

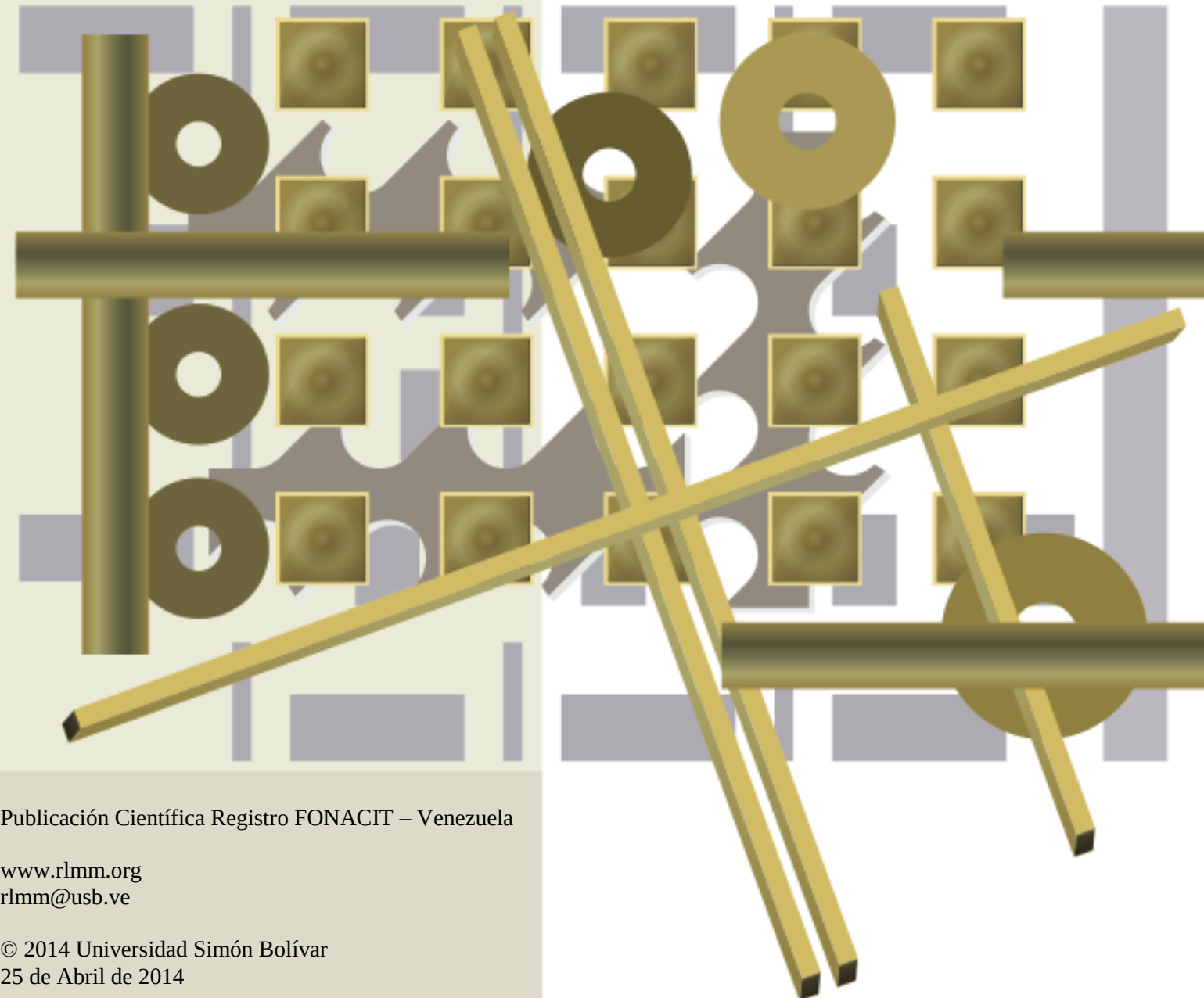


Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales

Rev. LatinAm. Metal. Mater

Universidad Simón Bolívar
Caracas, Venezuela

Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales - Vol. S6 (p. 1-64)



Dirección (address): Dpto. de Ciencia de los Materiales. Universidad Simón Bolívar (USB). Edif. MEM, 2do Piso, Of. 207C. Sartenejas, Baruta - Miranda, Aptdo 89000. Caracas 1080-A. Venezuela.
Teléfonos (Phone numbers): Directo: 0058-212-9063387 y 3389, ext. 104; 0058-212-9063930 / 3931 Fax: 0058-212-9063388

Publicación Científica Registro FONACIT – Venezuela

www.rlmm.org
rlmm@usb.ve

© 2014 Universidad Simón Bolívar
25 de Abril de 2014

COMITÉ EDITORIAL | EDITORIAL BOARD

Editor en Jefe | Chief Editor

Dr. Alejandro J. Müller S.
Dpto. de Ciencia de los Materiales
Universidad Simón Bolívar
Caracas, Venezuela

Editores de Área | Area Editors

Cerámicas (Ceramics)

Dr. Pablo Botta
Universidad Nacional del Mar del Plata, Argentina.
Dr. Norberto Labrador
Dpto. de Ciencia de los Materiales, Universidad Simón Bolívar, Caracas, Venezuela.
Dr. Joan Josep Roa
Université de Poitiers, Poitiers, Francia.

Metales (Metals)

Dr. José Gregorio La Barbera
Escuela de Metalurgia, Universidad Central de Venezuela, Caracas, Venezuela.

Nuevos Materiales y Procesos (New Materials and Processes)

Dr. Pedro Delvasto
Dpto. de Ciencia de los Materiales, Universidad Simón Bolívar, Caracas, Venezuela

Polímeros y Biomateriales (Polymers and Biomaterials)

Dr. Sebastián Muñoz-Guerra
Dpto. de Ingeniería Química, Universidad Politécnica de Cataluña, Barcelona, España
Dr. Arnaldo Lorenzo
The Dow Chemical Company, Freeport, Texas, USA

Metalurgia y Nanomateriales (Metallurgy and Nanomaterials)

Dr. Domingo Antonio Ferrer
Microelectronics Research Center University of Texas, Estados Unidos.

Asistente del Editor en Jefe | Chief Editor's Assistant

Dr. Arnaldo T. Lorenzo L.
Texas, USA.

Consejo Directivo / Directive Council

Presidente: *Dr. Seung-Am Cho*, IVIC
Vice-presidente: *Dr. Julio César Ohep*, UCV
Secretario: *Ing. Carlos E. León-Sucre*, UCV

Colaboradores Especiales / Special Collaborators

Informática: *Dr. Arnaldo T. Lorenzo*
Administración: *Lic. Nubia Cáceres*, USB

Consejo Editorial | Editorial Board

Albano, Carmen (Venezuela)
Ballester P., Antonio (España)
Bencomo, Alfonso (Venezuela)
Carda C., Juan B. (España)
Codaro, Eduardo N. (Brasil)
Davim, J. Paulo (Portugal)
Delgado, Miguel (Venezuela)
Escobar G., Jairo A. (Colombia)
Gandini, Alessandro (Portugal)
Genesca L., Juan (México)

González, Felisa (España)
Hilders, Oswaldo (Venezuela)
Lira O., Joaquín (Venezuela)
López C., Francisco (Venezuela)
Manrique, Milton (Venezuela)
Manzano R., Alejandro (México)
Medina P., Jorge A. (Colombia)
Moreno P., Juan C. (Colombia)
Perilla P., Jairo E. (Colombia)
Puchi C., Eli Saúl (Venezuela)

Quintero, Omar (Venezuela)
Rincón, Jesús M. (España)
Rodríguez R., Juan M. (Perú)
Rojas de G., Blanca (Venezuela)
Sabino, Marcos (Venezuela)
Staia, Mariana H. (Venezuela)
Troconis de Rincón, O. (Venezuela)
Vélez, Mariano (USA)

Patrocinadores | Sponsors

FONDO NACIONAL DE CIENCIA, TECNOLOGÍA E INNOVACIÓN FONACIT - Caracas, Venezuela
UNIVERSIDAD SIMÓN BOLÍVAR (USB) - Caracas, Venezuela

Desde el año 2006, los números de la **Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales (RLMM)** es editada y publicada directamente por la UNIVERSIDAD SIMÓN BOLÍVAR, USB (Caracas, Venezuela), siendo una publicación científica semestral de carácter internacional, registrada y reconocida por el FONDO NACIONAL DE CIENCIA, TECNOLOGÍA E INNOVACIÓN (FONACIT), institución adscrita al MINISTERIO DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA (MCT) de Venezuela, el cual la clasifica como publicación Tipo A de acuerdo a la Evaluación de Mérito 2007.

Depósito Legal No. PP198102DF784
ISSN 0255-6952 (Versión impresa) | ISSN 2244-7113 (Versión online)

Diseño de portada: Luis Müller

La **RLMM** se encuentra indexada en las siguientes bases de datos e índices bibliográficos:

Scopus, EBSCO, CSA Engineering Research Database (CSA / ASCE Civil Engineering Abstracts, Earthquake Engineering Abstracts, Mechanical & Transportation Engineering Abstracts); CSA High Technology Research Database with Aerospace (Aerospace & High Technology Database, Computer and Information Systems Abstracts, Electronics and Communications Abstracts, Solid State and Superconductivity Abstracts); CSA Materials Research Database with METADEX (Aluminium Industries Abstracts, Ceramic Abstracts / World Ceramic Abstracts, Copper Data Center Database, Corrosion Abstracts, Engineered Materials Abstracts -Advanced Polymer Abstracts, Composite Industry Abstracts, Engineered Materials Abstracts, Ceramics-, Materials Business File, Metals Abstracts/METADEX); Catálogo LATINDEX: Sistema Regional de Información en Línea para Revistas Científicas de América Latina, el Caribe, España y Portugal; PERIÓDICA: Índice de Revistas Latinoamericanas en Ciencias; REVENCYT: Índice y Biblioteca Electrónica de Revistas Venezolanas de Ciencia y Tecnología; y SCieLo Venezuela: Scientific Electronic Library Online.

Queda prohibida la reproducción total o parcial de todo material publicado en esta revista, aún citando su procedencia, sin autorización expresa de la RLMM.

CONTENIDO: Volumen S6 (2014)

CONTENTS: Volume S6 (2014)

Editorial

Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2014, S6: 1-2

.....

ARTÍCULOS SUPLEMENTO

CONFINEMENT EFFECTS ON POLYMER NUCLEATION AND CRYSTALLIZATION: FROM DROPLETS TO ALUMINA NANOPORES

Rose Mary Michell, Iwona Blaszczyk-Lezak, Carmen Mijangos, Alejandro J. Müller

Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2014, S6: 3-4

.....

SINTESIS DE NANOCOMPUESTOS MEDIANTE POLIMERIZACION IN SITU DE ETILENO

Arquímedes Karam, Vanessa Hermán, Iruhany Boyer, Carmen Albano, Gema González

Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2014, S6: 5-6

.....

REMOCIÓN DE SODIO UTILIZANDO MEMBRANAS ELABORADAS CON QUITOSANO

Nieder Vargas, Marinela Colina, José Caldera, Ailid García, Brinolfo Montilla

Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2014, S6: 7-8

.....

CINÉTICA DE HINCHAMIENTO DE HIDROGELES SENSIBLES AL PH BASADOS EN ALMIDÓN Y ÁCIDO ITACÓNICO

Kelly Pernia, José Urdaneta, Orietta León, Haydée Oliva, Diana Soto

Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2014, S6: 9-10

.....

REMOCIÓN DE Cd²⁺, Ni²⁺, Pb²⁺ Y Zn²⁺ MEDIANTE COPOLIMEROS DE ALMIDÓN-g-ÁCIDO ITACÓNICO

José Urdaneta, Kelly Pernia, Orietta León, José Delgado, Haydée Oliva, Diana Soto

Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2014, S6: 11-12

.....

EFFECTO DE LAS VARIABLES DEL PROCESO DE INYECCIÓN SOBRE LA ADHESIÓN POLIMERO-TELA USANDO LA TECNICA DE DECORACION EN MOLDE

Everling Dávila, María V. Candal, Miguel Sánchez-Soto

Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2014, S6: 13-14

.....

EFFECTO DE LA TEMPERATURA EN LA DEGRADACIÓN DE POLÍMEROS DURANTE SU TIEMPO DE RESIDENCIA EN EXTRUSORA

Valeriee De Abreu, Tim Osswald, María V. Candal

Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2014, S6: 15-16

.....

EFFECTO DE LAS VARIABLES DEL PROCESO DE INYECCIÓN SOBRE LA RESISTENCIA AL IMPACTO DE PP

Daysi González, Alejandra Costantino, Valeria Pettarin, Patricia Frontini, María V. Candal

Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2014, S6: 17-18

.....

EFFECTO DE LA VARIACIÓN DEL AGENTE AMORTIGUADOR EN LA SÍNTESIS DE POLICLORURO DE VINILO VÍA SUSPENSIÓN

María J. Sánchez, José Lizarazo, Alfredo Contreras, Helen C. Inciarte, Diana Soto, Haydeé M. Oliva

Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2014, S6: 19-20

FACTORES QUE INTERVIENEN EN LA DISTRIBUCIÓN DE ARCILLA ENTRE LAS FASES DE MEZCLAS POLIESTIRENO/POLIBUTADIENO

Ivonne Gando, Miguel Ramos, Ida González, Helen Inciarte, Haydee Oliva

Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2014, S6: 21-22

ESTUDIO DEL EFECTO DE LAS VARIABLES DE PROCESO EN LA MORFOLOGÍA DE ANDAMIOS 3D OBTENIDOS POR LA TÉCNICA DE ELECTROSPINNING

Jaime R. Salazar, Idalba A. Hidalgo, Marcos A. Sabino

Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2014, S6: 23-24

OBTENCIÓN Y MODIFICACIÓN QUÍMICA DE OLIGOSACÁRIDOS DE QUITOSANO

Marielys Loaiza, Gerson Chavez, Marcos Sabino

Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2014, S6: 25-26

OBTENCIÓN DE MICRO/NANOPARTÍCULAS DE POLICAPROLACTONA CARGADAS CON ANTIBIÓTICO COMERCIAL Y POTENCIAL APLICACIÓN EN LIBERACIÓN CONTROLADA DE FÁRMACOS

Yubexi Correa, Shelby Ortiz, Marcos A. Sabino

Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2014, S6: 27-28

EVALUACIÓN DE UN ADITIVO OXO-DEGRADABLE EN UNA MATRIZ DE POLIPROPILENO SOMETIDO A DEGRADACIÓN TÉRMICA ACELERADA E INTEMPERIE

Naymar Méndez, María L. Arnal, Johan J. Sánchez, Alejandro J. Müller

Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2014, S6: 29-30

POLIMERIZACIÓN POR APERTURA DE ANILLO DE LA ϵ -CAPROLACTONA INICIADA CON ACETATO DE SAMARIO (III)

Dimas Medina, Jesús Contreras, Francisco López-Carrasquero, Ricardo Contreras

Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2014, S6: 31-32

MÉTODOS PARA INCREMENTAR Y MEDIR LA EFICIENCIA DE SISTEMAS DE ESTABILIZACIÓN TÉRMICA DE COMPUESTOS DE PVC

Rafael R Martínez

Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2014, S6: 33-34

PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE ESTEREOCOMPLEJOS DE PLLA/PDLA EN PRESENCIA DE BLOQUES FLEXIBLES

Rosa M. D'Ambrosio, Rose M. Michell, Alejandro J. Müller, Philippe Dubois

Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2014, S6: 35-36

OPTIMIZACIÓN DE MATRICES DE POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD PARA LA INCORPORACIÓN DE NANOCARGAS

Vanessa Hermán, Iruhany Boyer, Arquímedes Karam, Carmen Albano

Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2014, S6: 37-38

ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DEL PESO MOLECULAR EN LA FORMACIÓN Y CRISTALIZACIÓN DE ESTEREOCOMPLEJOS BASADOS EN POLI(ÁCIDO LÁCTICO)

Edgar Da Silva, Rose M. Michell, Alejandro J. Müller, Philippe Dubois

Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2014, S6: 39-40

SÍNTESIS Y PROPIEDADES TÉRMICAS DE POLIESTERURETANOS EN BASE A POLILACTIDA

Rose M. Michell, Alejandro J. Müller, Valérie Lison, Jean-Marie Raquez, Philippe Dubois

Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2014, S6: 41-42

EVALUACIÓN DE HIDROGELES DE POLI (ACRILAMIDA-co-METIL METACRILATO) SINTETIZADOS EN DIFERENTES SOLVENTES

Rafael O. Moreno, Evis K. Penott-Chang, María G. De Souza, Blanca Rojas de Gáscue, Alejandro J. Müller

Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2014, S6: 43-44

INFLUENCIA DE LA ADICIÓN DE NANOSÍLICE EN LA CRISTALIZACIÓN Y PROPIEDADES TENSILES DE MEZCLAS 80/20 DE PP/PA6 Y PP/PC

Vladimir A. De Amicis, Marco A. Moncerrate, Fouad Laoutid, Leila Bonnaud, Phillipe Dubois, Johan J. Sánchez, Alejandro J. Müller
Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2014, S6: 45-46

EFFECTO DE IMPUREZAS OXIGENADAS SOBRE LA ACTIVIDAD DE UN SISTEMA CATALÍTICO ZIEGLER-NATTA UTILIZANDO EN LA POLIMERIZACIÓN DE ETILENO

Otto Soto, Johana Carrero, Edgar González, Maria Sanchez, Eddy Nuñez, Juan Fernandez
Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2014, S6: 47-48

ESTUDIO DE LA CAPACIDAD ABSORBENTE DE GELES SEMI-INTERPENETRADOS OBTENIDOS A PARTIR DE ACRILAMIDA Y QUITOSANO EN FLUIDO FISIOLÓGICO SIMULADO

María G. De Souza, Blanca Rojas de Gascue, Blanca Otero, José L. Prin, Arnaldo Ramírez, Yelitza Figueroa, Marinela Colina, Issa Katime
Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2014, S6: 49-50

FORMATION OF DNA COMPLEXES WITH SPERMINE AND POLYLYSINE DERIVATIVES

Angel F. Medina Oliva, Karl Fischer, Manfred Schmidt
Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2014, S6: 51-52

EVALUACIÓN DE POLIETILENOS MODIFICADOS PARA APLICACIONES POTENCIALES EN LA CIRUGÍA ORTOPÉDICA UTILIZANDO COMO HERRAMIENTA EL FRACCIONAMIENTO TÉRMICO GENERADO MEDIANTE AUTONUCLEACIÓN Y RECOCIDOS SUCEIVOS (SSA)

Blanca Rojas de Gascue, Jesús Rivero, José L. Prin, Arnaldo T. Lorenzo, Alejandro J. Müller
Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2014, S6: 53-54

EFFECTO DEL CONTENIDO DE LA FASE INORGÁNICA SOBRE LAS PROPIEDADES DE HINCHAMIENTO DE COMPÓSITOS DE LODO ROJO Y POLIACRILAMIDA

Arnaldo Ramírez, José L. Prin, Leonir Gómez, Blanca Rojas de Gascue, Alejandro J. Müller
Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2014, S6: 55-56

Instrucciones para el Autor

Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2014, S6: 57-62

Información de la Revista

Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2014, S6: 63-64

EDITORIAL

La serie de suplementos tiene por objetivo divulgar proceedings o memorias de eventos de interés en áreas relacionadas a la Ingeniería y Ciencia de los Materiales en Iberoamérica.

En esta oportunidad, el SUPLEMENTO contiene una selección de resúmenes de dos páginas de algunos trabajos seleccionados entre los presentados en el XV COLOQUIO VENEZOLANO DE POLÍMEROS (CVP) celebrado en Julio de 2013 en la ciudad de Maracaibo, estado Zulia, Venezuela.

El CVP es un evento científico y tecnológico que se celebra cada dos años y donde se divulgan los resultados de las principales investigaciones científicas y de desarrollo tecnológico realizadas en Venezuela en el ámbito de los materiales poliméricos.

Les invitamos a visitar nuestra página web:

www.rlmm.org

donde podrán encontrar la versión digital correspondiente a este SUPLEMENTO número 6 de la RLMM.

Prof. Alejandro J. Müller S.

Editor en Jefe

EDITORIAL INVITADO

Teniendo como instituciones anfitrionas a las Universidades del Zulia (LUZ) y Rafael Urdaneta (URU), el XV Coloquio Venezolano de Polímeros, tuvo lugar en la región zuliana, con la participación activa, tanto en la organización como en las actividades programadas, de representantes de todos los sectores académicos, científicos, industriales y comerciales vinculados al área de los polímeros en el país. Una vez más, la Asociación Venezolana de Polímeros (ASOVENP) cumpliendo con su misión, auspició la realización de este evento, que abarcó un amplio espectro de trabajos relacionados tanto con investigación básica, como con aplicaciones a nivel industrial. Algunos aspectos importantes a resaltar fueron la gran colaboración brindada por las empresas del sector petroquímico y la participación de estudiantes e investigadores de las principales universidades e instituciones del país donde se hacen labores de investigación en el área de los polímeros.

Destacaron en esta versión el intercambio de ideas entre los sectores académico e industrial a través de charlas y foros, la presentación de conferencias de muy alto nivel, el gran interés en la búsqueda de materiales amigables con el ambiente, algunos con potenciales aplicaciones biomédicas y el crecimiento experimentado en el área de la modificación y usos de los biopolímeros.

Este suplemento, representa un extracto del total de 10 conferencias y 62 trabajos presentados durante el Coloquio y resulta de la selección, por parte de un Comité *ad hoc*, conformado por los Dres. Alejandro Müller, Freddy Ysambertt y Haydee Oliva. Inicialmente, se seleccionaron 31 trabajos, que incluyeron aquellos escogidos como presentaciones orales, los posters premiados, además de otros carteles seleccionados por consenso por su originalidad, contenido y/o claridad. En el suplemento aparecen aquellos trabajos que fueron escogidos y cuyos resúmenes fueron recibidos y revisados (23 en total). Adicionalmente, se incluyen en este suplemento los resúmenes de la Conferencia Magistral a cargo del Dr. A. Müller y de la Conferencia Invitada presentada por el Dr. A. Karam.

El Comité Organizador desea agradecer muy especialmente al Dr. A. Lorenzo, responsable de la edición y diagramación de este suplemento y al Dr. A. Müller, principal promotor de la idea, por propiciar y promover la divulgación de los trabajos presentados en la RLMM y por compartir el esfuerzo de hacer de estos eventos, una referencia en cuanto a calidad técnica y científica en el “mundo polimérico venezolano”.

Por el Comité Organizador

Dra. Haydee Oliva

CONFINEMENT EFFECTS ON POLYMER NUCLEATION AND CRYSTALLIZATION: FROM DROPLETS TO ALUMINA NANOPORES

Rose Mary Michell¹, Iwona Blaszczyk-Lezak², Carmen Mijangos², Alejandro J. Müller^{1*}

1: Grupo de Polímeros USB, Departamento de Ciencia de los Materiales, Universidad Simón Bolívar, Apartado 89000, Caracas 1080-A, Venezuela. 2: Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros, CSIC, Juan de la Cierva, 3, 28006 Madrid, Spain.

* e-mail: amuller@usb.ve

ABSTRACT

We review how confinement from the micron to the nanometer scale can affect nucleation and crystallization of polymers in: droplets, blends, block copolymers and infiltration into alumina nanopores. Confinement can produce fractionated crystallization or exclusive crystallization at much higher supercoolings as compared to bulk polymers, as the degree of confinement increases. For highly confined heterogeneity free micro or nano-domains, overall crystallization kinetics is dominated by nucleation and therefore becomes first order. The nucleation mechanism changes from heterogeneous nucleation for bulk polymers to surface or homogeneous nucleation for ensembles of confined and isolated heterogeneity free micro or nanodomains. Surface nucleation is more commonly found than homogenous nucleation, although this fact is not frequently recognized in the literature

Keywords: Confinement, surface nucleation, homogeneous nucleation.

RESUMEN

En este trabajo se realiza una revisión del efecto del confinamiento sobre la nucleación y cristalización de polímeros en: gotas, mezclas, copolímeros en bloque y polímeros infiltrados en plantillas nanoporosas de alúmina. El confinamiento puede producir una cristalización fraccionada o una cristalización única a subenfriamientos mucho mayores a los que exhibe el polímero en masa, a medida que aumenta el grado de confinamiento. Para micro o nano-dominios altamente confinados y aislados que están libres de heterogeneidades, la cinética de cristalización global está dominada por la nucleación y consecuentemente se transforma en una cinética de primer orden. El mecanismo de nucleación cambia de heterogeneo para polímeros en masa a superficial u homogéneo para conjuntos de micro o nano-dominios libres de heterogeneidades. La nucleación superficial ocurre mucho más frecuentemente que la nucleación homogénea, aunque este hecho no se ha reconocido lo suficiente en la literatura

Palabras Claves: Confinamiento, nucleación superficial, nucleación homogénea.

1. INTRODUCTION

Careful examination of confinement literature in the framework of our own work have lead us to postulate the following generalizations [1-4]. The nucleation of dispersed micro or nano-domains (in droplets, blends, dispersions or infiltrated templates) is a complicated process, where at least four types of situations can arise:

(1) **Heterogeneous Nucleation.** Upon cooling from the melt, the first group of domains that can crystallize are those that contain highly active heterogeneities. The nucleation occurs at low supercoolings at temperatures equivalent to those for the bulk polymer in a classic heterogeneous nucleation case. If the number of microdomains is of the same order of magnitude than the number of heterogeneities present in the bulk polymer, less active heterogeneities may trigger additional nucleation processes at higher supercoolings. This case gives rise to the so called fractionated crystallization that has been observed in many blends and block copolymers components [1-4].

(2-4) **Heterogeneity free Nucleation.** Nucleation at large supercoolings of clean droplets or microdomains.

Upon further cooling, the clean droplet population can crystallize at larger supercoolings depending on their size and interfacial characteristics. If the droplets are in contact with an external surface or interface, this surface can also induce nucleation. Therefore, even in clean droplets or microdomains, three cases must be considered at increasing supercoolings, depending on the roughness of the surface in contact with the microdomain: (a) edge nucleation, (b) surface nucleation and finally (c) classic homogeneous nucleation, at the maximum possible supercooling (taking into consideration the volume of the droplets or microdomains).

2. DISCUSSION

Additionally, the isothermal crystallization kinetics in the case of heterogeneous nucleation is that usually encountered in semi-crystalline polymers, where the Avrami index takes values of 3 to 4 (or even 2 in some cases). On the other hand, when the crystallization of heterogeneity free micro or nano-domains is considered (usually taking place at large supercoolings by surface or homogeneous nucleation), a first order crystallization kinetics (or lower) is normally obtained

(i.e., an Avrami index of 1).

Taking into account the conditions and considerations explained above, it should be readily apparent that encountering classic homogeneous nucleation, where chains spontaneously aggregate within the volume of the domains under consideration would not be common. The differences in supercooling needed for the different types of nucleation are a function of the energy barriers involved, and the largest energy barrier is that faced by polymer chains in order to nucleate homogeneously.

Although true homogeneous nucleation has been documented for some confined polymers, like poly(ethylene oxide) or polycaprolactone, there are other polymers like polyethylene (PE), where surface nucleation dominates and careful examination of the literature indicates that classic homogeneous nucleation (despite claims to the contrary, in papers where just low values of crystallization temperature have been considered instead of surface nucleation) has never been observed for the case of PE droplets, blends or block copolymers (see refs. 1-3 and references there in).

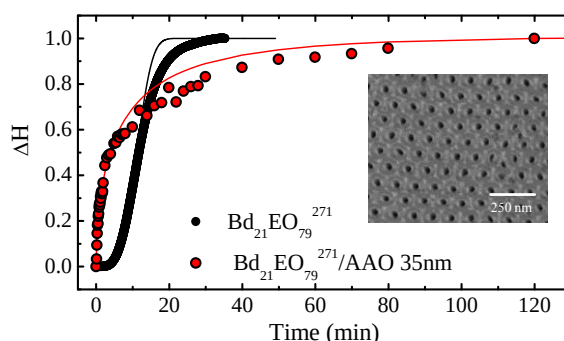


Figure 1. Variation of the relative degree of crystallinity (expressed as relative ΔH values) with time for (a) (c) $Bd_{21}-b-EO_{79}^{257}$ in the bulk ($T_c = 58^\circ\text{C}$) and within a 35 nm AAO template ($T_c = -4^\circ\text{C}$). The solid lines represent fits to the Avrami equation. The insert is a SEM micrograph showing a top view of the AAO employed.

Figure 1 is taken from a recent contribution by Michell et al. [4] where a linear diblock copolymer was infiltrated into an Alumina (AAO) template with 35 nm nanopores. The diblock copolymer was synthesized by sequential living anionic polymerization and its number average molecular weight is 257 kg/mol. It contains 79% of poly(ethylene oxide) and 21% of high 1,4 polybutadiene (PB). Its morphology consists of a percolated semi-crystalline PEO matrix with cylinders of amorphous PB. When the crystallization of the PEO block is studied in the diblock copolymer, a typical sigmoidal overall crystallization kinetics is obtained as shown in Figure 1, as expected in view of its composition. Fittings to the Avrami equation indicated that the Avrami index corresponded to instantaneously nucleated spherulites ($n=3$). After the copolymer is infiltrated in the cylindrical and isolated nanopores of the AAO template, a perfect confinement is achieved. The number of nanopores is ten orders of magnitude larger than the number of active heterogeneities present in the bulk diblock copolymer. This situation leads to statistically clean nanocylinders inside the nanopores, since the number of heterogeneities is insignificant. The PEO block of the infiltrated diblock copolymer can undergo surface or homogeneous nucleation. In this case, a classic homogeneous nucleation is most probably occurring because the crystallization temperatures observed during cooling from the melt are well correlated with those observed for PEO undergoing homogeneous nucleation taking into account the volume of the nanodomains involved in this case (details can be found in refs. 1-2, 4).

Figure 1 shows how the overall crystallization kinetics of the homogeneously nucleated PEO block infiltrated within the AAO nanopores displays a clear first order trend. In fact its Avrami index is close to 1. This was the first time that a first order crystallization kinetics was documented for a polymer component infiltrated within AAO templates. Avrami exponents obtained in other recent works have been larger than 2 indicating that ideal confinement had not been apparently obtained or that problems were encountered during the crystallization kinetics measurements.

3. REFERENCIAS

- [1]. Müller AJ, Balsamo V, Arnal ML Adv. Polym. Sci. 2005; 190: 1-63.
- [2]. Michell RM, Lorenzo AT, Müller AJ, Lin M-C, Chen H-L, Blaszczyk-Lezak I, Martín J, Mijangos C Macromolecules 2012; 45: 1517–1528.
- [3]. Müller AJ, Arnal ML, Lorenzo AT “Crystallization in Nano-Confined Polymeric Systems”. In: Piorkowska E, Rutledge G (eds.), Handbook of Polymer Crystallization; New York (USA): Wiley, 2013.
- [4]. Michell RM, Blaszczyk-Lezak I, Mijangos C, Müller AJ, Polymer 2013; 54: 4059–4077.

SINTESIS DE NANOCOMPUESTOS MEDIANTE POLIMERIZACION IN SITU DE ETILENO

Arquímedes Karam^{1*}, Vanessa Hermán¹, Iruhany Boyer¹, Carmen Albano^{1,2}, Gema González³

1: Laboratorio de Polímeros, Centro de Química, Instituto de investigaciones Científicas (IVIC), Miranda, Venezuela.

2: Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ingeniería, Escuela de Ingeniería Química, Caracas, Venezuela.

3: Centro de Ingeniería de Materiales y Nanotecnología, IVIC. Miranda, Venezuela.

* E-mail: akaram@ivic.gob.ve

RESUMEN

El presente trabajo tiene por objetivo sintetizar nanocompuestos mediante polimerización *in situ* de etileno usando $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ como sistema catalítico con hidroxiapatita (HA) y nanotubos de carbono de pared múltiple funcionalizados (NTCPMf) recubiertos con HA. Se emplearon nanopartículas de HA tipo agujas sintetizadas por el método de precipitación química. Los NTCPM fueron funcionalizados con una mezcla 3:1 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-HNO}_3$ a 80°C por 30 min. Los nanocompuestos HA-NTCPMf fueron sintetizados mediante el método de precipitación química con y sin surfactante, incorporando en ambos casos 1% de NTCPMf. Los espectros de espectroscopia infrarroja (FT-IR) del nanocompuesto HA-NTCPMf presentaron desplazamientos en las bandas de los grupos fosfatos de la HA, lo que pudiera indicar algún tipo de interacción entre HA y los NTCPMf.

Palabras Claves: Hidroxiapatita, Nanotubos de Carbono de Pared Múltiple, polimerización *in situ* de etileno.

ABSTRACT

This paper aims is to synthesize nanocomposites by *in situ* ethylene polymerization using $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ as a catalyst system with hydroxyapatite (HA) and functionalized multiwalled carbon nanotubes (MWCNTf) coated with HA. Nanoparticles of HA with needle morphology were synthesized by chemical precipitation method. The MWCNT were functionalized with a 3:1 mixture $\text{H}_2\text{SO}_4\text{:HNO}_3$ at 80°C for 30 min. HA-MWCNTf nanocomposites were synthesized by the chemical precipitation method with and without surfactant (sodium dodecylsulfate, SDS) incorporating 1% of MWCNT. FT-IR spectra presented shifts of the bands in the phosphate groups of HA in the HA-NTCPMf.

Keywords: Hydroxyapatite, Multiwall Carbon Nanotubes, Nanocomposites, *in situ* ethylene polymerization.

1. INTRODUCCIÓN

La incorporación de estructuras a escala nanométrica en una matriz polimérica permiten reforzar el polímero, mejorando así sus propiedades mecánicas. Entre estas cargas destacan los NTCPM por su buena resistencia mecánica y propiedades conductoras; la cual combinada con su baja densidad los hacen candidatos ideales para reforzar materiales [1]. También, se encuentra la biocerámica HA con alta bioactividad, usada para simular y reemplazar el material óseo en dispositivos que no requieran altos esfuerzos, aunque frágil [2]. Para solventar esta deficiencia se han sintetizado nanocompuestos HA-NTCPM, ya que permiten combinar las propiedades de ambos materiales con la finalidad de aportar mejoras en sus propiedades mecánicas. El objetivo del presente trabajo es emplear las cargas mencionadas anteriormente como reforzantes de una matriz de PEAD.

2. PARTE EXPERIMENTAL

La funcionalización de los NTCPM se realizó con una mezcla 3:1 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-HNO}_3$. La síntesis de los materiales HA-NTCPM_f se llevó a cabo con 1% de NTCPM_f empleando dos metodologías: A) los NTCPM_f suspendidos en agua desionizada se les agregó $\text{Ca}(\text{OH})_2$ disuelto en agua, luego una solución de $(\text{NH}_4)\text{HPO}_4$; B) NTCPM_f fueron dispersaron en una solución de DSS y sonicados por 15 min, luego se siguieron los pasos de A.

La síntesis de los materiales compuestos PEAD-HA se llevó a cabo a diferentes velocidades de agitación (600, 1000 y 2000 rpm), temperaturas (10, 25, 75°C) y volúmenes de solvente (100, 200 y 300 mL), $[\text{Al}]/[\text{Zr}] = 500$, $P = 3\text{bar}$, $t = 30\text{min}$, 100mL tolueno, 15% de HA. Siguiendo la metodología previamente reportada [3].

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Al comparar las bandas de los espectros de FTIR de los nanocompuestos obtenidos (con y sin surfactante) y de la HA, se observaron ligeros desplazamientos en las bandas de los grupos fosfatos de la HA, pudiendo ser los

sitios de interacción entre la HA y los NTCPMf. Adicionalmente, los nanocompuestos obtenidos empleando la metodología B mostraron un recubrimiento óptimo con una distribución uniforme de la HA sobre la superficie del NTCPMf (Figura 1a) con una disminución significativa en el número de aglomerados en comparación al material HA-NTCPMf obtenido sin surfactante. A través de espectroscopia de Raman se pudieron identificar los modos stretching ν_1 de los grupos fosfatos de la HA a 966 cm^{-1} , modo ν_4 a 593 cm^{-1} , modo ν_2 alrededor de 500 cm^{-1} y una mezcla de picos fosfatos entre 1052.1076 cm^{-1} . De igual forma se pudo observar las bandas correspondientes a los NTCPMf banda D $\sim 1357\text{ cm}^{-1}$, banda G $\sim 1597\text{ cm}^{-1}$ y la banda D' $\sim 1620\text{ cm}^{-1}$.

Una vez sintetizada las cargas, estas fueron incorporadas al medio de polimerización. Se comenzó con la HA para optimizar las condiciones de polimerización, basándonos en la dispersión de la carga en la matriz polimérica. Las mejores actividades catalíticas (AC) de la polimerización *in situ* de etileno cargado con HA fueron alcanzadas a 2000 rpm, $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ y 300 ml de solvente. La dispersión de la carga dentro de la matriz polimérica fue estudiada mediante MET. Se pudo observar que a menor rpm y temperatura la dispersión de la HA es mejor. Mientras que a medida que se aumentan estos parámetros se favorece la formación de aglomerados. Esto pudiera deberse a que al incrementar la AC aumenta la cantidad de polímero formado evitando así una dispersión efectiva de la carga [4]. Sin embargo, cuando se combinan altos rpm (2000) y bajas temperaturas ($10\text{ }^{\circ}\text{C}$), se alcanza una dispersión bastante homogénea a lo largo de la matriz polimérica, como se puede observar en la Figura 1b. Al evaluar las propiedades térmicas de estos materiales, se observó que la incorporación de la carga no produce variaciones significativas en T_c , T_m y c . Sin embargo, por TGA se evidenció un incremento de la energía de activación cuando HA está presente en el PEAD, lo que indica el proceso de degradación se ve retardado[5].

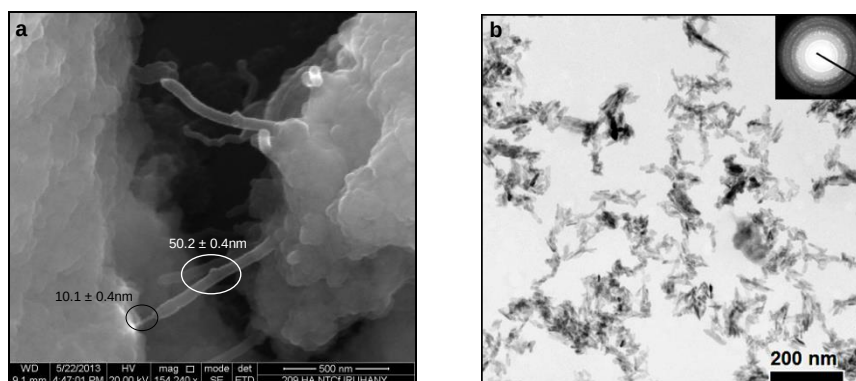


Figura 1. a) Imagen de barrido de los nanocompuestos HA- NTCPMf obtenidos por la metodología B. b) Imagen de transmisión del material compuestos PEAD-HA sintetizado a bajas temperaturas y altos rpm.

4. CONCLUSIONES

La polimerización *in situ* de etileno es una técnica efectiva para la síntesis de nanocompuestos poliméricos permitiéndose alcanzar una buena dispersión de la carga.

5. REFERENCIAS

- [1] Q. Tan, K.Z., S. Gu, J. Ren, Appl. Surf. Sci., 2009; 255(15): 7036-7039.
- [2] Koutsopoulos, S. J. Biomed. Mater. Res. 2002; 62(4): 600-612.
- [3] V. Hermán, C. Albano., A Karam, B. Rodríguez, G. Gonzalez, C. Urbina de Navarro Acta Microscópica. 2009; 18 (Supp C): 313-314.
- [4] X. Dong, L.W., Libo Deng, Jianhua Li, Jia Huo Mater. Lett. 2007; 61: 3111-3115.
- [5] V. Hermán, A.Karam, C. Albano, G. Gonzalez, Suplemento de la Rev. LatinAm. Metal. Mat, 2009; S2(1): 163-164.

REMOCIÓN DE SODIO UTILIZANDO MEMBRANAS ELABORADAS CON QUITOSANO

Nieder Vargas¹, Marinela Colina^{1,2*}, José Caldera³, Ailid García¹, Brinolfo Montilla¹

1: Laboratorio de Química Ambiental, Facultad Experimental de Ciencias, Dpto de Química., Universidad del Zulia, Maracaibo, Venezuela.

2: Empresa Innovación Ambiental Quitosano CA (INNOVAQUITOCA) Av San Francisco No 29-25 Sector San Benito, Maracaibo, Venezuela.

3: Laboratorio de Nuevos Materiales. Facultad Experimental de Ciencias, Universidad del Zulia, Maracaibo, Venezuela.

* e-mail: colinamarinela@gmail.com

RESUMEN

En esta investigación se presenta un estudio sobre la síntesis de membranas de un derivado de quitosano del tipo base de Schiff con benzaldehído y el entrecruzamiento del quitosano con 2,4-pentanodiona. Tanto el quitosano como sus derivados fueron caracterizados mediante FTIR y UV-vis, se observó una banda en 1620 cm⁻¹ correspondiente a cambios en la región de absorción de los grupos C=N, observándose además la absorción de los grupos N-H de amina primaria en 1654cm⁻¹. Mediante la caracterización por medio de espectros ultravioleta-visible, se observaron absorciones en 248nm para el derivado de benzaldehído y 275nm para el derivado de 2,4-pentanodiona. Se comparó la resistencia y capacidad de filtración de las membranas obtenidas con concentraciones de 1,7 %m/v y 2 %m/v y concentraciones de 0,24 %v/v de benzaldehído y 0,23 %v/v de 2,4-pentanodiona, y se encontró que las membranas preparadas por reacción de quitosano con el entrecruzante 2,4-pentanodiona presentaron el mayor porcentaje de remoción de sodio, este fue de 92%.

Palabras Claves: Quitosano, Membranas de quitosano, remoción por filtración, sodio.

ABSTRACT

In this research, a study is presented on the synthesis of chitosan derivative Schiff base type membranes with benzaldehyde and crosslinking of chitosan with 2,4-pentanedione. Both chitosan and their derivatives were characterized by FTIR and UV-vis, a band were observed at 1620 cm⁻¹ corresponding to changes in the absorption region of the C = N groups, also observed absorption of primary amine groups NH at 1654cm⁻¹. Characterization by ultraviolet-visible spectra observed for the absorption at 248nm and 275nm benzaldehyde derivative for the derivative of 2,4-pentanedione. The strength and filtering capability of the membranes obtained were compared by concentrations of 1.7% m/v, 2% m/v concentrations of 0.24% v/v of benzaldehyde and 0.23% v/v 2,4 -pentanedione, and found that membranes prepared by the reaction of chitosan with 2,4-pentanedione crosslinking showed the highest percentage of sodium removal, this was 92%.

Keywords: Chitosan, Chitosan membranes, Remotion by filtration, sodium.

1. INTRODUCCIÓN

La tecnología de membranas se ha convertido en una de las técnicas importantes de separación en la industria, debido al uso relativamente bajo de energía, alta selectividad y capacidad de separación de mezclas que no son fácilmente separables por procesos convencionales como las mezclas de isómeros y las azeotrópicas. Los procesos de microfiltración (MF), ultrafiltración (UF), nanofiltración (NF) y ósmosis inversa (OI) mediante membranas poliméricas, se están convirtiendo en parte integral del futuro del agua de consumo humano. Para la fabricación de membranas, y dependiendo de la aplicación a la que vayan destinadas, existe una gran variedad de polímeros disponibles tanto sintéticos como naturales[1] El interés hacia el quitosano y algunos de sus derivados es debido a que su carácter catiónico es único[2]. Este quitosano es un complejo de amino lineal copolímero que dependiendo de una gran variedad de parámetros, exhibe una estructura más o menos anfifílica, carácter hidrofílico, bajo costo, bajo consumo energético, eficiencia y versatilidad para sintetizar y caracterizar membranas con el fin de evaluar sus propiedades estructurales y su desempeño en procesos de filtración de sodio.

2. PARTE EXPERIMENTAL

El quitosano fue disuelto en ácido acético al 1,5% v/v a t amb durante 24 horas, luego se agitó por 15 min y a una velocidad de 200 rpm hasta la formación de gel, el mismo se filtró para eliminar restos de partículas. Se adiciono luego 0,96 ml de benzaldehído. La mezcla se agito a una temperatura de 80 °C en reflujo por una hora.

El mismo procedimiento se realizó con 2,4-pentanodiona 0,92. Los derivados se caracterizaron por espectrometría FTIR para la identificación del grupo alquil-amino formado. Los derivados también se caracterizaron por espectrometría UV-Vis, los ensayos se realizaron en soluciones ácido acético al 1,5%, en un rango de 200-800nm. Para obtener las membranas de los derivados del quitosano se variaron el porcentaje de quitosano empleado en la preparación de las membranas y volumen de entrecruzante. Las concentraciones de quitosano en (%m/v) fueron: 0,86, 0,96, 1,0, 1,5, 1,7 y 2. Se utilizó como disolvente ácido acético 1,5% v/v. Se agregó glicerina al 5% m/v. Las disoluciones de polímero se colocaron en moldes, estas fueron secadas a temperatura ambiente, en la estufa o liofilizadas. Para determinar la capacidad de filtración de las mismas, se preparó una solución de 100 mg/L de cloruro de sodio, se hizo pasar por cada una de las membranas 100 ml de la solución preparada mediante un sistema filtración al vacío, para determinar luego la concentración de la sal en el filtrado recolectado.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

La mayoría de reacciones con formación de base de Schiff procede sin problemas en una mezcla binaria de disolvente de ácido acético acuoso. Para preparar estos derivados de quitosano, se deben introducir fracciones hidrofóbicas en su estructura a través de diferentes reacciones tales como O-acilación y N-alkilación. Los grupos OH y NH₂ en la estructura del quitosano hacen posible estas reacciones de sustitución, siendo el grupo amino más reactivo en comparación con el OH, por lo que la mayoría de los métodos encontrados en la literatura están basados en reacciones de N sustitución. En las reacciones de N-alkilación el grupo amino del quitosano, puede atacar al carbono carbonílico de un aldehído o cetona. Esta reacción es catalizada por trazas de ácidos, dando como resultado una imina, la cual contiene la agrupación C=N y se conoce como base de Schiff. En la Figura 1 se muestra el espectro de quitosano, quitosano modificado con benzaldehído y entrecruzado con 2,4-pentanodiona, donde puede observarse un leve desplazamiento de una banda con respecto a otra, es decir que la modificación con benzaldehído y el entrecruzamiento con 2,4-pentanodiona no provocó cambios drásticos en la configuración de las bandas en los espectros realizados. Dichas modificaciones no alteran en gran medida las bandas que se muestran en el espectro, salvo la intensidad de la banda a 1600 cm⁻¹, la cual es mayor en las membranas entrecruzadas, debido a la formación de un doble enlace C=N. Las membranas que reunieron las mejores características, tanto en espesor como en resistencia y flexibilidad, fueron las preparadas a una concentración de 1,7 y 2 %m/v de quitosano. Al modificar con 0,96 ml de benzaldehído y entrecruzar con 0,92 ml de 2,4-pentanodiona las propiedades de flexibilidad de las membranas mejoraron. Por esta razón, se escogieron estas membranas para llevar a cabo el proceso de filtración.

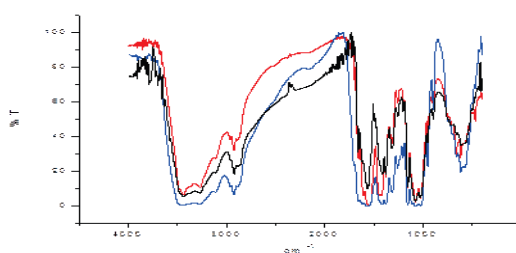


Figura 1 Espectro del quitosano de partida, quitosano modificado con benzaldehído y quitosano entrecruzado con 2,4-pentanodiona

En la Tabla 1 puede observarse que las membranas que presentaron la mayor eficiencia de remoción fueron las que se obtuvieron por reacción del quitosano con el entrecruzante 2,4-pentanodiona.

Tabla 1: Balance de masa y remoción en las membranas seleccionadas para el proceso de filtración.

Membrana	Masa aplicada (mg)	Masa recuperada (mg)	Masa retenida (mg)	Porcentaje de remoción (%)
M01	10	0,4941	9,5	95
M02	10	0,3138	9,7	97
M03	10	0,6719	9,3	93

4. REFERENCIAS

- [1]. F. Macedonio, E. Drioli, Membrane Water Treatment. 2010;1:75-81.
- [2]. RW. Baker. Membrane technology and applications. 2004, 2nd ed. Chichester, UK, Wiley, p.112-120.

CINÉTICA DE HINCHAMIENTO DE HIDROGELES SENSIBLES AL pH BASADOS EN ALMIDÓN Y ÁCIDO ITACÓNICO

Kelly Pernia, José Urdaneta, Orietta León, Haydée Oliva, Diana Soto *

Laboratorio de Polímeros y Reacciones, Facultad de Ingeniería, Universidad del Zulia. Maracaibo, Venezuela

* e-mail: dsoto@fing.luz.edu.ve

RESUMEN

Se sintetizaron hidrogeles mediante copolimerización por injerto vía radicales libres de ácido itacónico (IA) sobre almidón de maíz (Alm-g-IA). Se empleó el sistema de iniciación de óxido-reducción (redox) permanganato de potasio (KMnO_4)-bisulfito de sodio (NaHSO_3). Se investigó el efecto del grado de neutralización del ácido y de las concentraciones del monómero y del iniciador y se comparó en cada caso con el almidón oxidado (Alm-ox). Se determinaron las cinéticas de hinchamiento en agua desmineralizada, solución salina y en soluciones amortiguadoras (pH=4-10,11). En general, los copolímeros presentaron menores porcentajes de hinchamiento que el Alm-ox, que incrementaron al aumentar la concentración de monómero y el grado de neutralización y al disminuir la concentración de iniciador. Los hidrogeles obtenidos con el mayor porcentaje de neutralización (Alm-g-IA_{80%}) y con la menor concentración de iniciador (Alm-g-IA_{1/2[1]}) presentaron los mayores porcentajes de hinchamiento en agua, de 1824 y 1562 %, respectivamente. Los hidrogeles resultaron sensibles a los cambios del pH debido a los grupos ácido carboxílico injertados sobre el almidón.

Palabras Claves: Almidón, Hidrogeles, Sistema Redox, Sensibilidad al pH.

ABSTRACT

Hydrogels were synthesized by free radical graft copolymerization of itaconic acid (IA) onto corn starch (Alm-g-IA). The redox initiation system potassium permanganate (KMnO_4)-sodium bisulfite (NaHSO_3) was used. The effect of varying the acid neutralization grade and the concentrations of monomer and initiator was studied and in each case was compared with the oxidized starch (Alm-ox). Swelling kinetics were obtained in deionized water, saline solution and buffer solutions (pH= 4-10,11). In general, copolymers had lower swelling percentage than Alm-ox, which increased with the increment of the monomer concentration and the acid neutralization and with the decrease of the initiator concentration. Hydrogels obtained with the highest neutralization percentage (Alm-g-IA_{80%}) and with the lowest initiator concentration (Alm-g-IA_{1/2[1]}) presented the highest swelling percentage in water, of 1824 and 1562 %, respectively. Hydrogels were sensitive to pH changes due to the presence of carboxylic acid groups grafted onto starch.

Keywords: Starch, Hydrogels, Redox System, pH sensibility.

1. INTRODUCCIÓN

El interés por los hidrogeles sensibles al pH se ha incrementado en los últimos años debido a sus múltiples aplicaciones biomédicas, agrícolas y remediaciones industriales. Su capacidad de hinchamiento depende de los grupos ácidos o básicos presentes en su estructura, tales como -OH, -COOH, -CONH₂, entre otros. Los factores determinantes del grado de hinchamiento son la hidrofilia de las cadenas poliméricas y la densidad de entrecruzamiento, aunque también influyen la tacticidad y la cristalinidad. En la obtención de hidrogeles se han empleado monómeros con grupos hidrofílicos y diversos polímeros naturales como el almidón. Por ejemplo Parvathy y col. [1] sintetizaron y obtuvieron las cinéticas de hinchamiento de hidrogeles basados en almidón de yuca y poliacrilamida. En este trabajo se realizaron diferentes reacciones de copolimerización por injerto vía radicales libres de ácido itacónico sobre almidón de maíz, que permitieron obtener hidrogeles capaces de responder frente a los cambios de pH.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Para obtener el almidón oxidado se preparó una dispersión acuosa de almidón de maíz 0,6173 M en unidades de anhidroglucosa (AGU). Se propició su gelatinización a 75 °C durante 15 min con agitación suave. Se adicionaron 200 mL de agua y se enfrió hasta 60 °C. Se agregó el sistema $\text{KMnO}_4/\text{NaHSO}_3$ en una relación de 2,5. Se dejaron transcurrir 3 h y 10 min de la reacción de oxidación. Para preparar los copolímeros, se preoxidó el sustrato por 10 min según el procedimiento descrito anteriormente. Después se agregó el monómero previamente disuelto o neutralizado en 180 mL de agua. Se completó el volumen de reacción con agua hasta

500 mL y se dejaron transcurrir 3 h. Los productos se precipitaron con etanol, se purificaron con una mezcla 50 % v/v de etanol/ agua y lixiviaciones en agua a 60 °C. Las muestras se secaron a 40 °C hasta peso constante.

Los productos sintetizados fueron caracterizados mediante espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR). La fracción de insolubles y el grado de hinchamiento de los hidrogeles en diferentes medios (agua desmineralizada, solución de NaCl al 0,9 % m/v y soluciones buffer de pH entre 4 – 10,11) se determinó gravimétricamente.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Los resultados obtenidos de los porcentajes de hinchamiento en el equilibrio (% H_{∞}) de los hidrogeles en agua desmineralizada y en solución salina se muestran en la **Error! Reference source not found.a**. Los productos presentaron un comportamiento polielectrolítico normal, con excepción de aquellos en los que se varió la concentración de monómero. De acuerdo con Andrade y col. [2], en estos casos posiblemente ocurre un intercambio catiónico entre los iones sodio disociados de la sal y los H^{+} lo que causaría una expansión de la matriz. En general, los copolímeros presentaron menores porcentajes de hinchamiento que el Alm-ox. La absorción de agua aumentó al disminuir la concentración de iniciador como se muestra en la **Error! Reference source not found.1b** y con el incremento del grado de neutralización, como se puede notar en la **Error! Reference source not found.a**.

Por otra parte, en la **Error! Reference source not found.b** se muestra la capacidad de hinchamiento en el equilibrio de los hidrogeles con diferente porcentaje de neutralización del ácido al variar el pH. En la **Error! Reference source not found.b**, se observa que el almidón oxidado presentó un máximo en el porcentaje de hinchamiento a pH=6, con poca sensibilidad a pH básicos. Por el contrario, los copolímeros tuvieron porcentajes de hinchamiento bajos a pH ácidos y presentaron un aumento abrupto cerca de la zona correspondiente al punto de equivalencia detectable del ácido itacónico ($pK_{a2}= 5,45$). Finalmente, los resultados obtenidos indicaron que los hidrogeles sintetizados fueron superabsorbentes y se confirmó la sensibilidad de los hidrogeles con grupos ácido al pH.

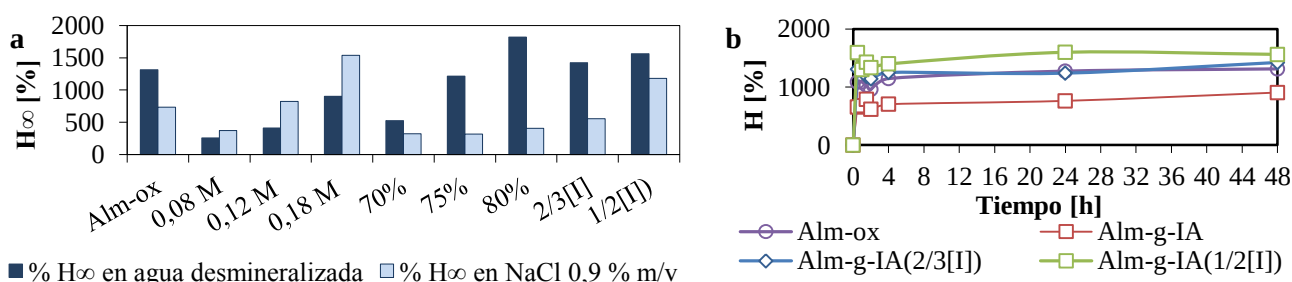


Figura 1. Porcentajes de hinchamiento en el equilibrio de los hidrogeles en agua desmineralizada y en solución salina (a) y cinéticas de hinchamiento de los productos en los que se varió la concentración de iniciador (b).

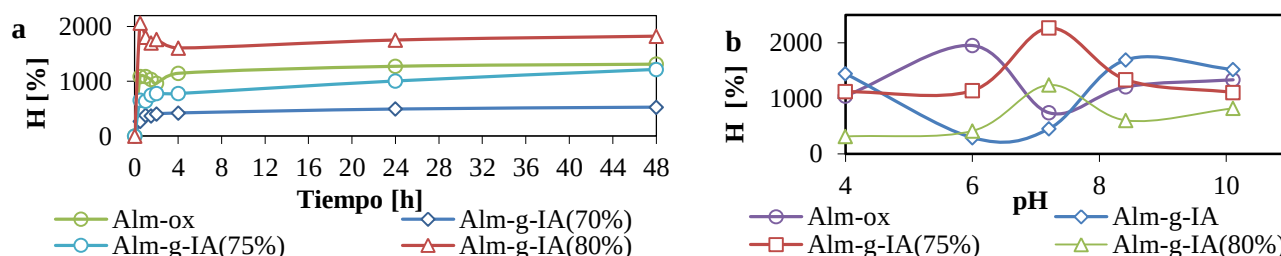


Figura 2. Cinéticas de hinchamiento de los productos en los que se varió el porcentaje de neutralización (a) y respuesta frente al pH del producto sin neutralizar (Alm-g-IA) y de los productos neutralizados (Alm-g-IA_{75%} y Alm-g-IA_{80%}) (b) comparados con el almidón oxidado (Alm-ox).

4. REFERENCIAS

- [1]. Parvathy P, Jyothi A. Starch/Stärke. 2012; 64: 207–218.
- [2]. Andrade D, García D, Inciarte H, González I, Soto D y Oliva H. Rev IberoAm de Polím. 2010; 11(1): 1-16.

REMOCIÓN DE Cd^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} Y Zn^{2+} MEDIANTE COPOLIMEROS DE ALMIDÓN-*g*-ÁCIDO ITACÓNICOJosé Urdaneta¹, Kelly Pernia¹, Orietta León¹, José Delgado², Haydée Oliva¹, Diana Soto^{1*}

1: Laboratorio de Polímeros y Reacciones, Universidad del Zulia. Maracaibo, Venezuela

2: Centro de Investigaciones del Agua, Universidad del Zulia. Maracaibo, Venezuela

* e-mail: dsoto@fing.luz.edu.ve

RESUMEN

Se sintetizaron hidrogeles mediante copolimerización por injerto vía radicales libres de ácido itacónico (IA) sobre almidón de maíz (Alm-*g*-IA). Se empleó el sistema de iniciación redox permanganato de potasio (KMnO_4) - bisulfito de sodio (NaHSO_3). Se investigó el efecto de la neutralización parcial del ácido (Alm-*g*-IA_{80%}) y de la concentración del iniciador (Alm-*g*-IA_{1/2[1]}) sobre la eficiencia de injerto y la capacidad de adsorción de los hidrogeles. Los copolímeros exhibieron un incremento en el grado de injerto con el aumento de la concentración de iniciador y con la neutralización del ácido. Los hidrogeles resultaron sensibles al pH. Se encontró que el orden en la capacidad de remoción fue $\text{Pb}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$. Los datos experimentales de la cinética y equilibrio de adsorción del Ni^{2+} , se ajustaron mejor a los modelos de pseudosegundo orden y de isoterma de Freundlich.

Palabras Claves: Almidón, Hidrogeles, Remoción de metales, Sistema redox.

ABSTRACT

Hydrogels were synthesized by free radical graft copolymerization of itaconic acid (IA) onto corn starch (Alm-*g*-IA). The redox initiation system potassium permanganate (KMnO_4) - sodium bisulfite (NaHSO_3) was used. The effect of partial neutralization of IA (Alm-*g*-IA_{80%}) and concentration of initiator (Alm-*g*-IA_{1/2[1]}) on grafting efficiency and adsorption capacity of the hydrogels were investigated. Grafting was increased with the concentration of initiator and the partial neutralization of IA. Hydrogels were sensitive to pH. The removal capacity order was $\text{Pb}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$. Experimental kinetic and equilibrium adsorption data for Ni^{2+} were best fitted to the pseudosecond order and Freundlich isotherm models.

Keywords: Starch, Hydrogels, Metals removal, Redox system.

1. INTRODUCCIÓN

La mayoría de los procesos convencionales de remoción de metales presentan limitaciones, pues algunos requieren una gran cantidad de energía (electroflotación), otros son ineficaces a bajas concentraciones del metal (precipitación química y tratamiento electroquímico) y en general son muy costosos. Diferentes autores^[1,2], reportaron el uso de hidrogeles de almidón nativo para la adsorción de metales, los cuales pueden resultar más atractivos para algunas aplicaciones que los hidrogeles sintéticos debido a su atoxicidad, bajo costo y biodegradabilidad. En este trabajo se copolimerizó por injerto vía radicales libres el ácido itacónico sobre almidón en medio acuoso, obteniendo hidrogeles inteligentes capaces de eliminar los iones Cd^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} y Zn^{2+} presentes en agua.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Se preparó una dispersión acuosa de almidón de maíz 0,6173 M en unidades de anhidroglucosa (AGU). Se propició su gelatinización a 75 °C durante 15 min con agitación suave. Se adicionaron 200 mL de agua y se enfrió hasta 60 °C. Se agregó el sistema $\text{KMnO}_4/\text{NaHSO}_3$ en una relación de 2,5. Luego de preoxidar el sustrato por 10 min, se agregó el monómero previamente disuelto o neutralizado en 180 mL de agua. Se completó el volumen de reacción con agua hasta 500 mL y se dejaron transcurrir 3 h. Los productos se precipitaron con etanol, se purificaron con una mezcla 50 % v/v de etanol/ agua y posteriormente por lixiviación en agua a 60 °C. Las muestras se secaron a 40 °C hasta peso constante. Los productos sintetizados fueron caracterizados mediante espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR). Se determinó el contenido de grupos carbonilo y el grado de injerto mediante volumetría.

La fracción de insolubles y el grado de hinchamiento de los hidrogeles en diferentes medios (agua

desmineralizada, solución de NaCl al 0,9 % m/v y soluciones amortiguadoras de pH entre 2,12-10,11) se determinaron gravimétricamente. Para evaluar la capacidad de remoción de metales, se realizó la captación individual de Cd^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} y Zn^{2+} en soluciones sintéticas de estos iones. Luego, se determinaron los datos cinéticos y de equilibrio de adsorción del Ni^{2+} . Finalmente, las soluciones se filtraron, recolectaron y diluyeron para su posterior análisis en un espectrofotómetro de absorción atómica a la llama.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En la **Error! Reference source not found.**, se presentan los valores de grado de injerto y los porcentajes de hinchamiento en el equilibrio en agua y en solución salina. En los productos Alm-g-IA_{80%} y Alm-g-IA_{1/2[I]}, se encontró el comportamiento polielectrolítico normal, pues al incrementar la fuerza iónica de la solución disminuyó la absorción de agua. En la Figura 1a, se muestran las curvas de la cinética de hinchamiento del producto del Alm-g-IA_{1/2[I]} a diferentes pH. Debido a que el ácido itacónico presenta dos grupos ácido con $\text{pK}_{a1}=3,85$ y $\text{pK}_{a2}=5,45$ los hidrogeles presentaron cambios en el porcentaje de hinchamiento, inducidos por el grado de ionización de los mismos. Se obtuvieron mayores porcentajes de hinchamiento en el intervalo de 7,21-10,11. En la Tabla 1, se muestran también los resultados obtenidos de capacidad de remoción de los cuatro metales analizados por parte de los hidrogeles basados en almidón. Se observa que la capacidad de remoción siguió el orden $\text{Pb}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$. Los datos se ajustaron de forma satisfactoria al modelo cinético de pseudosegundo orden (1b) y los datos de equilibrio de adsorción se ajustaron al modelo de isoterma de Freundlich (1c). Los resultados obtenidos indican que los hidrogeles son sensibles al pH y pueden ser usados como adsorbentes de metales.

Tabla 1. Valores de grado de injerto, porcentajes de hinchamiento en agua y en solución salina y la capacidad remoción por metal de los copolímeros de injerto.

Muestra	Grado de Injerto e Hinchamiento			mg de metal removido/g de hidrogel (q_e)			
	Grado de injerto	H° agua (%)	H° solución salina (%)	Cd^{2+}	Ni^{2+}	Pb^{2+}	Zn^{2+}
Alm-g-IA	2,1211	905	1541	8,19	18,49	27,94	8,44
Alm-g-IA _{80%}	2,5944	1824	407	8,65	10,52	30,72	9,64
Alm-g-IA _{1/2[I]}	2,0371	1562	1181	9,42	22,00	30,30	9,64

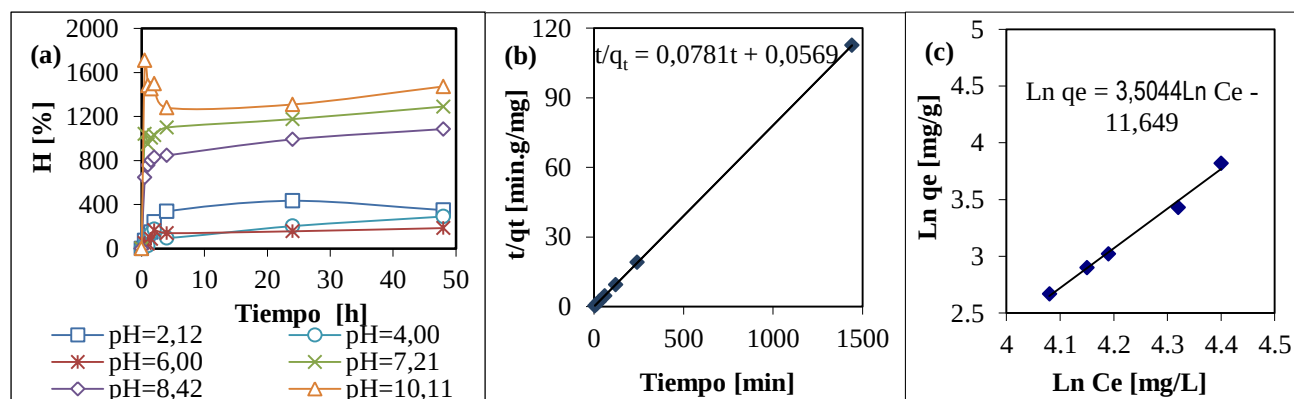


Figura 1. Cinéticas de hinchamiento a diferentes pH correspondientes al producto Alm-g-IA_{1/2[I]} (a) y los ajustes de los datos de adsorción del Ni^{2+} sobre el producto Alm-g-IA_{80%} al modelo cinético de pseudosegundo orden (b) y al modelo de isoterma de Freundlich (c).

4. REFERENCIAS

- [1]. Chauhan K, Chauhan G, Separ. Sci. Technol., 2011; 46: 172-178.
- [2]. Suwanmala P, Hemvichian K, Hoshina H, Srinuttrakul W, Seko N, Radiat. Phys. and Chem., 2011; 81, 982-985.

EFECTO DE LAS VARIABLES DEL PROCESO DE INYECCIÓN SOBRE LA ADHESIÓN
POLIMERO-TELA USANDO LA TECNICA DE DECORACION EN MOLDEEverling Dávila¹, María Virginia Candal^{1*}, Miguel Sánchez-Soto²

1: Grupo de Polímeros USB, Dept. Mecánica, Universidad Simón Bolívar, Apartado 89000, Caracas 1080-A, Venezuela.

2: Centro Catalán del Plástico, Universidad Politécnica de Catalunya, c/ Colom 114, 08222-Terrassa, Barcelona, España

* e-mail: mcandal@usb.ve

RESUMEN

El objetivo de esta investigación es estudiar el efecto de las variables del proceso de inyección sobre la adhesión entre un polímero y una tela utilizando la técnica de decoración en el molde. Se usaron fibras textiles y PEBD formándose una unión del tipo adhesivo. Se evaluó el efecto de las condiciones de proceso en la adhesión, aplicando una matriz de diseño de experimentos y se evaluó mediante la técnica de Pelado. Se obtuvo que la variable de mayor influencia en la adhesión es la temperatura de inyección, observándose que al incrementar la misma, la resistencia de la unión adhesiva disminuye

Palabras Claves: decoración en molde, temperatura de inyección, ensayo de pelado, resistencia a la adhesión.

ABSTRACT

The effect of the injection process conditions over the adhesion resistance between fabric and a polymer using the in mould decoration technique was the objective of this research. Textile fibers and LDPE were used forming an adhesive bonding. The effect of process conditions over the adhesion resistance was studied using a experimental design technique and the mechanical properties by peeling technique was evaluated. It was found that the injection temperature has the higher influence over the adhesion resistance, when the variable is increases thereof, the adhesive resistance decreases.

Keywords: in mould decoration, melt temperature, peel test, adhesion resistance.

1. INTRODUCCIÓN

La decoración en el molde (IMD) es una de las técnicas más eficaces y rentables de decorar una pieza durante el ciclo de moldeo, permitiendo ahorro de costos y tiempo durante la producción. La mayoría de sus aplicaciones requieren la selección de los materiales adecuados para obtener buenas propiedades mecánicas y adhesivas. Durante este proceso se suelen unir películas plásticas o telas con un polímero. Para ello se coloca la tela o película (sustrato) en la cavidad del molde de inyección; posteriormente, la resina fundida es inyectada sobre el sustrato y la superficie de éste se une a la resina de moldeo, formando parte de un producto acabado. Chen et al. ^[1] estudió el efecto de una película insertada en un molde de inyección empleando IMD con polipropileno. Se encontró que el emplear una temperatura asimétrica se reduce la deformación de las piezas.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Se emplearon el PEBD Riblene® MP30 de POLIMERI EUROPA (MFI = 7,50 g/10 min (190/2.16) y fibras textiles comerciales con una estructura sandwich (Poliámida (PA) / Poliéster / PA), con la intención de estudiar una posible unión para la fabricación de asientos de automóviles. Para la evaluación de la influencia de las condiciones de proceso (temperatura de inyección (T_i), velocidad de inyección (v_i) y presión sostenida (P_s)) se desarrolló una matriz factorial de 3^3 ^[2-3] (Tabla 1). Se empleó una inyectora Mateu & Solé ($F_{\text{cierre}}=90$ ton) con un molde de placas de entrada abanico y una cavidad de 100*100*3 mm, para preparar las probetas de pelado (Fig. 1). Las muestras fueron ensayadas en una máquina de ensayos universales Lloyd. La superficie de fractura fue observada en un microscopio electrónico de Barrido (SEM).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

La v_i es una de las condiciones de proceso de mayor interés en el proceso de inyección. Sin embargo, según Candal et al. ^[2-3] esta variable no afecta en el proceso de sobreinyección entre dos polímeros. Se encontró que a medida que la v_i se incrementa, se promueve un calentamiento viscoso que provoca el incremento de la T_i , promoviendo un mayor reblandecimiento superficial en el sustrato (PEBD) y, favoreciendo la interdifusión molecular con la tela ^[4], observándose una mayor resistencia de la unión adhesiva PEBD/tela. Al aplicar bajas

v_i se observan mayores valores en la resistencia de la adhesión, debido a que el polímero fundido posee menor orientación al entrar en contacto con el sustrato, lo cual favorece el mojado superficial y la interdifusión, obteniéndose una mejora en la resistencia (Fig. 2). Por otro lado, la P_s no evidencia un efecto claro en la resistencia a la adhesión. Sin embargo, se observó que la misma promueve la resistencia a la adhesión, e incluso en mayor proporción que la v_i , hasta cierto punto, puesto que, la misma empeora debido a una posible sobrecompactación. Por último, al analizar el efecto de la T_i es posible observar un comportamiento lineal ya que se obtiene que mientras mayor es la T_i , menor es la resistencia de la unión adhesiva, contrario a lo reportado [2-3]. Se pensó en la posibilidad de explicar la adhesión PEBD/tela empleando el modelo de la fusión, pero al caracterizar térmicamente (DSC) la fibra textil, se observó la presencia de un pico de fusión a 260 °C en la capa más externa, lo cual descarta esta posibilidad, puesto que la T_i máxima empleada fue de 230 °C, por lo que se podría relacionar posiblemente con un posible reblandecimiento de las fibras, promoviendo la deformación superficial y en consecuencia, permitiendo un enredamiento molecular entre las cadenas poliméricas, evidenciando adhesión interfacial. Descartando la posibilidad de una adhesión por fusión, y partiendo de un posible reblandecimiento de las fibras, se plantea una segunda hipótesis, en la cual se afirma que al inyectar sobre el tejido el material polimérico se haya embebido entre éstas debido a su alta porosidad, lo que provocaría una unión física lo suficientemente fuerte para favorecer la adhesión e inducir que el material polimérico se una a la tela, comportándose como una matriz, lo cual evidencia que la unión se lleva a cabo a través de una reacción física y no química. De ser cierta la hipótesis planteada, es necesario definir el por qué se observa un comportamiento inverso al esperado [2-3]. El tratamiento superficial aplicado a las fibras (apresto) contiene en su composición diversos componentes, entre ellos homopolímero de vinil acetato y agentes de acoplamiento de silano y agua, lo que permite plantear, basados en los trabajos llevados a cabo por Liu et al. [5], que la presencia de grupos CH_x - y SiO_x -, en la tela, podrían propiciar reacciones con grupos polares del tipo -OH y -COOH. Lo que provocaría uniones físicas secundarias que en un principio pareciesen que promueven la unión, pero que al elevar la T_i , podrían romperse y minimizar esa unión inicial observada, evidenciando una disminución en la resistencia adhesiva en la interfase PEBD/tela.

Tabla 1. Niveles y factores evaluados en el DOE.

Niveles	v_i [g/s]	P_s [MPa]	T_i [°C]
-1	3	2,2	200
0	4	3,3	215
1	5	4,4	230

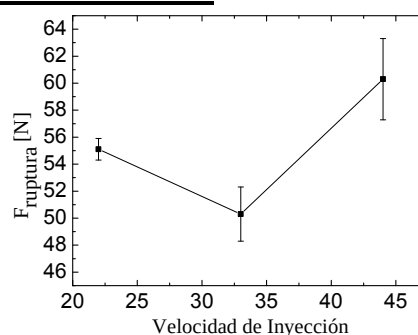
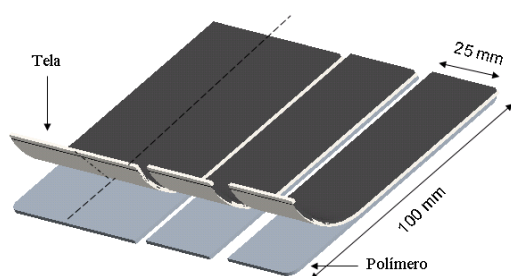


Figura 1: Probetas para los ensayos de pelado. **Figura 2:** Efecto de v_i en la resistencia a la adhesión PEBD/tela.

4. REFERENCIAS

- [1]. Chen H, Chen S, Liao W, Chien R, Lin Y. Int Com Heat Mass Transfer. 2013; 41, 34-40
- [2]. Candal M, Gordillo A, Terife G, Santana O. "Effect of the process conditions over the adhesion between two overmolded polymers". En: Proceedings del 65th Annual SPE Technical Conference (ANTEC) 2007. Cincinnati (EEUU): Society of Plastics Engineers, 2007, p. 620-624.
- [3]. Candal M, Gordillo A, Santana O, Sánchez J. J. Mat Sci. 2008; 43 (15), 5052-5060.
- [4]. Weng D, Andries J, Morin P, Saunders K, Politis J. J Inj Mold Tech. 2000; 4 (1), 22-28.
- [5]. Liu X, Liu Q, Wang H, Mat. Sci. Eng A. 2008; 483-484, 683-687.

EFECTO DE LA TEMPERATURA EN LA DEGRADACIÓN DE POLÍMEROS DURANTE SU TIEMPO DE RESIDENCIA EN EXTRUSORA

Valeriee De Abreu¹, Tim Osswald^{2*}, Maria V. Candal¹

1: Grupo de Polímeros USB, Dept. Mecánica, Universidad Simón Bolívar, Apartado 89000, Caracas 1080-A, Venezuela.

2: Polymer Engineering Center, Universidad de Wisconsin-Madison, Madison, WI 53706, Estados Unidos

* e-mail: osswald@engr.wisc.edu

RESUMEN

Debido a la exigencia de la sociedad actual de hacer más eficiente el conocido y difícil reciclaje de polímeros, ha sido evaluada en este estudio la degradación térmica sufrida por PEAD, PP y PSAI durante su tiempo de residencia en máquina, como posibilidad de respuesta a la necesidad de determinar el efecto de las principales variables de los procesos de reciclaje en la calidad del producto. Se empleó el MFI como el parámetro para simbolizar la degradación experimentada por el material con el número de reprocesamientos (R) y los tiempos de residencia (TR). La determinación del MFI arrojó resultados diferentes para cada caso, reportando en algunos casos aumento y para otros, disminución con los R.

Palabras Claves: Reciclaje, reprocesamiento, tiempo de residencia, degradación térmica.

ABSTRACT

Due to the demands of modern society of make more efficient the known and difficult, polymers recycling, the thermal degradation suffered by the HDPE, PP and HIPS during their residence time in machine has been evaluated as a possible response to determine the effect of the process conditions of the material recycle over the quality of the final product. The MFI parameter being known as an indirect indicator of material properties and was chosen to study the effect of the number of reprocessing and residence times over the degradation experienced by the material. MFI determination showed different results for each case, reporting for some, increase and others decrease, if the reprocessing is increasing.

Keywords: Recycling, reprocessing, residence time, thermal degradation.

1. INTRODUCCIÓN

La producción anual de polímeros ha tenido un crecimiento estable desde principio de siglo convirtiéndose en una preocupación ambiental. Esto, unido a la mentalidad de “Úsalo y deséchalo”, genera altos volúmenes en desuso, principalmente, los *commodities* por tener el ciclo más corto de vida en uso. Dicho volumen y preocupación ambiental han motivado el reciclaje de polímeros, en el cual, lo ideal es obtener la menor disminución posible de las propiedades finales al mínimo costo. La calidad y costo de una pieza moldeada dependen del material y de las variables de procesamiento; de allí, que en este trabajo se ha investigado el efecto de la temperatura en la degradación de polímeros durante su TR en máquina. Para ello se utilizó material virgen y se simuló varios R para comparar propiedades con trabajos anteriores ^[1] en los cuales se reprocesaron 5 veces los mismos materiales por extrusión. El enfoque de este estudio es determinar en qué cuantía la temperatura contribuye a la degradación del material durante su R sucesivo por extrusión.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Se utilizó PEAD (DMDA-6200, DOW), PEBD (6401, DOW) y PP (N02G-00, INEOS Olefins & Polymers USA). Se establecieron las condiciones de proceso y se moldeó material en forma de filamentos, que luego se cortaron en *pellets*. Durante el proceso se agregó al material virgen un *pellet* de color. Se recolectaron *pellets* en intervalos de 3 s de recolección y 4 s de espera, obteniéndose una secuencia de grupos con degradación en la coloración. La experimentación para cada material se repitió 3 veces. A partir de las muestras se realizaron placas circulares por inyección. Se analizó la intensidad de color a las placas mediante un espectrofotómetro. Posteriormente, se colocaron *pellets* vírgenes en bandejas y se les sometió a una atmósfera rica en oxígeno y convectiva a la Temperatura de Procesamiento (TP) de cada material y cada tipo de proceso. Para evitar la coalescencia se colocaron los *pellets* unos separados de otros durante los 4 distintos TP en el horno. Seguidamente, se midió para cada grupo de *pellets* envejecidos en el horno el MFI obteniéndose para cada material 4 mediciones correspondientes a los 4 distintos TP en horno.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Colocando los *pellets* en el horno a la TP se buscó simular R sólo con temperatura eliminando la influencia de la cizalla. Para eso se asumió un TR igual a 1 R, lo cual cobra sentido cuando se comparan estos resultados de sólo temperatura con trabajos previos de investigación sobre el R in situ. Se utilizó como base de comparación el trabajo presentado por Osswald et al. ^[1] donde se reprocesó el mismo material una y otra vez por extrusión partiendo de material virgen. La clave entre dicho trabajo y el presente radica en la realización de ambos experimentos con exactamente los mismos materiales y bajo las mismas condiciones de proceso. De allí que el MFI para 5 TR en este trabajo podría compararse con el MFI para 5 R en Osswald et al. ^[1]. Tales TR se midieron mediante espectrofotometría, donde la presencia de color en las piezas, simboliza el tiempo que estuvo un *pellet* dentro de la máquina. A partir de la medición del MFI de cada uno de los grupos de *pellets* que permanecieron en el horno se elaboró una curva de comportamiento de MFI en función del tiempo, con la cual, por medio de extrapolación, se encontraron los valores de MFI para 3, 5 y 15 TR para cada material. Tales resultados en conjunto con los obtenidos por Osswald et al. ^[1] se muestran en la Fig. 1. Es importante resaltar que las figuras están expresadas en porcentaje debido al cálculo realizado para hacer la comparación. Así, la tendencia de aumento del porcentaje en la gráfica representa una disminución del MFI y la tendencia decreciente corresponde a un aumento del mismo. Las líneas continuas representan los resultados de Osswald et al. ^[1], las líneas discontinuas representan los actuales y cada punto en la curva representa 0 a 5 R. Las variaciones en porcentaje están realizadas con respecto al valor del MFI del polímero virgen y representan cuánto cambió el MFI del material en función a su valor inicial. El PEAD a los 5 R mostró una disminución de 14% lo que se traduce en un aumento del MFI, debido probablemente a un mecanismo de degradación por escisión de cadena provocado por la temperatura y el oxígeno, las cuales son las variables presentes en la simulación de los R. Osswald et al. ^[1] obtuvo una disminución de 48%, posiblemente por los dos mecanismos de degradación (cizalla y termooxidación) ya que se suman y complementan dando una variación mayor, ya que ambos producen escisión de cadena y aumentan el MFI. Para el PEBD la variación en este trabajo fue 37%, lo cual probablemente se deba al predominio del mecanismo de entrecruzamiento, causado por la temperatura y el oxígeno. Osswald et al. ^[1] obtuvo un aumento del 24% como consecuencia, posiblemente, de que los efectos en el MFI de los mecanismos de degradación presentes (entrecruzamiento, debido a temperatura-oxígeno y escisión de cadena, debida a cizalla) se contrarrestan el uno con el otro, lo cual da como resultado una aparente menor degradación en el caso de la bibliografía ^[1]. El PP mostró una tendencia totalmente contraria a la reportada por Osswald et al. ^[1], lo cual indica que se ve principalmente afectado por la cizalla. Es importante resaltar que la experimentación se realizó como una simulación sólo con temperatura del proceso de extrusión, bajo condiciones de atmósfera con una mayor cantidad de oxígeno que la presente en la extrusora, es decir, aire caliente en convección, ya que se trató de simular uno de los peores casos posibles. Se concluye que el MFI del PEAD se ve más afectado por la cizalla que por temperatura. Por otro lado, el MFI del PEBD es el que menos se ve afectado por la cizalla en comparación con los otros polímeros, siendo más afectado por la temperatura. El MFI del PP se ve más afectado por la cizalla que por temperatura y es el que más se ve afectado.

Tabla 1. Tiempos de residencia medidos en espectrofotómetro.

Material	TR Inyección (s)	TR Extrusión (s)
PEAD GI	237	-
PEAD GE	-	63
PEBD	254	52
PP	237	35
PS	297	42

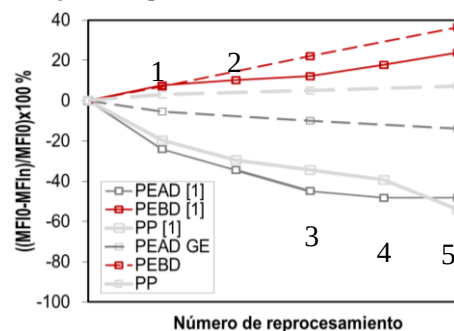


Figura 1. MFI vs R por extrusión.

4. REFERENCIAS

- [1]. Osswald T, Materials Science of Polymers for Engineers, Cincinnati (USA); Editorial Hanser, 2012, p. 18-19, 44-47, 206-208.

EFECTO DE LAS VARIABLES DEL PROCESO DE INYECCIÓN SOBRE LA RESISTENCIA AL IMPACTO DE PP

Daysi González¹, Alejandra Costantino², Valeria Pettarin², Patricia Frontini^{*2}, María Virginia Candal¹

1: Grupo de Polímeros USB, Dept. Mecánica, Universidad Simón Bolívar, Apartado 89000, Caracas 1080-A, Venezuela.

2: Grupo de Ciencia e Ingeniería de Polímeros, INTEMA, Universidad de Mar del Plata, Argentina.

* e-mail: pmfronti@fi.mdp.edu.ar

RESUMEN

En este trabajo se estudió la influencia de las variables del proceso de inyección, sobre la respuesta en impacto biaxial de piezas de Polipropileno homopolímero (PP_H). Con este fin, se fabricaron probetas con geometría de disco variando sistemáticamente las temperaturas de molde (T_m) y de inyección (T_i). Como resultado, se encontró que en las ventanas de procesamiento empleadas, a menores T_m y a mayores T_i las probetas muestran una mayor energía de perforación, y el tipo de fractura tiende a ser dúctil. Sin embargo, se observó que el PP_H estudiado se encuentra en la zona de transición dúctil – frágil, por lo tanto, existe una dispersión asociada al porcentaje de ductilidad (energía absorbida) de una pieza dada.

Palabras Claves: Inyección, Polipropileno, temperatura de inyección, temperatura de molde, transición Dúctil-Frágil.

ABSTRACT

The present work studies the influence of injection molding process conditions over the impact response of Polypropylene Homopolymer (PP_H) parts. For this, disc shaped samples were injection-molded for a wide range of mold (T_m) and injection (T_i) temperatures values. Impact response was assessed through the falling weight force-displacement curves. As a result, it was found that by decreasing T_m and increasing T_i, test samples show higher impact energies and ductile failure modes. However, it was observed that the studied PP_H is under the ductile-fragile transition regime and therefore there is an associated statistical dispersion in the absorbed impact energy values obtained for a given set of processing parameters.

Keywords: injection molding, Polypropylene, injection temperature, mold temperature, ductile-fragile transition.

1. INTRODUCCIÓN

En la actualidad, la industria automotriz ha puesto especial interés en el polipropileno (PP) debido a su baja densidad, disponibilidad, excelente relación beneficio/costo y fácil procesabilidad ^[1]. Las propiedades mecánicas de los polímeros semicristalinos, como el PP, no solo dependen de las propiedades intrínsecas del material, sino que también resultan afectadas por la microestructura inducida durante el procesamiento ^[2]. Las piezas inyectadas presentan una típica estructura de piel-núcleo formada por una piel superficial con alta orientación molecular y un núcleo compuesto de esferulitas con baja orientación. Las diferentes condiciones termomecánicas que experimenta el polímero fundido determinan la relación piel/núcleo, originando piezas mecánicamente anisotrópicas ^[2]. En el presente trabajo se estudia la influencia que tienen dos variables de procesamiento, las temperaturas del molde (T_m) y de inyección (T_i), en la morfología generada en piezas simples, y cómo esta morfología afecta el comportamiento al impacto de las piezas inyectadas.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Se empleó un PP 1100SC (MFI=25g/10min) de la empresa Petroquímica Cuyo S.A.I.C. Se utilizó una máquina de inyección HM-10T con molde de colada fría y entrada directa para producir probetas con geometría de disco variando sistemáticamente T_m y T_i de acuerdo a las condiciones de la Tabla 1. Las probetas fueron sometidas a ensayos de impacto biaxial instrumentado en un equipo Fractovis Ceast. Se registraron las curvas de carga-desplazamiento (F-D), la energía de perforación resultante, y el tipo de fractura. Además, se determinaron propiedades físicas y morfológicas de las piezas. Se realizó una caracterización por calorimetría diferencial de barrido (DSC) determinando las curvas de calentamiento desde 20 a 200°C a 10°C/min, en las que se evaluó la cristalinidad total de las probetas. También se realizó un estudio de difracción de rayos X (DRX) para estudiar la cristalinidad en la piel. Además, se observó con un microscopio de luz polarizada (MLP) el área transversal de las probetas y se determinó la relación piel/núcleo (S_a). Se realizaron simulaciones con herramientas CAD/CAE y se caracterizaron los índices termomecánicos (IT) – índice de enfriamiento (Y) e índice thermo-

stress (τ_y) que describen el desarrollo de la morfología del material durante el moldeo y su influencia en las propiedades mecánicas, donde T_b es la temperatura promedio del material, τ_w los esfuerzos de corte en la pared del molde al final de la etapa de llenado, T_m y T_c son las temperaturas del molde y de cristalización.

$$Y = \frac{T_b - T_c}{T_b - T_m} \quad (\text{ec.1})$$

$$\tau_y = \frac{\tau_w}{Y} \quad (\text{ec.2})$$

Tabla 1. Condiciones de proceso empleadas.

Condición	T_i (°C)	T_m (°C)	Condición	T_i (°C)	T_m (°C)
1.1	185	60	2.1	200	24
1.2	195	60	2.2	200	36
1.3	205	60	2.3	200	48
1.4	215	60	2.4	200	60

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

El análisis óptico realizado, revela la presencia de la estructura piel-núcleo, característica del PP, permitiendo evaluar las dimensiones relativas de ambas partes con el fin de determinar la relación (S_a). Estos resultados revelan que el espesor de la piel de las probetas decrece con aumentos en T_m y T_i . (Fig. 1). Los análisis de DSC revelaron que en el rango de temperaturas de moldeo escogidas, la cristalinidad total (piel y núcleo) no es afectada significativamente al variar T_m y T_i . Sin embargo, mediante los patrones de dispersión obtenidos por DRX se obtuvo que a mayor T_m , la cristalinidad de la piel aumenta al verse favorecida la cinética de cristalización. No obstante, al variar T_i , no se evidenciaron cambios importantes en la cristalinidad. Para caracterizar los ambientes termomecánicos de cada probeta, se extrajeron de los resultados que arroja la herramienta de simulación CAE, de los que se determinaron los IT. Estos demostraron que con el aumento de T_m , el valor de Y , tiende a aumentar y τ_y , tiende a disminuir con el aumento en T_m . No obstante, a mayores T_i , este índice disminuye más significativamente por lo que la orientación inducida en la pieza disminuye.

Por otro lado, se observó que existe una enorme dispersión entre las curvas de impacto. Esto se debe a que el PP se encuentra en transición dúctil-frágil. Sin embargo, se observó que al disminuir T_m , las curvas de F-D evidencian un comportamiento más dúctil (Fig.2). Es así que a pesar de la alta dispersión entre los valores de fuerza y energía de perforación registradas, a las T_m más bajas (24°C, 36°C y 48°C), las piezas impactadas reafirman el carácter más dúctil de la fractura (Fig.3). En concordancia, se observa que las probetas inyectadas a una T_m de 60°C, fracturan frágilmente. Por otro lado, estableciendo relaciones entre la respuesta mecánica y los resultados de las caracterizaciones realizadas, se proponen bajas T_m y altas T_i para obtener la mejor respuesta ante impacto biaxial para el PP_H en estudio. Estos resultados parecen deberse al hecho de que a menores T_m la orientación molecular en la piel y el espesor de ésta aumentan ligeramente, comprometiendo el comportamiento al impacto de las piezas inyectadas.

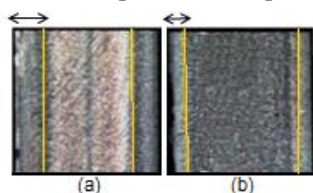


Figura 1. Piel - núcleo. (a) $T_m=24^\circ\text{C}$ y (b) $T_m=60^\circ\text{C}$.

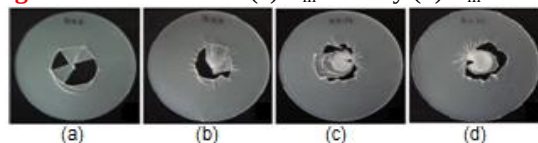


Figura 3. Fractura frágil: (a) $T_m=60^\circ\text{C}$, (b), (c) y (d) con deformación plástica, $T_m=48^\circ\text{C}$, 36°C y 24°C .

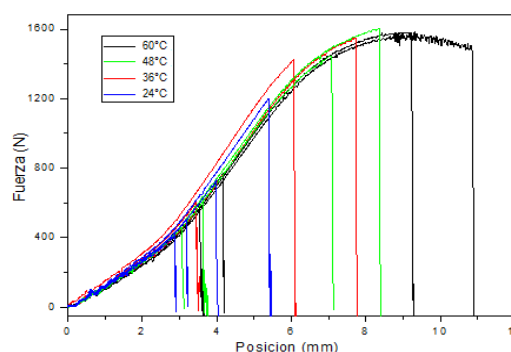


Figura 2. Curvas F-D para las probetas procesadas a diferentes T_m (constante el resto de los parámetros de inyección).

4. REFERENCIAS

- [1]. Brydson J, Plastic Materials, Oxford (UK); Butterworth-Heinemann, 1999.
- [2]. Viana J, Ribeiro C. "Optimization of injection moulded polymer automotive components". En: New Trends and Developments in Automotive System Engineering 2011, InTech, Rijeka 65-100, 2011.

EFECTO DE LA VARIACIÓN DEL AGENTE AMORTIGUADOR EN LA SÍNTESIS DE POLICLORURO DE VINILO VÍA SUSPENSIÓN

María J. Sánchez^{1*}, José Lizarazo¹, Alfredo Contreras¹, Helen C. Inciarte², Diana Soto², Haydeé M. Oliva²

1: Investigación y Desarrollo C.A. Los Puertos de Altavista, Venezuela.

2: Laboratorio de Polímeros y Reacciones, Escuela de Ingeniería Química. Universidad del Zulia. Maracaibo, Venezuela

* E-mail: msanchez@indesca.com

RESUMEN

El policloruro de vinilo (PVC) puede producirse a través de una polimerización en suspensión del monocloruro de vinilo (MVC). Conjuntamente con la polimerización de MVC tienen lugar reacciones laterales que causan una disminución en el pH del sistema, debido a la generación de ácido clorhídrico (HCl). La reducción del pH puede ocasionar problemas de corrosión e interferir con la acción de los agentes dispersantes. En este trabajo, se utilizaron cuatro sales a diferentes concentraciones y/o pureza para investigar su comportamiento como amortiguador en polimerizaciones de MVC en suspensión. Se comprobó que a las concentraciones evaluadas, ninguna de las sales formó un sistema amortiguador. La variación del tipo y concentración de sal no tuvo una influencia significativa sobre la cinética de reacción en la síntesis de PVC vía suspensión. La variable de respuesta con mayor incidencia del pH final de la lechada y de las condiciones de reacción fue el tamaño promedio de las partículas de PVC.

Palabras Claves: PVC, suspensión, agentes amortiguadores, pH.

ABSTRACT

Polyvinyl chloride (PVC) is mainly produced through suspension polymerization of vinyl chloride (VCM). In addition of the polymerization of VCM side reactions occur. This reactions cause corrosion problems and interfere with the action of dispersing agents. In this work, we used four salts at different concentrations and / or purity to investigate their behavior as a buffer in suspension polymerizations of VMC at semi-pilot scale. It was found that at the concentrations tested, none of the salts formed a buffer system. The variation of salt type and concentration had no significant influence on the reaction kinetics of the PVC synthesis via suspension. The variable with higher incidence final pH of the slurry and the reaction conditions were the average size of PVC particles.

Keywords: Polyvinyl chloride, suspension polymerization, buffering agent, pH.

1. INTRODUCCIÓN

La polimerización del MVC tiene lugar vía radicales libres y la resina puede ser sintetizada a través de procesos en emulsión, en suspensión y en masa. Durante la polimerización de MVC, se produce una disminución del pH, debido a la formación de moléculas de ácido clorhídrico (HCl) [1].

2. PARTE EXPERIMENTAL

Polimerización de Policloruro de Vinilo vía Suspensión: Se llevaron a cabo diez reacciones de polimerización de MVC, mediante un proceso en suspensión a escala semi-piloto, las sales empleadas fueron carbonato de sodio (Na_2CO_3), bicarbonato de sodio (NaHCO_3), fosfato monosódico (NaH_2PO_4) y fosfato disódico (Na_2HPO_4). La temperatura, agitación y cantidades de agua desmineralizada, iniciador, agentes de suspensión y monómero fueron semejantes para todas las reacciones.

Titulación por retroceso de las sales básicas: La evaluación de la capacidad amortiguadora de las sales empleadas se realizó mediante una valoración en retroceso ácido-base, con la adición de HCl al 1% v/v en dosis de 0,1 mL con un monitoreo continuo del pH y la posterior construcción de las curvas de titulación.

Caracterización de las resinas obtenidas: A las resinas obtenidas se les midieron propiedades tales como, valor k, distribución y promedio del diámetro de las partículas, porosidad a través del método de adsorción del plastificante dioctilftalato (DOP), densidad aparente del sólido, índice de amarillez y estabilidad térmica.

2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En las reacciones de polimerización del MVC es imposible evitar la producción de HCl, por lo cual se evaluó el efecto amortiguador de algunas sales de fosfatos y carbonatos sobre el pH de la lechada del PVC obtenido vía suspensión. En la **Error! Reference source not found.** se presenta el pH final de la lechada para los diferentes tratamientos evaluados. En la reacción efectuada sin buffer (Blanco) se obtuvo un pH final de 2,1 unidades, un valor cercano y ligeramente inferior respecto al intervalo de 2,5 a 3 unidades reportado en la literatura [1].

Tabla 1. pH de la lechada del PVC obtenido vía suspensión.

Muestra	Blanco	Referencia	R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7	R8
Sal básica	-	Na ₂ CO ₃ (99,9%)	Na ₂ CO ₃ (99,5%)	NaHCO ₃	NaHCO ₃	NaHCO ₃	NaH ₂ PO ₄	NaH ₂ PO ₄	Na ₂ HPO ₄	Na ₂ HPO ₄
Concentración molar	0	0,0021	0,0021	0,0021	0,0027	0,0042	0,0019	0,0021	0,0016	0,0021
pH	2,1	3,7	3,6	2,2	3,4	2,7	2,4	2,6	2,8	2,6

La **Error! Reference source not found.** refleja también, que con ambos carbonatos de pureza semejante y a la misma concentración (Referencia y R1), se logran resultados similares con un aumento de 1 a 1,4 unidades de pH respecto a la prueba sin sal. A estas condiciones se obtuvo el mayor incremento en el pH final, cercano al 40% respecto a los otros tratamientos. En el caso de las reacciones con bicarbonato de sodio (R2 a R4) se observó un ascenso del pH con la concentración de la sal usada, si bien los valores fueron inferiores a los obtenidos con el carbonato de sodio. En ningún caso se logró alcanzar un pH en el intervalo deseado (de 5 a 7 unidades), a las condiciones evaluadas. Por esta razón, para verificar la capacidad amortiguadora de las sales básicas empleadas en la polimerización de PVC, se realizó una titulación por retroceso con HCl al 1%. Las curvas obtenidas se muestran en las **Error! Reference source not found.** 1. En el caso del carbonato, bicarbonato y el fosfato dibásico de sodio se observa una zona de amortiguación en el intervalo de pH de 5 a 7, consistente con los valores de pK reportados en la literatura. Cuando se empleó el fosfato monobásico de sodio en la curva de titulación, no se detectó ninguna zona de amortiguación.

Caracterización de las resinas de policloruro de vinilo vía suspensión.

De las propiedades evaluadas el tamaño promedio de partícula fue la más afectada, observándose una tendencia a la reducción del tamaño promedio de partícula con la disminución del pH (ver Figura 2). En este sentido, el resto de las propiedades evaluadas fueron muy poco influenciadas por los cambios de pH observados en la lechada resultante de la polimerización de MVC vía suspensión. Esta disminución en el tamaño de partícula puede ser explicada por el hecho de que la presencia de HCl en el medio de reacción puede catalizar la reacción de hidrólisis de los grupos acetato presentes en los PVA parcialmente hidrolizados, aumentando por lo tanto, su afinidad por la fase acuosa.

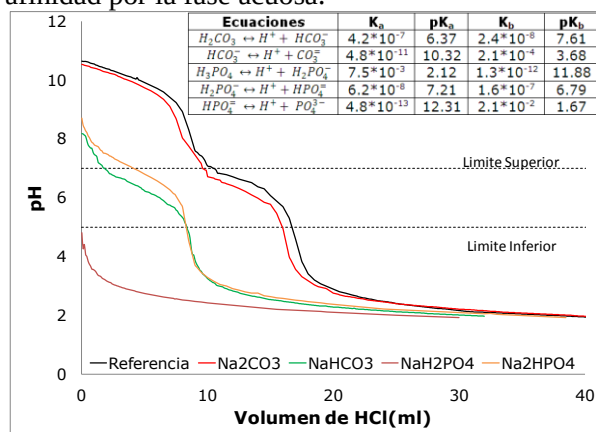


Figura 1. Curva de titulación por retroceso del carbonato de sodio 0,0021 M con HCl al 1% v/v

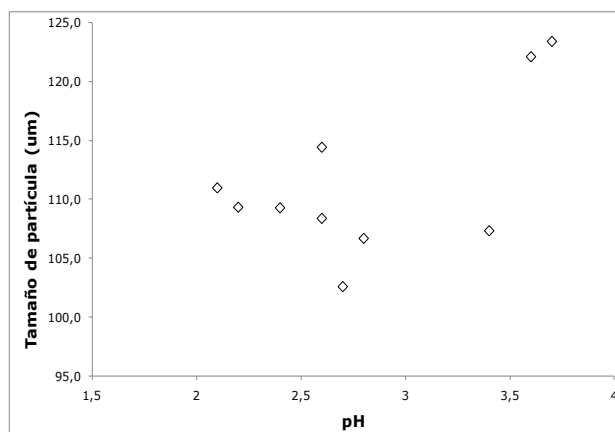


Figura 2. Efecto del pH final de la lechada sobre el tamaño promedio de las partículas de PVC

3. CONCLUSIONES

En función de los pK_b de las sales evaluadas, aquellas que permiten la obtención de un buffer adecuado para el control del pH en el intervalo de 5 a 7 unidades son el bicarbonato de sodio y el fosfato dibásico de sodio. En todos los casos, el pH medido experimentalmente estuvo por debajo del límite inferior de este intervalo. El tamaño promedio de partícula incrementó con el pH final de la lechada. La forma y amplitud de las curvas de distribución granulométrica de la resina fueron similares a las determinadas para el sistema de referencia.

4. REFERENCIAS

[1] Burgess, R.H. (1982) "Suspension Polymerization of Vinyl Chloride" en Manufacture and Processing of PVC. Mc Millan Publishing Co. Inc. pp 1-38.

FACTORES QUE INTERVIENEN EN LA DISTRIBUCIÓN DE ARCILLA ENTRE LAS FASES DE MEZCLAS POLIESTIRENO/POLIBUTADIENO

Ivonne Gando¹, Miguel Ramos², Ida González¹, Helen Inciarte^{1*}, Haydee Oliva¹

1: Laboratorio de Polímeros y Reacciones, Escuela de Ingeniería Química, Universidad del Zulia. Maracaibo, Venezuela

2: Instituto Zuliano de Investigaciones Tecnológicas (INZIT). La Cañada de Urdaneta, Edo. Zulia, Venezuela

* e-mail: hinciarte@fing.luz.edu.ve

RESUMEN

Se prepararon mezclas de poliestireno (PS) y polibutadieno (PB) con arcillas modificadas comercialmente, empleando estireno (St) como solvente. Se investigó la influencia de algunos factores termodinámicos y cinéticos, tales como: el tipo de modificador orgánico de la arcilla, el orden de adición de los componentes y la composición de la mezcla, sobre la distribución del silicato entre las fases. Se monitoreó tanto la separación espontánea de las fases en las mezclas, como inducida por centrifugación. En el segundo caso, el reparto de la arcilla se determinó gravimétricamente por calcinación de las fases. La composición de las mezclas afectó la separación de las fases y el reparto de la arcilla. La estabilidad de las mezclas y la coexistencia de PS, PB y arcilla en algunas fases sugieren un efecto compatibilizante debido a la carga.

Palabras Claves: distribución de arcilla, compatibilización, polimezclas.

ABSTRACT

Blends of polystyrene (PS) and polybutadiene (PB) with commercially modified clays and styrene (St) as solvent were prepared. The influence of thermodynamic and kinetic factors on the distribution of the clay between the phases, were investigated. Specifically, factors such as: the type of organic modifier of the clay, the order in the addition of the components and composition of the polymer blends were studied. Both, spontaneous phase separation of mixtures and the induced way by centrifugation, was performed. In the second case, the distribution of the clay was determined gravimetrically by calcination of the phases. The composition of the mixtures affected the phase separation and the partition of the clay. The stability of the blends and the coexistence of PS, PB and clay in some phases suggest a compatibilizing effect because of the filler.

Keywords: distribution of clay, compatibility, polyblends.

1. INTRODUCCIÓN

Se ha demostrado que la adición de arcilla a mezclas de polímeros inmiscibles conlleva a una reducción en el diámetro promedio de los dominios dispersos, similar al efecto que producen los copolímeros de bloque o de injerto [1]. Se han preparado poliestirenos de alto impacto (PESAI) en presencia de órgano-arcillas, encontrándose en algunos casos que la arcilla se localiza preferencialmente en la fase rica en caucho, a pesar de estar modificada con agentes afines al PS. En función de esos resultados, se ha planteado como objetivo de este trabajo evaluar el efecto que ejercen algunos factores termodinámicos y cinéticos sobre la distribución de la arcilla entre las fases de mezclas PS/PB/St, simulando conversiones de St (X_{St}) cercanas a la región donde ocurre la inversión de fases durante la producción del PESAI.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Se utilizó un PS con índice de fluidez (IF) de 22 g/10 min, PB Bayer Taktene 550 (40 % *cis*, 50 % *trans*, 10 % *vinil*), St como solvente y como carga, las arcillas comerciales: Cloisite[®]10A (C10A, modificada con un sustituyente aromático y uno alifático) y Cloisite[®]15A (C15A, con sustituyentes alifáticos).

Las mezclas se prepararon a temperatura ambiente. En todos los casos se utilizó 6 g de PB y 2 % de arcilla pura respecto a la sumatoria de las masas de polímero y solvente. La masa de PS y St se estimó en función de las X_{St} simuladas (10, 15 y 18 %). En principio, se dispersó la organoarcilla en St por 0,5 h a 250 rpm. Seguidamente, se realizó la adición de los homopolímeros, de manera secuencial o simultánea dependiendo del experimento. En el primer caso, se agregó el PS y se agitó la mezcla por 24 h a 500 rpm. Luego se añadió el PB y se mantuvo la agitación por 24 h más. En la adición simultánea, se incorporaron los dos homopolímeros, agitando la dispersión a 500 rpm por 48 h. La mezcla se reservó en tubos de centrifuga para su separación en fases. Las

fases separadas de las mezclas se sometieron a secado para su posterior caracterización.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Las mezclas con conversión igual al 10 % se separaron en cuatro fases (F1', F1, F2 y F3), mientras que las de conversión de 15 y 18 % se separaron en 3 fases (F1, F2 y F3). La composición de cada fase se determinó mediante un balance de masas considerando las masas de cada fase, la relación másica PS/PB (calculada por FTIR) y la masa de arcilla obtenida luego de la calcinación de las muestras a 700 °C por 24 h. La principal diferencia entre estos dos comportamientos es la formación de F1', la cual se caracteriza por su alto contenido de PB y uno muy bajo de arcilla. Ambas condiciones determinan la menor densidad de esta fase.

La fase denominada como F1, a ambas conversiones, estuvo constituida por PS, arcilla y mayoritariamente por PB. La presencia de los dos homopolímeros en esta fase sugirió la compatibilización de estas especies debido a la localización del silicato en la interfase o la matriz, ejerciendo un efecto barrera que estabiliza la dispersión del PS dentro de la fase rica en PB. Por su parte, F2 estuvo constituida únicamente por PS y St. La ausencia de carga se debió posiblemente a las menores interacciones entre el sustituyente orgánico de las arcillas y el PS. En las fases inferiores de todas las polimezclas (F3) se evidenció la presencia de PS, PB y arcilla. La composición de esta fase dependió de la X_{St} . A 10 y 15 %, el PB estuvo en mayor proporción, mientras que a 18 %, la fracción de PS superó a la de PB.

Se determinó el reparto de todos los componentes. Sin embargo, en la Tabla 1 solo se muestra el % de arcilla (R_A) en cada fase, calculado a partir de los datos obtenidos de la calcinación de las muestras.

Tabla 1. Distribución de arcilla entre las fases de mezclas PS/PB/St/Arcilla.

Exp	Adición	Arcilla	x_{St} (%)	R_A (%)			
				F1'	F1	F2	F3
1	Simultánea		10	0	12	0	88
2			15	-	93	0	7
3		C10A	18	-	64	0	36
5			15	-	72	8	20
6	Secuencial	C15A	18	-	60	0	40
7			10	4	5	4	87
8			15	-	90	0	10
9		C10A	18	-	67	4	29
10			15	-	87	0	13
11		C15A	18	-	66	0	34

De acuerdo con las composiciones de las fases, el contenido de arcilla incrementó con el aumento en la concentración de caucho, debido a la mayor afinidad entre la organoarcilla y este homopolímero. A través de microscopía electrónica de transmisión (TEM) se verificó la localización del sólido casi exclusivamente en el PB. Las mayores interacciones entre el PB y la arcilla C15A se justifica en función de las similitudes estructurales entre el modificador orgánico de la montmorillonita (MMT) y el PB. En el caso de la C10A, con un sustituyente alifático y uno aromático, responde a: i) la semejanza entre el grupo alifático y el PB y ii) la mayor afinidad del St (de naturaleza aromática) por el PB.

El R_A en las mezclas a 10 % de conversión se vio afectado por la menor viscosidad del medio, encontrándose la arcilla mayormente en F3 debido a la precipitación de la carga durante la separación por centrifugación. Por otro lado, los datos reportados en la Tabla 1 sugieren que existe poco efecto del tipo de modificador orgánico del silicato y del orden de adición de los componentes sobre el reparto de la arcilla entre las fases.

4. REFERENCIAS

[1]. Ray S, Pouliot S. Bousmina M. Utraki L. Polymer. 2004; 45: 8403-8413.

ESTUDIO DEL EFECTO DE LAS VARIABLES DE PROCESO EN LA MORFOLOGÍA DE ANDAMIOS 3D OBTENIDOS POR LA TÉCNICA DE ELECTROSPINNING

Jaime R. Salazar S.¹, Idalba A. Hidalgo A.¹, Marcos A. Sabino G.^{1*}1: Grupo B⁵ida, Departamento de Química, Universidad Simón Bolívar. Caracas, Venezuela.

* e-mail: msabino@usb.ve

RESUMEN

A partir de la técnica electrospinning, se obtuvieron estructuras tridimensionales biodegradable tipo andamio empleando para esto una solución de poli(ácido láctico) (PLA) en cloroformo. Para estudiar el efecto de los parámetros del proceso en cuanto al diámetro y morfología de las fibras se varió: concentración de la solución, distancia punta-colector (d), voltaje aplicado (V) y tipo de colector. Usando Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), se estudió la morfología del andamio permitiendo comprender el efecto de los parámetros: en donde d y V fueron los más determinantes y dependientes entre sí, permitiendo definir una concentración de solución óptima que permitió obtener una buena sinterización entre fibras, y diámetros de fibra en la escala micro y nanométrica al variar V o d sin obtener defectos. Finalmente se verificó que al cambiar el tipo de colector se consigue proporcionar una alta orientación a las fibras.

Palabras Claves: *electrospinning, andamio 3D, Poli(ácido láctico), defectos.*

ABSTRACT

3D scaffold structures were obtained by electrospinning technique, using a polylactic acid PLA solution. For to study the effect of process parameters on the morphology of scaffold was change: concentrations of the solution, type of collector, the tip-collector gap distance (d) and the voltage applied (V). Subsequently, using Scanning Electron Microscopy (SEM), was study the morphology of the obtained meshes allowing to understand the effect of different parameters in the structures, where d and V were the most crucial and interdependent. Finally was found a optimal concentration that allows a good spraying and sinterization between fibers and a widest range of fiber diameters in micro and nanoscale by changing V or d without obtaining defects, also it was possible to orient the fibers depending on the type of collector.

Keywords: *electrospinning, 3D scaffold, Poly(lactic acid), defects*

1. INTRODUCCIÓN

El *electrospinning*, se ha convertido en uno de los métodos más populares y eficientes para la producción de fibras cuyos diámetros alcanzan magnitudes submicrométricas[1]. En lo que respecta a la bioingeniería, se ha venido empleando en el desarrollo de andamios biodegradables para la regeneración de tejidos. Dichos andamios, requieren, una amplia relación superficie/volumen, porosidad interconectada (con una forma y tamaño específico), rugosidad. Dichos factores se pueden controlar y alterar al variar las condiciones de proceso en el *electrospinning* específicamente: voltaje V, la concentración de la solución [C], la distancia punta colector (d) y el caudal [2,3]. Es por ello que en el presente trabajo se estudia el efecto de estas variables sobre la morfología de las estructuras obtenidas a partir de poli(ácido láctico) (PLA) con el fin de cumplir con los requerimientos morfológicos y biomiméticos para la obtención de andamio 3D biodegradable.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Se prepararon soluciones de PLA en cloroformo ([C]=10; 12; 15; 20; 30% m/v), las cuales fueron evaluadas usando *electrospinning*, aplicando diferentes valores de potencial (V = 8, 10, 11, 12, 15 kV) y variando la distancia punta-colector metálico (D = 10, 13, 16 y 20 cm) y el tipo de colector (plano y placas paralelas). La Figura 1, muestra un montaje básico de un equipo de *electrospinning* [1] junto con los colectores empleados y ejemplo de las estructuras obtenidas. La caracterización morfológica, se efectuó usando un Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) de alta resolución, marca JEOL modelo JSM6390, operando a 25 kV, previo metalizado en oro a las estructuras obtenidas.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Para determinar los valores críticos de voltaje y obtener fibras a las distintas concentraciones y a una distancia

punta colector, se procedió a caracterizar la morfología obtenida aumentando de manera progresiva el voltaje y luego la distancia punta colector a una concentración constante produciendo un flujo invariable que no origine gotas, formando una estructura continua, fácil de recolectar y que mantengan su integridad física. La concentración resultante fue 12 % m/V ya que valores mayores requerían voltajes muy altos o no permitían la formación de estas estructuras por la elevada viscosidad que no permitía su paso constante a través del diámetro interno de la aguja. Manteniendo esa concentración óptima se procedió a verificar el efecto del voltaje (V) y de la distancia (d) punta colector sobre la morfología de los andamios. En donde los mejores resultados se encontraron para $V = 12$ KV y $d = 13$ cm obteniéndose estructuras como las mostradas en la figura 1 (C, a) que muestra fibras uniformes y una estructura con alta porosidad e interconectividad así como una adecuada sinterización de las fibras que garantizan su estabilidad dimensional. Por su parte, en la figura 1 (C,b) se resaltan los defectos más comunes que se obtuvieron como lo son: perlas o gotas (señaladas con flecha) y fibras de diámetros no uniformes que se traducen en una estructura con porosidad desigual y que se ha demostrado que podrían influir de manera negativa en los andamios [1]. Con el fin de ejemplificar el efecto aislado de cada una de las variables, se procedió a cambiarlas manteniendo las otras en los valores óptimos antes indicados. Los resultados obtenidos para estas variaciones de cada parámetro se resumen en la figura 2 y permiten observar el efecto de aumentar o disminuir cada variable en la morfología de las estructuras o andamios obtenidos, así como el efecto de emplear un colector de placas paralelas con el fin de orientar las fibras de forma perpendicular a estas.

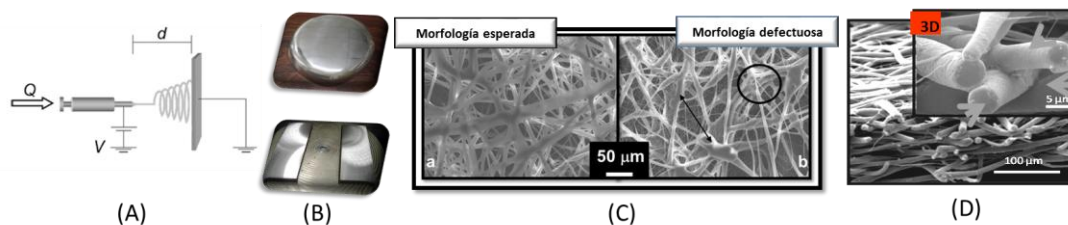


Figura 1. (A) Esquema básico de un equipo electrospinning. (B) colectores empleados arriba plano y abajo placas paralelas. (C) morfología esperada en contraste a una llena de defectos. (D) vista lateral de los andamios 3D.

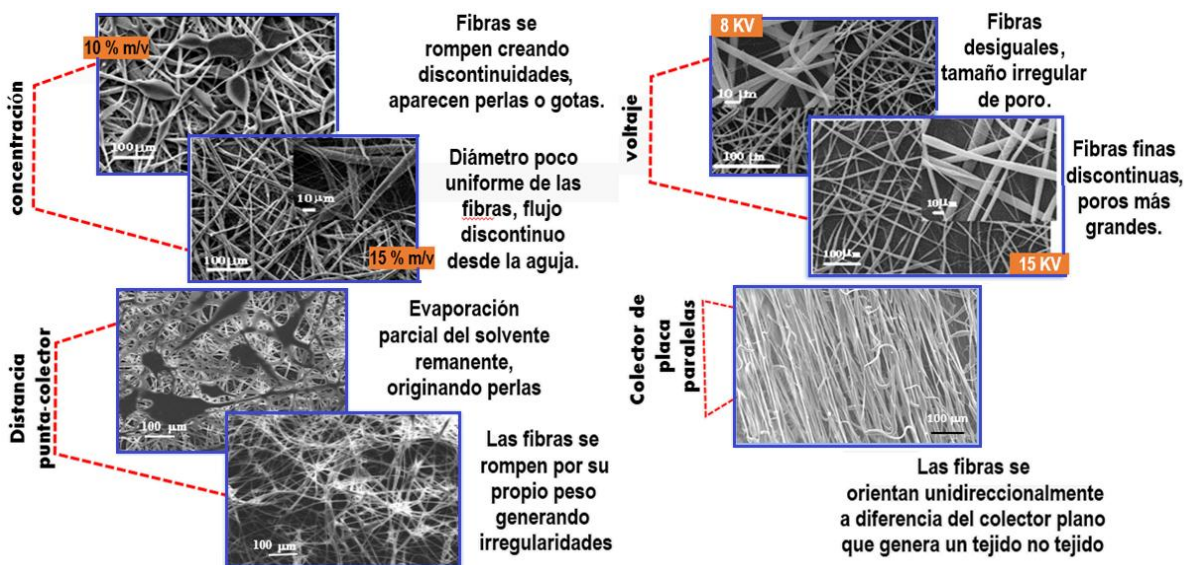


Figura 2. Resumen del efecto de los parámetros del electrospinning en las mallas obtenidas.

4. REFERENCIAS

- [1]. Li D, Xia Y. *Advanced Materials*. 2004; 16 (14): 1151–1170.
- [2]. Pham Q, Sharma U, Mikos A. *Tissue engineering*, 2006; 12 (5): 1197–211.
- [3]. Hidalgo I, Sojo F, Arvelo F, Sabino M, J. *Molecular & Cellular Biomechanics*, 2013; 10 (2): 85-105.

OBTENCIÓN Y MODIFICACIÓN QUÍMICA DE OLIGOSACÁRIDOS DE QUITOSANO

Marielys Loaiza^{1,2}, Gerson Chavez³, Marcos Sabino^{1,*}

1: Dpto. de Química, Grupo B5IDA, Universidad Simón Bolívar. Caracas, Venezuela

2: Dpto. de Química, Universidad Nacional Experimental Francisco de Miranda. Falcón, Venezuela

3: Dpto. de Química de la F.E.C. Universidad del Zulia. Zulia, Venezuela

* e-mail: msabino@usb.ve

RESUMEN

En la siguiente investigación se obtuvieron oligosacáridos de quitosano por degradación ácida, vía microondas, los cuales posteriormente fueron modificados químicamente con anhídrido maleico, de manera tal de mejorar su solubilidad en agua y generar posibles agentes compatibilizantes. Todos estos oligosacáridos fueron caracterizados mediante espectroscopía infrarroja FT-IR y resonancia magnética nuclear ¹H-RMN, observándose una disminución de los grupos acetilos y la aparición de conjugaciones para los oligosacáridos modificados. También se caracterizaron por viscosimetría, cromatografía de permeación de gel y espectrometría de masa MALDI-TOF, para conocer sus pesos moleculares, partiendo de un quitosano con 300.000 g/mol y llegando a oligosacáridos con peso molecular promedio de 9000 g/mol.

Palabras Claves: Oligosacáridos de quitosano, microondas, modificación química, anhídrido maleico.

ABSTRACT

In this research oligosaccharides from chitosan were obtained by acid degradation, using microwave, and they were subsequently chemically modified with maleic anhydride, so as to improve its solubility in water and produce some compatibilizer agent. These oligosaccharides were characterized using infrared spectroscopy FT-IR and nuclear magnetic resonance ¹H-NMR to estimate their molecular structures, observing a decrease of acetyl groups and the appearance of conjugates for modified oligosaccharide. Also were characterized using viscometry, gel permeation chromatography and MALDI-TOF mass spectrometry, and results shown molecular weights changes, going from a chitosan with 300.000 g/mol and result oligosaccharides with molecular weight around 9000 g/mol.

Keywords: Chitosan oligosaccharides, microwave, chemical modification, maleic anhidre.

1. INTRODUCCIÓN

El quitosano es un biopolímero atóxico, biocompatible que se prepara a partir de la N-desacetilación de la quitina, con gran interés no solo en ingeniería ambiental sino también en biomedicina [1]. La pobre solubilidad del quitosano en agua, viene a ser el mayor factor limitante en su utilización, pero mediante modificaciones químicas o con depolimerización para obtener oligosacáridos, que conservan las propiedades del quitosano, se logra mejorar su solubilidad, así como ofrecen una amplia gama de derivados modificados con aplicaciones en: farmacia, biomedicina y biotecnología [1, 2, 3]. En la presente investigación se obtuvieron oligosacáridos de quitosano mediante degradación ácida y fuente microondas, para modificarlos con anhídrido maleico.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Se usó quitosano de Mahtani PVT.LTD Chitosan-114, con Mv = 300000 g/mol. Para degradar el quitosano se preparó una solución de ácido acético 3% (Fisher Chem Alert®) y 2,79 g KCl (Riedel de Haën®) y fue llevado al digestor microonda MARS 5, marca CEM, a 75°C, 600 W, 10 minutos. Luego de la reacción, la solución fue lavada, rotaevaporada, dializada y liofilizada para obtener los quito-oligosaccharidos purificados. La modificación con Anhídrido maleico (AM) (Sharlau) fue realizada usando: Dimetilformamida DMF y Metanol, a 90°C y 50°C, respectivamente, atmósfera N₂(g), durante 48 horas, según reacción de la figura 1.

Posteriormente, los oligosacáridos modificados fueron purificados/liofilizados. Éstos fueron caracterizados mediante Espectroscopia Infrarroja usando un espectrofotómetro FT-IR, Nicolet, Magna 750, a 4 cm⁻¹. También se usó Resonancia Magnética Nuclear (¹H RMN) en un RMN-Bruker Avance-500. Para los pesos moleculares, se usó viscosimetría capilar, cromatografía de permeación de gel (GPC) y espectrometría de masa MALDI-TOF, usando un espectrómetro Bruker Ultraflex en modo iones positivos.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Los oligosacáridos de quitosano obtenidos fueron polvos blancos, solubles en agua. Dicha degradación se dio por hidrólisis ácida, usando ácido acético al 3% que proporcionó la cantidad de protones estrictamente necesaria para protonar y diluir al quitosano. El KCl, permitió aumentar la conductividad térmica de la solución, facilitando la transferencia de calor[3], aunado a que la energía microondas puede ser absorbida rápidamente por enlaces polares (como C-O-C) presentes en el biopolímero, causando su depolimerización [4].

Mediante GPC, viscosimetría y MALDI-TOF se pudo constatar que ocurrió la degradación del quitosano, obteniéndose cadenas poliméricas más pequeñas con secuencias de 20 a 25 unidades monoméricas correspondiendo a un peso molecular oscilando alrededor de 9000 g/mol. En el FT-IR del quitosano y el oligosacárido (figura 2), la banda a 3400 cm^{-1} representa la vibración -N-H y -O-H, la cual presentó aproximadamente la misma intensidad en ambos casos. Asimismo se mantienen las bandas alrededor de 2900 cm^{-1} para el grupo C-H y 1100 cm^{-1} del grupo funcional C-O-C, el cual es parte del anillo monomérico. Para el oligosacárido hubo una ligera disminución en la intensidad de la absorción 1650 cm^{-1} (amidas I) y un aumento en la banda alrededor de 1580 cm^{-1} (grupo -NH₂), debido a la degradación. Según los datos arrojados por el ¹H-RMN (figura 3), la modificación se evidencia por la aparición de las señales entre 6 y 8,5 ppm, correspondientes a los grupos (C=O)-OH y (C=O)-NH conjugados con el C=C, aportado por el anhídrido maleico. Adicionalmente, se obtuvo que usando como solvente al DMF se dio una mayor modificación. Por otro lado, con MALDI-TOF (figura 4) se observó claramente la aparición de señales por debajo de 100 m/z, lo cual es el indicio de la presencia de moléculas de anhídrido maléico injertados en el oligosacárido modificado.

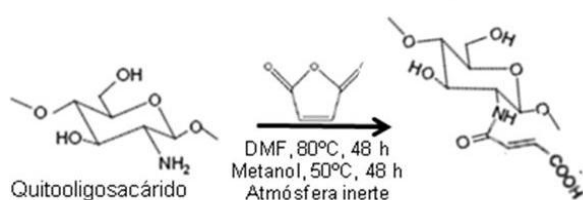


Figura 1. Reacción de modificación de los oligos con AM

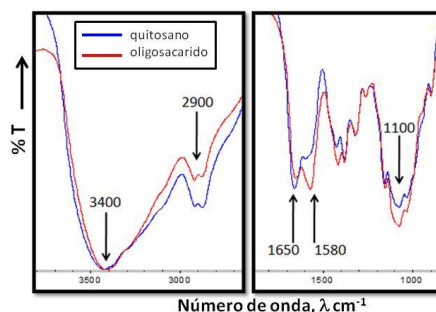


Fig.2. FT-IR: quitosano y oligosacárido

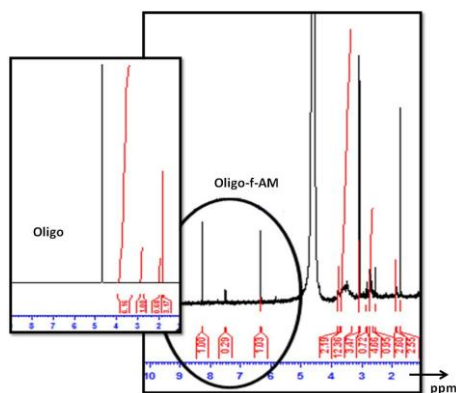


Fig. 3. ¹H-RMN quito-oligosacárido-AM/DMF

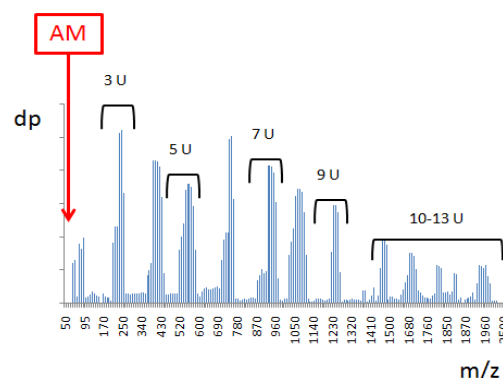


Fig. 4. MALDI-TOF oligosacárido modificado con AM en DMF.

4. REFERENCIAS

- [1]. Zhang C, Ping Q, Zhang H, Shen J. Eur. Polym. J. 2003; 39: 1629 – 1634.
- [2]. Tangpasuthadol V, Pongchaisirikul N, Hoven VP. Carbohydr. Res. 2003; 338: 937 – 942.
- [3]. Cabrera JC, Van Cutsem P. Biochem. Eng. J. 2005; 25: 165 – 172.
- [4]. Xing R, Liu S, Yu H, Guo Z, Wang P, Li C, Li Z, Li P. Carbohydr. Res. 2005; 340: 2150 – 2153.

OBTENCIÓN DE MICRO/NANOPARTÍCULAS DE POLICAPROLACTONA CARGADAS CON ANTIBIÓTICO COMERCIAL Y POTENCIAL APLICACIÓN EN LIBERACIÓN CONTROLADA DE FÁRMACOS

Yubexi Correa¹, Shelby Ortiz¹, Onelys Sereno¹, Marcos A. Sabino^{1*}

1: Grupo B5IDA, Departamento de Química, Universidad Simón Bolívar. AP 89000, Caracas, Venezuela.

* e-mail: msabino@usb.ve

RESUMEN

La encapsulación de un fármaco se usa para controlar su proceso de liberación durante un tiempo prudencial requerido por el tratamiento en el lugar de destino y en cantidades que causen el menor efecto secundario. En esta investigación, a través del método de microemulsión se logró encapsular en micro/nanopartículas un antibiótico de amplio espectro: Sultamicilina, utilizando como material base para la encapsulación Policaprolactona, poliéster biodegradable y biocompatible. Se caracterizaron morfológicamente estas partículas usando Potencial Zeta y Microscopía Electrónica de Barrido, arrojando aglomerados de 1900-3000 nm y tamaño de partículas entre 200-900 nm. La eficiencia de encapsulación medida por UV alcanzó 75%, y bajo medios simulados in vitro, el antibiótico encapsulado se liberó periódicamente comprobándose la aplicación de estas partículas en liberación controlada.

Palabras Claves: microemulsión, Policaprolactona, micro/nanopartículas, liberación controlada de fármacos.

ABSTRACT

The advantages for controlled drug delivery include prolonged action, minor quantities of drug use and minimum side effects. Due to its degradation capacity and biocompatibility, polyester like PCL is suitable for controlled drug delivery, which has led to its application in the preparation of a delivery system. In these research micro/nanoparticles formation was performance through microemulsion protocol. Were able to be encapsulated in PCL micro/nanoparticles a commercial antibiotic: Sultamicillin. The morphology of these particles was performed using potential zeta and Scanning Electron Microscopy resulting sizes around 1900-3000 nm for agglomerates and 200-900 nm for particles. The encapsulation efficiency measure using UV was 75% and under simulates in vitro conditions particles shown excellent performance of prolonged release, show great potential for drug delivery systems.

Keywords: microemulsion, Policaprolactone, micro/nanoparticles, controlled drug delivery.

1. INTRODUCCIÓN

Dado que cada medicamento tiene un alcance de acción terapéutica por encima del cual es tóxico y otro por debajo del cual deja de ser efectivo, el tema de la dosificación de un fármaco es un asunto delicado [1]. Comúnmente, la concentración del fármaco en la sangre aumenta (al aplicarse la dosis), alcanza un pico máximo y luego disminuye por debajo del nivel efectivo (haciéndose necesaria otra dosis). El objetivo de los sistemas de liberación controlada, donde se están usando polímeros biodegradables como la policaprolactona (PCL), es mantener la concentración del fármaco en el organismo alrededor del nivel efectivo por un tiempo prolongado con una sola dosis, al tiempo que se puede dirigir la liberación del fármaco directamente al sitio de acción dependiendo de la selección de los materiales [2]. El objeto de esta investigación es encapsular un agente antibiótico a través de un proceso de microemulsión utilizando PCL para formar micro/nanopartículas.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Para la reparación de las micro/nanopartículas se goteó la fase orgánica (acetato de etilo, polímero y fármaco) sobre la fase acuosa (agua destilada y Tween 80), 1 h bajo agitación con un ultradispersor IKA T10 a 8000 RPM y a 25°C. Se dejó precipitar en reposo, y luego las partículas fueron lavadas, filtradas y liofilizadas [3]. Las micro/nanopartículas obtenidas fueron recubiertas con oro para caracterizarlas por MEB en un microscopio JEOL JSM 6460 a 15 kV. Para medir el tamaño de partículas se usó la técnica de Potencial Zeta, usándose un equipo Potential Zeta Zetatrak-Microtrak. Se dispersaron 20 mg de partículas en una solución diluida de pirofosfato ayudado por un sonicador Hielsher UP400S, (400 W y 24 KHz-70% de frecuencia). Se hicieron los análisis por triplicado. Para determinar la eficiencia de la encapsulación, se liofilizó el residuo del filtrado y el

agua de lavado, luego de esto se recuperó un polvo de color blanco correspondiente al fármaco no encapsulado.

La eficiencia se calculó usando la siguiente ecuación:
$$Eficiencia (\%) = \frac{m_{totalfármaco} - m_{fármacolibre}}{m_{totalfármaco}} \times 100$$

Para evaluar la liberación del fármaco encapsulado, se realizó una simulación in vitro de un sistema gastro-intestinal. Para ello se tomaron 30mg de las partículas y se sumergieron en 20ml de HCL pH 1,5. Se tomaron alícuotas por triplicado cada 20min durante 4h. Posteriormente, se tomó el sólido resultante del primer proceso y se colocó en una solución buffer de fosfato a pH 6,5 e igualmente se tomaron alícuotas por triplicado/4h. Se utilizó un equipo Ultravioleta-visible (Varian modelo Cary 50, lámpara de Xenón, celdas de cuarzo de 10 mm), a una longitud de onda=232nm (λ_{max} de absorción para Sultamicilina o Unasyn). Se realizó una curva de calibración entre 100 y 500 ppm, a partir de la cual se estableció la absorptividad molar (ϵ) del Unasyn, y así se determinó la concentración del medicamento en las alícuotas del ensayo de liberación in vitro [4].

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Se reporta que la eficiencia obtenida para la encapsulación (calculada gravimétricamente) resultó estar alrededor del 75% para los dos casos estudiados.

La figura 1, muestra las micrografías MEB y los valores obtenidos a través de potencial zeta de las partículas PCL/Sultamicilina: (a) 0,25% y (b) 0,50 % p/v. Se aprecian esféricas, de superficie lisa y con diámetros entre la escala micro y nanométrica. Se ven aglomerados en el orden de 2-3 μm y las partículas entre 200-900 nm.

Los resultados de los ensayos de liberación se presentan en la figura 2. Luego de someter las partículas a las condiciones del medio gástrico simulado sin enzimas por 240 min, se logró una liberación de un 13,9% del fármaco encapsulado (figura 2(a)). Finalizado este tiempo, las partículas remanentes se someten a las condiciones de medio intestinal sin enzimas, donde se alcanza la liberación de casi 89,2% del fármaco luego de otros 240 min de exposición (figura 2(b)). Demostrándose de esta manera la efectividad del sistema de simulación in vitro.

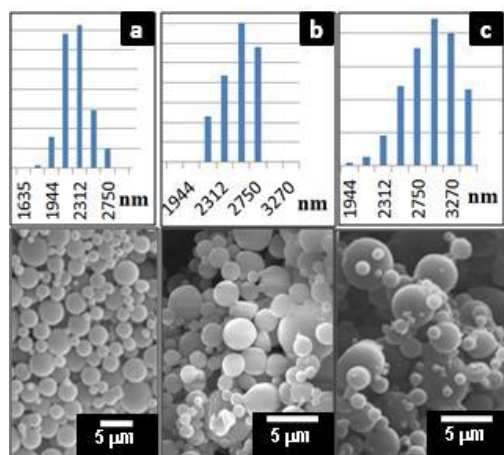


Figura 1. MEB: micro/nanopartículas. (a) PCL; (b) PCL/0,25% y (c) PCL/0,50% cargadas con el antibiótico Sultamicilina.

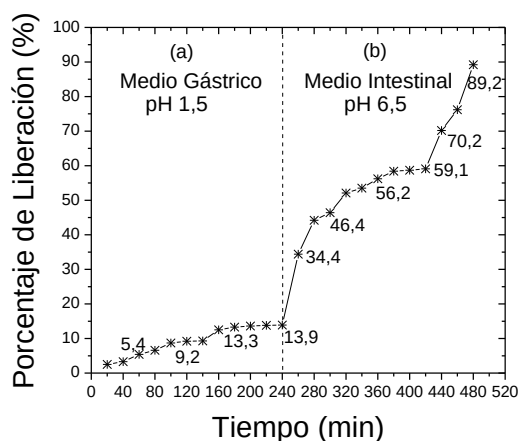


Figura 2. Curva de Liberación del agente activo Sultamicilina (Unasyn) cargado (0,25 % p/v) en las micro nanopartículas de PCL (a) medio gástrico simulado sin enzimas: y (b) medio intestinal simulado sin enzimas.

4. REFERENCIAS

- [1]. Kumari A, Yadav SK, Yadav SC. Colloid. Surface. B. 2010; 75(1): 1–18.
- [2]. Ghandehari H. Ad. drug deliver rev. 2008; 60(9): 956-957.
- [3]. Hernán D, Ligresti A, Gil-Alegre ME, et al., J. Controlled Release. 2012; 161(3): 927–932.
- [4]. Martins S, Sarmiento B, Souto EB, Ferreira DC. Carbohydr. Polym. 2007; 69(4): 725–731.

EVALUACIÓN DE UN ADITIVO OXO-DEGRADABLE EN UNA MATRIZ DE POLIPROPILENO SOMETIDO A DEGRADACIÓN TÉRMICA ACELERADA E INTEMPERIE

Naymar Méndez, María L. Arnal*, Johan J. Sánchez, Alejandro J. Müller

Grupo de Polímeros USB, Dpto. de Ciencia de los Materiales, Universidad Simón Bolívar, Caracas 1080-A, Venezuela

* e-mail: marnal@usb.ve

RESUMEN

En este trabajo se evaluó el efecto de un aditivo “oxo” en el comportamiento físico-químico de un PP, a diferentes tiempos de termodegradación acelerada (60°C) y de exposición a la intemperie. Se extruyeron películas de espesor 60 ± 5 μm , con 0; 1,5 y 3,0 % de aditivo “oxo” y se caracterizaron por FTIR, DSC, TGA, RMN y ensayos tensiles. Se observó una disminución del peso molecular hasta valores del orden de 10^3 g/mol causada por la escisión de cadenas y la aparición de grupos alcohol, carbonilo y dobles enlaces; una disminución de las temperaturas de fusión (10-18°C) y cristalización ($\approx 30^\circ\text{C}$) y cambios en la endoterma múltiple de fusión obtenida luego de un fraccionamiento térmico (SSA). También se apreció un comportamiento frágil luego de 5 días en el horno para un contenido de aditivo “oxo” de 3,0%. Las muestras sometidas a la intemperie presentaron resultados similares pero con menor velocidad de oxidación con respecto a las sometidas a termodegradación.

Palabras Claves: Polipropileno, Oxo-degradación, Aditivo pro-oxidante.

ABSTRACT

This work evaluated the effect of an “oxo” additive on the physicochemical behavior of PP at different times of accelerated thermodegradation (60°C) and natural weathering. Extruded films with thickness of 60 ± 5 μm , mixed with 0; 1,5; and 3,0 % of “oxo” additive were prepared and characterized by FTIR, DSC, TGA, NMR and tensile tests. A decrease of the molecular weight to values in the order of 10^3 g/mol caused by chain scission and appearance of alcohol, carbonyl groups and double bonds were observed, as well as a decrease in melting temperatures (10-18°C) and crystallization temperatures ($\approx 30^\circ\text{C}$) and changes in the multiple melting endotherm that was observed by thermal fractionation (SSA). Tensile tests showed a fragile behavior after 5 days in the oven for a content of “oxo” additive of 3,0%. The samples subjected to environmental conditions showed similar results with lower oxidation rates than those subjected to thermodegradation.

Keywords: Polypropylene, Oxo-degradation, Pro-oxidant additive.

1. INTRODUCCIÓN

Una gran cantidad de productos están hechos de polímeros sintéticos derivados del petróleo; éstos presentan inercia química y biológica que los hace resistentes a la degradación, generando problemas de contaminación. El uso de materiales oxo-degradables podría ser una solución para reducir su acumulación en el medio ambiente. Estos materiales contienen sustancias pro-oxidantes o aditivos “oxo” que promueven la degradación oxidativa catalizada por radiación ultravioleta y/o calor [1-3]. En este trabajo se evalúan los cambios físico-químicos en un PP comercial (en pellets) y en polvo (obtenido del reactor de polimerización) luego de incorporar aditivos oxo y someter los materiales a degradación en horno y a la intemperie.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Se utilizó un Polipropileno (PP) homopolímero, con índice de fluidez (2,16/230) de 3,0 dg/min, en pellets y en polvo obtenido del reactor de polimerización. Se prepararon películas extruidas con formulaciones de 0; 1,5 y 3,0% de aditivo oxo de los dos tipos de PP; a las muestras en polvo se les añadió 1000 ppm de un antioxidante fenólico y 350 ppm de estearato de calcio para su procesamiento. La oxodegradación se llevó a cabo en un horno de convección a 60°C y a la intemperie.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Las muestras de PP en polvo y pellets sin aditivo oxo, no experimentaron degradación térmica, por lo que no se observa ningún cambio químico o estructural y sus espectros IR permanecen invariables a los diferentes tiempos de envejecimiento térmico. Por el contrario, las muestras que contenían aditivo pro-degradante

presentaron un período de inducción de 7 días con excepción de la mezcla en polvo con 3,0% oxo, cuyo periodo de inducción fue de 2 días. Luego, comenzó la aparición de grupos carbonilos y grupos hidroxilos productos del proceso de degradación, los cuales se incrementaron con el aumento de los días de exposición térmica. En general, se observó la disminución de la temperatura de cristalización (entre 10 y 18°C) y fusión (~30°C) para todas las muestras con aditivo oxo expuestas a 3 y 6 meses de termodegradación. Asimismo, se observaron cambios en la forma de la endoterma de fusión, presentando la aparición de nuevas señales, como consecuencia de un proceso de escisión de cadenas que genera segmentos de cadenas de menor peso molecular. Se realizó fraccionamiento térmico por SSA [4] a la muestra más estable, es decir pellets con 0% de aditivo oxo a tiempo cero y a la muestra más degradada es decir PP en polvo con 3,0% de aditivo oxo luego de 6 meses de degradación térmica (Figura 1). Luego del fraccionamiento a través de SSA, la muestra sin aditivo oxo a tiempo cero presentó la formación de una nueva población de lamelas de mayor espesor posiblemente asociadas a una fracción de alta isotacticidad y una de menor espesor lamelar asociada a una fracción de baja isotacticidad. Los barridos de las muestras degradadas presentaron la desaparición de las poblaciones lamelares iniciales y la formación de seis poblaciones con menores temperaturas de fusión (disminución entre 33 y 50°C) y, por lo tanto, de menores espesores lamelares, comprobando que la degradación mediante escisión de cadena no solo ocurre en las zonas amorfas sino también en regiones que inicialmente eran cristalina.

Los ensayos de TGA mostraron reducciones de alrededor de 100 °C en las temperaturas de inicio de la degradación en atmosfera inerte para las muestras en pellets y polvo con aditivo oxo luego de ser sometidas a la termodegradación. Los ensayos tensiles mostraron que la deformación a la ruptura de las muestras en pellets, con aditivo oxo de 1,5% y 3% disminuyó de 600% a tiempo cero a 5 y 4% respectivamente luego de 8 días en horno a 60 °C. Asimismo, para las muestras en polvo con 1,5 y 3,0% de aditivos oxo, la deformación a la ruptura disminuyó de 600 a 5% para ambas concentraciones luego de 5 días en el horno. Los ensayos realizados muestran la susceptibilidad del PP luego de la incorporación de aditivos oxo a la degradación oxidativa y su efecto en el comportamiento del material.

Agradecimientos: Los autores agradecen el financiamiento a través del proyecto LOCTI 49N-2039 y también al Ing. Nicolino Bracho de PROPILVEN por la donación del PP en polvo y en pellets.

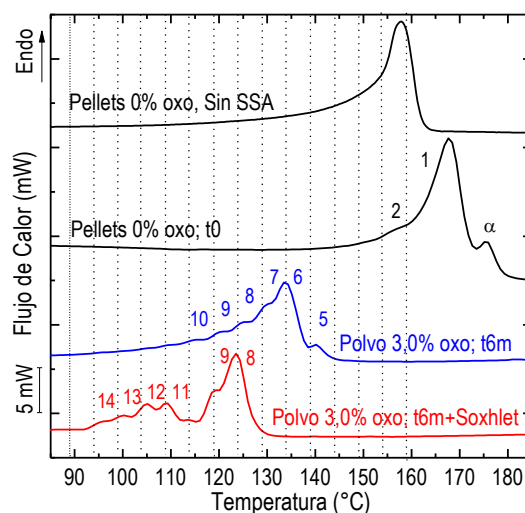


Figura 1. Barrido de calentamiento luego del SSA de muestras de pellets 0% oxo, polvo 3,0% de aditivo oxo sin y con extracción.

4. REFERENCIAS

- [1]. Chiellini E, Corti A, Swift G. Polym. Degrad. Stab. 2003; 81 (2): 341-351.
- [2]. Scott G. "Why Biodegradable Polymers". En: Scott G. (ed.), Degradable Polymers Principles and Applications, 2da Ed. Dordrecht (Netherlands): Kluwer Academic Publishers, 2002, Cap. 1.
- [3]. Benitez A, Sánchez JJ, Arnal ML, Müller AJ, Rodriguez O, Morales G. Polym. Degrad. Stab. 2013; 98 (2): 490-501.
- [4]. Müller AJ and Arnal ML. Prog. Polym. Sci. 2005; 30 (5): 559-603.

POLIMERIZACIÓN POR APERTURA DE ANILLO DE LA ϵ -CAPROLACTONA INICIADA CON ACETATO DE SAMARIO (III)Dimas Medina¹, Jesús Contreras^{*1}, Francisco López Carrasquero¹, Ricardo Contreras²

1: Grupo de Polímeros, Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes. Mérida, Venezuela

2: Grupo de Organometálicos, Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes. Mérida, Venezuela

* e-mail: jeco@ula.ve

RESUMEN

La poli(ϵ -caprolactona) (PCL) fue preparada a partir de la polimerización por apertura de anillo (ROP) iniciada con acetato de samario (III) (SmAc3). Se investigó el efecto de la relación molar monómero/iniciador (M/I) y el tiempo de reacción sobre la conversión y el peso molecular del polímero. Los materiales obtenidos fueron caracterizados. Los estudios cinéticos indicaron que la velocidad de polimerización es de primer orden con respecto a la concentración de la ϵ -caprolactona (ϵ -CL).

Palabras Claves: Acetato de Samario (III), polimerización por apertura de anillo, ϵ -caprolactona, poli(ϵ -caprolactona)

ABSTRACT

The poly(ϵ -caprolactone) (PCL) was prepared by ring-opening polymerization initiated with samarium acetate (III) (SmAc3). The effects of molar ratio of monomer/initiator and reaction time on the yield and the molecular weight were investigated. The polymers were characterized. Kinetics studies indicated that the polymerization rate is first-order with respect to monomer concentration.

Keywords: Samarium acetate, Ring-opening polymerization, ϵ -caprolactone, poly(ϵ -caprolactone)

1. INTRODUCCIÓN

La polimerización por apertura de anillo de lactonas es actualmente un método muy atractivo para la preparación de poliésteres alifáticos, permitiendo a través de él sintetizar materiales poliméricos con altos pesos moleculares y distribuciones de masas moleculares estrechas (Dubois *et al.* [1], Agarwal y Puchner [2], Nakayama *et al.* [4]). La PCL y sus copolímeros, han suscitado mucho interés ya que, pueden ser utilizados en la obtención de biomateriales debido a propiedades tan preciadas como la biocompatibilidad y biodegradabilidad (Agarwal y Puchner [2]). En la síntesis de la PCL los iniciadores basados en tierras raras son los que han llamado más la atención en los últimos años de investigaciones, debido a su alta actividad catalítica y a que permiten un excelente control en la polimerización (Agarwal y Puchner [2], Shen *et al.* [3], Möller *et al.* [4]). En el presente trabajo se describe la polimerización de la ϵ -CL iniciada por el SmAc₃.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Materiales

La ϵ -CL (Aldrich Chemical Co.) fue secada sobre hidruro de calcio durante 48 horas y luego destilada a presión reducida. El SmAc₃ (Aldrich Chemical Co.) fue secado a 100 °C por una hora antes de ser utilizado.

2.2. Polimerización

Las polimerizaciones se realizaron en masa, en un reactor de vidrio pyrex equipado con un agitador magnético. Al agregar las cantidades establecidas de monómero/iniciador se colocó en un baño de aceite termostatzado a 100 °C. Los polímeros fueron aislados disolviéndolos en CHCl₃ para su posterior precipitación con metanol.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Efecto de la relación molar CL/SmAc₃

Se estudió el efecto de la relación molar M/I, estableciéndose que la relación óptima para obtener una conversión a polímero más alta, fue de 428 mol/mol. También se determinó que a medida que aumenta la relación molar disminuye el valor de la masa molecular y su distribución se mantiene estrecha (ver Tabla 1).

Tabla 1. Efecto de la de la relación molar M/I sobre la polimerización de la ϵ -CL.

M/I	Conversión ^a (%)	Mn $\times 10^{-3}$ ^b (Dalton)	Mw $\times 10^{-3}$ ^b (Dalton)	Mw/Mn ^b
107	68,23	12,67	17,44	1,38
214	70,88	14,43	19,39	1,34
428	80,23	11,15	13,50	1,21
856	29,34	9,83	11,21	1,14
1000	27,17	8,35	9,82	1,18

Temperatura de reacción 100 °C. Tiempo de reacción=36 h. ^aBasado en la cantidad inicial de ϵ -CL. ^bDeterminado por SEC, medido en THF a 40°C.

3.2. Cinética de polimerización

La cinética de polimerización en masa de la ϵ -CL iniciada con SmAc₃ fue investigada por el método de medición en peso. La Figura 1 muestra la linealidad de cada una de las rectas obtenidas, indicando que la polimerización es de primer orden con respecto a la concentración de monómero.

3.3. Estudio cromatográficos

La Figura 2 muestra la evolución de los cromatogramas SEC en función del tiempo de reacción, y se puede observar que las curvas se desplazan hacia la región de mayor masa molecular (menor tiempo de retención). Todos los cromatogramas resultaron ser monomodales lo que indica que en el proceso de polimerización solo interviene una especie iniciadora. Además es posible observar que a tiempos de reacción superiores de 12 horas, ocurre un ensanchamiento en las curvas de distribución de pesos moleculares, sugiriendo la ocurrencia de reacciones secundarias o reacciones de degradación térmica de los poliésteres sintetizados, estos procesos de degradación son conocidos y ocurren principalmente en tiempos prolongados de reacción y a altas temperaturas (Vivas y Contreras [5]).

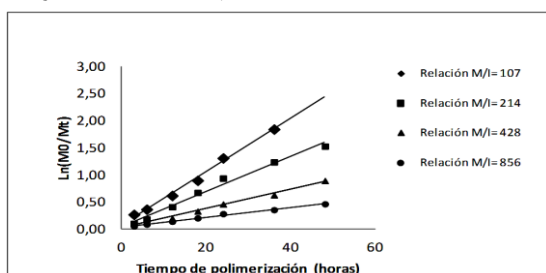


Figura 1. Cinética de polimerización de la ϵ -CL iniciada con SmAc₃ a 100 °C.

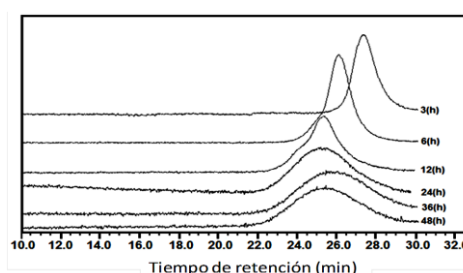


Figura 2. Evolución de las curvas de distribución de masas moleculares (SEC) con el tiempo de reacción (temperatura de reacción de 100 °C).

4. CONCLUSIÓN

El acetato de samario presentó una buena actividad como iniciador de la ROP de la ϵ -caprolactona, la cinética de polimerización fue de primer orden con respecto a la concentración de monómero. Los materiales poliméricos obtenidos presentaron una distribución de masas moleculares estrechas indicando un buen control del proceso de polimerización. Sin embargo, a temperaturas de reacción superiores a 125 °C y tiempos de reacción por encima de 24 horas, se observó un ensanchamiento en las curvas SEC indicando que bajo estas condiciones ocurren reacciones de degradación térmica.

5. AGRADECIMIENTOS

Agradecimientos CDCHTA-ULA por el financiamiento de los proyectos C-1752 y C-1744.

6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Dubois Ph, Jacobs C, Jérôme R, Teyssié Ph. *Macromolecules*. 1991; 24 (9): 2266-2270.
- [2] Agarwal S, Puchner M. *Eur. Polym. J.* 2002; 38 (12): 2365-2371.
- [3] Shen Y, Shen Zh, Shen J, Zhang Y, Yao K. *Macromolecules*. 1996; 29 (10): 3441-3446.
- [4] Möller M, Känge R, Hedrick JL. *J. polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 2000; 38 (11): 2067-2074.
- [5] Vivas M, Contreras J. *Eur. Polym. J.* 2003; 39 (1): 43-47.

MÉTODOS PARA INCREMENTAR Y MEDIR LA EFICIENCIA DE SISTEMAS DE ESTABILIZACIÓN TÉRMICA DE COMPUESTOS DE PVC

Rafael. R. Martínez.¹

1: Investigación y Desarrollo C.A., Los Puertos de Altagracia, Venezuela

E-mail: rmartinez@indesca.com

RESUMEN

La eficiencia de estabilizantes térmicos a base de metales Ca-Zn pueden incrementarse más del 50% cuando se les añade hidrotalcita. En este trabajo se comparan resultados de estabilidad térmica -medida con dos métodos: estático (por conductividad) y dinámico (con un reómetro de torque)- para determinar diferencias en el grado de eficiencia de tres grados comerciales de hidrotalcita incorporada a diferentes dosis. Adicionalmente, se identificaron limitaciones del método ISO 182-3 para evaluar la estabilidad térmica de compuestos Ca-Zn y se propone un modelo empírico que relaciona la estabilidad térmica por DHC (estática) y la relación Ca/Zn en un sistema de estabilizantes a base de metales.

Palabras Claves: DHC, ETD, hidrotalcita, Ca-Zn, one pack de aditivos, coestabilizante térmico, estabilidad térmica, PVC.

ABSTRACT

The efficiency of heat stabilizers based on Ca-Zn metal can be increased by up to 50% when it is added hydrotalcite. This paper compares results of thermal stability, measured by two methods: static (conductivity) and dynamic (with a torque rheometer) - to determine differences in the efficiency of three commercial grades of hydrotalcite formulated at different doses. Additionally, limitations for the ISO 182-3 method are identified for evaluating the thermal stability Ca-Zn compounds and an empirical model that relates DHC thermal stability (static) and the Ca / Zn stabilizer system based metals is proposed.

Keywords: DHC, ETD, Hydrotalcite, one-packs of additives, thermal stability, co-stabilizers, Ca-Zn.

1. INTRODUCCIÓN

Cuando el PVC se procesa a altas temperaturas, este es degradado por diferentes procesos químicos y en consecuencia, el PVC pierde parte de sus propiedades físicas, químicas y mecánicas [1,2]. Para disminuir este efecto se utilizan estabilizantes térmicos.

Entre las funciones principales que debe desempeñar un buen estabilizante térmico al ser incorporado al PVC están ⁽²⁾: neutralizar el HCl, sustituir cloros lábiles, adicionarse a dobles enlaces, prevenir la oxidación y desactivar radicales libres. En el presente trabajo se evalúa el desarrollo de un “one pack” Ca-Zn, en el cual se varían la relación Ca-Zn, el tipo y la dosis de hidrotalcitas [1,3]. Para evaluar la eficiencia del “one pack”, se utilizó un método estático (ISO 182-3) y un método dinámico, reómetro de torque (ASTM D 2538-10).

2. PARTE EXPERIMENTAL.

En un mezclador de laboratorio (marca Papenmeier, capacidad de 6 litros), se prepararon doce formulaciones típicas para la elaboración de perfiles del sector construcción. Se estudiaron tres grados comerciales de hidrotalcitas: Sorbacid 911, Sorbacid 944 y Alcamizer P-93, a tres dosis: 1,5; 2,0 y 2,5 phr. De las doce formulaciones, en once de ellas, se mantuvo relación estearato Ca/Zn igual a 3. Para el grado de hidrotalcita Alcamizer P-93 (a 1.5 phr), adicionalmente, se prepararon seis formulaciones donde se varió la relación de estearatos Ca/Zn desde 0,4 hasta 3. Se midió estabilidad térmica por el método estático (Metrohm 763) y método dinámico (Brabender, modelo PL 2000).

1. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

Los resultados que se muestran en las Figuras 1 y Figura 2 se obtuvieron con un “one pack” Ca-Zn, en el cual se mantuvo una relación de estearatos Ca/Zn = 3. La estabilidad térmica medida por conductividad se muestra en la Figura 1. La mayor estabilidad térmica de las formulaciones corresponde al uso de la hidrotalcita Sorbacid 911 a dosis de 1,5/2,0/2,5 phr. El resultado permite inferir que de los tres grados de hidrotalcita, el más efectivo

es el Sorbacid 911 (50% superior al compuesto sin hidrotalcita, SH). Los grados Alcamizer P-93 y Sorbacid 944 son similares entre sí. En la Figura 3, la tendencia de los resultados es similar a la de la Figura 1, principalmente para la hidrotalcita Sorbacid 911 y Sorbacid 944, no así para el grado Alcamizer P-93.

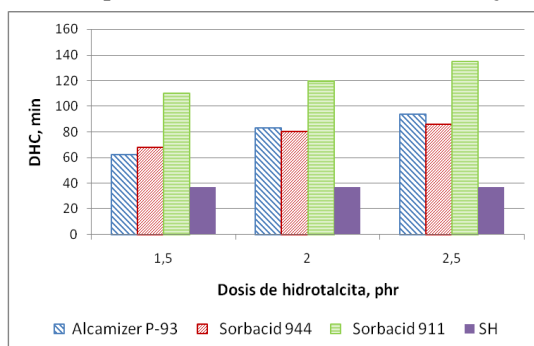


Figura 1. Efecto del grado y dosis la hidrotalcita sobre la estabilidad térmica por

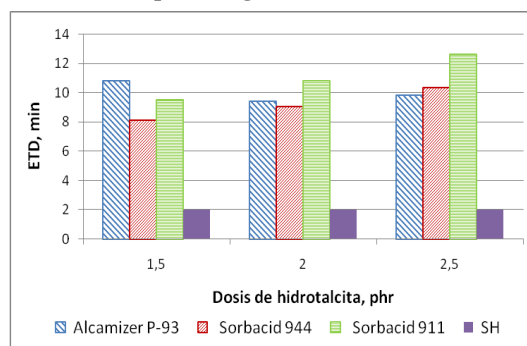


Figura 2. Efecto del grado y dosis la hidrotalcita sobre la estabilidad térmica

Cuando la relación de estearatos Ca/Zn se varió desde 0.4 hasta 3.0 se obtuvo el resultado reflejado en la Figura 3, la cual muestra una relación exponencial ($R^2 = 0,96$) entre la estabilidad térmica por DHC y la relación de estearatos Ca/Zn en el “one pack”. La relación por debajo de 1, produjo tiempos de estabilidad por DHC muy bajos, en comparación con la relación de estearatos Ca/Zn >1 . Este efecto se debe a la acción catalítica del subproducto $ZnCl_2$ que genera el estearato de zinc en su mecanismo de acción para evitar la degradación del PVC. Bajo la condición Ca/Zn <1 , los tiempos de estabilidad por DHC resultaron más bajos, incluso que la resina virgen.

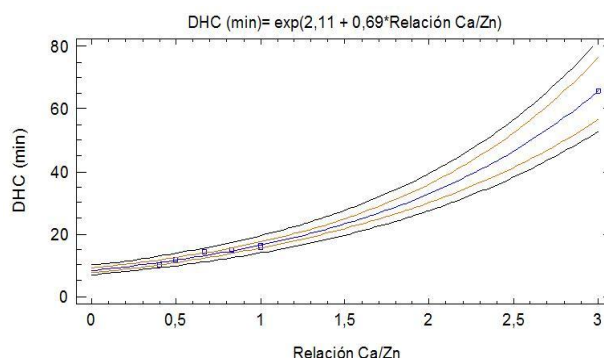


Figura 3. Relación entre estabilidad térmica por DHC y relación Ca/Zn. La resina virgen degrada entre 16 y 18 minutos.

2. CONCLUSIONES.

- Se verificó la función de la hidrotalcita como coestabilizante térmico del PVC.
- Se diferenció la efectividad de 3 grados comerciales de hidrotalcita a través de los métodos de estabilidad térmica dinámico y estático.

3. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1]. Grossman, Richard F. “Handbook of Vinyl Formulation”, Jhon Wiley and Sons INC, NY, Second Edition, 2008.
- [2]. Wilkes, Charles E. “PVC Handbook”. Munich, Hanser Publisher, 2005. Pp. 491-505.
- [3]. Thomas, N & Papini F. “The Role of Hydrotalcite as a Stabilisers in PVC Formulation”, Conferencia PVC Formulation 2009, Alemania, 16-18, marzo, 2009.

PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE ESTEREOCOMPLEJOS DE PLLA/PDLA EN PRESENCIA DE BLOQUES FLEXIBLES

Rosa M. D'Ambrosio¹, Rose Mary Michell¹, Alejandro J. Müller^{1*}, Philippe Dubois²

1: Dpto. de Ciencia de los Materiales, GPUSB, Universidad Simón Bolívar. Caracas, Venezuela

2: Laboratory of Polymeric and Composite Materials, Center of Innovation and Research in Materials & Polymers (CIRMAP), University of Mons UMONS. Mons, Belgium.

* e-mail: amuller@usb.ve

RESUMEN

Se estudió la formación de estereocomplejos a partir de homopolímeros y copolímeros multibloque (PLA)s/PBS para analizar la influencia del bloque flexible poli(butilen-succinato) (PBS) sobre la formación, estructura y propiedades de dichos estereocomplejos. Los copolímeros $LL_{70}^{5.4}BS_{30}^{7.4}$ y $DL_{70}^{6.1}BS_{30}^{7.4}$ presentaron un único proceso de cristalización asociado a la cristalización de la PLA, mientras que los copolímeros $LL_{20}^{5.4}BS_{80}^{7.4}$ y $DL_{20}^{6.1}BS_{80}^{7.4}$ exhibieron dos picos de cristalización. Por otra parte, la banda en 909 cm^{-1} del espectro IR, asociada a la formación de estereocomplejos, fue observada para los estereocomplejos formados a partir de mezclas copolímero-homopolímero, donde la mayor proporción del copolímero correspondía al bloque PLA. Mediante la técnica de DSC, se evidenció la dificultad para la formación de los estereocomplejos a través de mezclas homopolímero-copolímero con menor proporción de (PLA)s en el copolímero. Las mezclas copolímero-copolímero fueron las más favorecidas para la formación de estereocomplejos preparados a partir de solución.

Palabras Claves: Estereocomplejos, Cristalización, PLA, PBS.

ABSTRACT

We studied the stereocomplex formation from homopolymers and (PLA)s/PBS multiblock copolymers to analyze the influence of the poly(butylene succinate) (PBS) flexible block on the stereocomplex formation, structure and properties. $LL_{70}^{5.4}BS_{30}^{7.4}$ and $DL_{70}^{6.1}BS_{30}^{7.4}$ copolymers presented a single crystallization process associated with PLA crystallization. On the other hand $LL_{20}^{5.4}BS_{80}^{7.4}$ and $DL_{20}^{6.1}BS_{80}^{7.4}$ copolymers exhibited two crystallization processes. The IR spectrum band at 909 cm^{-1} , associated with stereocomplex formation, was observed for stereocomplexes from homopolymer-copolymer blends with a major proportion corresponding to the PLA block copolymer. DSC evidenced the difficulty of stereocomplex formation via homopolymer-copolymer mixtures with minor proportions of (PLA)s in the copolymer. Copolymer-copolymer blends were the most favored condition to stereocomplex formation from solution.

Keywords: Stereocomplex, Crystallization, PLA, PBS.

1. INTRODUCCIÓN

Un estereocomplejo se define como una interacción estereoselectiva entre dos polímeros estereoregulares complementarios que se entrelazan y forman una nueva estructura que muestra cambios en las propiedades físicas, en comparación con los polímeros que lo formaron [1]. Un rasgo característico de los estereocomplejos de poli(ácido láctico), PLA, es su alto punto de fusión ($50\text{ }^{\circ}\text{C}$ superior al de los componentes originales). Es conocido que la mezcla equimolar de PLLA y PDLA de bajo peso molecular ($<1 \times 10^5\text{ g/mol}$) es una condición favorable para la formación de estereocomplejos [2,3]. La formación de estereocomplejos es uno de los métodos más eficaces para mejorar la estabilidad térmica y las propiedades físicas de las (PLA)s [4]. En este trabajo se estudia la formación de estereocomplejos a partir de homopolímeros y copolímeros PLA/PBS para analizar la influencia de un bloque flexible como el poli(butilen-succinato) (PBS) sobre las propiedades de los estereocomplejos de PLA.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Se emplearon los homopolímeros $LL_{100}^{5.4}$, $DL_{100}^{6.1}$, $BS_{100}^{7.4}$, los copolímeros $LL_{70}^{5.4}BS_{30}^{7.4}$, $LL_{20}^{5.4}BS_{80}^{7.4}$, $DL_{70}^{6.1}BS_{30}^{7.4}$, $DL_{20}^{6.1}BS_{80}^{7.4}$, y los estereocomplejos 1 ($DL_{70}^{6.1}BS_{30}^{7.4} + LL_{100}^{5.4}$), 2 ($DL_{20}^{6.1}BS_{80}^{7.4} + LL_{20}^{5.4}BS_{80}^{7.4}$), 3 ($LL_{70}^{5.4}BS_{30}^{7.4} + DL_{70}^{6.1}BS_{30}^{7.4}$), 4 ($LL_{70}^{5.4}BS_{30}^{7.4} + DL_{100}^{6.1}$), 5 ($LL_{20}^{5.4}BS_{80}^{7.4} + DL_{100}^{6.1}$) y 6 ($DL_{20}^{6.1}BS_{80}^{7.4} + LL_{100}^{5.4}$), donde los superíndices representan el peso molecular (kg/mol) y los subíndices

representan la proporción en masa. Los estereocomplejos se prepararon al disolver 100mg de la mezcla copolímero-copolímero u homopolímero-copolímero en proporción molar 1:1 (PLLA:PDLA) en 10mL de CH_2Cl_2 . En el análisis se emplearon las técnicas de microscopía óptica de luz polarizada (MOLP), calorimetría diferencial de barrido (DSC) y espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Los ensayos estándares en el DSC mostraron que tanto los homopolímeros como los copolímeros presentan cristalización en frío y temperaturas de fusión inferiores a 150 °C. Al aumentar el contenido de PBS en los copolímeros, la temperatura de fusión disminuye (aproximándose a la temperatura de fusión del $\text{BS}_{100}^{7,4}$). Tanto el PBS como el PLA son capaces de cristalizar en los copolímeros con una composición mayoritaria del bloque flexible. En la figura 1 se encuentran señalados los picos de fusión de PBS y PLA en el copolímero $\text{DL}_{20}^{6,1}\text{BS}_{80}^{7,4}$ y el estereocomplejo formado a partir de dicho copolímero y $\text{LL}_{100}^{5,4}$. Las transiciones térmicas del estereocomplejo 6 evidencian la dificultad para la formación de estereocomplejos a través de mezclas copolímero-homopolímero con menor proporción de PLA en el copolímeros. En cuanto al estudio realizado mediante MOLP, se encontraron esferulitas para $\text{LL}_{100}^{5,4}$ y $\text{DL}_{100}^{6,1}$, mientras que para el $\text{BS}_{100}^{7,4}$ se observó la formación de cristales únicos (con morfología hexagonal) y/o esferulitas, dependiendo de la temperatura. Para el caso de los copolímeros, se observó el desarrollo de las esferulitas de PLA a altas temperaturas, al cristalizar a temperaturas inferiores se observó la aparición de estructuras relacionadas al PBS. Se encontró que el crecimiento del PBS tiene lugar en los espacios interlamelares de PLA. Por otra parte, la formación de estereocomplejos se ve favorecida a medida que aumenta el contenido de PLA en la estructura y para la mezcla entre copolímeros. Sólo para los estereocomplejos 1 y 4 fue observada la banda a $\sim 909\text{ cm}^{-1}$ en el espectro IR, asignada al acoplamiento del estiramiento de la cadena C-C con la vibración de uno de los modos de flexión del grupo CH_3 y asociada a la formación de estereocomplejos de PLA (S-PLA) [5]. Para los otros sistemas no fue posible observar la banda característica, esto puede deberse a que los estereocomplejos 1 y 4 están formados a partir de mezclas copolímero-homopolímero donde la mayor proporción del copolímero corresponde al bloque PLA.

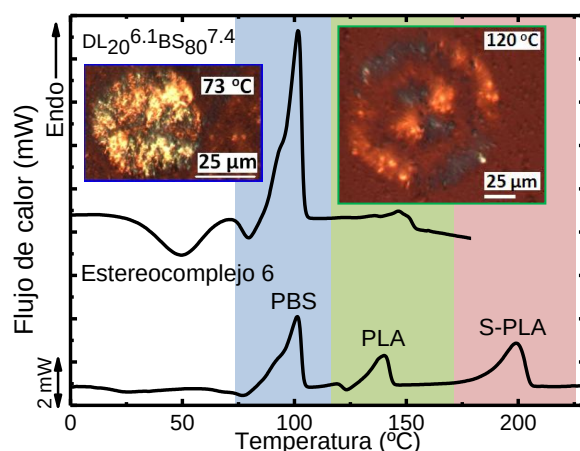


Figura 1. Barridos de DSC del 2^{do} calentamiento: copolímero $\text{DL}_{20}^{6,1}\text{BS}_{80}^{7,4}$ y estereocomplejo 6.

4. REFERENCIAS

- [1]. Tsuji H. *Macromol. Biosci.* 2005; 5: 569-597.
- [2]. Zhang J, Tashiro K, Tsuji H, Domb A. *Macromolecules.* 2007; 40: 1049-1054.
- [3]. Serizawa T, Arikawa Y, Hamada K, Yamashita H, Fujiwara T, Kimura Y, Akashi M. *Macromolecules.* 2003; 36: 1762-1765.
- [4]. Purnama P, Kim S. *Macromolecules.* 2010; 43: 1137-1142.
- [5]. Rath S, Coughlin E, Hsu S, Golub C, Ling G H, Tzivanis M. *Polymer.* 2012; 53: 3008-3016.

OPTIMIZACIÓN DE MATRICES DE POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD PARA LA INCORPORACIÓN DE NANOCARGAS.

Vanessa Hermán^{1*}, Iruhany Boyer¹, Arquímedes Karam¹, Carmen Albano^{1,2}.

1: Laboratorio de Polímeros, Centro de Química, Instituto de investigaciones Científicas (IVIC), Miranda, Venezuela.

2: Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ingeniería, Escuela de Ingeniería Química, Caracas, Venezuela.

* E-mail: vherman@ivic.gob.ve or physicsq@gmail.com

RESUMEN

El presente trabajo tiene como objetivo sintetizar matrices de polietileno de alta densidad (PEAD) de fácil procesabilidad, a las cuales se les incorporaran diferentes nanocargas mediante la polimerización *in situ* de etileno empleando como sistema catalítico: $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$. Para ello se estudió el efecto de la temperatura de polimerización (T_p : 10 a 70 °C) en las propiedades térmicas y la microestructura de los diferente PEAD sintetizados. Los resultados obtenidos mostraron que un aumento en la T_p conduce a un incremento en la actividad catalítica, sin embargo, se evidenció una relación inversa entre el aumento de la temperatura y el peso molecular (PM) de los polímeros. Los PEAD sintetizados que presentaron PM < 150.000 g/mol fueron de fácil procesabilidad, siendo esta propiedad clave a la hora de procesar los polímeros.

Palabras Claves: Polietileno de alta densidad, temperatura de polimerización, peso molecular, propiedades térmicas.

ABSTRACT

The present work aim is to synthetized high density polyethylene (HDPE) of easy processability, to incorporate different nanofilers thought out *in situ* ethylene polymerization using as catalytic system: $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$. To achieve this objective the effect of polymerization temperature (T_p : 10 a 70 °C) on the microstructure and thermal properties was studied. Results show that an increase of T_p produced an increase on catalytic activity; however, it was observed an inverse effect on HDPE molecular weight (Mw). All HDPE synthetized with an Mw lower than 150.00 g/mol presented a good processability.

Keywords: High density polyethylene, polymerization temperature, molecular weight, thermal properties.

1. INTRODUCCIÓN

El desarrollo de materiales compuestos a base de poliolefinas con nanocargas ha tenido un gran desarrollo en la última década, debido a que la incorporación de la carga mejora las propiedades del polímero. Una de las técnicas que se ha empleado es la polimerización *in situ*, ya que permite alcanzar una buena dispersión de la carga [1-3]. Lo más versátil del empleo de esta técnica es que permite diseñar una matriz polimérica con propiedades específicas, tal como lo es el PM, propiedad clave a la hora de procesar los materiales compuestos. En este sentido, el presente trabajo tiene como objetivo la optimización de la temperatura de polimerización para obtener un PEAD con un peso molecular de fácil procesabilidad.

2. PARTE EXPERIMENTAL

La síntesis del PEAD se llevó a acabo a diferentes temperaturas (10, 25, 50 y 70 °C), $[\text{Al}]/[\text{Zr}] = 500$, $P = 3$ bar, $t = 30\text{min}$, 100mL tolueno. Primero se agregó la solución de MAO al reactor, luego de 10min de continua agitación se adicionó la solución de catalizador, se dejó abierto el paso de etileno por el tiempo de reacción. Transcurrido este tiempo se paró la reacción con una solución etanol-HCl (10%), el polímero se lavó 3 veces con etanol y se dejó secar para su posterior análisis. Se realizaron ensayos de calorimetría diferencial de barrido (DSC), según el procedimiento descrito en la Norma ASTM D3417. Se realizaron ensayos de cromatografía de permeación de geles (GPC) para determinar los pesos moleculares. Se prepararon soluciones de PEAD en o-diclorobenceno (1,212 mg/mL). Finalmente, a las muestras se les midió el índice de fluidez (IF), siguiendo la norma ASTM D1238.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

La influencia de la temperatura de polimerización (T_p) sobre la actividad catalítica se muestran en la Tabla 1, donde se evidencia que un incremento de la temperatura conlleva a un aumento de la actividad catalítica. Cosse-Arlman [4, 5] plantearon un mecanismo para explicar el efecto de la temperatura sobre la polimerización (Ecuación 1), en el cual bajas T_p estabilizan el complejo π , por lo tanto la actividad catalítica es baja. Por su parte, al aumentar la T_p se promueve la disociación del complejo π , favoreciendo el incremento de K_3 con un aumento en la actividad, debido a una mayor concentración del catión libre capaz de seguir polimerizando.

Las propiedades térmicas de los PEAD sintetizados presentaron ligeras diferencias en las T_c y T_f . Observándose una mayor diferencia en las cristalinidades (χ) de los polímeros al variar la T_p . Al aumentar este parámetro se produce a una disminución de los enredos moleculares de las cadenas poliméricas, mejorando así el empaquetamiento de las mismas en la celda cristalina, lo que se traduce en un aumento de cristalinidad [6]. Se observó una relación del PM con la T_p , a medida que se aumenta la temperatura el PM es menor, esto se debe a que a mayores temperaturas los procesos de transferencia de cadena son favorecidos sobre los de propagación. Vale la pena destacar, que aunque se aumente la cantidad de polímero formado al incrementar la T_p , se están sintetizando muchas cadenas poliméricas de bajos PM. Resultados contrarios fueron obtenidos al trabajar a $T_p \leq 25^\circ\text{C}$, razón por la cual a estos PEAD no les fue posible determinar el IF, debido a su poca fluidez. Por su parte, los PEAD sintetizados a altas temperaturas como presentaron PM más bajos si fluyeron, obteniéndose un IF de 1,7 g/10min y 3,7 g/10min para el PEAD sintetizado a 70 y 50 $^\circ\text{C}$, respectivamente.

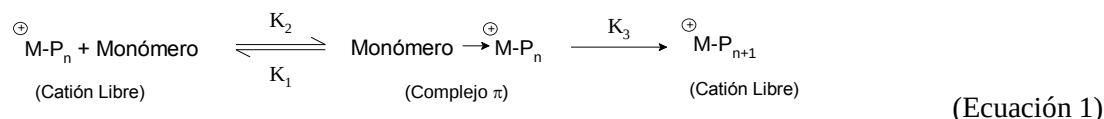


Tabla 1. Actividades catalíticas (AC), Propiedades Térmicas y Peso Molecular (PM) del PEAD.

T_p ($^\circ\text{C}$)	AC (gPEAD/mmolZr.h.bar)	T_c ($\pm 1^\circ\text{C}$)	T_f ($\pm 1^\circ\text{C}$)	χ (%)	PM (g/mol)
10	1210	108	136	59	280.700
25	1245	108	136	55	221.330
50	2170	113	132	76	90.520
70	5250	110	134	71	63.150

4. CONCLUSIONES

La temperatura de polimerización es un parámetro clave en la síntesis de PEAD, ya que modifica de manera drástica las propiedades térmicas, peso molecular e IF. Los polímeros sintetizados a 50 y 70 $^\circ\text{C}$ por sus moderados-bajos pesos moleculares resultaron fáciles de procesar en condiciones estándares de moldeo por compresión.

5. REFERENCIAS

- [1] V. Hermán, C.A., A Karam, B. Rodríguez, G. Gonzalez, C. Urbina de Navarro Acta Microscópica. 2009; 18 Supp C: 313-314.
- [2] Daniel Bonduel, S.B., Michael Alexandre, Fabien Monteverde, Philippe Dubois J. Mater. Chem. 2007; 17: 2359-2366.
- [3] Vanessa Hermán, A.K., Carmen Albano, Gema Gonzalez Suplemento de la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales. 2009; S2(1): 163-164.
- [4] Cossee, E.J.A.a.P. J. Catal. 1964; 3: 99-104.
- [5] Yanlong Qian, Hao Zhang, Xianmiao Qian, Bin Chen, Jiling Huang Eur.Pol.J. 2002; 38(8): 1613-1618.
- [6] J. Bandrup, E.H.I., E. A. Grulke, Polymer Handbook. New York. 1999, Vol. 1-2.

ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DEL PESO MOLECULAR EN LA FORMACIÓN Y CRISTALIZACIÓN DE ESTEREOCOMPLEJOS BASADOS EN POLI(ÁCIDO LÁCTICO)

*Edgar Da Silva¹, Rose Mary Michell¹, Alejandro J. Müller*¹, Philippe Dubois²*

1: Grupo de Polímeros USB (GPUSB), Departamento de Ciencia de los Materiales, Universidad Simón Bolívar, Apartado 89000, Caracas 1080-A, Venezuela. ²Laboratory of Polymeric and Composite Materials, Center of Innovation and Research in Materials & Polymers (CIRMAP), University of Mons UMONS, 23 Place du Parc, B-7000 Mons, Belgium.

* e-mail: amuller@usb.ve

RESUMEN

Se estudió la influencia del peso molecular en la formación y cristalización de estereocomplejos basados en PLA. Para ello fueron preparadas mezclas equimolares de poli(l-ácido láctico) (PLLA) y poli(d-ácido láctico) (PDLA) en solución. Las propiedades térmicas fueron estudiadas por medio de calorimetría diferencial de barrido (DSC) y comparadas con los correspondientes homopolímeros de PLA. Las temperaturas de fusión de las muestras de PLLA/PDLA fueron mayores en comparación a la de los homopolímeros, indicando la formación de una estructura cristalina más estable típica de los estereocomplejos. Igualmente se encontró que los estereocomplejos cristalizan más rápido que los homopolímeros. Por otra parte al aumentar el peso molecular en los homopolímeros, las temperaturas de transición vítrea y fusión aumentaron, mientras la cinética de cristalización presentó una tendencia compleja.

Palabras Claves: poli (ácido láctico), estereocomplejo, cristalización, peso molecular

ABSTRACT

The influence of the molecular weight on the formation and crystallization of PLA stereocomplexes was studied. Equimolar mixtures were prepared from poly (l-lactic acid) (PLLA) and poly (d-lactic acid) (PDLA) in solution. The thermal properties were studied by differential scanning calorimetry (DSC) and compared with the corresponding PLA homopolymers. The melting temperatures of the samples of PLLA / PDLA were higher compared to the homopolymers, indicating the formation of a more stable crystalline structure characteristic of stereocomplexes. It was also found that the stereocomplexes crystallize faster than homopolymers. Moreover it was found that upon increasing the molecular weight of the homopolymers, glass transition temperatures and melting were increased and the crystallization kinetics exhibited a complex trend.

Keywords: poly (lactic acid), stereocomplex, crystallization, molecular weight

1. INTRODUCCIÓN

El poli (ácido láctico) (PLA) es el poliéster termoplástico biodegradable con la mayor tasa de crecimiento de consumo, siendo de interés para reemplazar polímeros derivados del petróleo. El PLA se presenta en tres configuraciones estereoisoméricas: L-láctico, D-láctico y *meso*-láctico (D, L- láctico), los primeros dos semicristalinos y el último es amorfo [1]. Se ha encontrado que la cinética de cristalización es muy lenta, siendo de interés modificar el comportamiento durante la cristalización sin perder su carácter biodegradable. Una de las alternativas es el uso de estereocomplejos obtenidos mediante la mezcla de poli(ácido L-láctico) (PLLA) y poli(ácido D-láctico) (PDLA). Se ha encontrado que la T_m de los estereocomplejos es mucho más alta (230 °C) y la velocidad de crecimiento esferulítico es mayor [2]. Si bien la formación de los estereocomplejos ha sido estudiada, el estudio de la cinética global de cristalización no ha sido reportado. El propósito de la presente investigación es estudiar la cristalización de los estereocomplejos obtenidos mediante mezclas racémicas de PLLA/PDLA para 3 PM diferentes.

2. PARTE EXPERIMENTAL

La nomenclatura utilizada para la identificación de las muestras es la siguiente: L(D)L^{zz}, donde el superíndice zz representa el peso molecular promedio en número en Kg/mol. Los homopolímeros de pesos moleculares similares (St 1: LL^{8.6}/LD^{9.6}; St 2: LL^{17.3}/LD^{18.7} y St 3: LL^{41.5}/LD³⁹) se mezclaron en cantidades equimolares de PLLA y PDLA en una solución de diclorometano al 1% en peso. Después de la completa disolución, se evaporó el solvente a temperatura ambiente hasta obtener los estereocomplejos.

Se empleó un equipo Perkin–Elmer DSC7 para el análisis térmico de las muestras, con una atmosfera inerte de nitrógeno y como estándares indio y estaño. El peso de las muestras fue de aproximadamente 5 mg y la velocidad de ensayo de 20 °C/min. Para el estudio isotérmico se borró la historia térmica de la muestra (25 °C por encima de T_m) e inmediatamente se enfrió desde el fundido a 60°C/min hasta la temperatura de cristalización definida. Se registró la exoterma de cristalización en función del tiempo, posteriormente la muestra se calentó a 20 °C/min hasta su completa fusión.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En la Figura 1 se presentan los barridos de DSC durante el calentamiento. Se puede observar que los valores picos de la T_m de los homocristales -cristales formados por los homopolímeros- son considerablemente menores a los valores de los estereocomplejos, esto consecuencia de que los cristales del estereocomplejo poseen una fuerte interacción intermolecular entre las cadenas en comparación con las muestras de configuraciones idénticas. Además se da la presencia de dos picos de fusión en los homopolímeros, esto se debe a un proceso de fusión parcial y recrystalización en la muestra. Al realizar una comparación entre los homopolímeros se puede observar que las temperaturas T_m pico se incrementan con el aumento del PM, dicho comportamiento se manifiesta de igual manera en la temperatura de transición vítrea (T_g) y la temperatura de cristalización (T_c).

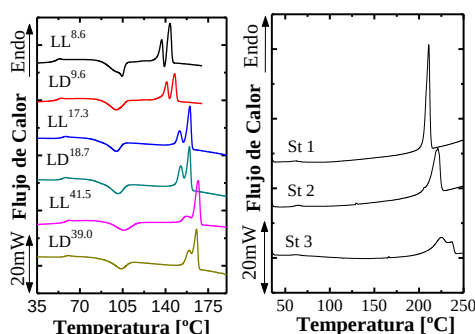


Figura 1. Barridos de calentamiento a 20 °C/min para las muestras indicadas.

Los estudios de la cinética de cristalización global se pueden observar en la figura 2 en la cual se presentan los valores de $1/\tau_{1/2}$. Estos valores son empleados para describir la velocidad de cristalización global, la cual aumenta con el peso molecular. Este comportamiento es consecuencia de que en este rango de pesos moleculares, la cristalización está gobernada por el proceso de nucleación con poca influencia de la difusión. Por su parte, los estereocomplejos presentan una mayor velocidad de cristalización en comparación a la de los homopolímeros, aunque la tendencia de la velocidad de cristalización con el PM es compleja (pasa por un máximo). Para todos los homopolímeros empleados los valores del índice de Avrami se encuentran comprendidos entre 2,1 a 3,6; mientras que para los estereocomplejos se observó que dichos valores oscilaban entre 2,0-2,6, lo que sugiere una nucleación instantánea con un crecimiento bi o tridimensional (i.e., 2 ó 3).

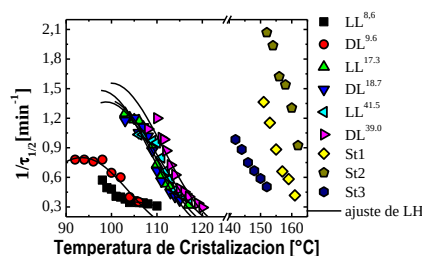


Figura 2. Inverso del tiempo para el 50% de la transformación en función de la temperatura de cristalización isotérmica.

4. REFERENCIAS

- [1]. Schmidt S, Hillmyer M, J Polym. Sci, B: Polym. Phys. 2001, 39 (3): 300-313.
- [2]. Tsuji, H.; Ikada, Y. *Polymer* 1999, 40: 6699.

SINTESIS Y PROPIEDADES TERMICAS DE POLIESTERURETANOS EN BASE A POLILACTIDA

Rose Mary Michell,¹ Alejandro J. Müller,^{1*} Valérie Lison,² Jean-Marie Raquez,² Philippe Dubois²

1: Grupo de Polímeros USB, Departamento de Ciencia de los Materiales, Universidad Simón Bolívar, Apartado 89000, Caracas 1080-A, Venezuela.

2: Laboratory of Polymeric and Composite Materials, Center of Innovation and Research in Materials & Polymers (CIRMAP), University of Mons UMONS, 23 Place du Parc, B-7000 Mons, Belgium.

* e-mail: amuller@usb.ve

RESUMEN

Se prepararon una serie de poliesteruretanos (PEUs) basado en polilactida mediante un proceso de reacción catalizada en dos etapas. Los PEUs se caracterizaron por DSC y microscopía óptica de luz polarizada. Estos tuvieron mayor temperatura de cristalización en frío, cinética de cristalización más lenta y los puntos de fusión más bajos que sus precursores. La ecuación Avrami predijo la cinética mucho más allá del 50% de la isoterma de cristalización. Las variables de síntesis que tenían el mayor impacto en las propiedades térmicas de las PEUs fueron el peso molecular de los precursores.

Palabras Claves: Poliesteruretanos, Polilactida, Cristalización isotérmica en frío, Teoría de Avrami.

ABSTRACT

A novel poly(esterurethane)s (PEUs) based on polylactide were prepared by a catalyzed two-step reaction process. The PEUs were characterized by DSC and Polarized Light Optical Microscopy. The PEUs had higher cold crystallization temperature, slower cold crystallization kinetics, and lower melting points than their PLA precursors. The Avrami equation predicted the kinetics well beyond 50% of the isothermal cold-crystallization process. The synthesis variables that had the largest impact on the thermal properties of the PEUs were the molecular weight of the precursors.

Keywords: Poly(ester-urethane)s, Polylactide, Isothermal Cold Crystallization, Avrami Theory.

1. INTRODUCCIÓN

El poli(ácido láctico) es un polímero biodegradable, el cual puede ser obtenido partiendo de fuentes naturales renovables como la papa y maíz. Sin embargo, los PLA son frágiles y su síntesis puede llegar a ser costosa.[1] Una de las técnicas que se han desarrollado para obtener polímeros de alto peso molecular a partir de prepolímeros es las técnicas de extensión de cadena, entre ellas se encuentra la producción de poliesteruretanos (PEUs).[2] En este trabajo se realizó la síntesis y caracterización de unos PEUs basados en PLA α,ω dihidroxilados obtenidos mediante dos pasos, apertura de anillo y extrusión reactiva.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Los precursores de PLA α,ω dihidroxilados fueron obtenidos mediante una reacción de apertura de anillo empleando $\text{Sn}(\text{Oct})_2\text{PPh}_3$ como catalizador en una atmosfera inerte a 160 °C Los iniciadores fueron el 4,4'-diaminodipfenilmetano (MDA) y 1,4 butanodiol (BD). Por otra parte los PEUs fueron obtenidos empleando extrusión reactiva empleando dos tipos de extrusoras doble tornillo, una marca Thermo Haake y otra DSM. Las temperaturas fueron 10°C mayor que la temperatura de fusión de los prepolimeros. Los reactivos empleados para realizar la extensión de cadena fueron MDA y el difenil metano diisocianato (MDI). Los materiales fueron estudiados empleando cromatografía de exclusión de tamaños (SEC) y resonancia magnética nuclear (RMN) para determinar y comprobar la estructura química y peso molecular. La caracterización térmica se llevo a cabo empleando un calorímetro diferencial de barrido (DSC) empleando 5 mg de la muestra tanto para los ensayos estándar como para los isotérmicos. En todos los casos se empleo atmosfera de nitrógeno y estaño e indio como materiales de referencia. La nomenclatura empleada para los PEU fue la siguiente PEU^{xx} , donde el superíndice indica el peso molecular del precursor empleado en Kg/mol.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Mediante técnicas de RMN y SEC se determinó la correcta formación de los PLA α,ω dihidroxilados, se

encontró una polidispersidad de alrededor de 1.4 para todas las muestras. Los PEUs fueron caracterizados mediante SEC y RMN solo en los casos donde se podían disolver en cloroformo.

La temperatura de transición vítrea (T_g) de los PEUs siempre fue mayor que la T_g de los precursores. Esto debido posiblemente a un aumento en el peso molecular y a la incorporación de segmentos rígidos. Igualmente se observaron cambios en T_g al aumentar el peso molecular, encontrándose que a medida que aumentaba el peso molecular ocurría un incremento en T_g , (ver figura 1). El iniciador empleado en la síntesis de los precursores también tiene influencia sobre T_g , al emplear un catalizador alifático como el BD la T_g era menor que cuando se utilizaba el MDA.

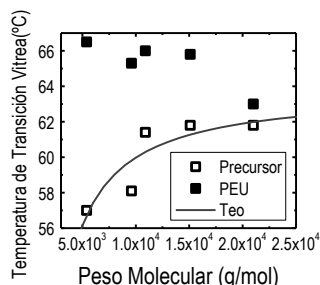


Figura 1: Variación de la temperatura de transición vítrea con el peso molecular.

Durante el paso de enfriamiento no se pudo observar, en la mayoría de los casos, el proceso de cristalización. Sin embargo, una vez se calentaban las muestras se observaba como una vez superada T_g los diferentes polímeros cristalizaban. Este fenómeno conocido como cristalización en frío es común en los poliésteres y es debido a una falta de núcleos o por una cinética de cristalización muy lenta. En estos casos, cuando la temperatura de cristalización en frío es más alta indica que el proceso de cristalización es más difícil. Se pudo observar que para los PEUs las temperaturas de cristalización siempre fueron más altas que para los precursores, tal como muestra la figura 2.

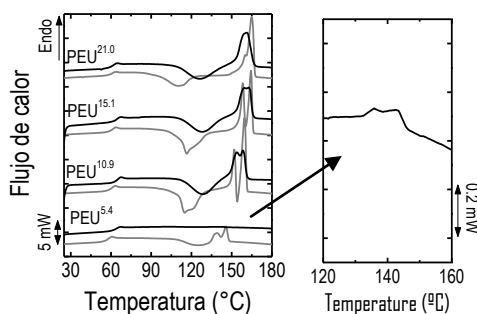


Figura 2: Corridas de calentamiento a 20°C/min para los PEUs indicados. En gris se muestran los precursores.

En cuanto a la cinética de cristalización se encontró que los PEUs cristalizan más lento que los precursores, esto debido a la incorporación de los segmentos rígidos -MDA y MDI- que dificultan la difusión de las mismas al cristal en crecimiento. En los casos en que el peso molecular es muy bajo el incremento del mismo ocasiona un aumento en la velocidad de cristalización.[3] Este comportamiento fue observado tanto en los precursores como en los PEUs. Los datos experimentales fueron ajustados empleando la teoría de Avrami. En todos los casos el ajuste fue muy bueno, superando el 50% de conversión. Para los PEUs y los correspondientes precursores el índice de Avrami típico fue entre 3 y 4

4. REFERENCIAS

- [1]. Garlotta DA J. Polym. Environ. 2001; 9: 63-84.
- [2]. Michell RM, Müller AJ, Boschetti-de-Fierro A, Fierro D, Lison V, Raquez JM, Dubois P Polymer 2012, 53: 5657-5665.
- [3]. Magill J J Polym Sci: Part C Polym. Lett. 1968; 6: 853-857.

EVALUACIÓN DE HIDROGELES DE POLI (ACRILAMIDA-CO-METIL METACRILATO) SINTETIZADOS EN DIFERENTES SOLVENTES

Rafael O. Moreno ¹, Evis K. Penott-Chang ^{1*}, María Gabriela De Souza ², Blanca Rojas de Gáscue ², Alejandro J. Müller ¹.

1: Grupo de Polímeros (GPUSB), Dpto. Ciencia de los Materiales, Universidad Simón Bolívar, Apdo. Postal 89000, Caracas 1080-A, Venezuela.

2: Universidad de Oriente. Instituto de Investigaciones en Biomedicina y Ciencias Aplicadas, IIBCA-UDO, Apdo. Postal 245, Cerro del Medio, Av. Universidad. Cumaná, Estado Sucre, Venezuela.

* epenott@usb.ve

RESUMEN

Se sintetizaron hidrogeles de Poli(acrilamida-co-metil metacrilato) mediante copolimerización por radicales libres, en agua y en etanol, utilizando diferentes proporciones de monómeros en la alimentación. Se usó *N,N*'-metilénbisacrilamida (MBAm) como agente entrecruzante y persulfato de amonio (PSA) como iniciador. Los hidrogeles se caracterizaron por las técnicas de FT-IR y gravimetría. Del análisis gravimétrico se obtuvieron los siguientes parámetros: porcentaje de hidratación en equilibrio, porcentaje de agua, el exponente de transporte n y la constante de difusión k_{dif} , a 37°C. Se encontró que los hidrogeles presentaron un mecanismo de difusión anómalo no-Fickiano. Al sintetizarlos en etanol se produjo un aumento significativo de n , con resultados cercanos al valor de $n=1$. Además, en estos últimos hidrogeles se obtuvieron los mayores porcentajes de hinchamientos, lo que podría ser atribuido a una menor reticulación de la red.

Palabras Claves: Hidrogeles, hinchamiento, difusión, acrilamida, metil metacrilato.

ABSTRACT

Poly(acrylamide-co-methyl methacrylate) hydrogels were synthesized by radical copolymerization using different monomer ratios in water and ethanol. *N,N*'-methylbisacrylamide (MBAm) was used as crosslinker and ammonium persulfate (PSA) as initiator. The hydrogels were characterized by FT-IR and gravimetry. Using gravimetry, the swelling parameters were obtained: swelling equilibrium index, water content, transport exponent n and swelling rate constant at 37 °C. It was found that hydrogels presented anomalous non Fickian diffusion mechanism. Nevertheless, hydrogels synthesized in ethanol show a significant increase in n , with values close to 1. Moreover, these hydrogels exhibited higher swelling percentages that might indicate a decrease in the network crosslink density.

Keywords: Hydrogels, swelling, diffusion, acrylamide, methyl methacrylate.

1. INTRODUCCIÓN

Un hidrogel es un polímero entrecruzado capaz de absorber grandes cantidades de agua sin disolverse. La cantidad máxima de agua en el equilibrio estará determinada por el equilibrio entre las fuerzas cohesivas de la red y las fuerzas osmóticas [1].

El porcentaje de hidratación o índice de hinchamiento (%H) y el porcentaje de agua (%W) vienen dados por:

$$\%H = \frac{m_t - m_o}{m_o} \quad \text{y} \quad \%W = \frac{m_t - m_o}{m_t}.$$

Donde m_t es la masa del hidrogel para un tiempo (t) dado, y m_o es la masa del xerogel. Para el cálculo de los demás parámetros de hinchamiento se usó la ecuación modificada de Fick:

$$F = \frac{M_t}{M_\infty} = k_{dif} t^n$$

en la cual: t es el tiempo, M_t la masa de agua absorbida en el tiempo t , M_∞ la masa de agua en equilibrio, k_{dif} una constante relacionada con la relación polímero/solvente y n el exponente que determina el mecanismo de penetración del solvente. Cuando $n=0,5$, la penetración del agua es Fickiana o Caso I (controlado por la difusión), cuando $n=1$ es el Caso II (controlada por la relajación viscoelástica de la matriz) y para $0,5 < n < 1$ la difusión es anómala (controlada de forma mixta por la relajación viscoelástica de la matriz y la difusión del solvente) [2]. En el presente trabajo se investigó el efecto de la relación AAm/MMA y del solvente empleado

en la síntesis y en las propiedades de hidrogeles de poli(AAm-co-MMA) [2,3].

2. PARTE EXPERIMENTAL

Los reactivos utilizados fueron AAm, MBAm, PSA y etanol de alta pureza empleados tal como se recibieron; y MMA al cual se le removió el inhibidor presente. Para la síntesis, se disolvieron las masas respectivas de MMA, AAm, MBAm y PSA en el solvente (agua o etanol 80 % v/v). Las soluciones fueron sometidas a ultrasonido y burbujeadas con nitrógeno. Posteriormente, se colocaron dentro de un reactor en un baño de silicona a 60 °C. Los hidrogeles purificados fueron caracterizados por FT-IR, en pastillas de KBr en un espectrofotómetro Nicolet 380, mientras que para el estudio del hinchamiento, se sumergió el xerogel en forma de disco en agua destilada a 37 °C, el cual se pesó a intervalos de tiempo establecidos, hasta que se alcanzó el equilibrio.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

El espectro de FT-IR del hidrogel de 100% AAm presentó las bandas características $\nu(\text{cm}^{-1})$: 3200-3600 (estiramiento del enlace N-H), 2950 (estiramientos C-H), 1670 y 1650 (flexión N-H y C=O del grupo amida). Los hidrogeles sintetizados con diferentes proporciones de AAm y MMA, mostraron, además de las bandas ya mencionadas, dos nuevas bandas, cuya intensidad depende del contenido de MMA, una en 1730 cm^{-1} (estiramientos C=O del grupo éster), y otra en 970 cm^{-1} (estiramiento del enlace C-C, del grupo C-CH₃).

Por otra parte, los valores de W_∞ y H_∞ muestran que los hidrogeles presentaron una tendencia a incrementar el hinchamiento y el contenido de agua en equilibrio con el aumento del contenido de AAm (Tabla 1), indicando que este monómero es el responsable del carácter hidrofílico de la matriz. Para todos los casos la difusión es del tipo anómala, lo que indica que el paso del agua hacia la matriz está controlado de forma mixta por la difusión de las moléculas de agua y la relajación viscoelástica de la red [2]. Los hidrogeles sintetizados en etanol presentaron mayores contenidos de agua, hinchamientos y n , indicando una menor densidad de entrecruzamientos.

Tabla 1. Parámetros de hinchamiento.

AAm/MMA	W_∞ (%)	H_∞ (%)	$k_{\text{dif}} \times 10^{-2} (\text{min}^{-n})$	n
(A) 100/0	90	929	2.6	0.57
(A) 90/10	91	970	2.9	0.56
(A) 60/40	89	846	2.7	0.60
(EtOH) 100/0	99	7300	0.42	0.70
(EtOH) 90/10	98	4480	0.61	0.77
(EtOH) 60/40	97	3170	0.61	0.80

(A) Sintetizados en agua destilada; (EtOH) Sintetizados en solución de etanol (80 % v/v)

Los resultados obtenidos sugieren que la polaridad del etanol puede provocar una disminución en la reticulación y una difusión controlada por la relajación viscoelástica de la matriz polimérica (Caso II, con n cercanos a 1) [2,4]. El control de las propiedades de absorción de estos geles a través de la síntesis constituye un aporte importante para aplicaciones que requieren control en las respuestas de absorción de los materiales como lentes de contacto, pañales y perlas de MMA usadas en traumatología.

4. REFERENCIAS

- [1]. F. M. Herman. Encyclopedia of Polymer Science and Technology, 3era. Ed. New York (EE.UU): Wiley- Interscience, 2004, Vol. 2 Hydrogels.
- [2]. Katime I, Katime O, Katime D. Los Materiales Inteligentes de este milenio: Los hidrogeles macromoleculares. Síntesis, propiedades y aplicaciones. Bilbao (España): Edit. UPV, 2004.
- [3]. Schott H, J. Pharm. Sci., 1992. 81(5); 467- 470.
- [4]. Guidos A, Alvaro L, Simone F, Die Makromol. Chem., 1971.; 144 (356); 235-244.

INFLUENCIA DE LA ADICIÓN DE NANOSÍLICE EN LA CRISTALIZACIÓN Y PROPIEDADES TENSILES DE MEZCLAS 80/20 DE PP/PA6 Y PP/PC

Vladimir A. De Amicis¹, Marco A. Moncerrate¹, Fouad Laoutid², Leila Bonnaud², Phillipe Dubois², Johan J. Sánchez^{1*}, Alejandro J. Müller^{1*}

1: Grupo de Polímeros USB, Dpto. de Ciencia de los Materiales, Universidad Simón Bolívar, Caracas 1080-A, Venezuela

2: Center of Innovation and Research in Materials & Polymers (CIRMAP), Lab. of Polymeric and Composite Materials, University of Mons & Materia Nova Research Center, Bélgica

* e-mail: jjsanchez@usb.ve, amuller@usb.ve

RESUMEN

Se estudió el efecto de la adición de 5% de una nanosílice (NS) hidrofóbica sobre la cristalización y propiedades tensiles del PP y de mezclas ricas de éste (80%) con poliamida 6 (PA6) o con policarbonato (PC). Al evaluar la morfología de fases de las mezclas por microscopía electrónica se verificó el efecto “emulsificante” de la NS al reducir el tamaño de la fase dispersa (PA6 o PC). Se estudió la cinética de nucleación y de cristalización de la matriz de PP, destacando la acción nucleante de la PA6 sobre el PP. Finalmente, se evaluaron las propiedades tensiles, en donde el efecto de la NS en todas las mezclas fue reducir apreciablemente la deformabilidad en comparación con el PP puro, a pesar de haber promovido una disminución del tamaño de partícula, posiblemente por una pobre adhesión interfacial en las mezclas.

Palabras Claves: Polipropileno (PP), mezclas inmiscibles, nanocargas, propiedades tensiles, cristalización.

ABSTRACT

The effect of adding 5% of a hydrophobic nanosilica (NS) on the crystallization and tensile properties of PP and PP rich blends (80%) with polyamide 6 (PA6) or polycarbonate (PC) were studied. Upon evaluating the phase morphology of the blends by electron microscopy an "emulsifier" effect of the NS was verified since the size of the dispersed phase (PA6 or PC) was substantially reduced. The kinetics of nucleation and crystallization of the PP matrix was studied, highlighting the nucleating activity of PA6 on the PP. Finally, the tensile properties were evaluated, where NS produced a significant reduction of the deformability of all the blends as compared with pure PP. In spite of promoting a particle size reduction, a poor interfacial adhesion of blend components may be impairing the deformation of the PP matrix.

Keywords: Polypropylene (PP), immiscible blends, nanofillers, tensile properties, crystallization.

1. INTRODUCCIÓN

En los últimos años, los polímeros mezclados con nanocargas inorgánicas han cobrado mucho interés, ya que en algunos casos las mejoras conseguidas en las propiedades son mayores que la de los polímeros cargados convencionalmente, con sólo utilizar una fracción volumétrica igual o menor al 5% de nanocarga [1]. Así, el objetivo de este trabajo fue estudiar la cristalización y propiedades tensiles de una mezcla rica en PP (80%), con una fase dispersa semicristalina o amorfa, cuya dispersión pudiera ser regulada con la adición de nanosílice.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Los materiales utilizados fueron: un PP isotáctico, una poliamida 6 (PA6), un policarbonato (PC) reciclado y una nanosílice (NS) pirogénica tratada con hexametil-disiloxano para incrementar su hidrofobicidad. Las mezclas, con y sin NS, fueron obtenidas por mezclado en fundido y contenían un 80% en peso de PP y un 20% de fase dispersa (PA6 ó PC). En las mezclas con NS, ésta es un 5% en peso del total (ver ref. [2] para detalles sobre los materiales y preparación de las mezclas). A partir de las mezclas, se moldearon por compresión a 230°C, láminas con un espesor de 0,5 mm enfriados bruscamente. Bajo las mismas condiciones experimentales citadas en la ref. 2: se evaluó la morfología de fases de las mezclas por Microscopía Electrónica de Barrido y de Transmisión (SEM y TEM), la cinética de nucleación y de crecimiento esferulítico por Microscopía Óptica de Luz Polarizada (PLOM), y se estudió el comportamiento de cristalización y fusión “estándar” de los materiales por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC). Finalmente, se realizaron ensayos de tracción a 10 mm/min y 23°C, usando probetas halterio ASTM D638-10 tipo V, troqueladas de las láminas.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Del estudio morfológico por SEM se observó que la NS reduce fuertemente el tamaño de partícula de la fase dispersa con una distribución más homogénea de tamaño. Con apoyo de TEM, tal reducción es atribuida a la ubicación selectiva de la NS en la intercara entre la fase dispersa y la matriz de PP (Figura 1), actuando como un “emulsificante”, evitando la coalescencia del componente minoritario [2,3]. Los resultados obtenidos para la velocidad de crecimiento esferulítico indican que no existe mayor influencia de la fase dispersa (PA6 o PC) o de la NS sobre la cinética de cristalización del PP. Mientras que por DSC, no se observó mayor variación de la cristalinidad del PP en las polimezclas y se detectó una cristalización fraccionada de la PA6 cuando se adiciona NS (ver flecha en Figura 2) [2]. En cuanto a la densidad de núcleos realizado por PLOM, los resultados mostraron que existe un fuerte efecto nucleante de la PA6 sobre el PP (con y sin NS), aspecto que se observó en menor grado en los barridos de enfriamiento por DSC, mientras que para los demás materiales (PP/NS y mezclas PP/PC con y sin NS) no se observaron variaciones importantes.

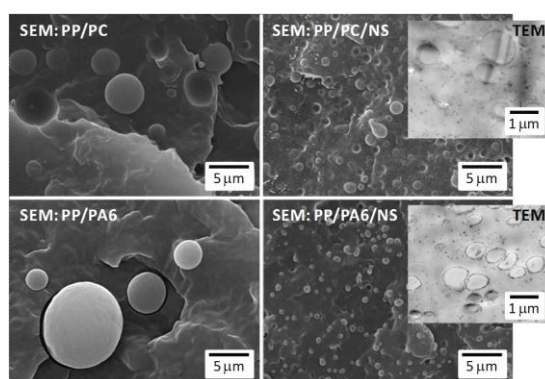


Figura 1. Morfología de fases de las mezclas

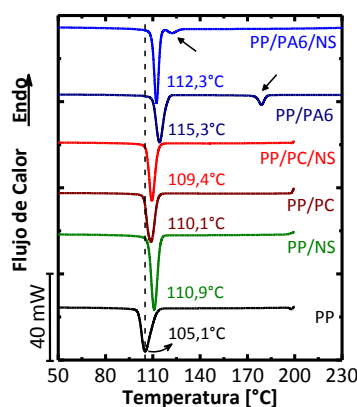


Figura 2. Barridos de Enfriamiento en DSC

Tabla 1. Propiedades tensiles de los materiales estudiados.

Material	E [MPa]	ϵ_b [%]
PP	940 ± 60	680 ± 60
PP/NS	1120 ± 30	370 ± 70
PA6	840 ± 90	320 ± 70
PP/PA6	1050 ± 70	5 ± 2
PP/PA6/NS	1020 ± 80	3,7 ± 0,2
PC	1750 ± 50	53 ± 0,4
PP/PC	1190 ± 90	320 ± 60
PP/PC/NS	1290 ± 80	2,6 ± 0,2

De los ensayos de tracción (Tabla 1), se observó poca variación del módulo elástico (E) cuando al PP se le adiciona NS, PA6 y PA6/NS, mientras que hay un leve aumento con PC. En cambio, destacan las diferencias en la deformación a la ruptura (ϵ_b) al comparar el PP puro con el resto de los materiales. La NS le causa al PP una pérdida de su deformabilidad, que ha sido explicada por un mecanismo de descohesión entre PP y NS [4]. Por otro lado en las mezclas, aunque la NS mejoró la dispersión, éstas se comportan aún más frágiles, lo que sugiere que la NS no promueve una buena transferencia de esfuerzos entre la matriz y la fase dispersa, posiblemente por una pobre adhesión interfacial y que el tamaño de la fase dispersa podría no ser el adecuado para controlar la propagación de grietas a partir de las cavitaciones en la interfase por la pobre adhesión.

4. CONCLUSIONES

La NS genera una importante reducción y homogeneidad del tamaño de la fase dispersa de las mezclas, efecto atribuido a la ubicación preferencial de la NS sobre la intercara de los polímeros, actuando como “emulsificante”. Sin embargo, las propiedades tensiles muestran que el PP pierde fuertemente su deformabilidad cuando se le adiciona NS así como al ser mezclado con PA6 o PC. En cuanto a la cristalización, el crecimiento esferulítico propio del PP no se vio mayormente afectado así como la cristalinidad, detectándose sólo un efecto nucleante al adicionar PA6.

5. REFERENCIAS

- [1]. Tjong SC. Mat. Sci. Eng. R 2006; 53(3-4): 73-197.
- [2]. Laoutid F, Estrada E, Michell RM, Bonnaud L, Müller AJ, Dubois P. Polymer 2013; 54(15): 3982-3993.
- [3]. Laoutid F, François D, Paint Y, Bonnaud L, Dubois P. Macromol. Mater. Eng. 2013; 298(3): 328-338.
- [4]. Zhou RJ, Burkhart T. J. Mater. Sci. 2011; 46(5): 1228-1238.

EFECTO DE IMPUREZAS OXIGENADAS SOBRE LA ACTIVIDAD DE UN SISTEMA CATALÍTICO ZIEGLER-NATTA UTILIZADO EN LA POLIMERIZACIÓN DE ETILENO

Otto Soto^{1*}, Johana Carrero², Edgar González¹, Maria Sanchez¹, Eddy Nuñez¹, Juan Fernandez²

1: Laboratorio de catálisis Ziegler-Natta, Investigación y Desarrollo C.A, Complejo Petroquímico Ana María Campos, Venezuela.

2: Laboratorio de Química Inorgánica, La Universidad del Zulia. Maracaibo, Venezuela.

* E-mail: osoto@indesca.com

RESUMEN

La presencia de impurezas en reacciones de polimerización utilizando catalizadores Ziegler-Natta afecta el desempeño de los mismos, y en consecuencia la productividad del sistema catalítico. En este trabajo se presenta un estudio del efecto de tres impurezas polares oxigenadas: acetona, etanol y agua, sobre la productividad del sistema catalítico $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2/\text{Al}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$, utilizado en la polimerización de etileno. Se encontró que un aumento en la concentración de estas impurezas provocó una disminución en la productividad siendo la acetona la que generó la caída más pronunciada.

Palabras Claves: polietileno, sistema catalítico Ziegler-Natta, polimerización en suspensión.

ABSTRACT

The performance of Ziegler-Natta catalyst in polymerization reaction is affected by the presence of active impurities and the productivity of these system decreases accordingly. the effect of three different species (namely methyl ketone, ethanol or water) on the performance of $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2/\text{Al}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$ catalytic system used in the ethylene polymerization, was studied. It was found that the higher the concentration of impurities causes lower the productivity. When methyl ketone was used as a contaminant, the productivity decreased sharply.

Keywords: impurity, Ziegler-Natta catalytic system, suspension polymerization, productivity

1. INTRODUCCIÓN

Las resinas poliolefínicas, se sintetizan industrialmente mediante la polimerización a través de catálisis coordinativa, utilizando catalizadores de tipo Ziegler-Natta. Los catalizadores Ziegler-Natta son altamente dependientes de las condiciones de reacción, son afectados por la presencia de impurezas, tales como agua, oxígeno, cetonas, acetileno, sulfuros, monóxido de carbono, dióxido de carbono, entre otros. Estos componentes pueden reaccionar de manera irreversible con el catalizador, causando la disminución en la actividad del mismo. [1-2]

2. PARTE EXPERIMENTAL

Materiales: Para llevar a cabo las reacciones de polimerización se utilizó TiCl_4 soportado sobre MgCl_2 como pre-catalizador, trietilaluminio (TEA) como co-catalizador, hexano como medio de solución y etileno como monómero, todos suministrados por Poliolefinas internacionales C.A. Se empleó hidrógeno (U.A.P, AGA) como regulador de la masa molecular; etanol (Riedel-de Haën, p.a 99.8% de pureza), acetona (Riedel-de Haën, p.a 99.8% de pureza) y agua (Tipo-1, PEQUIVEN) como impurezas oxigenadas. Los reactivos, gases y disolventes fueron manipulados bajo una corriente de Nitrógeno (U.A.P, AGA). Se purificó el hexano haciéndolo pasar por un sistema conformado por columnas rellenas de tamiz molecular de 3-10Å. El contenido de humedad fue verificado a través del método Karl Fisher empleando un KF Coulometro Metrohm.

Reacciones de polimerización: En un reactor Büchi de acero inoxidable (1L), se inyectó hexano, trietilaluminio y el precatalizador Ziegler-Natta. Se introdujo hidrógeno al reactor 2,2 bares y luego se inyectó etileno hasta alcanzar una presión de 10,30 bares. La reacción se llevo a cabo a una temperatura de 80°C durante 2 horas. La adición controlada de cada impureza, se realizó inyectando una disolución de las especies a evaluar en hexano, en una cantidad correspondiente a la concentración deseada.

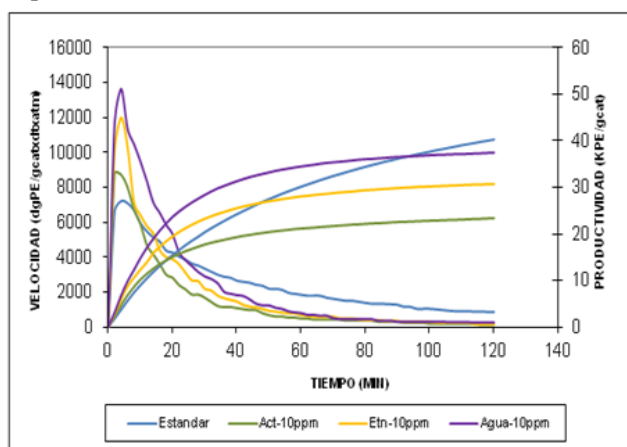
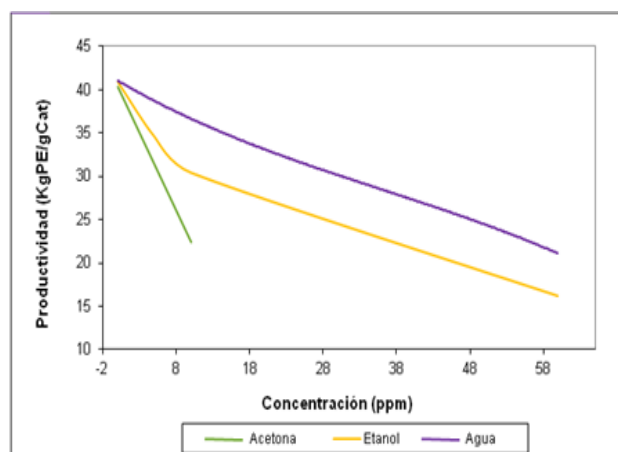
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Se estudió el efecto de moléculas oxigenadas con distintos grupos funcionales, acetona, agua o etanol, adicionadas en pequeñas cantidades, sobre la productividad del sistema catalítico $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2/\text{Al}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$. En la tabla 1, se muestra el efecto de la adición de las moléculas oxigenadas sobre la productividad global del sistema catalítico.

Tabla 1. Efecto de la concentración de impurezas oxigenadas en la polimerización de etileno.

	<i>Productividad (KPE/gCAT)</i>		
	Acetona	Etanol	Agua
3	36.66 ± 2.538	34.65 ± 0.692	37.18 ± 2.531
5	27.20 ± 3.302	30.43 ± 2.941	32.64 ± 0.424
8	27.09 ± 1.117	27.72 ± 2.913	27.52 ± 1.499
10	22.95 ± 0.601	16.21 ± 1.576	21.04 ± 1.774
Estándar	40.28 ± 5.515		

Se encontraron disminuciones de la productividad que van de 3,1 a 24,07 Kg PE/g donde se aprecia una tendencia a la disminución de la productividad como respuesta al aumento en la concentración de cada impureza.

**Figura 1.** Efecto de la concentración de impurezas oxigenadas en la polimerización de etileno.**Figura 2.** Efecto de la concentración de impurezas oxigenadas sobre la productividad.

Esto puede ser atribuido a un bloqueo de los sitios activos en el catalizador por parte de especies resultantes de la reacción entre la impureza y el catalizador, lo que a su vez impediría la coordinación de la olefina y se traduciría en una disminución de la actividad. El efecto más pronunciado sobre la productividad se observa con la adición de acetona. Esto se puede apreciar en la Figura 1, donde se presenta el efecto de cada impureza a la misma concentración. La acetona en una concentración de 10ppm, lleva a una disminución del 43%, por encima del efecto provocado por la adición de agua (8%) o etanol (24%), a la misma concentración.

En la Figura 2 se muestra el comportamiento de las diferentes impurezas sobre la actividad, se observa para los tres casos una tendencia lineal a la disminución de la productividad con respecto al aumento de la concentración de la impureza. Al compararse las pendientes de las tres rectas, se puede establecer el siguiente orden con respecto al efecto sobre la productividad:



4. CONCLUSIONES

El efecto de tres impurezas oxigenadas sobre la actividad de un sistema catalítico Ziegler-Natta mostró disminución en la productividad con el aumento en la concentración de dichas impurezas, la acetona registró la caída más pronunciada, quizás debido a un mayor bloqueo de los sitios activos del catalizador.

5. REFERENCIAS

- [1]. Zhenghong, L., Zhikai, C., Yoatang, S., 2006, "Effects of Impurity on Propylene Polymerization", Chinese J. Chem. Eng., 14, 194-199.,
- [2]. M., Hegedus, L., McCabe, R., 1980, "Catalyst Poisoning", Catalyst Deactivation, 471-489. *Polym. Sci. B: Polym. Phys.* 1993; 31 (10): 1383-1393.

ESTUDIO DE LA CAPACIDAD ABSORBENTE DE GELES SEMI-INTERPENETRADOS OBTENIDOS A PARTIR DE ACRILAMIDA Y QUITOSANO EN FLUIDO FISIOLÓGICO SIMULADO

María G. De Souza ^{1,2}, Blanca Rojas de Gascue ^{1*}, Blanca Otero ^{1,2}, José L. Prin ¹, Arnaldo Ramírez ¹, Yelitza Figueroa ¹, Marinela Colina ³, Issa Katime ⁴.

1: Departamento de Ciencia de los Materiales, Instituto de Investigaciones en Biomedicina y Ciencias Aplicadas “Dra. Susan Tai” de la Universidad de Oriente (IIBCA-UDO). Cumaná, Venezuela.

2: Departamento de Química. Instituto Universitario de Tecnología Cumaná. Cumaná, Venezuela.

3: Facultad Experimental de Ciencias, Departamento de Química. Laboratorio de Química Ambiental. Universidad del Zulia. Maracaibo, Venezuela.

4: Grupo de Nuevos Materiales y Espectroscopia Supramolecular, Universidad del País Vasco. Bilbao, España.

* e-mail: blanca_gascue@yahoo.com

RESUMEN

Con la finalidad de evaluar la influencia de algunos fluidos del cuerpo sobre las propiedades de los hidrogeles (HG), en este trabajo se estudiaron las propiedades absorbentes de HG semi-interpenetrados (IPN) obtenidos a partir de acrilamida (AAM) y quitosano (Q). Para ello se utilizó una solución salina balanceada de Hanks, que es un fluido fisiológico que simula el plasma sanguíneo. Los HG semi-IPN sintetizados a partir de AAM y Q, por análisis gravimétrico se sometieron a estudios de absorción, tanto en agua desionizada como en solución de Hanks. Los resultados obtenidos permitieron determinar parámetros cinéticos que indicaron que la incorporación de Q al HG de poli(acrilamida) (PAAm) incrementa ligeramente la capacidad de absorción frente a los fluidos estudiados y que el Q le confiere al HG mayor afinidad con la solución de Hanks. El análisis por dispersión de rayos X (MEB-EDX) demostró la interacción de los HG con los elementos constituyentes de la solución de Hanks. Los resultados alcanzados confirman que los HG poseen buena afinidad con el fluido fisiológico simulado, y, en consecuencia presentan un gran potencial para las aplicaciones médicas.

Palabras Claves: poli(acrilamida), quitosano, absorción, solución de Hanks.

ABSTRACT

In order to evaluate the influence of some body fluids on the hydrogels (HG) properties, in this work was studied the absorption properties of semi-interpenetrating (IPN) HG obtained from acrylamide (AAM) and chitosan (Q). To achieve this objective we employment a Hanks balanced salt solution, which is a physiological fluid that simulates the blood plasma. The semi-IPN hydrogels synthesized from AAM and Q, were subjected to absorption studies by gravimetric analysis, both in deionized water as in Hanks solution. The results of kinetic parameters indicated that the addition of Q to polyacrylamide (PAAm) hydrogel slightly increases the absorption capacity of the fluid and the Q confers greater affinity with Hanks solution. The X-rays diffraction analysis showed interaction between HG and the constituent elements of the Hanks solution. The results obtained confirm that the HG exhibit good affinity with the simulated body fluid, and therefore have great potential for medical applications.

Keywords: polyacrilamylde, chitosan, absorption, Hanks solution.

1. INTRODUCCIÓN

Los hidrogeles (HG) sintetizados a partir de polímeros naturales, se han convertido en la clave de numerosas aplicaciones biomédicas. La glucosamina (G) es uno de los principales componentes del quitosano, polímero de gran interés en la actualidad, y que se obtiene a partir de la quitina (elemento estructural en el exoesqueleto de los crustáceos) por desacetilación. La G es conocida por sus propiedades de biocompatibilidad, biodegradación y propiedades bioadhesivas, no es tóxica y optimiza los resultados de la cicatrización de heridas y formación de hueso, por lo que es muy utilizado para regenerar tejidos especialmente en el área de traumatología.

Diversos HG están comenzando a utilizarse en aplicaciones de contacto con sangre debido a la baja adsorción de proteínas que poseen [1]. Por tal motivo, y debido a las ventajosas propiedades del Q, este trabajo propone el uso del Q en HG semi-IPN con PAAm, y el estudio de su capacidad absorbente en solución de Hanks, la cual simula el fluido corporal [2].

2. PARTE EXPERIMENTAL

Para llevar a cabo la síntesis de los HG, el Q (10%) se disolvió en 6 mL de ácido acético glacial, a temperatura ambiente por 24 h, a continuación se mezcló con una solución acuosa de AAm (90%) y NNMB (1%), donde se agregó el PSA, y se llevó a un ultrasonido durante 20 min. Finalmente, la solución se calentó a 60°C en baño de aceite, con atmósfera inerte de nitrógeno aplicada inicialmente durante 20 min en un tubo de síntesis sellado. Al cabo de 3 horas, el producto se purificó y deshidrató.

El estudio de la cinética de absorción de los HG se realizó sumergiendo las pastillas (0,1 g) en los fluidos de estudio, y registrando el incremento de masa en función del tiempo. El HG se mantuvo durante 7 días en la solución de Hanks, que consiste en un medio de cultivo usado en investigación biomédica para conservación celular, y es considerada un fluido fisiológico simulado. La misma contiene principalmente NaCl, Glucosa, KCl y NaHCO_3 [3]. Luego el HG fue deshidratado y preparado para analizarlo mediante dispersión de rayos X en un microscopio electrónico por barrido (MEB) marca Hitachi Field Emission, Modelo S-800.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Entre los parámetros cinéticos calculados (Tabla 1), se observó que el máximo contenido de fluido absorbido (% W_∞) por parte de los HG, tendía a aumentar con la incorporación del Q a la estructura de la PAAm. Indicando que el Q incrementó la afinidad de los HG con los componentes iónicos del fluido corporal. No obstante, la disminución en los valores de la constante de rapidez de absorción (k) y del coeficiente de difusión (D), revelan que la presencia del Q redujo la rapidez de absorción del fluido corporal al interior del hidrogel semi-IPN PAAm/Q.

Tabla 1. Parámetros cinéticos de la hidratación o hinchamiento del HG en la solución de Hanks.

Fluido	HG	W_∞ (%)	$k \cdot 10^4$ (min^{-1})	n	$D \cdot 10^6$ (cm^2/min)
Solución de Hanks	PAAm	89,3	9,86	0,416	4,24
	PAAm/ Q 90/10	90,1	6,16	0,392	2,73

El análisis por dispersión de rayos X acoplado a un MEB, corroboró la interacción que se generó entre la estructura del HG con los iones de sodio y cloro presentes en la solución de Hanks (Figura 1).

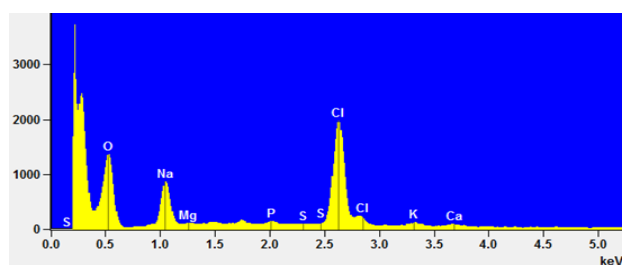


Figura 1. Espectro del análisis MEB-EDX del HG de poli(acrilamida) en solución de fluido fisiológico simulado.

4. REFERENCIAS

- [1]. Katime I, Katime O, Katime D. Los materiales inteligentes de este milenio: Los hidrogeles macromoleculares. Síntesis, propiedades y aplicaciones. España: Serv. Editorial UPV (2004)
- [2]. Jalota S, Bhaduri S, Cuneyt A, Materials Science and Engineering C 28, 129-140 (2008)
- [3]. Kokubo T, Kushitani H, Sakka S, Kitsugi T, Yamamuro T, J. Biomed. Mater. Res., **24**, 721 (1990)
- [4]. Rojas de Gáscue B, Rodríguez R, Prin JL, Ramírez A, Astudillo H, Contreras D, Rojas L, Figueroa Y, Ramírez M, Katime I. Rev. Iberoam. Polim. 2011, 12(6): 342-351

FORMATION OF DNA COMPLEXES WITH SPERMINE AND POLYLYSINE DERIVATIVES

Angel Francisco Medina Oliva¹, Karl Fischer¹, Manfred Schmidt^{1*}

1: Institut für Physikalische Chemie, Johannes Gutenberg Universität. Mainz, Germany

* e-mail: medinaolivaangel@yahoo.com

RESUMEN

En este trabajo se estudió la interacción entre ADN y moléculas con cargas positivas (surfactantes y polímeros) a través de técnicas de difusión dinámica (DLS) y estática (SLS) de la luz. Contrario a la creencia común respecto a los complejos polielectrolitos, se determinó que los complejos de ADN preparados en este trabajo contienen sólo una molécula del polianión. Al formar complejos con el copolímero de bloques polilisina-b-poliétilen glicol en medio acuoso, 100% de las cargas del ADN fueron neutralizadas con un pequeño exceso del catión.

Palabras Claves: complejos de polielectrolitos, ADN, masa molar, eficiencia de formación de complejos.

ABSTRACT

The interactions between DNA and positively-charged molecules (i.e. surfactants and polymers) have been studied in aqueous solutions through Dynamic (DLS) and Static (SLS) Light Scattering techniques. Contrary to the common believe about polyelectrolyte complexes, it was determined that the DNA complexes prepared in this studied contained only one polyanion molecule. When complexes are formed with polylysine-b-polyethylene glycol block copolymer in aqueous solution, 100% of the DNA charges are neutralized with a small excess of the cation.

Keywords: polyelectrolyte complexes, DNA, molar mass, efficiency of complex formation

1. INTRODUCTION

The formation of complexes with DNA (for applications such as gene therapy [1]), is characterized by multimolecular structures [3, 4]. The main objective of this work is to form DNA complexes consisting of only one polyanion. For this purpose, DNA complexes were formed in aqueous solutions with cations containing a hydrophilic block in order to obtain water-soluble complexes even after the neutralization of the DNA charges.

2. EXPERIMENTAL SECTION

Complex formation. An aqueous solution of DNA pUC19 $c=0.05\text{g/l}$ was titrated directly in a light scattering cuvette with one of the multivalent cations shown in figure 1. The ionic strength of the solution is given by a 5 mM phosphate buffer $\text{pH}=7.0$.

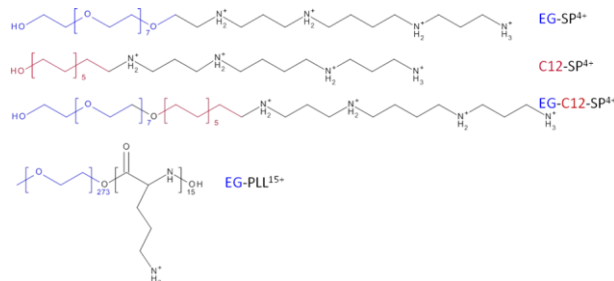


Figure 1. Multivalent cations used to form complexes with DNA in aqueous solutions: (a) polyethylene glycol-b-spermine (EG-SP⁴⁺), (b) dodecylspermine (C12-SP⁴⁺), (c) polyethylene glycol-b-dodecylspermine (EG-C12-SP⁴⁺), polyethylene glycol-b-polylysine (EG-PLL¹⁵⁺) (EG-PLL received from Prof. Kataoka, Tokyo University).

Static and dynamic light scattering. Static light scattering (SLS) measurements were performed with an ALV-SP86 goniometer, an ALV-3000 correlator, a Uniphase HeNe laser (25 mW output power at $\lambda=632.8\text{ nm}$ wavelength) and ALV/High QE APD avalanche diode fiber optic detection system. For dynamic light scattering (DLS) a multiangle equipment (8 detectors separated by 17° each) consisting of an ALV/CGS/-8F DLS/SLS 5022F goniometer, 7004 correlator, a APD avalanche photodiode optic detection system and a

Uniphase HeNe ion laser (21 mW output power at $\lambda=632.8$ nm wavelength) was used. The complex solutions were typically measured from 30 to 150° in steps of 5° (SLS) or with a multiangle light scattering apparatus positioning the first detector at 30° and at 39°. Samples were filtered through a: GHP 200 nm DNA and spermine derivatives (a, b, and c from figure 1) and GS 220 nm for EG-PLL.

In order to evaluate properly the data, the following equation was deduced

$$\frac{Kc_{DNA}}{R} = \frac{1}{\left(\frac{M_{cation}^2}{M_{DNA}} f^2 + 2M_{cation}f + M_{DNA} \right)}$$

Where M_{cation} and M_{DNA} are the molar masses of the cation and the DNA respectively, c_{DNA} is the concentration of DNA without the bound cations and f is the number of cations per DNA molecule.

3. RESULTS AND DISCUSSIONS

In figure 2 it could be observed that the molar mass of the complexes remains below or equal to the maximum theoretical molar mass calculated for DNA with 100% of charge neutralized at any mixing charge ratio N+/P-. Thus, it is evidence that the complexes contain only one polyanion molecule and therefore there is no aggregation due to, for instance, hydrophobic interactions, or inter complex bridging. Also, the fact only one of the complexes with the studied cations achieve the maximum theoretical molar mass even after adding an excess of more than five-folds of positive charges and after having reached a plateau in the molar mass suggests that there is an equilibrium of the cations between the free and bound (to DNA) states. Steric hindrance or changes in the DNA conformation could be two possible explanations for the binding equilibrium of the cations.

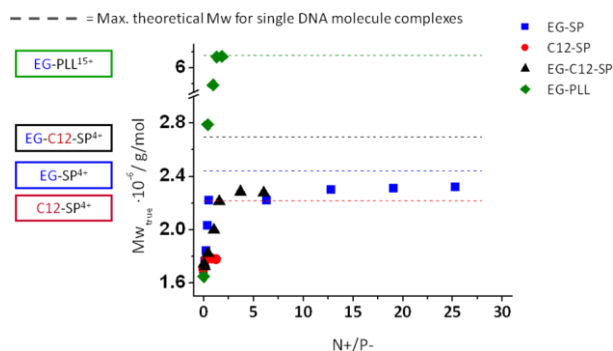


Figure 2. Molar mass of DNA complexes against mixing charge ratio N+/P-. The dashed lines represent the maximum theoretical molar mass for single-DNA-molecule complexes

Only in the case of the spermine derivative with a hydrophobic tail (C12-SP⁴⁺) precipitation was observed.

4. CONCLUSIONS

Except for DNA+C12-SP⁴⁺, all of the formed complexes consist of one DNA molecule. The EG-PLL seems to be the “ideal” condensing agent for DNA. The requirements of complex formation with 100% of the DNA charges neutralized with a very high efficiency (more than 80%) and consisting of only one DNA molecule were fulfilled.

5. REFERENCIAS

- [1]. Park S, Healy K, J. Controlled.Release. 2004; 95: 639-651.
- [2]. Pack D, Hoffmann A, Pun S, Stayton P, Nature Reviews: Drug Discovery. 2005; 4: 851-593.
- [3]. Störkle D, Duschner S, Heimann N, Maskos M, Schmidt M, Macromolecules. 2007; 40: 7998-8006.

EVALUACIÓN DE POLIETILENOS MODIFICADOS PARA APLICACIONES POTENCIALES EN LA CIRUGÍA ORTOPÉDICA UTILIZANDO COMO HERRAMIENTA EL FRACCIONAMIENTO TÉRMICO GENERADO MEDIANTE AUTONUCLEACIÓN Y RECOCIDOS SUCESIVOS (SSA)

Blanca Rojas de Gascue^{1*}, Jesús Rivero¹, José Luis Prin², Arnaldo T. Lorenzo² y Alejandro J. Müller²

1: Universidad de Oriente. Instituto de Investigaciones en Biomedicina y Ciencias Aplicadas “Dra. Susan Tai”, IIBCAUDO, Laboratorio de Polímeros, Departamento de Ciencia de los Materiales. Cerro del Medio, Av. Universidad. Cumaná, Estado Sucre, Venezuela.

2: Grupo de Polímeros USB (GPUSB), Departamento de Ciencia de los Materiales, Universidad Simón Bolívar, Apartado Postal 89000, Caracas 1080-A, Venezuela.

* e-mail: blanca_gascue@yahoo.com

RESUMEN

En este trabajo se evaluaron mediante la técnica de fraccionamiento térmico conocida como Autonucleación y Recocidos Sucesivos (SSA) polietilenos modificados en el laboratorio con acrilamida (AAM) y dietilmaleato (DEM) para mejorar su carácter apolar, en piezas con aplicaciones potenciales en la cirugía ortopédica. De igual forma se evaluaron piezas de PE pertenecientes a implantes articulares para cirugías ortopédicas, formados por componentes protésicos constituidos por el par metal-polietileno. Con la ayuda de SSA se pudo realizar una estimación aproximada de la cantidad de entrecruzamientos de la pieza. Estos resultados demuestran que la técnica SSA es una herramienta poderosa para caracterizar piezas de PE de uso biomédico.

Palabras Claves: Polietileno, SSA, Fraccionamiento Térmico, Implantes.

ABSTRACT

In this work, polyethylenes modified with acrylamide (AAM) and diethylmaleate (DEM) to improve their apolar character in materials with potential applications for orthopedic surgery were evaluated by the thermal fractionation technique known as Successive Self-nucleation and Annealing (SSA). Similarly PE belonging to parts for orthopedic joint implants, that were prosthetic components formed by metal-polyethylene pairs, were evaluated. With the aid of SSA, the approximate amount of crosslinks in the material was estimated. These results demonstrate that the SSA technique is a powerful tool for characterizing PE parts for biomedical use.

Keywords: Polyethylene, SSA, Thermal fractionation, Implants.

1. INTRODUCCIÓN

El rango de aplicaciones de los polietilenos se ha extendido gracias a la gran variedad de modificaciones a las que pueden ser sometidos, en el reactor de polimerización o en procesos post-reactor, y pueden mejorar algunas de las limitaciones del polietileno (propiedades mecánicas y carácter apolar entre otras).

En este trabajo se presentan modificaciones en polietilenos (PE) con aplicaciones potenciales en implantes articulares para cirugías ortopédicas, formados por componentes protésicos constituidos por el par metal-polietileno, donde se reportan diferentes tipos de fallas en la literatura [1]. Entre las modificaciones presentadas en este trabajo está la reticulación y la funcionalización en etapas del PE con dos tipos de monómeros funcionales. Las propiedades de los polietilenos ramificados, funcionalizados o entrecruzados vienen determinadas por la distribución de los defectos (comonomero, ramificación o punto de entrecruzamiento) sobre las cadenas poliméricas. En este trabajo se aplica a los PE, para caracterizar tales heterogeneidades, un fraccionamiento térmico en el Calorímetro Diferencial de Barrido (DSC) siguiendo la técnica de autonucleación y recocidos sucesivos (SSA) diseñada por Müller *et al.* [2]. En este trabajo se empleó el SSA como una herramienta de utilidad, no sólo para la caracterización de los PE modificados sino también, para el control de calidad del PE reticulado de las copas acetabulares.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Funcionalización en dos etapas de un polietileno de alta densidad modificado con acrilamida (AAM) y

dietilmaleato (DEM): En la primera etapa del experimento se llevó a cabo la funcionalización empleando la metodología ya reportada anteriormente [3]. Para la funcionalización con una segunda etapa, luego de haberse completado la funcionalización del PEAD escogido con AAm, se adicionó nuevamente 0,15 ml de iniciador y se añadió en una proporción 1:1 con el PEAD, el agente funcionalizante DEM y se dejó completar la reacción durante 67 min. más. Una vez, finalizado el tiempo de reacción, el producto se precipitó en acetona fría, se filtró, se pulverizó, se sometió a una extracción Soxhlet con acetona durante 9 h y por último se secó al vacío durante 12 h, a 60°C.

Autonucleación y Recocidos sucesivos (SSA): La técnica de autonucleación y recocidos sucesivos (SSA) se basa en la acumulación de procesos de autonucleación y recocidos, usando el DSC. Este experimento involucra luego de la autonucleación ideal del material, el fraccionamiento térmico producto de la cristalización isotérmica y recocido a temperaturas decrecientes con pasos de calentamiento intercalados diseñados para refinar las fracciones [4]. El SSA se aplicó a los PE antes y después de ser funcionalizados, y, a modo comparativo, se evaluaron algunas copas acetabulares.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Los barridos de calentamiento fueron obtenidos en el DSC después de aplicar SSA desde 127°C hasta 97°C, al PEAD antes y después de ser modificado, con el fin de poder corroborar los cambios estructurales generados por efecto de los monómeros polares que se injertaron para aumentar el carácter polar del PE. En este calentamiento final se pudo apreciar que después de la funcionalización con ambos monómeros, el PEAD sufre un importante cambio en la distribución de fracciones térmicas y que la fracción de las secuencias cristalizables más largas se perdió completamente, aumentado las fracciones vecinas (que funden a menor temperatura), las cuales representan fracciones lineales más cortas formadas por los defectos introducidos por la AAm y el DEM (las ramas no entran a los cristales).

Por su parte los barridos de calentamiento generados para los acetábulos de PE después de ser evaluados mediante SSA, arrojaron (al ser deconvolucionados) 6 endotermas cuyas T_m pico fueron: 133,5; 129, 124, 118, 112 y 107. Al sustituir estos valores en la siguiente ecuación se pudo despejar CLP[4]:

$$T_m = -2.18 \times \text{CLP} + 134$$

donde CLP representa los puntos de entrecruzamiento (average cross-link points (CLP)) en los PE de los acetábulos, resultando un rango de puntos de entrecruzamiento entre 2 y 13 carbonos por cada 1000 átomos de carbono [6]. Estos resultados demuestran que la técnica SSA es una herramienta poderosa para caracterizar la calidad de las piezas de PE de uso biomédico, al evaluar su contenido de entrecruzamientos.

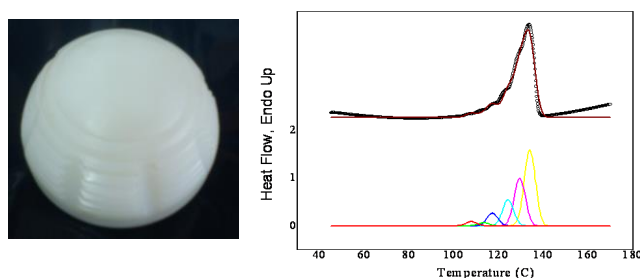


Figura 1. Barrido final obtenido en el DSC después de aplicar el protocolo SSA desde 131 a 101 °C al implante (izquierda) y deconvolución obtenida a partir del barrido de calentamiento (abajo).

4. REFERENCIAS

- [1]. Currier B, Currier J, Mayor M, Lyford K, Collier J Van D. *J Bone Joint Surg. Am.* 2007; **89**: 2023-2029.
- [2]. Müller AJ, Arnal ML. *Prog. Polym Sci.* 2005; **30**, 559–603
- [3]. Rojas de Gáscue B, López J, Prin JL, Hernández G, Reyes Y, Marcano LM, López Carrasquero F, Puig C, Müller AJ. *Interciencia.* 2005, **30** (7): 388-394
- [4]. Rojas de Gáscue B, Prin JL, Hernández G, Vallés E, Lorenzo AT, Müller AJ, *J. Therm. Anal. Calorim.* 2011 103: 669–678.

EFECTO DEL CONTENIDO DE LA FASE INORGÁNICA SOBRE LAS PROPIEDADES DE HINCHAMIENTO DE COMPÓSITOS DE LODO ROJO Y POLIACRILAMIDA

Arnaldo Ramírez¹*, José Luis Prin¹, Leonir Gómez², Blanca Rojas de Gáscue¹, Alejandro J. Müller³

1: Laboratorio de Polímeros, Instituto de Investigaciones en Biomedicina y Ciencias Aplicadas, IIBCAUDO “Susan Tai”, Universidad de Oriente. Cumaná. Venezuela.

2: Centro de Investigación de Materiales “Dr. Mokka Rao” (CIMAT), Universidad Nacional de Guayana. Puerto Ordaz. Venezuela.

3: Grupo de Polímeros USB, Departamento de Ciencia de los Materiales, Universidad Simón Bolívar. Caracas. Venezuela.

* E-mail: blanca_gascue@yahoo.com

RESUMEN

Se estudió el efecto del contenido de la fase inorgánica sobre el hinchamiento de compósitos sintetizados mediante una polimerización por adición a partir de acrilamida (AAM) y lodo rojo (LR). Para esto se varió la concentración de LR empleada en la síntesis utilizando suspensiones de hasta un 3 % m/V de LR. Se obtuvo un máximo en el índice de hinchamiento (Hp) cuando la concentración de LR fue 0,06 % m/V; para concentraciones más altas el Hp disminuyó gradualmente. Los resultados obtenidos se explican en función de la competencia entre el carácter hidrófilo del LR y su capacidad potencial para formar puntos de entrecruzamiento en el material.

Palabras Claves: Compósitos, Hidrogel, Lodo Rojo, Hinchamiento.

ABSTRACT

We studied the effect of the inorganic phase content on the swelling of composites synthesized by addition polymerization from acrylamide (AAM) and red mud (LR). The LR concentration was varied in the synthesis using different suspensions up to 3 % m/V of LR. A maximum was obtained in the index of swelling (Hp) for a concentration of 0,06 % m/V of LR; for higher concentrations Hp gradually decreased. Results are explained in terms of the competence between the hydrophilicity of the LR and its ability to form crosslinking points in the material.

Keywords: Composite, Hydrogel, Red Mud, Swelling.

1. INTRODUCCIÓN

Un compósito es un material formado por la unión de dos o más materiales con características distintas bien definidas, que busca obtener una combinación de propiedades que no es posible alcanzar en los materiales individuales, en este sentido la utilización de arcillas a escala micrométrica y nanométrica en una matriz orgánica ha demostrado ser una estrategia eficaz para mejorar las propiedades mecánicas y de hinchamiento de los hidrogeles (HG) [1], y especialmente la arcilla puede mejorar la capacidad del hidrogel para su interacción con iones metálicos. El lodo rojo (LR) es un material que se obtiene como desecho del proceso de producción de la Bauxita y se ha convertido en un problema de carácter mundial por las grandes cantidades generadas (aproximadamente por cada tonelada de alúmina producida se generan 0,6 Ton de LR) y por su carácter básico (pH=12). En el siguiente trabajo se estudia el efecto del contenido de LR sobre la capacidad de absorción medida a través del índice de hinchamiento de hidrogeles híbridos o compósitos que tienen como componente orgánico la poliacrilamida.

2. PARTE EXPERIMENTAL

La síntesis de los compósitos se realizó mediante una polimerización por adición vía radicales libres del monómero (AAM), utilizando como iniciador el persulfato de amonio en presencia de un agente entrecruzante (N´N´metilen-bisacrilamida), todo ello en una suspensión de LR y agua desionizada: la concentración de LR en las suspensiones se incrementó desde 0 hasta 3 % m/V y bajo agitación por ultrasonido a 55 °C durante 3 h. Al finalizar la reacción, los compósitos fueron cortados en discos y sometidos a purificación mediante lavados sucesivos en agua desionizada. El índice de hinchamiento (Hp) en equilibrio se determinó gravimétricamente utilizando la ecuación: $Hp = (W_s - W_d) / W_d * 100$, donde W_s es la masa del HG húmedo en equilibrio y W_d es la masa del xerogel.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En trabajos previos se ha presentado la caracterización del LR y su potencial para utilizarse en la síntesis de compósitos: tiene un tamaño de partícula entre 2-10 μm y minerales de Fe, Si y Al como componentes mayoritarios [2]. En la figura 1A se presenta el pH de las suspensiones medido antes de iniciar la polimerización, los valores son indicativos de la carga superficial que tienen las partículas de LR en ese momento. Varios autores han reportado un punto de carga cero (pHz) para el LR a un pH aproximadamente de 8,3 [3]. Por encima de este valor de pH las partículas de LR adquieren una carga superficial negativa producto de su interacción con los iones oxidrilos del agua (ver figura 1A, la letra S corresponde a los átomos de Fe, Si o Al). Basado en esto se plantea que en los compósitos obtenidos debe estar presente una interacción química entre los grupos superficiales del LR y los átomos de hidrógeno del grupo amida de la AAm (los cuales tienen carga parcialmente positiva), así mismo se propone que las partículas de LR pueden estar actuando como puntos de entrecruzamiento entre las cadenas, al combinarse con los grupos amida.

En la figura 1B se presenta la dependencia del Hp en equilibrio con la concentración de LR en las suspensiones utilizadas en la síntesis. Se observa lo siguiente: el Hp se incrementó al incorporar el LR desde un valor de 1290 ± 60 % para el HG de poli(acrilamida) hasta un máximo de 1650 ± 40 % para el compósito sintetizado a una concentración de 0,06 % m/V de LR. Aunque concentraciones pequeñas de LR, aumentaron el Hp respecto al hidrogel de poli(acrilamida), las concentraciones ≥ 2 % m/V hicieron que la capacidad para absorber agua se redujera hasta alcanzar 1050 ± 90 % para el compósito con 3% m/V de LR. El Hp de los hidrogeles está determinado por un balance entre dos fuerzas: 1) la afinidad química de las cadenas de polímero hacia el solvente (hidrofilicidad) y 2) la fuerza retráctil de la red que es directamente proporcional a la densidad de entrecruzamientos en el material. Por lo tanto a bajas concentraciones de LR se observa una prevalencia del carácter hidrofílico del mismo sobre el Hp; pero a medida que se incrementa el contenido de LR la absorción de agua empieza a estar limitada, lo que pareciera corroborar que, el incremento de LR está favoreciendo la presencia de puntos de entrecruzamiento. Este tipo de tendencia también ha sido reportada en nanocompósitos de poliacrilamida y montmorillonita [4] y en nanocompósitos de poliacrilamida y laponita [5].

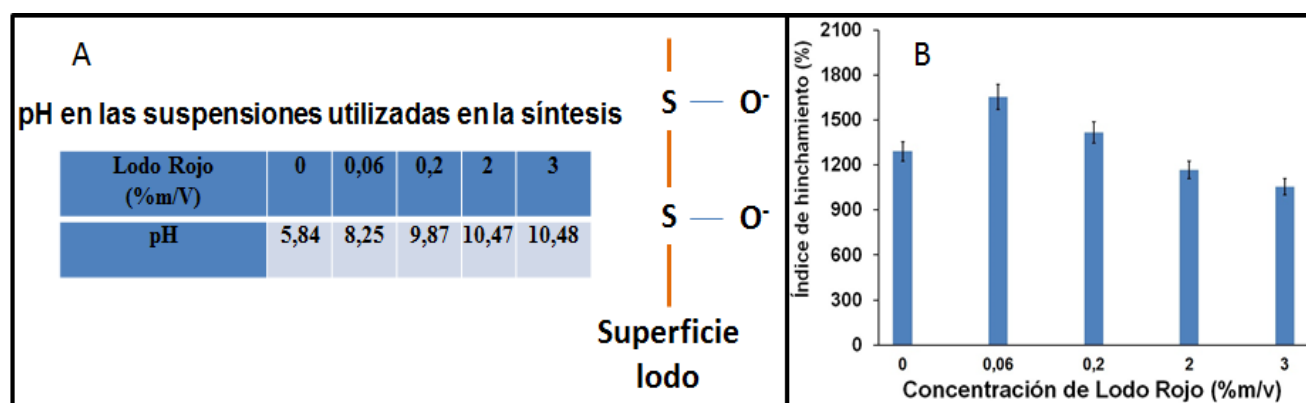


Figura 1. A) pH de las suspensiones presíntesis y carga superficial del LR (la letra S corresponde a los átomos de Fe, Si o Al). B) Hp en función de la concentración de LR en las suspensiones utilizadas (barras representan 5% de error).

4. REFERENCIAS

- [1]. Haraguchi K y Takehisa T. *Adv. Mater.* 2002; 14 (16):1120-1124.
- [2]. Ramírez A, Prin J, Gómez L, Rojas de Gácue B, Müller A. "Síntesis y Propiedades de Hinchamiento de un Compósito de Acrilamida-co-Ácido Itacónico y Lodo Rojo". En: Proceedings del XIII SLAP 2012. Bogotá (Colombia): 2012, p.840-843.
- [3]. Genç H, Tjell J, McConchie D, Schuiling O. *J. Colloid Interface Sci.* 2003; 264: 327-334.
- [4]. Mahdavinia G, Marandi G, Pourjavadi A, Kiani G. *J. Appl. Polym. Sci.* 2010; 118: 2989-2997.
- [5]. Okay O, Oppermann W. *Macromolecules.* 2007; 40: 3378-3387.

TITULO DEL MANUSCRITO

NombreA ApellidoA¹, NombreB ApellidoB^{1*}, NombreC ApellidoC²

1: Dirección de Afiliación 1 (*colocar dirección completa*)

2: Dirección de Afiliación 2 (*colocar dirección completa*)

* e-mail: nombre@correo.com (*colocar la dirección email del autor de correspondencia*)

RESUMEN

El presente documento establece las instrucciones detalladas para la preparación del manuscrito para arbitraje en la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales (RLMM). El Resumen no debe ser mayor a 300 palabras.

Palabras Claves: Instrucciones para autor, Formato, Plantilla MS-Word, Estilos.

TITLE OF THE MANUSCRIPT

ABSTRACT

The present document presents the detailed instructions for the edition of the manuscripts submitted to the Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales (RLMM). The abstract should be no longer than 300 words.

Keywords: Guide for Authors, Format, MS-Word Template, Styles.

1.- INTRODUCCIÓN

Los trabajos remitidos a la RLMM son manejados bajo estricta confidencialidad durante su revisión, y deben ser trabajos de investigación "originales" que no hayan sido publicados previamente y que no se encuentren en un proceso de revisión por alguna otra revista. Si el trabajo es aceptado, éste no debe ser publicado en otra revista en la misma forma, ni en cualquier otro idioma diferente al usado en la preparación del artículo, sin la expresa autorización de la RLMM.

Desde el año 2006, el Comité Editorial de la RLMM asume el reto de lograr reducir los tiempos asociados al proceso de revisión de los trabajos remitidos, planteándose como objetivo inicial que la fase de arbitraje no supere un lapso de seis (6) meses para notificar a los autores de la aceptación o no de sus artículos remitidos.

El proceso de arbitraje es realizado por al menos por dos (2) especialistas en el área de pertinencia del trabajo remitido (aunque usualmente se remite a 3 árbitros), quienes evaluarán el trabajo sobre la base de originalidad y mérito. Los árbitros pueden ser nacionales o internacionales, y no estarán adscritos a la o las instituciones a las que se encuentran afiliados los autores del trabajo.

Si se establece que se requiere una revisión del manuscrito remitido, se le brindará a los autores un lapso máximo de dos (2) meses a partir de la fecha en la cual reciban los comentarios de los árbitros o evaluadores, para realizar la revisión del manuscrito y concretar su re- envío online, a través del portal www.rlmm.org, a la RLMM para su consideración final. Un manuscrito revisado pero remitido por los autores luego de los tres (3) meses establecidos, podrá ser considerado como un nuevo artículo.

Asimismo, es importante para el Comité Editorial de la RLMM reducir el tiempo dedicado a las actividades de edición (formato) del manuscrito. Por esta razón se recomienda a los autores hacer uso de las instrucciones de formato indicadas en el presente documento, a fin de poder difundir en versión electrónica el artículo en su

versión final (revisada).

Completado este proceso, los autores recibirán un correo de aceptación, por parte del respectivo Editor de Área, donde se indicará, de ser factible, el volumen en el cual será publicado su trabajo, realizándose primeramente una publicación "on-line" del trabajo antes de su aparición en la versión impresa de la revista.

2.- PARTE EXPERIMENTAL

Márgenes de 2,00 cm por cada lado, excepto el superior que debe ser de 2,50 cm, en papel tamaño carta.

Usar letra Times New Roman y escribir todo el texto a espacio simple. Los artículos pueden ser escritos en español, portugués o inglés.

La primera página del manuscrito debe contener: título del trabajo, autores, afiliación y dirección, correo electrónico del autor "a quien corresponda", resumen y palabras claves, tal y como se ejemplifica en el inicio de este documento.

El título del artículo debe ser escrito en el idioma utilizado para el texto general del mismo, usando el siguiente formato: mayúsculas, tamaño 12 y centrado.

Debajo y centrado deben aparecer nombre y apellido de los autores. De ser necesario, indicar con superíndices numéricos arábigos si existe más de una afiliación. La afiliación de todos los autores debe incluir el nombre de la institución de cada autor y su dirección completa, y obviando cualquier correo electrónico.

Debajo de la afiliación, colocar el correo electrónico del autor de correspondencia (corresponding author). Identificar con un asterisco en la línea de autores el nombre del autor o autores a quienes pertenecen los correos electrónicos (máximo dos autores).

El resumen del trabajo no debe ser mayor de 300 palabras escrito en dos de los idiomas mencionados, correspondiendo el primer resumen al idioma usado para el manuscrito (ej. español e inglés o portugués e inglés). Una lista de 3-4 palabras claves debe aparecer a continuación de cada resumen en los idiomas seleccionados.

Antes del texto de resumen, debe colocarse la palabra "Resumen" o "Abstract" en el formato mostrado, según sea el caso. En la siguiente línea iniciar el texto del resumen con un párrafo justificado. Luego del texto del resumen, colocar las palabras claves, en *itálicas* tal y como se muestra en esta plantilla.

2.1.- Texto principal

Todo el texto debe ser escrito en tamaño 11, párrafos justificados y sin sangría, con un espaciado entre párrafo de 4 pts, a excepción de los espaciados entre párrafos y títulos o subtítulos que se indican en la siguiente sección.

Toda abreviatura, acrónimo y símbolo debe ser definido en el texto en el momento que es presentado por primera vez.

2.1.1.- Títulos

Todos los títulos de las secciones principales (títulos de 1 nivel) serán numerados con números arábigos, a saber: 1. Introducción, 2. Parte Experimental, 3. Resultados y Discusión, 4. Conclusiones, 5. Agradecimientos y 6. Referencias. Deben estar en **negritas**, mayúsculas, tamaño 11, alineados a la izquierda.

Títulos de 2 niveles (Ej. 3.1 Materiales, 3.2 Ensayos, etc.) deben estar en **negritas**, minúsculas con la primera letra en mayúscula, alineados a la izquierda, con el color indicado.

Subtítulo de Tercer Nivel (Ej. 3.2.1 Análisis Térmico, 3.2.2 Análisis Morfológico, etc.), deben estar en *itálicas* sin **negrita**, minúsculas con la primera letra en mayúscula, justificados.

3.- RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

3.1.- Figuras y Tablas

Los autores deben ubicar las Figuras y Tablas inmediatamente después de ser citadas en el texto, tal y como desean que aparezcan en la versión final del artículo y centradas. Se recomienda que las figuras y tablas ocupen un ancho máximo de 8,00cm, ya que será ubicadas en un formato de 2 columnas al momento de la diagramación final del artículo aceptado para su publicación.

Las figuras deben presentar sus respectivos títulos en tamaño 10 y numerados con números arábigos de acuerdo a orden de aparición, ubicado en la parte inferior para las figuras (ver Figura 1). Similarmente en el caso de las tablas, pero colocando el título en la parte superior de ésta. El tamaño de letra de los rótulos, leyendas, escala y títulos de ejes de las figuras, deben estar entre 10-11 pts una vez definido el tamaño definitivo.

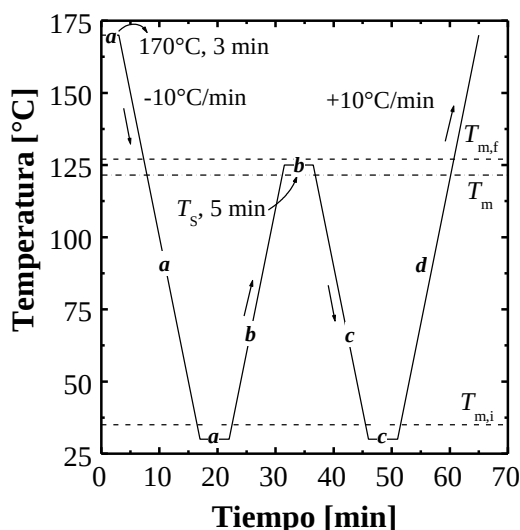


Figura 1. Tratamiento térmico de autonucleación aplicado en un equipo DSC a un PELBD.

En las tablas (ver Tabla 1), el encabezado de las columnas debe ir en itálica y en tamaño 10, el texto restante de la tabla en igual tamaño y sin itálica (incluyendo título de la tabla), y las notas al pie de tabla en tamaño 9. Igualmente numeradas por orden de aparición.

Tabla 1. Características de las resinas de PET empleados en el trabajo.

<i>Propiedades</i>	<i>PET-1</i>	<i>PET-2</i>	<i>PET-3</i>
Tipo	Copol.	Copol.	Homopol.
Contenido de ácido isoftálico [% mol] ^a	2,32	2,28	-
Contenido de dietilenglicol [% mol] ^a	2,57	2,52	1,85

a: Determinación realizada por Resonancia Magnética Nuclear de protones (RMN-H1) en solución.

No se deben usar líneas verticales para definir columnas. Sólo se permite el uso de líneas horizontales, trazándose al menos 3 líneas con el ancho de la tabla que delimite el alto de la misma y que separe el encabezamiento de las columnas del resto del texto de la tabla (ver Tabla 1).

Se prefiere el uso del sistema de unidades SI. Si el texto es escrito en español o portugués, usar como separador decimal la “coma” y no el “punto”.

Cuidar la resolución de las figuras u objetos para garantizar su calidad al visualizar en pantalla e imprimir. Para las fotos se recomienda una resolución igual o superior a 300 dpi, y que las mismas sean insertadas a partir de archivos de imágenes con los siguientes formatos JPG, GIF o TIF (*evitar el formato BMP*).

En las figuras se debe cuidar el grosor de los ejes y trazados de curvas (superior a 0,5 ptos), así como tamaño de los símbolos (igual o superior a 7 ptos). Se debe evitar la presentación de figuras obtenidas por digitalización vía escáner, ya que puede traer problemas de calidad.

Colocar las figuras, fotos u otros objetos desvinculados de los programas que le dieron origen, lo cual permite un archivo con un menor tamaño y minimizar los riesgos de alguna modificación involuntaria de su contenido.

En la elaboración de figuras o ilustraciones es recomendable **no editar** usando las opciones de dibujo que ofrece el MS-Word. Si se hace, se sugiere al final agrupar todos los elementos que forman la figura y hacer un “copiado y pegado especial” como imagen en el mismo programa y colocar en “línea con el texto” lo cual evita que la figura flote y se desplace del lugar deseado en el texto (para esto último, hacer clic en la figura y seleccionar en el menú Formato, la opción “Imagen...” e ingresar a la ficha “Diseño”). De no seguirse las recomendaciones anteriores, no hay garantía de conservar la edición realizada a la figura, durante los ajuste finales de formato que requiera realizar el equipo de trabajo de la revista.

En caso de que las figuras contengan elementos a color, sólo se garantizan los mismos en la visualización digital del artículo, más no en la reproducción del número impreso cuando salga en circulación, por lo que se recomienda usar colores que sean emulados en una escala de grises que permita su distinción al imprimir en calidad láser en blanco y negro.

3.2.- Ecuaciones y estructuras químicas

Las estructuras químicas deben ser editadas con el uso de algún programa adecuado de dibujo para tales fines.

3.2.1.- Ecuaciones

Van centradas en la columna, identificadas con un número entre paréntesis numerando de forma correlativa desde 1 a medida que aparecen en el texto:

$$F = m \cdot a \quad (1)$$

Se debe definir con claridad el nombre de cada una de las variables que constituyen la ecuación y se prefiere el uso de exponentes fraccionarios para evitar el símbolo de raíz. Cuidar que el tamaño de las letras y símbolo no sea superior a 11 ptos.

4.- CONCLUSIONES

Ingresar las conclusiones del trabajo en formato de párrafos. Evitar conclusiones largas y el uso de viñetas.

5.- AGRADECIMIENTOS

Colocar agradecimiento de ser necesario. Esta sección es opcional.

6.- REFERENCIAS

Cuando la cita implique la conveniencia de mencionar el nombre del autor o autores, indicar con un número arábigo entre corchete en línea con el texto antecedido por el apellido o apellido según los casos siguientes:

Un autor (Ej. Pérez [1] evaluó los...)

Dos autores (Ej. Liu y Gómez [2] evaluaron los...)

Más de dos autores: Indicar sólo el apellido del primer autor seguido de término latín “et al.” en itálica (Ej. Pérez et al. [3] evaluaron los...).

Cuando la cita corresponde a un concepto general, fundamento, planteamiento, etc., que no requiere la mención al autor o autores, la cita se hace usando sólo el número entre corchete al final de la idea (típicamente al final de una oración o párrafo).

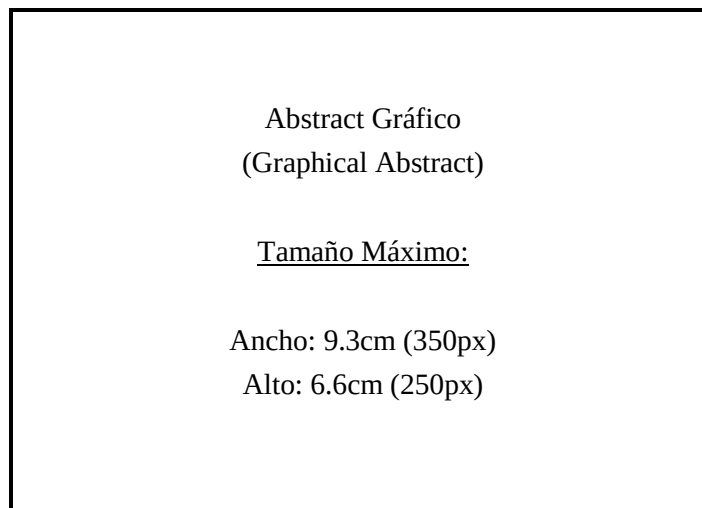
En el caso de una figura tomada sin modificación alguna de un trabajo ya publicado, no es suficiente con citar una referencia, ya que se puede estar violando “Derechos de Autor” (este es particularmente importante en caso de que la fuente bibliográfica sea un artículo científico). Es necesario que el título de la figura haga mención al “permiso de reproducción” otorgado por la editorial responsable de la publicación de donde se ha tomado la cita, permiso el cual debió ser oportunamente gestionado por los autores del manuscrito a ser remitido a la RLMM.

Seguir el formato indicado a continuación de acuerdo al tipo de referencia a:

- [1]. Fillon B, Wittman JC, Lotz B, Thierry A. J. Polym. Sci. B: Polym. Phys. 1993; 31 (10): 1383-1393.
- [2]. Brydson JA. *Plastics Materials*, 7ma Ed. Oxford (Inglaterra): Butterworth Heinemann Ltd., 1999, p. 151-159 (o Cap. 1, según convenga).
- [3]. Yoshimura M, Suda H, “Hydrothermal Processing of Hydroxyapatite: Past, Present, and Future”. En: Brown PW, Constantz B (eds.), *Hydroxyapatite and Related Compounds*. Boca Raton (EE.UU.): CRC Press Inc., 1994, p. 45-72.
- [4]. Zhang M, Huang J, Lynch DT, Wanke S, “Calibration of Fractionated Differential Scanning Calorimetry Through Temperature Rising Elution Fraction”. En: *Proceedings del 56th Annual SPE Technical Conference (ANTEC) 1998*. Georgia (EE.UU.): Society of Plastics Engineers, 1998, p. 2000-2003.
- [5]. Santana OO. *Estudio de las Fractura de Mezclas de Policarbonato con Acrilonitrilo-Butadieno-Estireno*, Tesis Ph.D. Barcelona (España): Universitat Politècnica de Catalunya, 1997.
- [6]. Norma ASTM D 790-02, *Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials*, Vol. 8.01, Filadelfia (EE.UU.): American Society for Testing and Materials, 2003.
- [7]. Takahashi M, Adachi K, Menchavez RL, Fuji M, J, *Mat. Sci.* 2006 [On-Line]; 41 (7): 1965 – 1972 [citado 10-May-2006]. ISSN (on-line): 1573-4803
- [8]. Othmer K. *Encyclopedia of Chemical Technology* [en línea]. 3rd ed. New York: John Wiley, 1984 [citado 3-ene-1990]. Disponible a través de: DIALOG Information Services, Palo Alto (California, USA).

Resumen Gráfico (Graphical Abstract)

Para la versión online de la RLMM, se les pide a los autores que incorporen un Resumen Gráfico (Graphical Abstract) de su trabajo. Este resumen gráfico debe ser: una figura original (no utilizada en su totalidad en la escritura del manuscrito), a color, cuyo tamaño horizontal esté entre 300 a 350px (7.9 a 9.3cm), y con una tamaño vertical entre 200 a 250px (5.3 a 6.6cm). Se les invita a los autores a visitar los últimos números de la RLMM, donde podrán observar diferentes tipos y modelos de resúmenes gráficos.



ENVÍO DEL MANUSCRITO

Para la versión sometida a arbitraje, el Autor de Correspondencia DEBERÁ remitir vía la página web: www.rlmm.org (previo registro como usuario) su manuscrito en formato .PDF (siguiendo las instrucciones según esta plantilla). Adicionalmente es OBLIGATORIO que el Autor ingrese todos los autores del manuscrito (llenando todos los campos requeridos por el sistema por cada autor adicional), y que de igual forma anexe la lista de sugerencias de posibles árbitros para su trabajo como "Archivo Adicional" utilizando la planilla titulada "RLMM-PostulacionArbitros.doc", que puede ser descarga de la página web de la revista.

Mientras el proceso de Arbitraje esté en curso, todas las versiones corregidas del manuscrito deberán ser enviadas en formato .PDF; si el manuscrito es aceptado para su publicación en la RLMM, el Editor o el Editor de Sección de turno se comunicará con el Autor de Correspondencia para pedirle la versión final aceptada del manuscrito en formato .DOC (la cual será utilizada para el proceso de diagramación final) y cualquier otro archivo adicional, tal como la planilla de "Transferencia de Copyright".

Con respecto al tamaño de los archivos subidos, los Autores deberán trabajar con manuscritos cuyo tamaño no exceda los 6 MB.

DERECHOS DE AUTOR Y PERMISOS DE REPRODUCCIÓN

El autor que representa el trabajo remitido (autor de correspondencia) debe remitir al Comité Editorial una comunicación de conformidad debidamente firmada, en donde hace transferencia a la RLMM de los "Derechos de Autor" (Copyright) del trabajo remitido una vez que éste es aceptado por la RLMM. Para ello, debe descargar, del sitio WEB de la RLMM la planilla de "Transferencia de Derechos de Autor" y subirla como "Archivo Adicional" en el sistema online en formato PDF o formato de imagen (JPG o TIFF).

La reproducción de cualquier material publicado por la RLMM se puede realizar, siempre y cuando se haya solicitado el permiso correspondiente a la revista.

INFORMACIÓN SOBRE LA REVISTA

1. TEMÁTICA Y ALCANCE

La Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales, **RLMM** (LatinAmerican Journal of Metallurgy and Materials), es una publicación científica, dedicada al campo de la Ciencia e Ingeniería de Materiales. La **RLMM** fue creada en el año 1981 ante la necesidad de mantener informados a los investigadores, profesionales y estudiantes de los avances científicos básicos y tecnológicos alcanzados en Iberoamérica en Ciencia e Ingeniería de Materiales. Su principal interés es la publicación de trabajos arbitrados originales de investigación y desarrollo en ciencia e ingeniería de los materiales (metales, polímeros, cerámicas, biomateriales, nuevos materiales y procesos y materiales compuestos).

- a. **Artículos Regulares:** Son contribuciones libres por parte de autores que desean divulgar los resultados de sus investigaciones y desarrollos en la **RLMM**. Estos artículos son arbitrados por pares (ver Proceso de Revisión por Pares).
- b. **Artículos invitados:** Son artículos que escriben reconocidos expertos iberoamericanos por invitación especial del Comité Editorial de la **RLMM**. Estos artículos también son arbitrados por pares (ver Proceso de Revisión por Pares).
- c. Artículos publicados en números especiales de la **RLMM** denominados **SUPLEMENTOS** y que son dedicados a publicar proceedings de congresos específicos. Estos artículos son arbitrados por comisiones "ad hoc" nombradas por los organizadores de dichos eventos.

2. PROCESO DE REVISIÓN POR PARES

Los trabajos remitidos a la **RLMM** son manejados bajo estricta confidencialidad durante su revisión, y deben ser trabajos de investigación "originales" que no hayan sido publicados previamente y que no se encuentren en un proceso de revisión por alguna otra revista. Los trabajos son enviados a un mínimo de tres árbitros cuyas instituciones de adscripción sean diferentes a las de todos los autores del artículo.

En el momento de enviar su artículo, el autor de correspondencia también deberá enviar una planilla (cuyo formato se encuentra en las normas para autores) con una lista de sugerencias de posibles árbitros para su trabajo.

Si el trabajo es aceptado, éste no debe ser publicado en otra revista en la misma forma, ni en cualquier otro idioma diferente al usado en la preparación del artículo, sin la expresa autorización de la **RLMM**.

El Comité Editorial de la **RLMM** hace lo posible para que la fase de arbitraje no supere (salvo en casos excepcionales) un lapso de seis (6) meses para notificar a los autores de la aceptación o no de sus artículos remitidos.

Si se establece que se requiere una revisión del manuscrito remitido, se le brindará a los autores un lapso de tres (3) meses a partir de la fecha en la cual reciban los comentarios de los árbitros, para realizar la revisión del manuscrito y concretar su re-envío a la **RLMM** para su consideración final. Un manuscrito revisado pero remitido por los autores luego de los tres (3) meses establecidos, será considerado como un nuevo artículo.

Asimismo, es importante para el Comité Editorial de la **RLMM** reducir el tiempo dedicado a las actividades de edición (formato) del manuscrito. Por esta razón es necesario que los autores hagan uso de las instrucciones de formato indicadas en la siguiente sub-sección, a fin de poder difundir en versión electrónica el artículo en su versión final (revisada) en un plazo de tres (3) meses, a partir de la fecha de envío a los autores de las observaciones realizadas por los árbitros y por el propio Comité Editorial.

Completado este proceso, los autores recibirán la carta/e-mail de aceptación definitiva donde se podrá indicar el volumen en el cual será publicado su trabajo, realizándose primeramente una publicación "on-line" del trabajo antes de su aparición en la versión impresa de la revista.

3. INDEXACIÓN

La **RLMM** se encuentra indexada en las siguientes bases de datos e índices bibliográficos:

- Scopus (Elsevier)
- CSA Engineering Research Database: Incluida en los siguientes índices:
 - CSA / ASCE Civil Engineering Abstracts
 - Earthquake Engineering Abstracts
 - Mechanical & Transportation Engineering Abstracts
- CSA High Technology Research Database with Aerospace: Incluida en los siguiente índices:
 - Aerospace & High Technology Database
 - Computer and Information Systems Abstracts
 - Electronics and Communications Abstracts
 - Solid State and Superconductivity Abstracts
- CSA Materials Research Database with METADEX: Incluida en los siguiente índices:
 - Aluminium Industries Abstracts
 - Ceramic Abstracts / World Ceramic Abstracts
 - Copper Data Center Database
 - Corrosion Abstracts
 - Engineered Materials Abstracts: Indexada en los siguientes sub-índices
 - Advanced Polymer Abstracts
 - Composite Industry Abstracts
 - Engineered Materials Abstracts, Ceramics
 - Materials Business File
 - Metals Abstracts/METADEX
- Catálogo LATINDEX: Sistema Regional de Información en Línea para Revistas Científicas de América Latina, el Caribe, España y Portugal
- PERIÓDICA: Índice de Revistas Latinoamericanas en Ciencias

- REVENCYT: Índice y Biblioteca Electrónica de Revistas Venezolanas de Ciencia y Tecnología.
- SciELO Venezuela: Scientific Electronic Library Online - Venezuela. *Ingresada a la Colección ScieLo Venezuela certificada el 30 de junio de 2008. Acceso disponible a través de las web: "SciELO Venezuela", para ver las versiones completas de los artículos publicados en los números 1 y 2 de los volúmenes 22 al 29 y el número 2 del volumen 21, en formato HTML.*

De interés para investigadores venezolanos:

Desde el año 2007, la **RLMM** es clasificada por el **Observatorio Nacional de Ciencia, Tecnología e Innovación (ONCTI)** como una **Publicación Tipo "A"** al estar indexada en el *Catálogo Latindex*, en SciELO- Revistas Certificadas y por obtener un puntaje de 78,3 en la *Evaluación de Mérito* del año 2007 realizada por el *FONACIT*, puntaje que supera apreciablemente el mínimo de 55,0 puntos exigidos.