particles. Besides, hydrodynamic effects are present in these systems and the effect of the WF is magnified by a filler-network formation, and the resulting reduced mobility of adjacent polymer chains. The nature of the

specific interactions between the components produces also large changes in the behavior of the suspensions. Figure 2 shows the storage



modulus vs frequency in the linear viscoelastic region (low strains) for samples prepared at 50 % by weight of WF, with and without the addition of the coupling agent.

Figure 2: G' vs. ω for 50%WF-PP melt.

It seems that in the melt state, the compatibilizer acts reducing the size of the filler clusters and allowing a better flow/slip of the cluster/particles one with respect the others. At the high concentration shown, the WF in the uncompatibilized mixtures must form large clusters that interact frequently and become mechanically entangled due to their irregular shapes and surfaces. Relative movement of one cluster with respect to the other results hindered by this reason. Thus, the addition of a compatibilizer leads to an improved processability (extrusion / injection) of the material and to final composites of better mechanical properties (5).

Conclusions

The Carreau model allowed to correctly describe the dynamic viscosity behavior of WF-PP mixtures with filler concentration.

The compatibilizer acts reducing agglomeration in the melt, at least at high woodflour concentrations.

References

1. C.H.R. Friedrich, W. Scheuchpflug, S. Neuhausler, J. Rösch, J Appl. Polym. Science, 57, 499 (1995).
2. M.J.Solomon, Q. Lu, Current Opinions in Colloid & Interface Science, 6, 430 (2001).
3. M. Chaouche, D.L. Koch, J. Rheol. 45(2), 369 (2001).
4. R.P. Kumar, K.C.M Nair, S. Thomas, S.C. Schit, K. Rammurthy, Composites Sci & Technol, 60, 1737 (2000).
5. A. J. Nuñez, P. C. Sturm, J. M. Kenny, M. I. Aranguren, N. E. Marcovich, M. M. Reboredo, in press, J. Appl. Polym. Sci. (2003)

FORWARD ROLL COATING OF VISCOELASTIC FLUIDS

Mónica Alcalá Sobrevilla, Carlos Guerrero, Philippe Tanguy⁽¹⁾, Gabriel Ascanio⁽¹⁾
Materials Science and Engineering Department, School of Mechanical and Electrical Engineering,
Universidad Autónoma de Nuevo León (UANL), P.O. Box 66450, San Nicolás de los Garza, NL,
México

(1) Center for Applied Research on Polymers (CRASP), Chemical Engineering Department, École
Polytechnique, P.O. Box 6079, Stn. Centre-ville, Montréal, Québec, Canada H3C

3A7INTRODUCTION

Introduction

Paper coating consists of depositing a thin film onto the paper in order to improve its printing and optical properties. Although many processes are available, nowadays many efforts are being made in developing new techniques that allow operating at high speeds, reducing runnability problems, and therefore shut downs. The most common machines for paper coating at high speed are currently blade coaters and Metering Film Coaters (MFC). Up to date, 80% of worldwide production of coated paper is carried out with blade coaters. However, reports show that all the new investments, especially in Europe, are for MFC machines. The reasons for the growing success of the metered size press in these areas are well recognized. MFC requires minimal rebuild and a relatively low investment. An additional key feature is its good runnability as well as the possibility to have brand new product concepts such as coated newsprint. MFC is a more profitable and flexible method compared to blade coaters taking into account the following reasons: (i) the possibility of using a less dense paper with a high mechanical pulp content or with recycled fibers; (ii) a solid content higher than 60%; (iii) high speed with a low stress applied to the web and, (iv) larger coating thickness. In regard to the finished product, a higher covering, a higher opacity and a higher brightness are obtained when using a MFC. On the other hand, due to the presence of film split at the exit of the transfer nip, the gloss, smoothness and uniformity of the coating surface are lower than those obtained with blade coaters for high quality paper and higher coat weights. Because of the film split, there is

a tendency toward patterning of the coating or "orange peel" and when coating is applied at high speed the undesirable phenomenon of misting appears especially at high coat weights. There are several variables to consider in reducing the effects of the film splitting. In most cases the coating equipment and base paper are fixed and can be modified with great difficulty, therefore this leads to consider the adjustment of the formulation variables as an easier way to improve the runnability and quality of the film coating.

The present work is dedicated to analyze the behavior of the fluid flow in the transfer nip, focusing on the film splitting process as well as one major runnability issue related to it.

Experimental

Seven fluids with different physical and molecular properties were dissolved in water producing solutions with a wide range of rheological characteristics. An aqueous solution of polyethylene glycol (PEG, Clariant GmbH) having molecular weight of 35,000 g/mol, and carboxymethyl cellulose (Finnfix 700, Noviant Inc.) were used as a Newtonian and shear-thinning fluids, respectively. Aqueous solution of PEG and xanthan gum in two different percentage (Keltrol RD, CP Kelco, Inc.) were used as a viscoelastic fluid. Aqueous solution of PEG and carboxymethyl cellulose in two different percentage (Finnfix 700 CP Kelco, Inc.) were used as a non-newtonian fluid. Finally, Kaolin clay (Nuclay, Engelhard, Inc.) dispersed in water with a dispersant (Dispex N40V, Ciba) was used as suspension.

A laboratory film coater was developed for the hydrodynamic characterization of Newtonian, non-Newtonian fluids and suspensions. It consists basically on a deformable roll (transfer roll), a rigid roll (backing roll) and a delivery system including a doctor blade to control the amount of fluid to be transferred. The roll speed, the applied load between the rolls and the flow rate can be easily varied with the film coater.

The pressure distribution into the nip was determined by means of a miniaturized dynamic pressure transducer mounted on the backing roll. This transducer is connected to a data acquisition card via a slip ring, so that the pressure data are continuously recorded. Several pressure profiles are obtained for every roll revolution.

The flow downstream the nip was visualized by means of a monochrome CCD (Sensi Cam QE) 2000 x 2000 square pixels. The images, captured by the camera head, were transferred via a high-speed data transfer to the PCI-Board in the computer. The data will be saved in the RAM of the computer where the operator can decide what to do with them. The exposure times is 500 ns y 1000 ns. A total of 160 frames were obtained for each experiment at full resolution.

An incandescent light and/or a stroboscopic light were used as illumination system for the high-resolution camera.

The shear rheological properties of the tested fluids were determined with an AR-2000 rheometer (TA Instruments) in a Couette configuration with 30 mm and 28 mm for the inside and outside diameter, respectively. The extensional properties of the suspensions were evaluated by means of an orifice flowmeter based on the pressure entry technique, in which the extensional viscosity is a function of the flow rate and the pressure drop data of the tested fluid passing through a small orifice.

Results

This investigation has shown that misting can be generated by two different

mechanisms: film splitting or a spray effect due to air entrainment into the nip. Spray was found to occur with a soft deformable gap and high speed and a low load were applied between the rolls. The air entrainment can be avoided if the applied load is increased; however, the flow can become periodic.

From a rheological standpoint both, the suspensions and coating colors investigated, had shown little elasticity at high strain. Results from the extensional rheology tests shown that the Trouton ratio for coating colors can exceed considerably the theoretical value expected for Newtonian fluids. It has been found that misting is reduced when coating colors exhibiting a pronounced strain hardening are used. However, the extensional viscosity must be kept as low as possible in order to avoid orange peel formation.

In regard to main factors governing misting occurrence in a metered film coater, we found that:

As the roll speed increases, the elastomer cover is highly deformed when a low load between the rolls is used, allowing the air to be entrained into the nip, so that two different mechanisms are responsible for misting occurrence: film splitting, and the spray effect due to air entrainment into the nip. This was confirmed by the corresponding pressure distribution.

The positive pressure range is an order of magnitude higher for viscoelastic fluids.

Misting effect is retarded for viscoelastic fluids due to the extensional properties and surface tension.

Concerning the role of the rheology plays on misting, we could mention the following:

Because the extensional viscosity is the material property that most affect misting, a modified version of capillary number was proposed.

The Trouton ratio for both suspensions and coating colors exceed considerably the expected value for Newtonian fluids

A NOVEL THERMOPLASTIC COMPOSITE MATERIALS MADE BY THE POWDER CLOUD METHOD.

J. G. Carrillo-Baeza, L. H. May-Hernández, J. A. Argaez-Canul, P. I. González-Chi*.

Centro de Investigación Científica de Yucatán. A.C.

Unidad de Materiales

Calle 43 # 130 Col. Chuburná de Hidalgo, C.P. 97200

Mérida, Yucatán, México.

*e-mail: ivan@cicy.mx

Introduction

The environmental disadvantages of thermoset based composites had given to new thermoplastic composites the opportunity to show their potential use and recyclability. Rapid processing, long shelf life, environmental tolerance and possible post-form or weld are some advantages of these new composites materials [1, 2].

In this work we present an alternative method to impregnate fibers as a fast way to prepare thermoplastic composites. Two different composites with continuous and unidirectional polyester fibers were prepared by the powder method. The impregnation process, based on a powder cloud, was studied and a method to prepare composites was designed.

Experimental

Materials

High density polyethylene (HDPE) supplied by Union Carbide, Density, 0.953 g/cm³.

Polypropylene (PP) supplied by PEMEX. Density, 0.953 g/cm³.

Polyester fiber supplied by Hilos y Cordeles (PET) multifilament, 1000 denier.

Fiber impregnation

The matrices were grinded in a Brabender blade mill and divided into three fractions using a Tyler column sieve. The average particle diameter and particle size distribution of each fraction was measured in a particle size analyzer Coulter LS100Q. Each fraction

was fed into a nebula chamber using fix conditions to generate a powder cloud to impregnate the fiber.

The fiber was thermally treated for 5 minutes at 170 °C, to avoid the fiber contraction which causes particle dropping during impregnation. Then, the fiber tows were spread and clamped to an aluminum frame to hold the fiber during the impregnation process.

The conditions for the impregnation process (height, pressure, time) were different for each matrix due to its physical properties.

The impregnated tows were molded according to the standard test method ASTM D3039-76 [3] using a Carver press at 190 °C during 15 minutes and 1000 pounds. The transversal area of each sample was measured at three different points along their central region. All samples were tested in tension at 10 mm/min in an universal mechanical test machine, Shimadzu AG-1.

Results and discussion

A particle impregnation study was performed to understand the behavior of the matrices and to choose the most efficient one. The medium size particle was selected because it showed the best impregnation with the fiber.

Figure 1 and 2 show the impregnation level reached with different impregnation times and using different height in the powder cloud. As can be seen the impregnation raises to a maximum which depends of the impregnation height. Using less than 30 seconds it is possible to cover an impregnation range between 20 to 90 %.

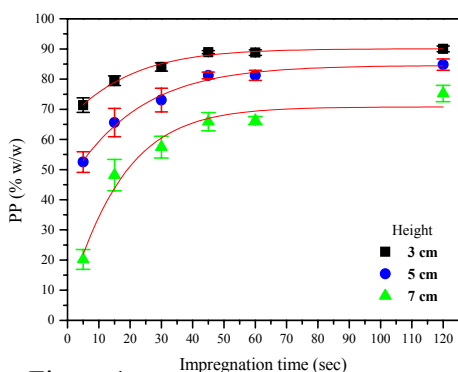


Figure 1.

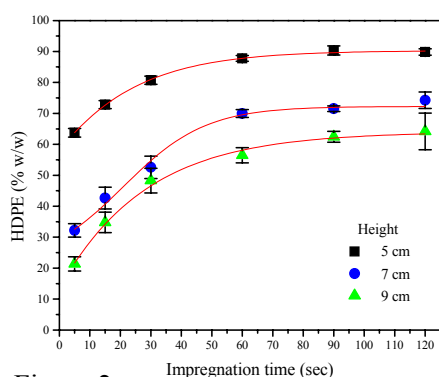


Figure 2.

The lamination of the samples was successfully done. Micrograph analysis of the composite transverse area showed how the matrix completely covered each filament. The composite mechanical test results showed an increment of strength properties attributed to the reinforcing effect of the fiber and a good interface response between the matrix and the fiber as can be seen in Figure 3.

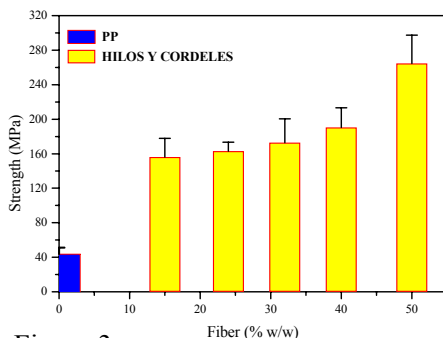


Figure 3.

Conclusions

The powder method allowed the easy fiber impregnation, leading impregnation levels up to 90 %.

The impregnation degree of the polyester fiber was easily controlled by choosing the proper conditions: particle size, impregnation time and impregnation height.

The fiber diameter and the particle size played an important roll on the impregnation process. In general, the smaller the particle, the higher the impregnation level reached, nevertheless, very small particles are easily blown away from the fiber in the cloud and big particles are too heavy to be hold by the fiber.

The powder method was successfully used to prepare unidirectional composites with good wetting and mechanical performance.

The reinforcing fiber improved the mechanical properties of the matrix but kept its flexibility.

The composite mechanical properties were a clear reflection of the fiber mechanical properties due to the good interface.

The reinforcing fiber improved the PP mechanical properties but kept its flexibility.

The composite elongation at break corresponds to the one of the reinforcing fibers.

References

- 1.- L. T. Drzal and Shridhar R. Lyer. "A Formable, Flexible Composite Preform from Powder-impregnated fiber Tows", Journal of Thermoplastics Composites Materials, 3, pages 345-350, 1990.
- 2.- L. T. Drzal and Shridhar R. Lyer. Proceedings of the American Society for Composites (Seventh Technical Conference). Pennsylvania, pages 817-826, 1992.
- 3.- Standard Test Method for Tensile Properties of Fiber-Resin Composites. Book of ASTM Standards, Pages 163-167, 1984.

DEVELOPMENT OF PET-CLAY NANOCOMPOSITES

A. Sánchez-Solís *, I. Romero-Ibarra, F. Calderas, M.R. Estrada, and O. Manero
Instituto de Investigaciones en Materiales-UNAM.
A.Postal 70-360. Del.. Coyoacán 04510.
Mexico, D.F.
sancheza@servidor.unam.mx

Introduction

Nanocomposites are a combination of two or more phases with different compositions and structures where at least one of them is within nanometric scale. The characteristic behavior of these materials is due to particle size and surface-volume ratio. Researching, development and production of nanocomposites has been carried out with a variety of polymers like polyolefin's, polyamide's, polyacetal's, etc. Improvements on mechanical, thermal, gas permeability, fire resistance properties, etc., are in some cases surprising. However, literature from nanocomposites research work using polyesters is counted. One of the main causes of this few investigation is generated by the innate processing problems (decrease of viscosity and loss of melt strength) and also high crystallinity on final product, since clay particles perform as nucleation points (1-4).

Experimental procedure

Considering above-mentioned and appraising use potentiality of nanocomposites based on polyesters, in this work polyethylene terephthalate was used (PET) as polymeric matrix and montmorillonite clay like nanometer reinforcement particle. This clay was previously intercalated with different chemical agents to transform it into an organophilic clay. It is well known compatibility achieved by intercalation

rebounds directly on polymeric nanocomposite mechanical properties. Intercalate agents used in this study were maleic anhydride (Mah), pentaerythritol (penta), decylamine, dodecylamine, tetradecylamine and octadecylamine.

Results and conclusions

Experimental results pointed out formulations with clay-Mah and clay-penta, 1 and 2% weight, showed better tension mechanical properties in comparison to pristine polymer. It was also found that using intercalated clay-decylamine and dodecylamine improved properties are obtained. On the other hand, nanocomposites get coloration from clay (tan), fire resistance is increased and in all cases melt viscosity diminishes with clay addition.

References

1. A. SÁNCHEZ-SOLÍS, A. GARCÍA-REJÓN, O. MANERO. *Macromol. Sym.* V 192 (1), (2003), p. 281-292.
2. Y. KE, CH. LONG, Z. QI. *J. Appl. Pol. Sci.* V 71(7), (1999), p. 1139.
- 3.-A. SÁNCHEZ-SOLÍS, A. GARCÍA-REJÓN, O. MANERO. *Proceedings. 4th Inter. Sym. Molecular Order and Mobility in Polymer Systems.* St. Petersburg. Russia. (2002), p. 041, 042.
4. J.C. MATAYABAS, J.W. TREXLER, R.L. PINER. Patent 6084019. USA. (2000).

MODIFICACION SUPERFICIAL DE FIBRAS DE MADERA PARA LA FORMULACIÓN DE COMPOSITES TERMOPLÁSTICOS

G. Gardea, R. Ibarra y E. A. Zaragoza. Centro de Investigación en Materiales Avanzados S.C., Miguel de Cervantes No 120, Chihuahua, Chih., México. C.P. 31109

Introducción

Actualmente se producen grandes cantidades de materiales lignocelulósicos como desechos en una gran diversidad de procesos industriales. Tales desechos constituyen una buena opción para la fabricación de nuevos materiales, uno de los casos es el de materiales compuestos fibra de madera-termoplástico. Debido a la naturaleza hidrofílica de los lignocelulósicos (FL), la interacción con la mayoría de los polímeros termoplásticos (poco polares). Por consiguiente los materiales compuestos presentan características mecánicas pobres [1]. Por lo tanto, la modificación de uno de ellos tiene que ser hecha para mejorar su interacción interfacial [2]. En los métodos químicos [3] la reacción de una cierta parte de FL y de alguna especie reactiva se lleva a cabo para formar un enlace covalente. El nuevo componente actúa como interfase entre la FL y la matriz termoplástica mejorando su interacción interfacial y en consecuencia el desempeño del compuesto.

Objetivo

El estudio de la modificación química de fibras de madera (FM) a través de un proceso de reacción fibra-ácido oxálico-alcohol cetílico, mediante mezclado reactivo.

Materiales

Fibras de madera de pino, ácido oxálico (AO, $C_2H_2O_4$), alcohol cetílico (AC, $C_{16}H_{34}O$) y como disolventes agua destilada y hexanos.

Metodología

Las fibras se molieron y se seleccionaron con un tamaño de malla 60, posteriormente fueron secadas y se realizó un estudio de su composición química. La primera parte de la modificación química de FM consistió en la reacción FM-AO. Con esta reacción se cambiaría parte de los grupos OH de la

celulosa por grupos COOH, los cuales son más reactivos que los primeros. En la segunda etapa se hizo reaccionar los grupos COOH, de la etapa anterior, con los grupos OH de AC, realizándose una segunda esterificación. Posteriormente se caracterizó los diferentes productos de reacción mediante espectroscopia de infrarrojo y análisis termogravimétrico (TGA). Se realizó una prueba cualitativa para evaluar la hidrofobicidad de las fibras luego de las etapas de esterificación (Figura 3). En éstas se adicionó fibra más 50 mL de agua (izquierda) y fibra más 50 mL de agua más 10 mL de aceite mineral (derecha) y se agitó vigorosamente.

Resultados

La composición química de las fibras de madera (Tabla I) resultó dentro del intervalo de valores típicamente reportados para las maderas suaves tales como las confieras [4].

En la Figura 1 se muestran los espectros de infrarrojo de los reactivos y productos de esterificación. En 1(a) se observa principalmente una señal en 1695 cm^{-1} correspondiente a los carbonilo (C=O) de los grupos ácido. En 1(b) se observan las señales típicas de los grupos OH (3350 , 1248 cm^{-1}) y C-H (1461 , 1064 y 722 cm^{-1}) de AC. Por otro lado, en 1(c) se muestra el espectro de FM, en éste se observan señales pertenecientes a la lignina (1637 y 1607 cm^{-1}) y a la celulosa (3423 , 1427 , 1160 , 1057 y 1033 cm^{-1}). Los espectros correspondientes a los productos de las dos etapas de esterificación, 1(d) y 1(e), desafortunadamente muestran un patrón de señales idéntico, por lo que aún sería un poco aventurado atribuir señales a algún tipo de

Tabla 1. Caracterización química de las fibras

Componente	Contenido (%en peso)
Lignina	25.10

Holocelulosa	74.40
Extraíbles en alcohol benceno	0.36
Extraíbles en agua	0.12

enlace en particular. Del mismo modo, el espectro de FM y los anteriores comparten básicamente las mismas señales en el infrarrojo, por lo que también es un poco difícil mediante esta técnica la caracterización de las reacciones. Sin embargo, en los espectros 1(d y e) se observa una señal 1622 cm⁻¹ con las características de una señal del grupo C=O y que coincide con la señal del C=O de AO. De manera complementaria se hizo una caracterización mediante análisis TGA de FM y de los productos de esterificación (Figura 2). Se encontró que las reacciones de esterificación no afectaron la estabilidad térmica de las fibras, por el contrario, ambas etapas de esterificación mostraron un pequeño incremento en (sucesivo) en el inicio de la degradación térmica. Cabe mencionar que para establecer una mejor caracterización de los productos de ambas etapas de esterificación se realizará una evaluación mediante ¹³C RMN.

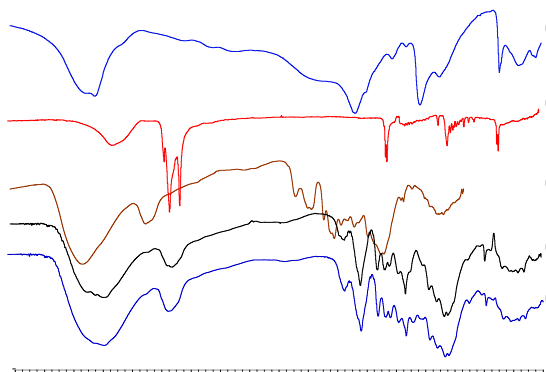


Figura 1. Espectros FTIR de (a) ácido oxálico; (b) alcohol cetílico; (c) fibra de madera; (d) fibra-ác. oxálico y (e) fibra-ác. oxálico-alcohol cetílico

En las pruebas de hidrofobicidad se observó que en el caso de las fibras no tratadas 3(a), en ambos casos, en agua sola y en la mezcla agua-aceite, las fibras se fueron al

fondo del recipiente. Por otro lado, en el caso de las fibras tratadas con AO y AO-AC, 3(b y c), en el agua sola se fueron al fondo del recipiente, sin embargo, en la mezcla agua-aceite las fibras se separaron del agua en conjunto con el aceite. Esta propiedad indica de manera indirecta el cambio en la naturaleza hidrofílica de las fibras por una nueva de tipo hidrofóbica.

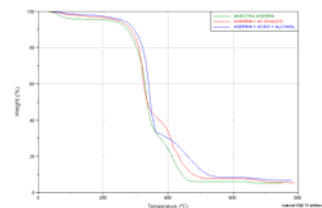


Figura 2. Análisis termogravimétrico de las muestras de: fibra sin tratamiento, fibra-ácido y fibra-ácido-alcohol.

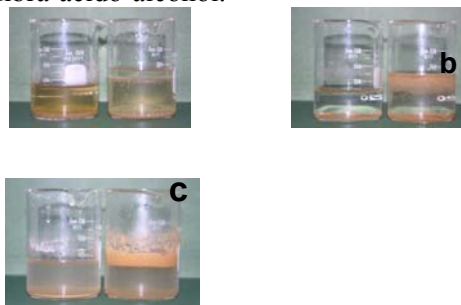


Figura 3. Pruebas cualitativas de hidrofobicidad (a) fibra sin tratar, (b) fibra-ácido, (c) fibra-ác. oxálico-alcohol cetílico.

Conclusión

Se tuvieron importantes indicios de la ocurrencia de las reacciones de esterificación, aunque no de manera clara, por lo que es necesario realizar la caracterización de los productos de reacción por alguna otra técnica como ¹³C NMR.

Referencias

1. E.L. Jackson and C.S. Hudson, *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 2049 (1937).
2. P. Lepoutre, S.H. Hui, and A.A. Robertson, *J. Appl. Polym. Sci.*, **17**, 3143, (1973).
3. A. K., Bledzki and J. Gassan, *Prog. Polym. Sci.*, **24**, 221 (1999).
4. James P. Casey, "Pulpa y papel, química y tecnología química." Vol. I; 1^{ra} ed. Limusa, México; 1990.

NATURAL FIBERS BASED COMPOSITES – AN COMMERCIAL APPROACH TO REPLACE MAN MADE FIBERS

Prof. Alcides Leao*

José Cláudio Caraschi (Pos Doctor)

Nestor Giacomini (graduate student)

Vagner Boer (graduate student)

* UNESP – Sao Paulo State University, College of Agricultural Sciences, Botucatu, SP Brasil,
18603-970

alcidesleao@fca.unesp.br

Brazil is the only country in South America to have an automotive supplier sector based on natural fibers. New opportunities are arising due to an increase demand by the car makers in applying natural fibers in their parts. Several crop fibers have been developed in Brazil. Among them can be listed caroá, piaçava, pupunha, mutum and others of regional application. For the automotive industry, which requires large quantities with uniform quality, the alternatives are sisal (170,000 ton/yr), curauá (150 ton/yr in 2003), malva, 200 ton/yr; Brazil is the single largest producer country of sisal, and commercially, the only one in curauá. For South America, the alternatives are fique in Colombia, abaca in equator, flax in Argentina and curaua in

Venezuela. It must be understood by the target countries of drugs, is that crop fiber can be an economic alternative to coca in the Andes region, therefore an instrument of land reform and drug reduction plantations. Several companies have a strong program of apply natural fibers based components in their products: Volkswagen do Brazil, DaimlerChrysler, General Motors do Brazil. Among their suppliers can be listed companies such Pematec (curaua), Toro (sisal, coir and jute), Incomar (sisal and jute), Ober (jute, curauá), Indaru (jute and sisal), Antolin (imported kenaf,) Tapetes São Carlos (sisal), Poematec (coir) and Art-Gore, with “Woodstock” wood and natural fibers). Figures about production and demand are discussed in the paper.

EFFECTO DEL MEZCLADO EN FUNDIDO SOBRE LAS PROPIEDADES ELECTRICAS DE MEZCLAS PMMA/PEAD/NH

C. Cupul Manzano, P. Fuentes Carrillo,
J. Gómez Martín y J. Guillén Mallette*

Centro de Investigación Científica de Yucatán; Calle 43 Núm. 130; Chuburná
97200, Mérida, México.

jguillen@cicy.mx

Introducción

Actualmente la mayoría de los gases y solventes manejados en las industrias son considerados peligrosos debido a que pueden ser tóxicos, irritantes, corrosivos y altamente reactivos. Algunos pueden causar explosiones si no son detectadas sus fugas a tiempo en sus líneas de conducción o contenedores. Han sido aportadas diversas soluciones al respecto, como elaborar sensores para monitorear las fugas a base de compuestos poliméricos electroconductivos (CPE). Estos consisten de una matriz polimérica y un relleno conductor, como metales, grafito o negro de humo (NH). Algunos de estos materiales son llamados estructuras *inteligentes* debido a que son capaces de reconocer estímulos ambientales y que, unidos a equipos detectores, pueden aportar datos relevantes a procesos diversos.

Las propiedades eléctricas de los polímeros conductores son proporcionadas por partículas conductoras. Cada una de ellas ejerce un comportamiento eléctrico diferente en los polímeros o sus mezclas, que depende de la naturaleza de la matriz, el procedimiento de incorporación de los componentes, de su forma, estructura y conductividad.

El empleo de mezclas de polímeros inmiscibles y NH produce una localización preferencial del relleno en una de las fases poliméricas. Así, puede obtenerse un valor de conductividad alto cuando el polímero huésped y el NH tenga continuidad de fases, a una baja concentración del relleno. También ha sido reportado que el NH es rodeado de una capa de polímero adsorbido, que eventualmente puede producir cambios en la conductividad de las mezclas ante la presencia de algún solvente o sustancia. Las propiedades de este tipo de mezclas, solo pueden ser

controladas si entendemos cuáles son modificadas por la aplicación de un estímulo. Por otro lado, es importante conocer el efecto que producen las técnicas para elaborar estos compuestos.

Este estudio, en una primera fase de investigación para conocer el efecto de las sustancias químicas sobre esta clase de mezclas, evaluará el efecto del mezclado en fundido y las fracciones volumétricas de los componentes sobre la conductividad eléctrica de una mezcla de polímeros inmiscibles rellena de NH.

Parte Experimental

Fueron elaboradas mezclas trifásicas de polimetil metacrilato (PMMA) Acrylite H15 de Plastiglass de México, polietileno de alta densidad (PEAD) Padmex 6004 de PEMEX y NH Printex XE-2 de Degussa. Diversas mezclas fueron preparadas variando las proporciones de los componentes, las velocidades del rotor y el tiempo de mezclado. El diseño experimental fue del tipo Taguchi L9 involucrando las variables y niveles mostradas en la *Tabla 1*.

Tabla 1. Variables y niveles abarcados en el mezclado

VARIABLE	NIVEL		
	1	2	3
Velocidad (rpm)	10	20	40
PEAD/PMMA (%)	20/80	50/50	80/20
Tiempo (min.)	2.5	5.0	10.0
NH (%)	0.5	5.0	10.0

Las mezclas fueron realizadas en un mezclador Brabender con rotores *roller*, con atmósfera inerte de nitrógeno. Con este

material fueron elaboradas placas por moldeo por compresión. De estas placas fueron cortadas muestras pequeñas para cuantificar la continuidad de fases mediante el empleo de solventes selectivos. También fue observada su morfología mediante un microscopio óptico Leica DMLM empleando muestras diluidas con xileno caliente.

La resistividad volumétrica fue medida con un electrómetro Keithley 6217A, para muestras de alta resistencia eléctrica, y con un multímetro Fluke 16, para muestras de baja resistencia. Las probetas fueron recubiertas de pintura de plata para evitar la resistencia de contacto.

Resultados y Discusiones

El efecto de la fracción volumétrica del NH sobre el par de torsión de la mezcla se muestra en la Fig. 1.

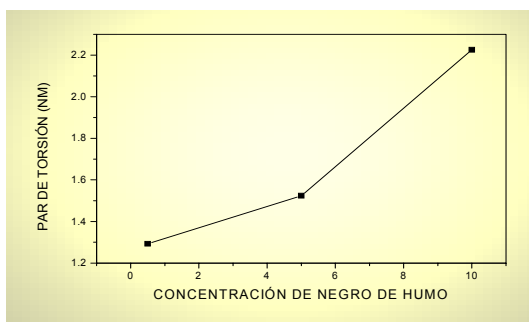


Fig. 1. Efecto del NH (%) sobre el par de torsión de las mezclas.

En esta gráfica observamos como el par de torsión de la mezcla aumenta en forma directa con la cantidad de NH en la mezcla, es decir, la mezcla se torna más viscosa debido a las interacciones del NH, en forma de agregados o aglomerados, con los polímeros. La viscosidad también aumenta con el incrementarse el contenido de PMMA. El aumento de la velocidad del rotor en el mezclado produce un mayor par de torsión. Conforme el tiempo del mezclado avanza, el par de torsión tiende a

disminuir, porque se logra la dispersión completa de los componentes.

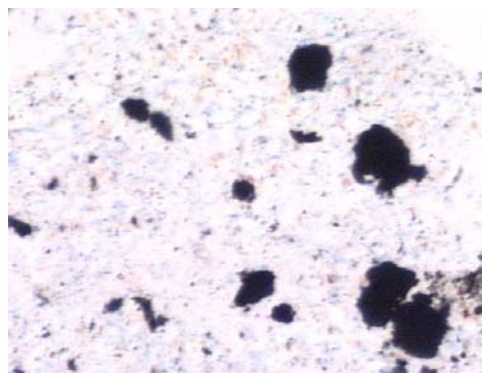
Las pruebas de continuidad de fases mostraron una fase continua de polietileno a un bajo contenido de acrílico.

La distribución del NH, en forma de agregados y aglomerados, es observada en la Fig. 2. Al aumentar la velocidad de mezclado y la cantidad de NH en la mezcla fue obtenida una mayor dispersión del relleno.

Las pruebas eléctricas demostraron que el factor que más influye en la percolación eléctrica es la cantidad de NH en las mezclas. Es decir, fue obtenida una mayor conductividad al aumentar la concentración de NH. La velocidad del rotor y el tiempo son el segundo y tercer factor que más efecto tienen sobre la conductividad eléctrica de las mezclas.

Conclusiones

Se estudiaron los efectos que producen los parámetros del mezclado y la relación de componentes de mezclas trifásicas sobre sus propiedades eléctricas. El efecto más importante sobre la conductividad de las mezclas es el contenido de NH. Es decir, a mayor contenido de NH mayor es la viscosidad y conductividad. La velocidad del rotor, el tiempo de mezclado y la relación de



polímeros son factores que influyen en menor medida sobre la conductividad.

Fig. 2. Morfología del NH en la mezcla 20/80 PEAD/PMMA hecha a 10 rpm, 2.5 min y 0.5% de NH.

EFFECTO DEL ESPESANTE EN LA REOLOGÍA DE LAS SUSPENSIONES EMPLEADAS COMO RECUBRIMIENTO

A. Sosa¹, C. Guerrero¹, G. Ascanio^{2,3}, P.J. Carreau², P.A. Tanguy²

¹ Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, Universidad Autónoma de Nuevo León, San Nicolás de los Garza, N.L. 66450 México

² CRASP, Department of Chemical Engineering, École Polytechnique, Montreal P.O. Box 6079, Stn. Centre Ville, Montreal, H3C-3A7, Canadá

³ CCADET, Universidad Nacional Autónoma de México, P.O. Box 70-186, México D.F., 04510, México

Introducción

Normalmente, los colorantes que se usan como recubrimiento en la industria de la celulosa son suspensiones acuosas concentradas preparadas con pigmentos, dispersantes, espesantes, enlazantes y algunos otros aditivos. El Caolín, Carbonato de Calcio (CaCO_3) y Óxido de Titanio (TiO_2), son algunas de las sustancias más usadas como pigmentos; el Carboximetil Celulosa (CMC) y el Latex son el espesante y enlazante respectivamente más usados. El recubrimiento en base a los colorantes se aplica sobre la superficie del papel para proveer las propiedades ópticas y de impresión requeridas. La reología de algunas de estas suspensiones complejas ya han sido reportadas en la literatura por Carreau y Lavoie (1993), Yziquel (1999), Kokko (2001), O'Brian y Mackay (2002) y Page (2002). Estas suspensiones de recubrimiento exhiben primero un comportamiento pseudoplástico y, dependiendo de la cantidad de espesante, un determinado grado de comportamiento dilatante. Este último fenómeno es el resultado de la asociación o floculación de partículas en donde las fuerzas hidrodinámicas son mayores que las fuerzas de repulsión, generando así la aglomeración. Carreau y Lavoie (1993) observaron las propiedades viscoelásticas de las suspensiones de recubrimiento, las cuales exhibían propiedades elásticas solo en la región lineal, siendo fluidos puramente viscosos a altas deformaciones.

El objetivo de este trabajo es el de investigar el efecto del tipo y concentración

del espesante sobre las propiedades reológicas de corte de las suspensiones de recubrimiento sometidas a altas velocidades de deformación.

Metodología

Las suspensiones de recubrimiento se prepararon usando como pigmento Caolín delaminado (Engelhard Inc) con un tamaño de partícula de 5.3μ ; poliacrilato como dispersante, Dispex NV40 (Ciba) y como espesante Carboximetil Celulosa, CMC, sódico Finnfix 30 (Noviant) o una Goma Asociativa L-283 (Alco) a dos diferentes concentraciones. El pH final de la suspensión se ajustó a 8.2 ± 0.1 con NaOH 1 Molar y el contenido de sólidos a 53-62wt% de sólidos. Para preparar las suspensiones, el pigmento se alimentó a un tanque de mezclado de agua desionizada, dispersándose por medio de una turbina de alto corte (Cowles) a una velocidad lineal de 7 m/s. Después de una hora de agitación, se agregó el dispersante y el espesante, la goma asociativa o CMC, previamente hidratado. El pH y el contenido de sólidos se ajustaron antes de cada prueba reológica.

Las pruebas reológicas de corte en estado estable y en oscilación dinámica fueron realizadas en un Reómetro Avanzado AR-2000 (TA Instruments) con una configuración Couette de 30 mm de diámetro para el cilindro exterior y 28 mm para el cilindro interior. Todas pruebas se realizaron a la temperatura de 25°C.

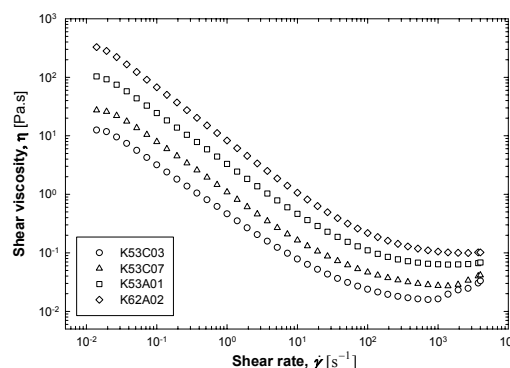
Resultados

Corte en Estado Estable. Todas las soluciones concentradas exhibieron un comportamiento pseudoplástico acorde al modelo de la Ley de Potencia hasta un valor crítico, el cual se presenta a velocidades de corte elevadas, 1400 y 3700 s^{-1} , después del cual la viscosidad alcanza valores constantes. Las suspensiones con CMC como espesante y poco concentradas, 3 y 7 pph, exhiben primero un comportamiento pseudoplástico y después, a velocidades de corte del orden de 700-1000 s^{-1} , un comportamiento dilatante. Para el caso de que el espesante fuera la Goma Asociativa, los puntos de inflexión se sitúan entre 500 y 1000 s^{-1} para ambas concentraciones y ambos contenidos de espesante, 0.1 y 0.2 pph.

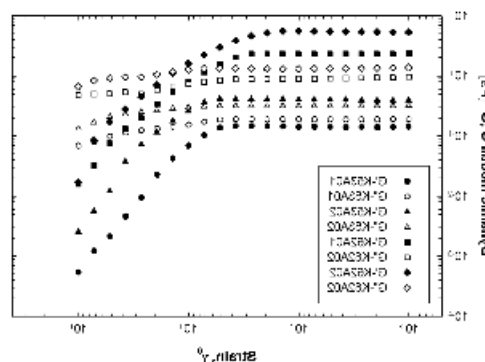
Corte por Oscilación Dinámica. Los ensayos para obtener los Módulos Elástico, G' , y Viscoso, G'' , se realizaron a una frecuencia constante de 1 Hz y con amplitudes de deformación entre 0.01 y 10. Para todas las suspensiones, los módulos G' y G'' permanecen constantes a bajos valores de deformación, al crecer ésta alcanza un valor crítico después del cual los módulos decrecen. El valor de la deformación crítica disminuye cuando el contenido de sólidos y el contenido del espesante CMC aumenta. Para suspensiones con bajas concentraciones de la Goma Asociativa, un incremento en su concentración genera valores más altos de la deformación crítica.

Conclusiones

El estudio de dos espesantes poliméricos, uno hidrofóbico (CMC) y otro hidrofílico (Goma Asociativa) bajo reología de corte, muestran al inicio un comportamiento pseudoplástico, pasando después a ser dilatante. La cantidad y tipo de espesante influye en el comportamiento reológico de las suspensiones de recubrimiento a altas velocidades de deformación. El CMC presenta valores de viscosidad más elevados que aquellos de la Goma Asociativa, pero su tendencia es menos pronunciada.



Viscosidad de corte en función de la velocidad de deformación para los dos tipos de espesante.



Módulo viscoso y de pérdida en función de la deformación para suspensiones con los dos espesantes

Bibliografía

- Carreau PJ, Lavoie PA: Tappi Advanced Coating Fundamentals, (1993) 1.
- Yziquel F, Moan M, Carreau PJ, Tanguy PA, Nordic Pulp Pap. Res. J. 14 (1999) 37-47.
- Kokko A, Ph.D. Thesis, Faculty of Chemical Engineering, Åbo Akademi University, Åbo, Finland (2001).
- O'Brien VT, Mackay ME, J. Rheol. 46 (2002) 557-571.
- Page A, Carreau PJ, Moan M, Heuzey MC, Can. J. Chem. Eng. 80 (2002).

REFLECTIVITY MEASUREMENTS OF PAN NONWOVEN TREATED BY ACID AND IMPREGNATED WITH POLYANILINE

L.C. Folgueras¹, M.C. Rezende^{2*}, and R. Faez³

¹Instituto Tecnológico de Aeronáutica, S.J. Campos-SP, Brazil.

²Centro Técnico Aeroespacial, IAE/AMR, Pça. Marechal-do-Ar Eduardo Gomes 50, 12228-904, S.J. Campos-SP, Brazil.

³UNIVAP / IP&D, S.J. Campos-SP, Brazil.

Introduction

The behavior of conducting polymers when submitted to an electromagnetic radiation at frequency range from 8 to 12 GHz is being extensively studied to ensure the understanding of the conducting influence on the radiation attenuation and consequently the application of these materials as radar absorbing material (RAM).

At the present time polyaniline (PAni) and aniline derivative polymers are definitely the most conducting polymers used in the technological fields due to their electrical, electrochemical and optical properties associated with their conducting chemical stability at room conditions, easy polymerization and low cost of doping.

An attractive option would be the use of a pure form from conducting polymers except that it has poor mechanical properties. This limitation has been surpassed by processing of blends with conventional polymers [1]. Another alternative to improve the PAni processability can be obtained from conducting polymer impregnation in a polyacrylonitrile (PAN) nonwoven type polymer support, with the final composite presenting flexibility and electrical conductivity [2]. However, the fibers of support might present adequate affinity with the conducting polymer to guarantee the success of the final application [3]. For the purpose chemical treatments based on acids are used [3] generating the presence of oxides on treated surface and increasing the superficial area by formation of little pores, depressions or deeper wrinkles along the filaments length making the mechanical anchorage easier [3].

Aiming to improve the PAni adhesion on the polymeric support this paper studied the superficial changes influence on PAN nonwoven impregnation using the oxidant in liquid phase (hydrochloric acid) from PAni impregnation by polymerization “*in situ*”.

Experimental

The PAN nonwoven support was submitted to chemical attack by using concentrated hydrochloric acid for 90 min at 103°C [3]. After chemical treatment, the nonwoven was put into the reactive medium of the PAni syntheses favoring simultaneously the impregnation of PAni support (*in situ* technique). Some samples impregnated *in situ* were also painted by brushing with the synthesized PAni. The processed materials were monitored by scanning electronic microscopy observations (SEM) and reflectivity measurements by using waveguide technique (8-12 GHz).

Results and Discussion

Figure 1(a) shows the texture of PAN substrate impregnated with PAni with the fiber surfaces presenting mildly grooved areas and nondeep wrinkles, a typical texture of PAN fiber. Figure 1(b) shows that the treated substrate showed more roughness surface of the filaments. Conducting polymer impregnation on the substrate, previously treated with acid, favored a higher anchored of PAni and in a homogeneous way between superficial filaments and nonwoven core, Figure 1(c).

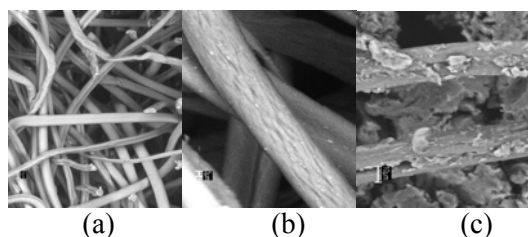


Figure 1. SEM of PAN substrates: (a) untreated; (b) treated by acid; (c) treated by acid and impregnated with PANi.

Figures 2(a-b) show general view of attacked and impregnated substrates. Figure 2(b) presents a substrate impregnated by paintbrush technique, with a layer of PANi on the external face.

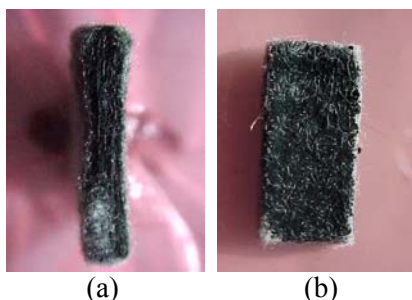


Figure 2. Impregnated substrates: (a) treated and impregnated in situ; (b) by brushing.

The reflectivity curves are presented in the sequence, Figures 3(a-b). The substrates impregnated *in situ* (Fig.3 (a)) presented attenuation values of nearly 5 dB equivalent to approximately 83% of absorption of the incident radiation at the frequency range of 9 to 12 GHz. This figure also shows that the prepared RAM behaves like a broadband absorber, or in other words, it absorbs radiation at all frequency range.

Figure 3(b) shows the attenuation behavior of substrates submitted to the impregnation *in situ* and afterwards to the PANi paintbrush. It was observed that attenuation values increased with more concentration of conducting polymer. The medium value of attenuation was 10 dB equivalent to approximately 90% of absorption of the incident radiation, keeping a broadband behavior, typical of conducting polymers.

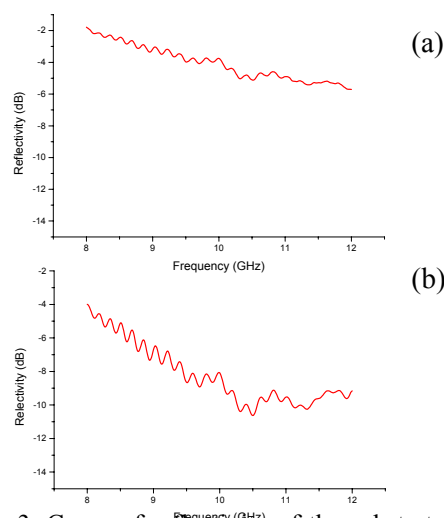


Figure 3. Curve of reflectivity of the substrate: (a) impregnated in situ; (b) impregnated in situ and by brushing.

Conclusions

The results correlation of SEM observations and reflectivity measurements allows to conclude that the use of flexible and porous substrate, based on PAN fiber, impregnated with PANi is adequate to process RAM.

The substrates impregnated *in situ* and after this painted with PANi showed more efficient RAM

It was observed that the superficial treatment favored the increase of the roughness on the fiber surface and consequently a homogeneous PANi anchorage.

References

1. S. K. Dhawan, N. Singh, S. Venkatachalam Synth. Met., 125, (2002), 389.
2. LC. Lewis, Mat. Eng., 106, (1989), 37.

CONTENIDO

INCORPORATION OF MUDS FROM WATER TREATMENT STATION IN RED CERAMIC BODIES.....	1
CHARACTERIZATION OF THE MINERAL/CARBONOUS MATERIAL NANOCOMPOSITES OBTAINED FROM SMECTITIC CLAY.....	3
DEPENDENCE OF THE GLASS TRANSITION TEMPERATURE OF EPOXY-DIAMIINE/ALUMINUM SYSTEMS WITH THE COATING THICKNESS.....	5
OBTAINING CARBON FIBERS FROM POLYACRINOLYTRILE	7
ESTUDIO TERMODINÁMICO B-F-N-H-SI-C-O PARA LA ELABORACIÓN DE BN A GRADIENTE DE PROPIEDADES. PARA LA ELABORACIÓN DE MATERIALES COMPOSITOS UNIDIRECCIONALES.....	9
OBTENCIÓN DE MATERIALES COMPUESTOS USANDO LA CORTEZA FIBROSA (BONOTE) DE COCO Y UNA MATRIZ DE PMMA.....	11
EFEECTO DE LA DEGRADACIÓN HIGROSCÓPICA DE UN COMPUESTO FIBRA DE CARBÓN/RESINA EPOXICA SOBRE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS.....	13

INCORPORATION OF MUDS FROM WATER TREATMENT STATION IN RED CERAMIC BODIES

Shirley Cosin¹, Valquiria de Fátima Justo Kozevitch¹, Margarita Torres Moreno², Pêrsio de Souza Santos¹, Francisco Rolando Valenzuela Díaz*¹

1) Metalurgical and Materials Engineering Department, Polytechnic School, University of São Paulo, Av. Prof. Mello Moraes, 2463, Cidade Universitária, 05508-900, São Paulo, SP Brazil. e-mail: frvdiaz@usp.br

2) UNESP, IGCE, Dep. Petrologia e Metalogenia Introduction

The industrial park of the State of São Paulo, produces industrial effluents that today represent great risk for the society and the environment. The production of muds is of approximately 30.000 ton/year, dry basis. That material has high pollutant potential and its handling and discard represent a high cost in the industrial operation. A satisfactory work exists in the treatment of the effluents, but for their disposition and use the perspectives are still small. The most common disposition is the discard in embankments, what presents great risk, and the need of large areas.

One of the current alternatives for the use of sludges is to introduce them in bodies of Red Ceramic, because those bodies are very heterogeneous, using many clay types as raw materials.

The common clays are used as raw materials in the production of blocks and tiles because they possess plasticity, what make viable the incorporation of other no-plastic materials. The mud incorporation of water treatment stations sludges to Red Ceramic bodies would contribute to the resolution of the environmental problem generated by the muds, because the Red Ceramic Industry consumes large amounts of raw materials. Besides, the incorporation of the mud would bring reduction of the costs with the raw materials, since muds could be obtained with negative or very low costs.

The objective of the present work is to study the potential of use of the mud from an unit of treatment of industrial water as constituent of Red Ceramic body based on a taguá. The chemical composition of the materials is in the Table I

Table I Chemical Composition of mud and taguá

%	mud	Taguá
SiO ₂	8,31	54,45
TiO ₂	1,45	0,51
Al ₂ O ₃	1,93	20,00
Fe ₂ O ₃	61,18	9,00
MnO	0,89	--
MgO	0,34	2,03
CaO	5,35	3,00
Na ₂ O	0,15	0,35
K ₂ O	0,12	4,34
P ₂ O ₅	0,52	--
L.O.I.	19,76	6,32
Total	99,99	100,00

Materials

The clay used in this work is a taguá of the area of Jundiaí, SP. Brazil., used in the ceramic bodies by local industries. The used mud is originating from a petrochemical plant of the State of São Paulo. It was received with humidity of approximately 68%; particle size passes ABNT sieve 18 (opening 1,00mm). The mud was examined by X-ray Diffraction; it can be concluded that it contains essentially iron III hydroxide.

Methods

For the tests the following steps were followed: 1 - preparation of the clay

1.1-drying at 110C°

1.2 - grinding in porcelain mortar

1.3 sieving in ABNT 35 sieve (opening 0,50mm)

2-Preparation of the mud

2.1 - drying at 110C°

2.2 grinding to pass through ABNT 35 sieve.

Compositions shown in the table II and table III were prepared.

Table II. Samples composition

	Composition in weight (%)						
	1S	2S	3S	4S	5S	6S	7S
Tagua	100		90	80	70	50	10
Mud		100	10	20	30	50	90

With the compositions of the table II test bodies were formed by uniaxial pressing (0,5cm X 2,0cm X 6,0cm). Test bodies of the table III were formed by hand pressing.

Table III. Hand pressing bodies composition

	1U	2U	3U
Tagua	90	80	70
mud	10	20	30

After formation of the test bodies they were dried at room temperature and later at 110°C. After drying they were burned in the temperatures of 800, 900 and 1000 degrees Celsius. Six bodies for each temperature were burned. The bodies that presented homogeneous red color and enough mechanical resistance for handling were submitted to the bending test (transversal strength). With the fragments of the fired test bodies submitted to the bending test the absorption of water, apparent porosity, and specific mass were measured.

Results and Discussion

In table IV the results relative to the rupture tension are presented.

Table IV –Rupture Tension (MPa)

Temperature (°C)	110	800	900	1000
1S	1,3	5,8	17,7	26,4
3S	1,1	4,3	7,8	19,1
4S	5,47	0,4	1,0	1,7
1U	nd	9,09	2,6	12,5
2U	nd	8,23	2,3	6,2
3U	nd	6,63	1,7	3,3

The references adopted as base to consider a composition with potential use were:1 –

Tension of rupture after drying at 110°C – higher than 0,5 MPa.

2 - Tension of rupture by flexing after firing (transversal strength) higher than 5 MPa.

3 - Absorption of water between 2 and 25%.

4 - Apparent porosity between 5 and 41%.

5 - Apparent specific gravity between 1,6g/cm³ and 2,5g/cm³.

Table V displays the results of the absorption of water, (AA) apparent porosity (PA) and apparent specific gravity (MEA) of the mixtures.

Table V. Absorption of water, apparent porosity and apparent specific gravity of the mixtures

Composition	AA(%)	PA (%)	MEA (g/cm ³)
1S-800	16,5	32,5	1,9
1S-900	14,2	27,0	2,1
1S-1000	5,9	12,5	2,3
3S-800	23,8	41,0	1,7
3S-900	19,7	34,9	1,8
3S-1000	9,5	21,2	2,2
4S-800	29,2	45,4	1,6
4S-900	29,4	46,6	1,6
4S-1000	28,6	54,9	1,5
1U-800	20,5	34,8	1,7
1U-900	32,7	49,3	1,4
1U-1000	18,5	32,9	1,8
2U-800	24,5	40,1	1,6
2U-900	26,8	42,1	1,6
2U-1000	25,3	41,1	1,7
3U-800	28,7	45,2	1,6
3U-900	32,7	49,2	1,5
3U-1000	31,2	47,9	1,6

Conclusions

The sample of studied clay showed that there is potential of use of the mud, and the best obtained results were:

a) 10% test bodies mechanically pressed and burned at 900 and 1000 degrees Celsius

b) 10% and 20% test bodies hand pressed and burned at 1000 degrees Celsius.

CHARACTERIZATION OF THE MINERAL/CARBONOUS MATERIAL NANOCOMPOSITES OBTAINED FROM SMECTITIC CLAY.

José Herney Ramirez Franco¹., Marilda Ramos Vianna¹., Daniela Dos Reis¹., Pedro Mauricio Buchler¹., Jó Dweck²., Francisco Rolando Valenzuela Diaz^{3★}

¹ Chemical Engineering Department, Polytechnic School, University of São Paulo, São Paulo, Brazil.

² Chemical Engineering Department, University of Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brazil.

^{3★}Metallurgical and Materials Engineering, Department, Polytechnic School, University of São Paulo, São Paulo, Brazil. E-mail: firvdiaz@usp.br

Introduction

The Mineral/Carbonous Material Nanocomposites (MCMN) have become very attractive materials that can be used in separation, purification of waters and sewages, treatment of extractive phosphoric acid, removal of crude oil-like products from contaminated waters, catalytic processes, adsorbents in chromatography, trace analysis, and other processes. MCMN's are known as promising materials for adsorption of both polar and non-polar organic molecules. This ability is caused by the heterogeneous structure of the MCMN surface that includes both carbonized areas and areas of exposed mineral surface.

In 1988 Sonobe, Kyotani and Tomita (1), reported a novel method of preparing highly orientated graphite from polyacrylonitrile (PAN) in a two-dimensional space between montmorillonite (MONT) lamellae. In 1994 Bandoz *et al* present the sorption properties of carbon-composite materials based on montmorillonite and hydrotalcite matrices using nitrogen adsorption isotherms, X-ray diffraction and inverse chromatography, carbon-composite materials derived from both types of inorganic precursors contain pore structure accessible for adsorbate molecule (2). In 1995, Bandoz *et al* (3), present data about the modification of clay mineral by exchange, intercalation, calcination and imbibition of organic material followed by their polymerization and carbonization. In 1996 Putyera and collaborators publish data on synthetic carbons prepared within the gallery of layered double hydroxides. Obtained by the

introduction and pyrolysis of 1-5 naphthalene disulfonate in taeniolite, following by extraction with HF (4). In the group of Bandoz's works is observed that the properties of MCMN depend as much of the substratum as of the precursor and of the obtaining method, and could be obtained a wide range of properties as specific area and microporous volume.

Neumann and Sansom (5) show in 1970, the gel effect of the clay synthetic smectite Laponite in aqueous solutions containing organic polar substances, among them methanol and ethanol. The same effect: increase of the viscosity in relation to dispersions clay-water to the same clay concentration, was described in 1991 by Valenzuela-Díaz and collaborators for the clay Sodic Bragel, in dispersions clay - water-ethanol (6). The same effect was used in this work, using an smectitic clay and sugar (sucrose), aiming the preparation of smectitic clay/carbonous material nanocomposites.

Materials

Smectitic clay (Verde Clara, Paraíba's State, Brazil), refined sugar and water.

Methods

Five water, sugar, clay dispersions, all with 4,0%, in weight of clay were prepared. The samples were called VC1 to VC5. VC1 has 0% of sugar, VC2 2.5%, VC3 5%, VC4 7.5% and VC5 10%. After drying at 90°C the samples were fired at 500°C, in reduced atmosphere. X-ray diffractograms were produced with a Philips model X'PERT MPD diffractometer using filtered Cu-K α radiation.

d_{001} interlamellar distances were used to prove the intercalation of the Carbonous Material between the lamellae of montmorillonite.

Result and discussion

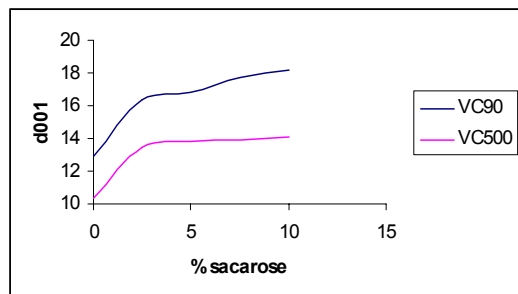


Figure 1. XRD d_{001} Vs concentration of sugar in the clay-water-sugar dispersion

Figure 1 shows the increase of the interlamellar distance with the increase of the concentration of sugar in the clay-water-sugar dispersions, showing the intercalation of organic molecules in the surface of the clay particles.

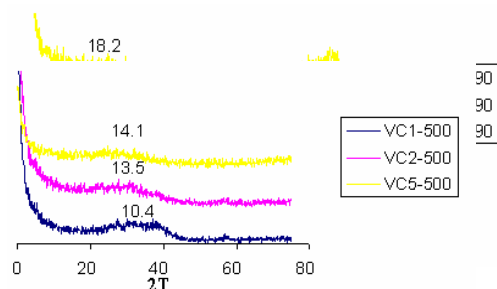


Figure 2. XRD of VC1-90, VC2-90 and VC5-90 after drying at 90°C. VC3 had d_{001} distance of 16.8 Å and VC4 of 17.7 Å.

Figure 3. XRD of VC1-500, VC2-500 and VC5-500 after fired at 500°C. VC3 had d_{001} distance of 13.8 Å and VC4 of 14.1 Å.

Figures 2 and 3 show the interlamellar spacing of the complexes at 90 and 500°C, proving the intercalation of the carbonous

material between the lamellae of montmorillonite.

Conclusion

For all the samples prepared, XRD gave strong evidence of the intercalation of carbonous material in the interlamellar space of the clay particles.

References

- KYOTANI, T.; SONOBE, N.; TOMITA, A. -Formation of highly orientated graphite from polyacrylonitrile by using a two-dimensional space between montmorillonite lamellae, **Nature**, 331 (6154), 331-333 (1988).
- PUTYERA, K.; BANDOSZ, T. J.; JAGIELLO, J.; SCHWARZ, J. A. Sorption properties of carbon composite materials formed from layered clay minerals, **Clays and Clay minerals**, 42, (1), 1-6 (1994).
- BANDOSZ, T. J., JAGIELLO, J., PUTYERA, K., SCHWARZ, J. A. -Sieving properties of carbons obtained by template carbonization of polyfurfuryl alcohol within mineral matrices, **Langmuir**, 11(10), 3964-3969 (1995).
- PUTYERA, K., BANDOSZ, T. J., JAGIEO, J., SCHWARZ, J. A. -Effect of template constraints on adsorption of synthetic carbons prepared within the gallery of layered double hydroxides, **Carbon**, 34(12), 1559-1567 (1996).
- NEUMANN, B. S., SANSOM, K. G., Laponite clay – a synthetic inorganic gelling agent for aqueous solutions of polar organic compounds, **J. Soc. Cosmetic Chemists**, 21, 237-258 (1970).
- VALENZUELA-DÍAZ, F. R., ABREU, L. D. V. de, SOUZA SANTOS, P. -Variação da viscosidade de misturas argila – álcool-água e de misturas argila-álcool-água-óleo de soja-Resumo em Cerâmica, 37 (248), 37 (1991), trabalho apresentado no 35(Congresso Brasileiro de Cerâmica, Belo Horizonte, MG, 1991).

DEPENDENCE OF THE GLASS TRANSITION TEMPERATURE OF EPOXY-DIAMINE/ALUMINUM SYSTEMS WITH THE COATING THICKNESS

G. H Rubiolo^{1,2,3}, F. Saavedra¹, A.J. Roncaglia¹ and S.Goyanes^{1,2*}

¹ Dpto Fisica, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires, Ciudad Universitaria, Pabellón I, (1428) Buenos Aires, Argentina.

² Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Argentina.

³ Dep. de Materiales, Comisión Nacional de Energía atómica (CNEA), Av. Del Libertador 8250, (1424), Buenos Aires, Argentina.

Several studies carried out in the system (epoxy-diamine)-(aluminum)[1-4] have shown that the chemical, physical and mechanical properties of the coating materials differ from those of the bulk as a function of the coating thickness. In these works it is argued that such a behavior corresponds to the formation of a thick interphase between the substrate and the bulk material. In a work presented in this Conference [5], we experimentally demonstrated that coatings in this system do not develop a thick interphase between the substrate and the bulk material.

The aim of this work is to provide a simple model to explain why the properties of the coatings in the system (epoxy-diamine)-(aluminum) change with the thickness.

DGEBA-IPDA/aluminum systems with coating thickness from 0.065 to 0.485 mm were employed (a detailed description of materials, pretreatment and curing cycle can be seen in ref [5]). Also samples of the DGEBA-IPDA system were prepared with different amine – epoxy stoichiometric ratio (a/e) between 0.74 and 1.

The glass transition temperature, T_g , for each specimen was measured in a dynamic mechanical thermal analysis (DMTA) experiment. It was identified as the temperature at the maximum of the $\tan \delta$ peak. The DMTA tests were carried out in a Rheometric Scientific DMTA IV apparatus in the rectangular tension mode. The temperature was changed between 25°C and 200°C using a heating rate of 2°C/min.

Three samples, for each coating thickness and stoichiometric ratio, were measured.

The glass transition temperature measured in coatings of different thickness and samples with different stoichiometric ratio are plotted in Figure 1.

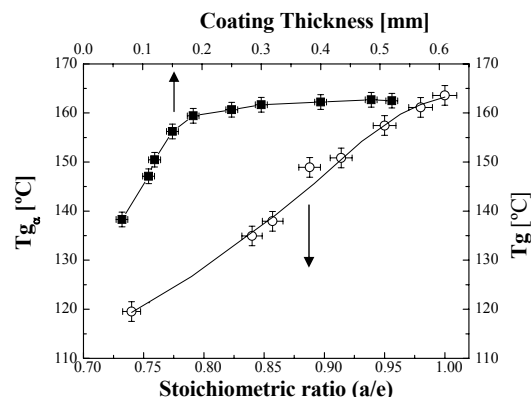


Figure 1. T_g as a function of stoichiometric ratio and coatings thickness

Bouchet et al. [2] and Bentadjine et al. [3] have reported that, in the DGEBA-IPDA/aluminum system, both T_g and stoichiometric ratio of the coatings change as a function of the coating thickness following the same pattern. They argue that this behavior corresponds to the formation of a thick interphase between the substrate and the bulk material. Moreover, they proposed that metallic ions from partial dissolution of the oxide/hydroxide metallic substrate diffuse within the liquid mixture and react with the amine groups of the curing agent to form organo-metallic complexes by coordination, then these organo-metallic complexes react with the DGEBA epoxy monomer to form a

new epoxy network inducing chemical, physical and mechanical properties quite different to polymer bulk ones. In spite of the authors not mentioned it; they implicitly accept that there is a penetration profile of the metallic ions during diffusion.

In the work referred as [5], we experimentally demonstrated that the T_g is an homogeneous property along the thickness of the coating, therefore we also expect the same behavior for the stoichiometric ratio of the coatings. Considering valid the hypothesis of the reaction between the amine groups of the curing agent and the ions from the oxide/hydroxide metallic substrate to form organo-metallic complexes, we propose that the last diffuse fast into the liquid mixture but do not react with DGEBA monomer lowering homogeneously the stoichiometric ratio of the coating.

We believe that the amount of organo-metallic complexes is the same in all the coatings because it is a function of the amount of metallic oxide per unit area of the substrate. Then the volume of IPDA non-reacted with DGEBA (V_{IPDA}^{NR}) is constant.

Now, taking the stoichiometric ratio as

$$\frac{a}{e} = F \frac{V_{IPDA}^R}{V_D} = 1 - F \frac{V_{IPDA}^{NR}}{V_D} \quad (1)$$

where: V_{IPDA}^R is the volume of IPDA reacted with DGEBA, V_D is the DGEBA volume and F is a constant.

Considering that the coating volume $V_T = V_{IPDA} + V_D$ then

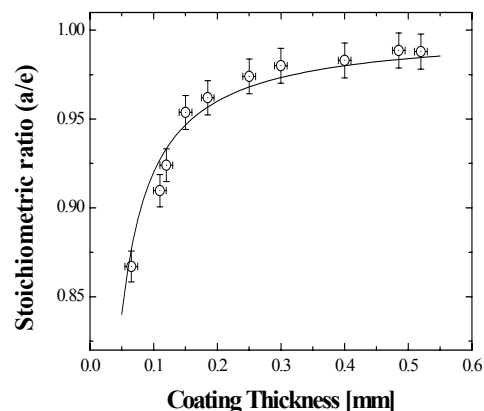
$$V_T = V_D \left(\frac{1}{F} + 1 \right) = A t \quad (2)$$

with A the area and t the thickness of coating respectively

Replacing equation (2) into (1) results

$$\frac{a}{e} = 1 - \frac{(1 + F) V_{IPDA}^{NR}}{A} \frac{1}{t} \quad (3)$$

Taking into account the results in Fig. 1 the



stoichiometric ratio for each coating thickness was obtained and its relation is shown in Figure 2. In the same figure a good fit to the experimental data by eq.(3) can be seen.

Figure 2: Relation between the stoichiometric ratio and the coating thickness.

Acknowledgments

This work was supported by the Fundación Antorchas and Universidad de Buenos Aires, Argentina (Investigation Project X-182)

References

- [1] A.A. Roche, J. Guillemenet, *Thin solid films*, 342 (1999) 52-60.
- [2] J. Bouchet, A.A. Roche, P.Hamelin, *Thin solid films*, 355-356 (1999) 270-276.
- [3] S. Bentadjine, R.Petiaud, A.A. Roche, V.Massardier, *Polymer*, 42 (2001) 6271-6282.
- [4] A.A. Roche, J. Bouchet, S. Bentadjine, *Int. Journal of Adhesion & Adhesives*, 22 (2002) 431-441.
- [5] S. N. Goyanes, F. Saavedra, A.J. Roncaglia, and G. Rubiolo. Submitted to this conference.

OBTAINING CARBON FIBERS FROM POLYACRINOLYTRILE

H.Carrillo-Escalante, A. Valadez-Gonzalez *F.Hernández-Sánchez
Centro de Investigación Científica de Yucatán A.C
Apartado Postal 87, Cordemex, Mérida, Yucatán, México. C.P. 97200
E-mail: hsf@cicy.mx

Introduction

Carbon fibers has been used mainly as a reinforcement in composite materials, such as those used in aeronautics, protective accessories etc, and due to its good mechanical properties and low weight. Nowadays, Polyacrinolytrile (PAN) is the precursor more used to make them, since the facility with which it is converted to carbon fiber with a minimum weight loss while conserving its molecular orientation in the pyrolysis process. One important characteristic of PAN is its high fusion point, 320 °C which is attributed to the rigidity of its chains due to the parity of its nitrile groups. One problem in particular is that its chemical structure is not stable due to exothermal reactions, such as the oligomerization of the nitrile groups and the decomposition which occurs at temperatures below the point of fusion. Thus, thermal stabilization is fundamental in order to obtain this fiber. There are three alternatives to obtaining carbon fibers: i) Isothermal stabilization; this alternative was the first to be used in the production of carbon fiber. ii) Stabilization of the fiber in a continuous process in an oven with a temperature gradient. iii) Stabilization of the fiber using various stages in the oven.

The aim of this work is to obtain carbon fibers of medium module from a precursor of PAN.

Materials

PAN fibers were donated by CYDSA.

Nitrogen of ultra high purity was used for the heating stage above 350°C.

Experimental

Conditioning of the fiber

The acrylic fibers were cut into pieces of 120 cm, with a weight of 3.4 to 3.8 grams.

These dimensions were chosen taking into account the geometry of the oven.

Methodology

The precarbonization was carried out in stages (third procedure). This alternative was divided into two phases; precarbonization or stabilization (I), and carbonization (II). Phase I was subdivided into four stages, these being of great importance in order to obtain a good carbonization and in this way an infusible fiber. The technique was established as follows:

Phase I or stabilization (230°C to 250°C). This pre-heating phase was carried out at a temperature interval between 230 and 250 °C using different stages and different residing periods. The temperatures used for the stabilization are shown in Table 1.

Stages	Nomenclature	Temperature (°C)	Time (min)
Stage 1	A1	180	15
Stage 2	A2	215	15
Stage 3	A3	225	10
Stage 4	A4	240	10

Mechanical characterization

The tensile strength of the fibers was determinated according to the ASTM D3379 standard, using a gage length of 3 cm. The test was carried out in a MINIMAT universal testing machine using a load cell of 50 g and a 0.08 cm/min crosshead speed.. There were tested 30 filaments per stage and the diameters of the filaments were determined using a LEICA microscope adapted to an image processor.

Infrared characterization (IR)

In order to follow the surface chemical changes of PAN IR spectra for each stage were recorded using the photo-acoustic technique in a NICOLET PROTÉGÉ 460 FTIR.

Results and discussions

The main changes in the FTIR spectrum of the PAN fiber for the different stages of its carbonization can be seen Figure , where we observe an evident drop in the intensity of the the saturated carbon-hydrogen peak at 2940 cm^{-1} , that suggest that occurs a dehydrogenating process; also we can observe the the loss of the triple carbon-nitrogen ($\text{C}\equiv\text{N}$) indicated form the drop of the intensity of the 2240 cm^{-1} peak. This results indicate that the precarbonization process have been occurred in the PAN fiber surface.

In Figure 2 we can observe the change on the fiber tensile strength during the several stages of the precarbonization process. A 30% drop can be observed between stage 1 and 2 and then the tensile strength remains without change. This behaviour could be attributed to the fact that the fiber, in a virgin state, posses perfect crystals and when the fiber is heated between 100°C and 300°C the crystals become imperfect (aromatic structure with imperfect crystals).

Conclusions

The results obtained in this work seems to show that the precarbonization of PAN fiber have been carried out succesfully. This stabilization stage is necessary to elevate the temperature beyond 1000°C in order to complete the carbonization process without fiber decomposition.

References

1.-Ashish Bhardwaj and Ishwar Singh Bhardwaj, Esca Characterization of Polyacrinolitrile-Based Carbon Fiber Precursors During Its Stabilization Process.

Journal of Applied Polymer Science, Vol. 51,2015-2020. 1994

2.- A.C. Boccara, D. Fournier, Ajay Kumar, G.C. Pandey. Nondestructive Evaluation of Carbon Fiber by Mirage-FTIR Spectroscopy. Journal Apply Polymer Sci. !997, pag 1785-1791

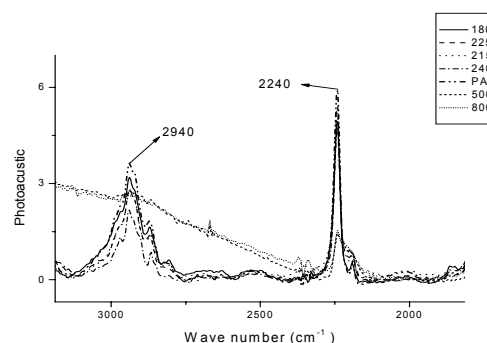


Fig. 1 Peaks 2940 hydrogen and carbon linking and 2440 triple carbon linkings.

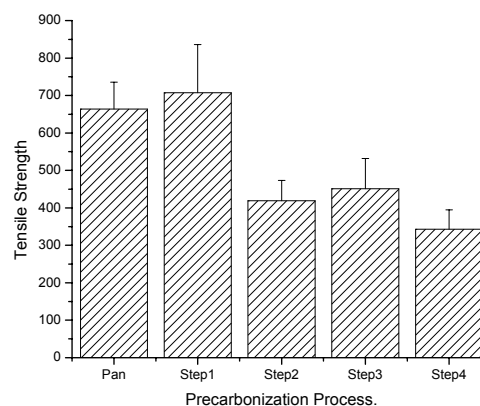


Fig.2 Changes on tensile strength of PAN fibers during the precarbonization process.

ESTUDIO TERMODINÁMICO B-F-N-H-SI-C-O PARA LA ELABORACIÓN DE BN A GRADIENTE DE PROPIEDADES. PARA LA ELABORACIÓN DE MATERIALES COMPOSITOS UNIDIRECCIONALES.

Arturo LOPEZ-MARURE^{1*}, Jean BOUIX².

¹National Polytechnic Institute of Mexico. Research Center of Applied Sciences and Advanced Technology from Altamira, Tamps.

²Laboratoire de Multimateriaux et interfaces. Université Claude Bernard, Lyon France. Resumen

En un depósito de BN sobre fibras de SiC (Hi-Nicalon) a partir de una mezcla gaseosa corrosiva de $\text{BF}_3\text{-NH}_3$, una alteración química de la superficie del sustrato puede producirse con la posible formación de fases sólidas tales como el Si_3N_4 y/o B_4C y desprendimiento de gases como SiF_4 y HCN . La intensidad del ataque de la fibra depende de las condiciones de operación: estas pueden conducir a la modificación de las propiedades mecánicas de la fibra debido a su degradación. Por otro lado, la formación de HCN debe ser limitada por razones evidentes de seguridad.

Parece que el mejor medio de conocer las reacciones que son susceptibles de producirse, es de hacer un estudio termodinámico previsual. Una aproximación de esta naturaleza ha sido varias veces realizada con éxito para explicar los procesos de la CVD. Benson [BENS88], y Golubenko et al [GOLU97] pusieron en evidencia la formación de carbón en el proceso de elaboración de composites Nicalon (ex-PCS) con matriz vitrocerámica y la existencia de esta interfase ha permitido explicar las propiedades del material.

Introducción

En el caso de la CVD del BN en fibras Hi-Nicalon, el sistema es muy difícil de describir porque las fibras representan un sistema químico complejo compuesto de una mezcla (a escala nanométrica) de cristales de SiC (2-17nm) de una fase SiOC amorfa en pequeña cantidad y de carbón libre (5-10 nm). Un cierto número de estudios termodinámicos en sistemas parecidos han sido ya publicados:

podemos mencionar los trabajos de B-N-Cl-H [HANN83], B-N-F-H, B-N-H-F-Si-C-O [DUGN91], B-N-H-F-Si-C-O [HANN84], B-N-O-C-Cl-H [LEIT88]. Es importante señalar, que en todos estos estudios, la fase BN hexagonal ha sido considerada como la forma estable termodinámicamente a 298.15 K, las otras formas como la fase cúbica (BN-c) y wurtzita (BN-w) no habían sido consideradas estables que a alta temperatura y presión elevada. Recientemente, otros estudios han precisado la estabilidad relativa de diferentes formas de BN y han mostrado que de hecho, la fase cúbica puede ser considerada como la más estable termodinámicamente a baja temperatura (por debajo de 1570 K [SOLO88] o por debajo de 1273 K [DEMA93]). Esta afirmación está justificada por el hecho de que películas de BN-c han sido obtenidas por LP-CVD a partir de los sistemas B-N-H-Ar a 673K [CHAY88], B-N-H-F a 948 K [SHAP90] Y B-N-H-Cl-Ar [KONA91].

El objeto de este estudio es de simular el comportamiento de fibras Hi-Nicalon utilizadas en el proceso CVD de BN a partir del sistema B-N-Si-C-H-O-F-Ar tomando en cuenta las diferentes modificaciones de BN. Nuestro trabajo ha sido orientado principalmente en tres direcciones:

búsqueda de condiciones de obtención de diversas fases sólidas susceptibles de formarse en el proceso de elaboración de un depósito.

búsqueda de las condiciones que favorezcan exclusivamente la formación de BN y búsqueda de las condiciones que limiten el ataque químico del sustrato y particularmente la formación de HCN .

Conclusión

El estudio termodinámico de la CVD de BN a partir de la mezcla gaseosa de $\text{BF}_3\text{-NH}_3$ demuestra que si el nitruro BN puede ser obtenido en un dominio muy largo de temperaturas (1050 K a 1750 K) y de concentración de la fase gaseosa. La dificultad para simular este proceso de CVD viene de la composición del sustrato de Hi-Nicalon. Esto nos ha llevado a descomponer al sistema complejo B-F-N-H-Si-C-O en sistemas más simples: $\text{SiC-BF}_3\text{-NH}_3$, $\text{C-BF}_3\text{-NH}_3$, $\text{SiO}_2\text{-BF}_3\text{-NH}_3$ y $\text{SiC-SiO}_2\text{-BF}_3\text{-NH}_3$.

Este análisis en tanto como un estudio de infiltración de un sustrato poroso multifilamentario, ha favorecido los cálculos utilizando una presión inferior a la presión atmosférica, por ejemplo 10 kPa.

De todos estos estudios, podemos desprender diferentes tendencias generales que pudieran ser válidas, de acuerdo al tipo de sustrato: la probable modificación química de la superficie del sustrato, con un codepósito de BN y de C, B_4C , Si_3N_4 o Si_2ON_2 según las condiciones empleadas.

Parece deseable el operar con mezclas reactivas que no sean ni muy ricas ni muy pobres en NH_3 . Por ejemplo, operar en el dominio $0.2 < \alpha < 10$. Para $\alpha > 0.2$, el riesgo de formación de B_4C es eliminado y para $\alpha < 10$, el de formación de Si_3N_4 es igualmente eliminado, para el caso de un sustrato de SiC

puro. La formación de Si_2ON_2 es limitada si el sustrato SiC es oxidado parcialmente en SiO_2 .

El codepósito de C es entonces el único posible (caso del sustrato de SiC puro), pero, en el plano práctico, la presencia de carbón debería ser mucho menos indeseable que la de los compuestos frágiles como B_4C o Si_3N_4 ,

es aconsejable operar a temperaturas del orden de 1500 K, por ejemplo, de 1220°C; el rendimiento en BN calculado a partir de los precursores es entonces elevado. A estas temperaturas, el codepósito de C es limitado.

El no diluir la mezcla reactiva con dihidrógeno, favorece la formación de HCN,

Una dilución de la mezcla con argón, no causa consecuencia alguna en el rendimiento de BN.

References

- [BENS88] P.M. BENSON, Ceram. Eng. Sci.Pro 9[7-8] 663, 1988
- [CHAY88] A. CHAYAHARA, J. Appl. Phys, 27, 440-441, 1988.
- [DEMA93] G.DEMAZEAU, Diamond Relat. Mater, 2[2-4], 197-200 1993.
- [GOLU97] A.N. GOLUBENKO, Thin Solid Films, 293, 11-16, 1997.
- [HANN84] H. HANNACHE, These de doctorat, Université de Bordeaux I, 1984.
- [KONA91] K. KONATSU, J.Appl. Phys., 70 [11], 7078-7084, 1991.
- [LEIT88] J.LEITNER, J. Mater, Sci, 23, 394-3599, 1988.
- [SHAP90] S.Y. SHAPOVAL, Appl. Phys. Lett, 57 [18], 1885-1886, 1990.
- [SOLO88] V.L. SOLOZHENKO, Fiz. Khim, 62[11], 3145-3146, 1988.

OBTENCIÓN DE MATERIALES COMPUESTOS USANDO LA CORTEZA FIBROSA (BONOTE) DE COCO Y UNA MATRIZ DE PMMA

C. Cid-Antonio, E. Zapata-Castillo, A. Canul-Chuil, S. Duarte-Aranda y G. Canché-Escamilla*
Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., Calle 43 # 130, Col. Chuburná de Hidalgo,
Mérida, Yucatán, México. E-mail:gcanche@cicy.mx

Introducción

En los últimos años, se ha observado un renovado interés en el uso de fibras celulósicas o lignocelulósicas como una fuente para la obtención de materiales compuestos de bajo costo. Así, se han usado fibras de madera, harina de nueces, fibras de jute, etc. (1-4), ya que estos materiales además de ser baratos son producidos de fuentes renovables (3). Las fibras lignocelulósicas poseen algunas ventajas adicionales como son baja densidad, flexibilidad durante su procesado y un menor desgaste de equipos, además de ser biodegradables. Por otro lado, existen fuentes no tradicionales de fibras lignocelulósicas, tales como la corteza fibrosa del fruto del cocotero, el cual es por lo general un subproducto del proceso comercial para la obtención de copra y que puede ser utilizado ya sea como carga o refuerzo de materiales termoplásticos.

En este trabajo, se utiliza la corteza fibrosa del cocotero para la obtención de materiales compuestos termoplásticos, se estudia el efecto del tamaño de partícula y de la concentración de fibra en las propiedades mecánicas de una matriz de PMMA.

Parte Experimental

Los mesocarpios fibrosos del fruto del cocotero se molieron usando un molino de cuchillas Wiley y se tamizaron durante 30 minutos en un equipo ROTAP para obtener diferentes tamaños de partícula. El PMMA se obtuvo de Plastiglass de México y se molió en un molino de cuchillas Wiley para obtener un tamaño de partícula de 0.7 mm.

El Análisis termogravimétrico (TGA) se llevó a cabo usando un equipo PERKIN-ELMER TGA-7, en atmósfera de nitrógeno, de 50 a 700 °C y con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. Se utilizó una

cámara digital para observar las partículas obtenidas en cada fracción.

El polvo de coco y el PMMA se mezclaron en un extrusor monohusillo marca BRABENDER, provisto de de cuatro zonas de calentamiento y con un dado de salida en forma de varilla circular. Se utilizaron las fracciones recolectadas en la malla 40, 60 y fondos.

Las probetas para las pruebas mecánicas, se obtuvieron a partir de láminas moldeadas con temperatura (210 °C) y presión (14 toneladas), en una prensa Carver, usando un Vacuorouter. Se utilizó una máquina de pruebas universales Shimatzu para las pruebas mecánicas. Las pruebas se llevaron a cabo de acuerdo a las normas ASTM D-638 y ASTM D-790 para tensión y flexión, respectivamente

Resultados y discusión

En la figura 1 se muestran los termogramas de TGA del polvo de coco. Se puede observar en esta figura una pérdida de humedad del 10% en la zona de 100°C y posteriormente se aprecian tres caídas en las regiones de 220-340, 340-460 y 460-560 °C, las dos primeras corresponden a la descomposición de la celulosa y hemicelulosa mientras que la tercera a la descomposición de la lignina, los tres constituyentes principales de las fibras. Los termogramas para los polvos de coco con tamaño de partícula mayor a malla 20, son muy similares indicando que se tienen composiciones homogéneas en cada fracción

analizada.

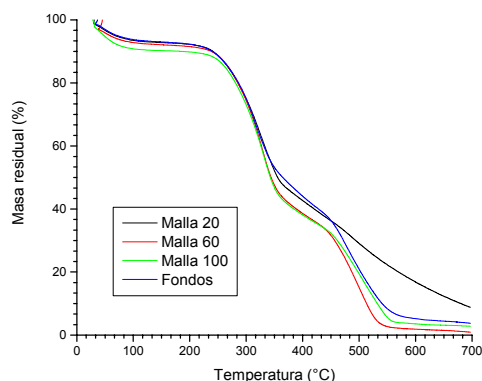


Figura 1. Termogramas de TGA del mesocarpio fibroso del coco.

En la figura 2 se muestran las fotografías de los polvos recuperados en cada fracción después del proceso de tamizado. Se observa en cada fracción la presencia de fibras así como de partículas irregulares.

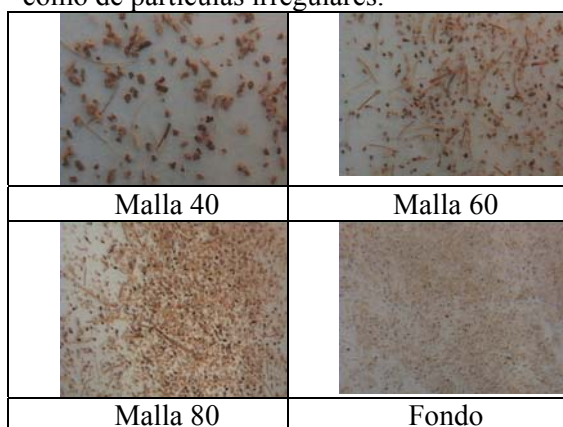


Figura 2. Fotografías del polvo de coco obtenidos en su fraccionación.

En la figura 3 se muestran las propiedades mecánicas a tensión de los materiales compuestos obtenidos usando diferentes fracciones de polvo de coco. Se puede observar un incremento del módulo y de la resistencia conforme se incrementa el contenido de polvo de coco, hasta contenidos del 20%, arriba del cual ambos parámetros disminuyen. No se observa un efecto del tamaño de partícula sobre el módulo, mientras que se obtienen valores de resistencia más

altos cuando se tiene el tamaño de partícula más pequeño.

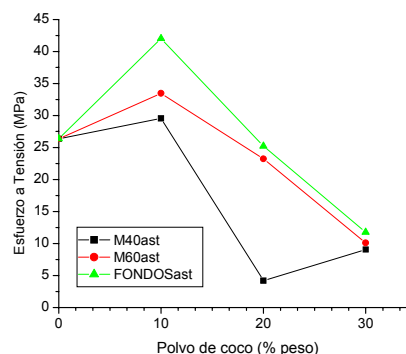
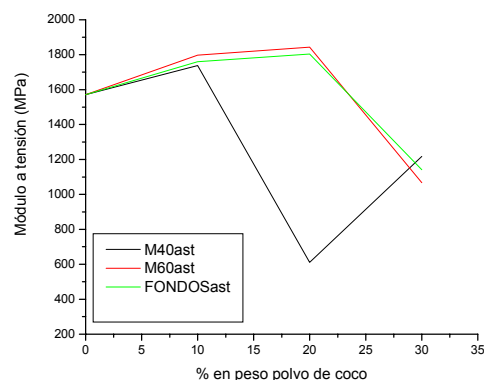


Figura 3. Propiedades mecánicas a tensión de los materiales compuestos de PMMA-polvo de coco.

Conclusiones

Se obtuvieron materiales compuestos de PMMA reforzados con polvo de coco hasta concentraciones de 20% de polvo de coco, arriba de este porcentaje el polvo de coco se comporta como una carga con una disminución del módulo del material.

Referencias

1. Zadorecki P, Mitchell A J. Polym. Compos. 1989; 10(2): 69-77.
2. Varghese S, Kuriakose B, Thomas S., J.Appl. Polym. Sci, 1994;53: 1051-1060.
3. Coutinho FMB, Costa THS, Carvalho DL, J.Appl. Polym. Sci., 1997; 65:1227-1235.

EFFECTO DE LA DEGRADACIÓN HIGROSCÓPICA DE UN COMPUESTO FIBRA DE CARBÓN/RESINA EPOXICA SOBRE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS.

Pérez-Pacheco E, Valadez-González A, Herrera-Franco P.

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

Calle 43 # 130 Chuburná de Hidalgo, Mérida Yucatán México., emilio@cicy.mx

Introducción

Un gran porcentaje de los materiales reforzados con fibra de carbón se fabrican con resinas de tipo epóxico. Una desventaja importante de estas resinas es el hecho de que pueden absorber fácilmente humedad y es sabido que la presencia de humedad, induce hinchamiento, es causa de plastificación, disminuye la resistencia mecánica y en general degrada las propiedades físicas. En este trabajo, un compuesto de fibra de carbón y resina epóxica, con y sin tratamiento superficial, fue sometido a un proceso de degradación higroscópica con el fin de poder medir su comportamiento mecánico a tensión y a la fatiga.

Materiales

Se usaron fibras de carbón, de alta resistencia y módulo intermedio, tipo IM7 de 12000 filamentos de Excel Corp. Se utilizó como matriz una resina epóxica de Diglicidil Eter de Bisfenol A (DGEBA), Epon 828, de Shell Co. y como agente de curado se utilizó meta-fenilén-diamina (mPDA) y como agente acoplante 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano (Z-6040) de Dow Corning Corp.

Métodos

Se prepararon probetas cilíndricas de 250 mm de longitud y 0.8 mm de diámetro con una fracción volumétrica de fibra de 0.56. La mezcla se realizó usando una proporción de 14.5 partes por ciento del agente de curado por 100 partes de la resina epóxica. El ciclo de curado consistió en mantener las probetas dos horas a 75° C y dos horas a 125° C. Una vez curadas las muestras fueron sometidas a degradación higroscópica en desecadores con humedades relativas controladas. Las pruebas de resistencia a tensión se realizaron en un equipo de pruebas universales Shimadzu

modelo AG-I, equipado con una celda de carga de 100 KN. La prueba se realizó a una velocidad de 0.5 mm/min. El material se sometió a cargas cíclicas de 5 Hz para inducir fatiga después de un millón de ciclos. Dicha carga de flexión se aplicó a una viga en cantilever de 9 cm. de longitud. Una vez fatigado el material, se determinaron las propiedades a flexión en tres puntos usando un marco de cargas modelo Minimat, equipado con una celda de carga de 200 N a una velocidad de 0.5 mm/min.

Exposición a humedad

La degradación higroscópica del material se realizó a una temperatura de 25° C y en ambientes controlados de 25, 55 y 95% de humedad relativa. A diferentes intervalos de tiempo, las probetas fueron secadas superficialmente y pesadas, para determinar la absorción de humedad, y regresadas a los desecadores. Las propiedades mecánicas se realizaron a muestras con diferentes contenidos de humedad.

Tratamiento superficial

El "sizing" comercial fue removido con metil-etil-cetona en reflujo durante 12 h. en un reactor tipo Kettle. Posteriormente, la fibra se lavó con acetona y después con agua destilada y se secaron a 120° C por 24 h. Posteriormente la fibra se metió en un recipiente con ácido nítrico (HNO₃) con 70 % de pureza a reflujo durante 6 hrs en un reactor Kettle. Después las fibras se retiraron de la solución de ácido y se lavaron a reflujo con agua destilada durante 2 h. para remover las trazas de ácido y se secaron a 120° C durante 2 h. En un vaso de precipitado de 1 lt se mezclaron agua destilada y metanol al 50 %, y se ajustó el pH de la solución a un valor de 4 con una solución diluida de ácido acético. Después se agregó el silano para formar una solución al 0.1 % w/w

y se continuó agitando por 2 h más. Transcurrido este tiempo, se introdujeron las fibras y se dejaron remojadas por 1 h y posteriormente se secaron y se metieron a un horno a 120° C durante 2 h.

Resultados y discusiones

En la Tabla I se presentan los resultados obtenidos a flexión del material compuesto después de someterlo a un número programas de ciclos

Tabla I

Esfuerzo a flexión (MPa)	Número de Ciclos
1747	50000
1518	100000
1438	300000
1338	500000
1051	100000

Los resultados de las pruebas de resistencia a tensión y de flexión a la fatiga para el material sin tratamiento y con tratamiento se presentan en la tabla II y III respectivamente.

Se observa una tendencia de reducción en las propiedades mecánicas, incrementando la ductilidad del material con el contenido de humedad. Esto se debe a que el agua tiene un efecto de plastificación sobre la matriz. Las moléculas de agua se difunden en el volumen libre presente en el epoxi y pueden asociarse con grupos hidroxil presentes en la red. Esto reduce la interacción intramolecular entre segmentos por lo que disminuye la resistencia.¹ En las mediciones de las pruebas de tensión y flexión, en fatiga, se observaron decrementos significativos en resistencia cuando se ha absorbido cerca de 1.3 % de humedad, esto sugiere que ha ocurrido cierta degradación en la interface fibra-matriz. Para contenidos de humedad mayores se observa cierta estabilización. Estas propiedades son mejoradas tratando superficialmente a la fibra. El tratamiento superficial promueve la resistencia al cortante entre las fibras de carbón y la matriz agregando grupos polares a la superficie para incrementar la atracción entre la superficie de la fibra y los grupos

polares de la matriz. En estas mediciones se observó estabilización en propiedades cuando se ha absorbido cerca de 1.6 % de humedad. Esto sugiere un mejoramiento interfacial fibra-matriz.

Tabla II

Humedad absorbida (%)	Pérdida de Resistencia a Tensión (%)	Fatiga Pérdida de Resistencia a Flexión (%)
0	0	0
0.1456	3	1
0.1590	3	9
0.1608	3	16
0.7641	12	18
0.9207	14	22
0.9559	14	27
1.3830	19	28
1.6872	23	30
1.8916	25	30

Tabla III

Humedad absorbida (%)	Pérdida de Resistencia a Tensión (%)	Fatiga Pérdida de Resistencia a Flexión (%)
0	0	0
0.14957	2	3
0.15046	4	7
0.15046	4	7
0.8208	6	8
0.92359	6	9
0.95876	6	11
1.65055	6	12
1.77729	14	19
1.8642	17	24

Conclusiones

Se observó una disminución en la resistencia a tensión y a fatiga debido a la plastificación de la matriz o a la degradación de la interfase fibra-matriz.

El tratamiento con el agente acoplante mejoró la resistencia a tensión y a la fatiga, esto debido al mejoramiento de la adhesión interfacial entre fibra y matriz.

Referencias

L. T. Drzal, M. J. Rich y M. F. Koenig, J. Adhesion, Vol. 18, 49-72 (1985).

INTERFACES AND INTERPHASES, MODELLING

CONTENIDO

PREDICTION OF MECHANICAL BEHAVIOR OF THERMOPLASTIC ABS/PC FOR COMPOSITE MATRIX	1
SURFACE TREATMENTS ON FLAX FIBERS. INTERFACIAL AND MECHANICAL BEHAVIOR OF POLYPROPYLENE MATRIX COMPOSITES	3
ABOUT THE FORMATION OF EPOXY-DIAMINE/ALUMINUM INTERPHASE.....	5

PREDICTION OF MECHANICAL BEHAVIOR OF THERMOPLASTIC ABS/PC FOR COMPOSITE MATRIX

Rafael Balart(*), Juan López, Lourdes Sánchez, David García
Dpto. de Ingeniería Mecánica y de Materiales
Universidad Politécnica de Valencia
03801 Passeig Viaducte, 1. Alcoy (Spain)
e-mail rbalart@mcm.upv.es

The use of a thermoplastic matrix in the production of composites is acquiring a great importance. Also, in the field of the technical and high performance plastics, is quite usual the use of these materials with reinforcements, in order to improve the performance and to optimize their mechanical behavior.

Because of the importance of styrenic materials and in particular ABS, it is interesting to study the possibility of recycling its residues. Although, when we consider materials with different degradation level. In these cases it is necessary to improve their performances by means of blending with other technical plastics. It is quite usual to blend ABS residues with PC coming from city lighting systems. This material maintains good properties even with a high exposure to aggressive conditions.

Estructure of ABS/PC system

An aspect of great importance is to know the compatibility and structure of the system ABS PC in order to use it as a matrix for thermoplastic composites, as well as to determine the previous degradation levels of the materials. The infrared analysis (Figure 1) shows good conditions of the materials, practically they don't accumulate degradation.

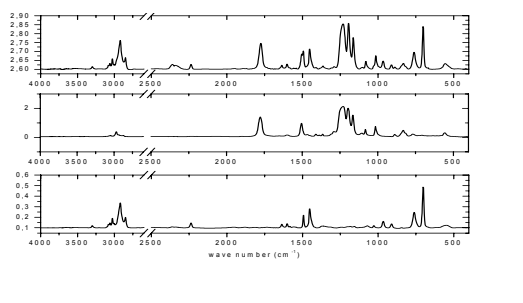


Figure 1. Infrared spectra of a) ABS 80/20, b) PC and c) ABS.

Mechanical characterization of system ABS/PC

To evaluate the possibility of use of these materials in the production of thermoplastics composites it is indispensable to know their mechanical benefits (Figure 2). As it can be observed, blends of ABS/PC show high stiffness, similar to PC and higher than ABS, even with low amounts of PC which is quite interesting. Also, it is important to study the processability of the system since it will condition the production of composites.

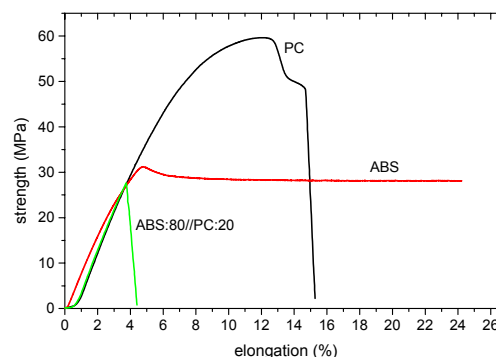


Figure 2. Mechanical behaviour of ABS/PC system.

Blends with less than 20% of PC are characterized to present a matrix of ABS in which is partially dissolved the PC (Figure 3).

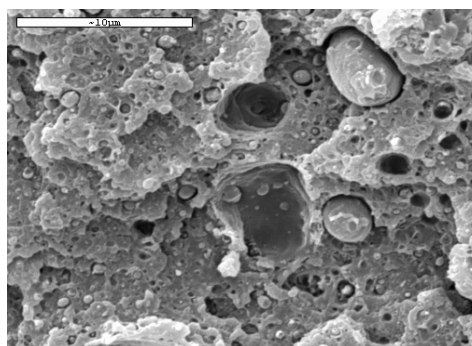


Figure 3. SEM micrograph of ABS 80/PC 20 blend

These blends maintain good mechanical properties and can be processed like ABS. Higher amounts of PC produce the separation of phases that interferes in the mechanical benefits of the system besides the transformation difficulties that are so much greater as much as greater is the quantity of PC incorporated.

Predictive models of behavior

Because of the importance that are acquiring the blends in the preparation of matrix for thermoplastics composites, agrees to predict the behavior of these in order to optimizing the formulations.

There are many theories that can help to know the mechanical performances of the mixtures. Some of these theories are similar to the employees to determine the benefits of materials reinforced with fiber. The Percolation theory, with general use and applicable to all kinds of multiphase systems, is shown as one of the most interesting to study the behavior of the mixtures. When using this theory it is important to determine the type of net that better adapts to the behavior of the material (Figure 4) (square, triangular, hexagonal, cubic,...) since each one presents a different percolation threshold, necessary to predict the stiffness of the system.

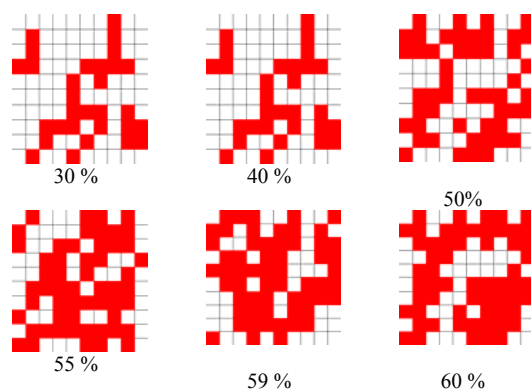


Figure 4. Percolation threshold for a square net net (0,59)

With the employment of the percolation parameters the mechanical performance can be predicted, by means of use of "equivalent box model" (EBM) developed by Kôlarik et alt. (Figure 6) that considers

$$E = E_0 \cdot (v - v_c)^T$$

E_0 is a constant one of the system v is the fraction in volume of the majority component, v_c is the percolation threshold and T is the universal critical exponent. The values of percolation that give good results are 0,159 and 1,9 for v_c and T respectively pertaining to discrete controls of spherical geometry .

References

- N. D. Alberola and K. Benzarti
Polymer Engineering and Science, March 1998, Vol. 38, No. 3
- J. Kolarik and F. Lednicky
Polymer Engineering and Science, January 1997, Vol. 37, No. 1
- X. L. Ji, J. K. Jing, W. Jiang and B. Z. Jiang
Polymer Engineering and Science, May 2002, Vol. 42, No. 5
- J. Kôlarik
Polymer Engineering and Science, October 1996, Vol. 36, No. 20

SURFACE TREATMENTS ON FLAX FIBERS. INTERFACIAL AND MECHANICAL BEHAVIOR OF POLYPROPYLENE MATRIX COMPOSITES

P. Alvarez, A. Retegi, M. Tomassini, A. Arbelaiz and I. Mondragon*

‘Materials + Technologies’ Group

Dpto.Ingeniería Química y M.Amb. Escuela Ingeniería Técnica Industrial

Universidad País Vasco/Euskal Herriko Unibertsitatea

Avda. Felipe IV, 1 B. 20011 Donostia – San Sebastián (Spain)

Introduction

The use of cellulose fibers as a reinforcing agent in polymeric composites has stimulated much research industries, as automotive, in recent years. This interest comes from the fact that natural fibers combine interesting mechanical and physical properties with an environmentally friendly character.

The main purpose of adding cellulose-based fibers to thermoplastics is to reduce the cost per unit volume, to improve stiffness and to utilize reinforcement with good environmental impact. However, the poor interfacial adhesion between the hydrophobic thermoplastic matrix and the hydrophilic cellulose-based fiber reduces the mechanical properties.

In this work, we have used several fiber-treatments: NaOH, silane and MAPP. The main objective of this study is to analyze the effects of these treatments on: i) fiber-matrix compatibilization, ii) fiber-matrix adhesion, iii) mechanical properties: tensile and flexural.

Experimental

The matrix was a polypropylene (PP) *Eltex-P HV200* from Solvay. The fiber has been a natural flax fiber supplied by Finflax (Finland). Three fiber treatments have been utilized: I) hydroxide sodium (NaOH) from Panreac; II) (γ -glycidyl-oxypropyl)trimethyloxy-silane, GLYMO from Fluka; and III) maleic anhydride functionalized polypropylene (MAPP), Epolene 43 (E-43), produced by Eastman.

The wettability of the natural flax and treated flax fibers has been determined with the *Wilhelmy's* method utilising a dynamic

contact angle analyser K12 from *Krüss*. Owens-Wendt's [1] theory has been utilised to determine the dispersive and polar components of the fiber surface tension.

The liquids utilized were distilled water, ethyleneglycole and α -bromoenaphthalene.

The interfacial strength has been determined through pull-out tests with a *Minimat 2000* dynamometer from Rheometric Scientific. This test allows to obtain from the *Kelly-Tyson's* equation [2] the so called apparent shear strength (τ).

Mechanical properties have been studied by tensile (ASTM D638M), flexural (ASTM D790M) and impact (ISO 180-93(E)) testing. Test specimens containing 30 wt% flax fiber have been formed by extrusion mixing and injection molding.

Results and discussion

Fiber mercerization increases the polar component of the surface tension. Therefore, this lead to a scarce compatibility between a hydrophobic polypropylene matrix and mercerized flax fibers with elevated polar character. On the other hand, the strong reduction of the polar component with MAPP treatment leads to an increase of the adhesion work.

Pull-out test samples were used to determinate the apparent adhesion stress. In table 1 the average values and the respective standard deviations of the shear strength (τ) are reported. MAPP treatment leads to a real improvement of the adhesion between flax fibers and PP matrix.

Treating the fibers with MAPP, with or without pre-mercerization, it was possible to

observe a significant improvement on the tensile break strength and tensile modulus. However, the break strain underwent a drastic reduction as a consequence of fiber introduction. Flexural behaviour followed a similar trend.

Measurements of contact angles show that the mercerization conduces to a reduction of the flax fiber-PP matrix compatibility while MAPP improves the compatibility. Regarding the silane treatment an intermediate behaviour is observed. The compatibilization leads to an improvement of both tensile and flexural strength and modulus.

References

- [1] R.N. Mukharjea, S.K. Pal, S.K. Sanyal, D.K. Phani, J. Polym. Mater. 1984, 1, 69.
- [2] J. Gassan, A.K. Bledzki, Comp. Sci. Technol. 1999, 59, 1303.

Type of Fiber	Average Diameter (μm)	Immersed Length (mm)	Average Apparent Shear Stress τ (MPa)	Standard Deviations (MPa)
Flax Natural	55	0.45	11.47	2.31
Flax+NaOH 5%-1h	57	0.60	11.63	1.39
Flax+MAPP 5%	72	0.58	13.40	1.70
Flax +NaOH+MAPP 5%	71	0.83	12.20	0.97
Flax +MAPP 10%	61	0.57	13.95	1.53
Flax +NaOH+MAPP 10%	56	0.39	12.70	2.50
Flax +GLYMO	54	0.58	12.10	1.15
Flax +NaOH+GLYMO	53	0.55	12.00	2.20

Table 1. Average values of the apparent adhesion stress and standard deviation; also included diameter and immersed length of the fiber.

ABOUT THE FORMATION OF EPOXY-DIAMINE/ALUMINUM INTERPHASE

S.N.Goyanes^{1,2*}, F. Saavedra¹, G. Rubiolo^{1,2,3} and A.J. Roncaglia¹

¹ Dpto Física, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires, Ciudad Universitaria, Pabellón I, (1428) Buenos Aires, Argentina.

² Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Argentina.

³ Dep. de Materiales, Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA), Av. Del Libertador 8250, (1424), Buenos Aires, Argentina

Epoxy-diamine networks are extensively used as adhesives or paints in many industrial applications. Several studies have been carried out in the system (epoxy-diamine)-(aluminum) [1-4], in particular Roche et al. [4] have found that the chemical, physical and mechanical properties of the coating materials differ from those of the bulk as a function of the coating thickness. They argue that this behavior corresponds to the formation of a thick interphase between the substrate and the bulk material. The aim of this work is to show that, for these systems, there is no such a thick interphase.

The metallic substrate used was a 1 mm thick commercial rolled aluminum alloy. Aluminum sheets were cut in rectangles. Before any polymer application, the substrate surfaces were treated as follow: ultrasonically degreased, dried off by flow of hot air, and then cooled in the oven until room temperature.

Several layers of a rectangular mold of Teflon were stuck together and with the treated metallic sheet using a double face adhesive tape on leaving a hole to obtain the desired liquid coating thickness.

The epoxy prepolymer and the curing agent used were diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA LY 556) and isophorone-diamine (IPDA HY 2962). The epoxy resin was mixed with the hardened by stirring at room temperature (RT) under vacuum during 30 min. The stoichiometric ratio (aminohydrogen /epoxy) used was equal to 1.

The degassed mixture was poured into the mould cavity placed on the metallic surface and spread with a cylindrical glass rod. For bulk materials prismatic pieces were prepared

using a Teflon mold. The curing cycle was the same as the one in [4].

Four coated sheets for each coating thickness and three bulk materials were prepared. After curing and cooling down, coated samples of 25 x 5 mm² were cut from the central part of the coated sheet with a diamond saw. Bulk material samples of 25 x 5 x 0.6 mm³ were obtained with the same procedure applied on the central part of the prismatic pieces. The measurements of the coating thickness (from 0.065 to 0.485 mm), after debonded from the metallic substrate, were performed using a micrometer (sensitivity $\pm 5 \mu\text{m}$).

Differential scanning calorimeter (DSC) experiments were performed in a Shimadzu DSC 50 apparatus to determine the glass transition temperature (T_g) of epoxy resins at a rate of 10°C/min from 30 to 200°C.

Dynamic mechanical thermal analysis (DMTA) experiments were carried out in a Rheometric Scientific DMTA IV apparatus. Measurements were performed in the rectangular tension mode. The temperature was changed between 25°C and 200°C using a heating rate of 2°C/min. This type of test allows us to obtain information about the dependence of the storage modulus (E'), loss modulus (E'') as well as the loss tangent ($E''/E'=\text{Tan}\delta$), as a function of temperature. The glass transition temperature, T_g , for each specimen is identified as the temperature at the maximum of the $\text{Tan}\delta$ peak.

Two samples, for each coating thickness, were measured with both DSC and DMTA.

The T_g obtained from DMTA are plotted versus coating thickness in Fig. 1. In the same figure results from DSC measurements on the

same coatings are also plotted. The values of T_g from DMTA measurements are higher than those from DSC tests due to the well-known fact that to increase the test frequency shift T_g to higher values [5]. For thinner coatings ($0.065 < t_c < 0.25$ mm) a gradient region for the T_g values is observed while for thick coatings ($t_c > 0.25$ mm) these values remain close to the bulk one. This behavior agrees with that reported by Roche et al in similar coating materials [3, 4].

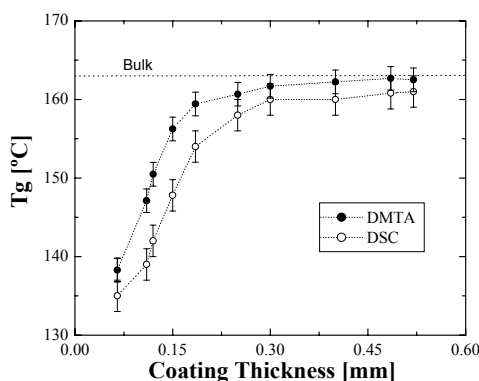
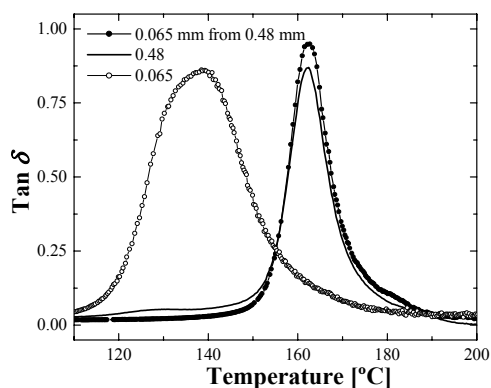


Figure 1. Glass transition temperature of the coatings, T_g , as a function its thickness.

Considering the hypothesis that a thick interphase is created between the substrate and the bulk material, one should expect to measure lower values of T_g in the coating as material is removed from its free surface. Then, we take three samples with initial coating thickness of 0.48 mm, 0.25 mm and 0.12 mm, polish them from its free surface up to a thickness of 0.065 mm and measure its $\tan \delta$ curves. Figure 2 shows a comparison among the results obtained for the sample with 0.48 mm original coating thickness, the



sample polished from a thickness of 0.48 mm up to a thickness 0.065mm and a sample whose original thickness was 0.065mm. Clearly, there is not any lowering of T_g value in the coating as material was removed from its free surface. The same behavior was obtained with the samples of 0.25 mm and 0.12 mm initial coating thickness.

Figure 2. Comparison of the loss tangent, $\tan \delta$, curves among unpolished and polished coating specimens.

In conclusion, we have experimentally demonstrated that coatings in the system (epoxy-diamine)-(aluminum) do not develop a thick interphase between the substrate and the bulk material. Moreover, our results allow us to affirm that if the interphase exists then its thickness should be much smaller than 65 μ m.

Acknowledgments

This work was supported by the Fundación Antorchas and Universidad de Buenos Aires, Argentina (Investigation Project X-182)

References

- [1] A.A. Roche, J. Guilleminet, *Thin solid films*, 342 (1999) 52-60.
- [2] J. Bouchet, A.A. Roche, P.Hamelin, *Thin solid films*, 355-356 (1999) 270-276.
- [3] S. Bentadjine, R.Petiaud, A.A. Roche, V.Massardier, *Polymer*, 42 (2001) 6271-6282.
- [4] A.A. Roche, J. Bouchet, S. Bentadjine, *Int. Journal of Adhesion & Adhesives*, 22 (2002) 431-441.
- [5] L. E. Nielsen, *Mechanical properties of polymers*, Van Nostrand Reinhold Company, New York, (1962), Chapter 2.

Contacts Details and Credits:

Technical Content

Dr. Gonzalo Canché Escamilla
email: gcanche@cicy.mx

Dr. Ricardo Herbe Cruz Estrada
email: rhcruze@cicy.mx

Centro de Investigación Científica de Yucatán, A. C.
Calle 43 No. 130 Col. Chuburna de Hidalgo.
CP 97200, Mérida, Yucatán, México.
Tel.: (01 999) 981 39 14; 981 39 21
Fax: (01 999) 981 39 00

Application Support , Graphic and Application Desing and Development

Ing. Rosaura L. Martín Caro
email: rosauram@cicy.mx

Ing. Fernely Aguilar Cruz
email: fernely@cicy.mx

Ing. Luis Francisco Corona Tapia
email: lulsfco@cicy.mx

Graphic Desing

Rosana Marrufo
email: emarrufo@cicy.mx

Disclaimer

These proceedings have been refereed and every effort has been made to ensure their grammatical and scientific correctness. Nevertheless, neither the editors, the technical committee, nor the general organizing committee can be held responsible for mistakes or other problems arising from the authors' texts.

[Back to Main](#)

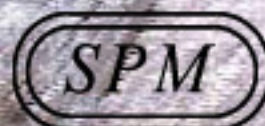
Reference Style

Any authors who wish to cite their article in other works, use the following example for the correct reference style:

R.H Cruz-Estrada and G. Canché-Escamilla.* 2003. "Insert title of paper here in quotes," Proceedings of II International Conference on Science and Technology of Composite Materials COMAT 2003 & XVI National Meeting of the Mexican Polymer Society, COMAT Technical Sessions, or COMAT Posters' Sessions or SPM Technical Sessions, or SPM Posters' Sessions, or Symposium Sessions, or Plenary Sessions, Mérida, Yuc, México, November 4-7, 2003, pp. 000---000.**

*If there are more than three authors, use the first author's name and et al. (i.e., R.H Cruz-Estrada et al.).

**Insert pages corresponding to the relevant Session (i.e., either pages corresponding to: COMAT Technical Sessions, or COMAT Posters' Sessions or SPM Technical Sessions, or SPM Posters' Sessions, or Symposium Sessions, or Plenary Sessions).



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

