

# CARACTERIZACIÓN DEL MBS POR CROMATOGRAFÍA LÍQUIDA DE EXCLUSIÓN CON LA AYUDA DE UN MODELO DE POLIMERIZACIÓN

C.G. GUTIERREZ, J.R. VEGA, L.M. GUGLIOTTA, D.A. ESTENOZ y G.R. MEIRA

Intec (Univ. Nacional del Litoral - Conicet) - Güemes 3450 - (3000) Santa Fe – Argentina

caroguti@ceride.gov.ar; jvega@ceride.gov.ar; lgug@intec.unl.edu.ar; destenoz@ceride.gov.ar; gmeira@ceride.gov.ar

## INTRODUCCIÓN

El MBS (polímero de metacrilato de metilo: MMA, butadieno: B y estireno: St) es un importante plástico de ingeniería cuya principal aplicación es como modificador de impacto del PVC. El MBS está compuesto por una mezcla de copolímero libre (CL) de St-MMA, PB no reaccionado y terpolímero de injerto (TI) producido por reacción de St y MMA sobre PB.

Gutierrez (2005) investigó la caracterización molecular del MBS por cromatografía líquida de exclusión (SEC) con detección de índice de refracción (RD) y de viscosidad específica (SV). Para caracterizar el TI, se asumió que a bajas masas molares posee una única rama trifuncional por molécula, y se estimó un exponente de ramificación  $\varepsilon = 1.45$ .

En este trabajo se pretende mejorar la caracterización del TI, utilizando un modelo de SEC-polimerización que permite predecir los cromatogramas de cada componente del MBS. Dicho modelo utiliza las mediciones por SEC/(RD+SV) conjuntamente con las distribuciones de pesos moleculares (DPMs) predichas por un modelo matemático de la polimerización (Gutierrez, 2005). El método propuesto está basado en el desarrollado por Vega *et al.* (2001) para la caracterización del poliestireno de alto impacto.

### Modelo de SEC-Polimerización

Para simular los cromatogramas, se consideró que el TI: (i) se fracciona según su volumen hidrodinámico; y (ii) se comporta como un homopolímero ramificado, puesto que se utiliza un buen solvente para reducir las interacciones intramoleculares entre las ramas de St-MMA y la cadena principal de PB.

El TI se clasificó en  $r$  ( $=1, 2, \dots, 16$ ) topologías, según el número de ramas trifuncionales por molécula. Para una molécula ramificada flexible, de masa molar  $M$ , se define el parámetro de ramificación  $g_r$  como el cociente entre su radio de giro medio cuadrático y el correspondiente a su homóloga lineal. Para cada  $r$ , el parámetro  $g_r$  resulta (Zimm-Stockmayer, 1949):

$$g_r = \left[ \left( 1 + \frac{r}{7} \right)^{1/2} + \frac{4r}{9\pi} \right]^{-1/2} \leq 1; \quad (1)$$

Para un polímero lineal,  $r=0$  y  $g_0=1$ ; y para una topología  $r$ ,  $g_r$  es una constante para cualquier  $M$ .

Similarmente, se puede definir un parámetro  $g_r'$  basado en las viscosidades intrínsecas de las moléculas

ramificadas y lineales ( $[\eta]_r$  y  $[\eta]_l$ ), según:

$$g_r' = \frac{[\eta]_r}{[\eta]_l} = \frac{[\eta]_r}{KM_l^\alpha}; \quad (M_r = M_l); \quad (r = 1, 2, \dots) \quad (2)$$

donde  $M_r$ ,  $M_l$  son las masas molares de las moléculas ramificadas y lineales; y  $K$ ,  $\alpha$  son las constantes de Mark-Houwink de las moléculas lineales. Los parámetros  $g_r$  y  $g_r'$  se vinculan según:

$$g_r' = g_r^\varepsilon; \quad (M_r = M_l); \quad (r = 1, 2, \dots) \quad (3)$$

Si se impone un  $\varepsilon$  global único, entonces  $g_r'$  resulta independiente de  $M$ . En la práctica, para la estimación de las ramificaciones del TI por SEC, se definirá la variable  $[g'(V) = [\eta]_r(V)/[\eta]_l(V)]$  (donde  $V$  es el volumen de retención). Esto se hace porque el cromatógrafo fracciona por volúmenes de retención y no por pesos moleculares.

Supongamos una calibración universal dada por:  $\log([\eta]M) = A - BV$ , donde  $A$  y  $B$  son constantes. De esta calibración y de las Ecs. (2) y (3), se obtiene:

$$\log M_r = \frac{A - \log(g_r^\varepsilon K)}{\alpha + 1} - \frac{B}{\alpha + 1}V; \quad (r = 1, 2, \dots) \quad (4)$$

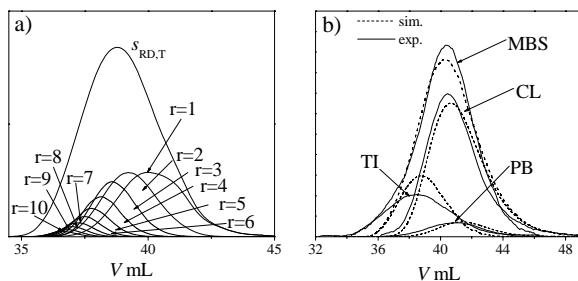
La Ec. (4) indica que las distintas topologías poseen una pendiente común  $[-B/(\alpha + 1)]$ , pero distintas ordenadas al origen  $[A - \log(g_r^\varepsilon K)]/[\alpha + 1]$ . Nótese también que para una dada topología  $r$ , existe una relación uno a uno entre  $M_r$  y  $V$ .

### Predicción de los Cromatogramas de los Tres Componentes del MBS

Los cromatogramas del CL y del PB (considerados como de estructura lineal) se simularon a partir de las DPMs predichas por el modelo de polimerización y de las calibraciones directas respectivas. Para el TI, el modelo predice la DPM bivariante de cada topología, y a partir de ellas se simularon los cromatogramas másicos. El cromatograma del TI se obtiene finalmente por suma de los cromatogramas individuales (Gutierrez, 2005). Se asumieron conocidas las constantes de Mark-Houwink, para el PB ( $K_{PB}$  y  $\alpha_{PB}$ ), el CL ( $K_C$  y  $\alpha_C$ ), la fracción másica de St en el CL ( $\bar{p}_{St,C}$ ), y un valor inicial de  $\varepsilon = 1.45$ .

En la Fig. 1a) se muestran los cromatogramas RD predichos para cada topología y en la Fig. 1 b) se comparan los cromatogramas RD simulados con los

experimentales. El cromatograma del MBS se obtuvo por suma de los de sus componentes.



### Variación de $\varepsilon$ con $M$

Supondremos ahora una dependencia  $\varepsilon(M)$ . Para estimarla, se obtuvo primero la viscosidad intrínseca instantánea del TI  $[\eta]_T(V)$  como cociente entre las señales de los detectores SV y RD. Luego, con la calibración universal se obtuvo  $[\eta]_T(M)$ . El parámetro  $g'(M)_{\text{exp.}}$  se determinó mediante la Ec. (2), observándose una disminución monótona con  $M$ , Fig. 2a). Algunos valores de  $g'$  a bajos  $M$  resultaron superiores a 1, por lo que se eliminaron de la Fig. 2a). Estos errores pueden deberse a: i) la baja sensibilidad del detector SV a bajos  $M$ ; ii) la contaminación del TI con el copolímero lineal de St-MMA de bajo  $M$ , y iii) la incertidumbre en las constantes de Mark-Houwink.

A partir de las DPMs de cada topología, se obtuvo la distribución bivariable (en fracciones molares)  $x(r, M)$  del TI, y se calculó  $g(M)_{\text{teor.}}$  según:

$$g(M)_{\text{teor.}} = \sum_r x(r, M) g_r \quad (r = 1, 2, 3, \dots); \quad (5)$$

Para estimar  $\varepsilon$ , se compararon  $g'(M)_{\text{exp.}}$  y

$[g'(M)_{\text{teor.}}] (= [g(M)_{\text{teor.}}]^{\varepsilon})$ , adoptándose distintos valores de  $\varepsilon$  ( $1 < \varepsilon \leq 2$ ). En la Fig. 2a), se presentan las evoluciones de las  $g'(M)_{\text{teor.}}$ , observándose que ninguna de estas curvas reproduce exactamente la evolución experimental.

La variación de  $\varepsilon$  con los pesos moleculares se calculó luego mediante:

$$\varepsilon(M) = \frac{\log[g'(M)_{\text{exp.}}]}{\log[g(M)_{\text{teor.}}]} \quad (6)$$

Los valores resultantes de  $\varepsilon(M)$  se representan en la Fig. 2b). A altos  $M$ , la curva experimental parece converger a  $\varepsilon = 1.6$ ; mientras que a bajos  $M$  no existe una tendencia clara, probablemente por los mayores errores experimentales.

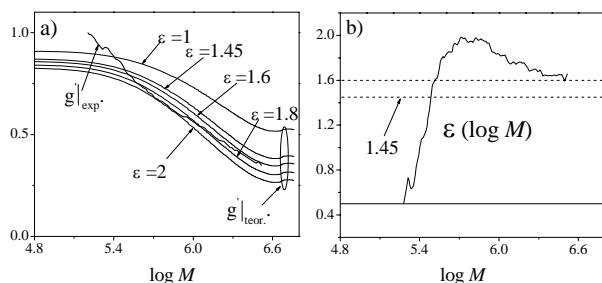


Fig. 2. a) Funciones  $g'(M)$  experimentales y teóricas para el TI. b) Variación calculada del exponente de ramificación para el TI

### CONCLUSIONES

Las mediciones de SEC pueden enriquecerse considerablemente si se las combina con predicciones de un modelo de SEC-polimerización.

Para el TI presente en el MBS, el exponente  $\varepsilon$  promedio resultó igual a 1.66, que es mayor al obtenido experimentalmente. Se observó una variación apreciable con  $M$  (en general, se espera que los valores de  $\varepsilon$  sean más precisos a altos  $M$ , por la menor influencia de los errores experimentales).

Se obtuvo un ajuste razonable entre los cromatogramas RD (simulados y experimentales). Además, se observó una moderada influencia del exponente  $\varepsilon$  sobre los cromatogramas (para variaciones entre 1.45 y 1.66). Disponer de valores confiables de  $\varepsilon$  o de su variación para el TI permitiría independizarse de las predicciones del modelo para estimar su distribución del grado de ramificación (DGR).

La principal limitación del procedimiento propuesto, es que requiere de un modelo detallado de la polimerización; depende de la calidad de las mediciones cromatográficas y de la efectividad del fraccionamiento de cada uno de los componentes previo a la medición por SEC.

### REFERENCIAS

- Gutierrez, C., "Copolimerización de Estireno y Metacrilato de Metilo en Presencia de Polibutadieno. Síntesis y Caracterización Molecular del MBS y Modelado Matemático del Proceso de Polimerización", Tesis Doctoral, Univ. Nac. del Litoral, Santa Fe (2005).
- Vega, J.R., Estenoz, D.A. Oliva, H.M. y Meira, G.R., "Analysis of a Styrene-Butadiene Graft Copolymer by Size Exclusion Chromatography. II. Determination of the Branching Exponent with the Help of a Polymerization Model". *Int. J. Polym. Anal. Charact.*, **6**, 339-348 (2001).
- Zimm, B.H. y Stockmayer, W.H., "The Dimensions of Chain Molecules Containing Branches and Rings", *J. Chem. Phys.*, **17** (12), 1301-1314, (1949).

# CHARACTERIZATION OF POLYMER LATEX BY LIGHT SCATTERING METHODS

W.F. SCHROEDER, V. PETTARIN, and G.E. ELIÇABE\*

INTEMA (Univ Nac de Mar del Plata - CONICET) – Av. Juan B. Justo 4302 –(B7608FDQ) Mar del Plata – Argentina

[wschroeder@fimdp.edu.ar](mailto:wschroeder@fimdp.edu.ar) ; [pettarin@fimdp.edu.ar](mailto:pettarin@fimdp.edu.ar) ; [elicabe@fimdp.edu.ar](mailto:elicabe@fimdp.edu.ar)

## INTRODUCTION

Particle sizing in the range from about 50 nm to several micrometers has been successfully addressed using Static Light Scattering (SLS) techniques. This technique involves essentially two steps: first, intensity measurements of scattered light at several angles are recorded; then, data reduction under the assumption that scattering occurs in the so-called Mie regime is performed. The model derived under the Mie regime for one particle can be straightforwardly extended to a system of many particles only if the assumption of independent single scattering is valid, which means that the system is diluted.

SLS measurements are usually performed using a laser goniometer which covers a wide range of angles, varying typically from 10 to 150 degrees. The sample holder must be cylindrical, geometry that restricts the thickness of the sample to at least several millimeters. When the concentration of particles is higher and/or the system morphology evolves during time, this configuration becomes unsuitable due to the effect of multiple scattering.

Time resolving SLS can be achieved by measuring light intensities for all angles at the same time. The Fraunhofer setup, in which the geometry of the sample holder and detector are flat, is a practical arrangement around which different alternatives had been developed. Different configurations known as Small Angle Laser Scattering (SALS) apparatus ( $\theta < 40^\circ$ ) have been used to study systems of particles with sizes larger than  $1\mu\text{m}$ .

In this work, a Fraunhofer setup designed to investigate liquid systems of different nature is presented. Other authors have also presented similar configurations (Lehner et al, 1998). Polystyrene latex standards of different sizes are employed to test this instrument in a range of concentrations and sample thickness, so that to test the validity of the single scattering assumption and thus the use of the Mie equations to correlate the data. Experimental results are analyzed using inverse analysis.

## METHODS

### Light Scattering Apparatus

The light source of the SLS apparatus is a 17 mw HeNe laser with random polarization. The sample is placed between two glass windows separated by calibrated distance rings. The glass windows are clamped between cylindrical aluminum rings that seal the system to avoid possible leaks. The sealed windows are placed into an aluminum holder provided with a computer controlled electrical heating system. Depending on the range of angles that need to be covered, different lenses

can be placed behind the sample holder, in order to redirect the outwardly scattered beams to make them to fall onto the array of diodes. When using these lenses, the space between the second glass window and the lens must be filled with an immersion fluid in order to avoid total internal reflection at the glass air interphase. Water was employed successfully with this purpose.

A linear array of 224 photodiodes is used to detect scattered light at different angles. Every photodiode operates as a current source linearly controlled by the light intensity. An opal diffusing glass is used to calibrate the photodiodes individually and thus compensate for their different gains. Serial communication is used to receive the control signals and to send the result to a microprocessor that carries out all the coordination and control tasks, and connects the SLS apparatus to a personal computer through a serial port. This type of connection imposes a minimum sampling time of 1sec, although the time needed to collect a whole spectrum is much less than that.

Raw data have to be treated to take into account several characteristics introduced by the plane geometry. A ray tracing procedure has been used to determine to what departing angle from the sample corresponds each photodiode detector on the array. Besides, the length and incident angle of each ray falling onto every detector are calculated. These quantities are used to correct the measured intensity values in order to apply the scattering equations directly as it can be done with the standard cylindrical configuration.

Two further actions are taken before obtaining the definitive spectra. First, and before a new run is performed, a calibration run with the laser turned off is done with the purpose of detecting the parasitic (or dark) currents of the photodiodes. Once the new run is performed, it is automatically corrected by subtracting this calibration run. Second, and before each sample is processed, a base run, consisting only of the medium in which the particles are immersed, is also performed. Being the rest of the illuminated system the same, it can be assumed that by subtracting the base spectrum from that of the sample, only the spectrum of the particles remains.

### Theory

Independent single scattering by a system of spherical particles with number particle size distribution  $f(D)$ , can be precisely described by the so-called Mie theory (Bohren and Huffman, 1983). If the distance from detector to sample is the same for all angles or in case it is not, the necessary corrections are performed, as discussed above, the relative intensity of the light scattered,  $I(\theta)$ , at

different scattering angles,  $\theta$ , can be written as:

$$I_s(\theta) = I_i k \sum_0^{\infty} S_{11}(\theta, D) f(D) dD \quad \theta_{\min} < \theta < \theta_{\max}$$

If the incident light,  $I_i$ , is randomly polarized, the  $S_{11}$  function is the (1,1) element of the amplitude scattering matrix corresponding to a sphere of diameter  $D$ . Since relative intensities are employed, the parameter  $k$ , that is independent of  $\theta$ , will be taken to be as one.

The light scattering spectra must be processed to retrieve the particle size distributions of the systems under study. If independent single scattering is considered the previous equation must be solved to obtain the particle size distribution from the light scattering spectrum. The problem so posed is an inverse one, which solution has been extensively studied. One technique that practically approaches this solution is the so called Tikhonov regularization (Glatter et al, 1985).

## Experimental

Polystyrene microspheres from Polysciences were used as standards to test different features of the instrument and to verify the inverse analysis techniques used to process the experimental data. 2.5 % aqueous suspensions of narrow size distribution microspheres with diameters: 0.5280 $\mu\text{m}$ , 2.76 $\mu\text{m}$ , 1.053 $\mu\text{m}$  and 2.13 $\mu\text{m}$ , were particularly selected. The suspensions were diluted into 0.015%, 0.03% and 0.06% solutions using double distilled water. Polyethylene film of thickness 90 $\mu\text{m}$ , 160 $\mu\text{m}$ , and 320 $\mu\text{m}$  was used as spacer.

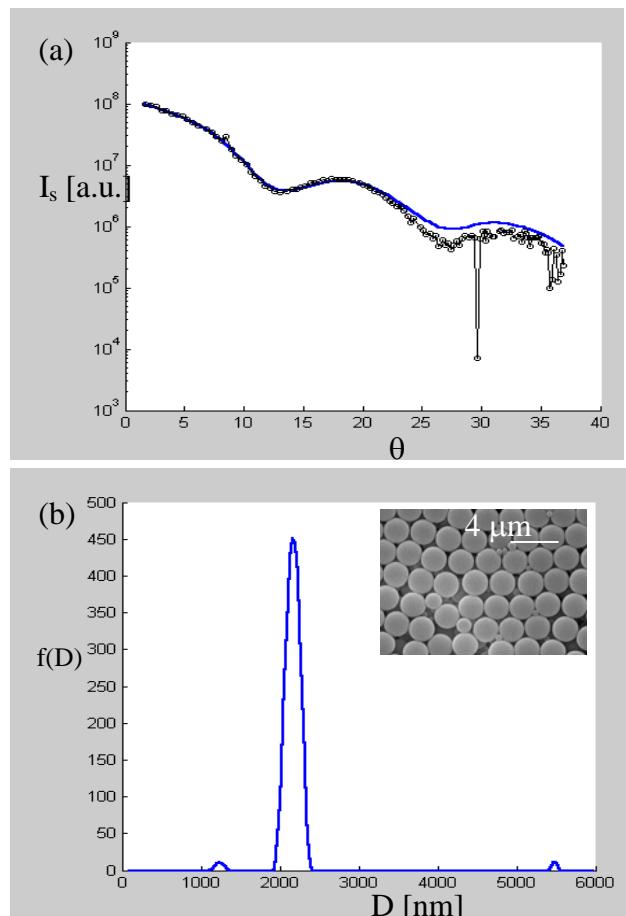
## RESULTS AND DISCUSSION

Different results were obtained when concentration and thickness of the samples were varied.

If concentration and/or thickness are very small (e.g. 0.015% and 90  $\mu\text{m}$  respectively) multiple scattering is completely avoided, but the low signal to noise ratio disturbs the recovered particle size distribution.

On the other hand, when solutions are more concentrated and/or thickness higher (e.g. 0.06% v/v and 320  $\mu\text{m}$  respectively) the signal to noise ratio is higher, but multiple scattering becomes relevant. Again, the recovered particle size distributions are erroneous.

It simply emerges from results that concentration and thickness must be optimized to have a good signal to noise ratio but no multiple scattering, in order to dilucidate the real particle distribution of a sample. A typical result of this kind is shown in Fig 1. The scattering pattern shown in Fig. 1a was already treated as described before. As seen, the light scattered pattern contains enough relevant information to elucidate the particle size distribution.



**Fig. 1.** Latex particles of diameter 2.13  $\mu\text{m}$  diluted at 0.03% v/v (a) Light scattered as a function of scattering angle (b) Particle size distribution obtained from scattering pattern and SEM photograph of particles.

## CONCLUSIONS

Through this work we have presented a Fraunhofer setup designed to investigate liquid systems, and an inverse method to obtain the particle size distribution from light scattering patterns. We have demonstrated that an optimal relation between concentration and thickness of the sample has to be achieved in order to obtain the real particle size distribution. We are now working with time evolving particle systems, which require a more complex treatment.

## REFERENCES

- Bohren, C. and D. Huffman, *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*, John Wiley & Sons (1983).
- Glatter, O., M. Hofer, C. Jorde and W. Eigner, *J. of Colloid and Interface Science*, **105**, 577 (1985).
- Lehner D., Kellner G., Schnablegger H., and Glatter O.. *J. of Colloid and Interface Science*, **34**, 201 (1998).

# ALTERNATIVE APPROACHES FOR THE ESTIMATION OF THE BAND BROADENING PARAMETERS IN SINGLE-DETECTION SIZE EXCLUSION CHROMATOGRAPHY

J.R. VEGA<sup>†</sup> and I. SCHNÖLL-BITAI<sup>‡</sup>

<sup>†</sup> Intec (Univ. Nacional del Litoral - Conicet) - Güemes 3450 - (3000) Santa Fe – Argentina

<sup>‡</sup> Inst. f. Physikalische Chemie d. Universität Wien, Waehringer Str. 42, A-1090 Vienna, Austria  
[jvega@ceride.gov.ar](mailto:jvega@ceride.gov.ar) ; [irene.schnoell-bitai@univie.ac.at](mailto:irene.schnoell-bitai@univie.ac.at)

## INTRODUCTION

Size exclusion chromatography (SEC) is a widely used technique for measuring the molar mass distribution (MMD) of a polymer. Band broadening (BB) is mainly due to axial dispersion in the columns, and strongly distorts the chromatogram shapes when analyzing a polymer with a narrow MMD, or a multimodal chromatogram with sharp elbows and/or narrow peaks. In such cases, it is essential to apply methods for correcting BB, and to this effect the extent of BB must be accurately known (Baumgarten *et al.*, 2002). The BB function,  $g(V)$ , can be interpreted as the mass chromatogram of a monodisperse homopolymer ( $V$  is the elution volume). Based on extremely narrow polystyrene samples, Busnel *et al.* (2001) showed that  $g(V)$  is an asymmetric function that can be fit by an exponentially-modified Gaussian (EMG), described by:

$$g(V) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \sigma_{BB} \tau_{BB}} \exp\left[-\frac{(V + \tau_{BB})^2}{2\sigma_{BB}^2}\right] * \exp\left(-\frac{V}{\tau_{BB}}\right) \quad (1)$$

where  $\{\sigma_{BB}, \tau_{BB}\}$  are the standard deviation and the decay time of the EMG, respectively; and the symbol “\*”, represents a “convolution product”.

The aim of this work is to propose a method for estimating  $g(V)$  from the measurement of a narrow linear homopolymer in a chromatograph fit with only a differential refractometer (DR). We assume that: (i)  $g(V)$  is an EMG; and (ii) the homopolymer follows a Poisson distribution of mean  $\lambda$ , with a weight chain length distributions (WCLD) given by:

$$w(i) = \frac{i}{\lambda + 1} \frac{\exp(-\lambda) \lambda^{i-1}}{(i-1)!} \quad (2)$$

where  $i$  ( $= 1, 2, \dots$ ) represents the chain length. The weight MMD,  $w(M)$ , is directly obtained by changing the abscissa axis of the WCLD from  $i$  to  $M_0 \times i$ , where  $M_0$  is the molar mass of the repetitive unit.

## THE PROPOSED METHOD

Consider an ideal (BB free) SEC fractionation and the following linear molar mass calibration,  $\log M(V)$ :

$$\log M(V) = \log[M_0 i(V)] = a - b V \quad (3)$$

where the constants  $\{a, b\}$  can be determined from a set of narrow standards. Then, the “corrected” DR chromatogram,  $s_{DR}^c(V)$ , is calculated as follows:

$$s_{DR}^c(V) = K_{DR} w[M(V)] M(V) \quad (4)$$

where  $K_{DR}$  is a constant that includes the detector gain and the calibration slope,  $b$ .

Due to BB, a whole distribution of hydrodynamic volumes is instantaneously present in the DR cell. Then, the “measured” mass chromatogram  $s_{DR}(V)$  is a broadened version of  $s_{DR}^c(V)$ , that can be evaluated through the Tung’s equation (Tung, 1966):

$$s_{DR}(V) = \int_0^\infty g(V - \bar{V}) s_{DR}^c(\bar{V}) d\bar{V} \quad (5)$$

where  $\bar{V}$  represents an average volume.

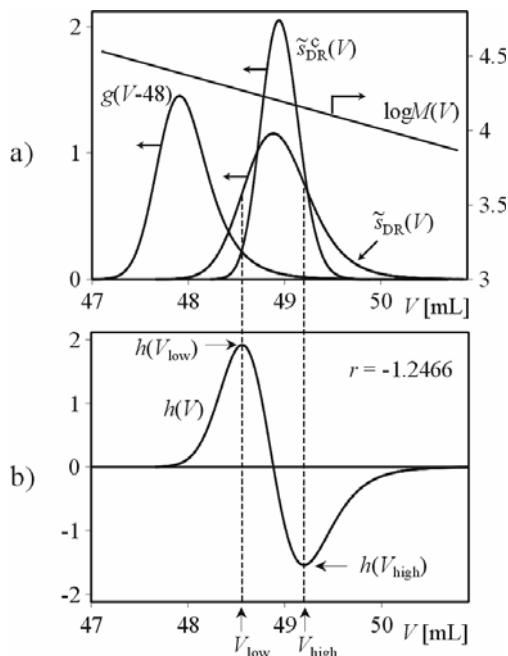
Consider a polystyrene sample with a Poisson WCLD of  $\lambda=150$ . The BB function was selected as an EMG with  $\sigma_{BB}=0.20$  mL and  $\tau_{BB}=0.25$  mL (the BB function at  $\bar{V}=48$  mL is shown in Fig. 1a). For the molar mass calibration, the following parameters were adopted:  $a=13.0076$  and  $b=0.179941$  mL<sup>-1</sup>. The normalized chromatograms (with area=1),  $\tilde{s}_{DR}^c(V)$  and  $\tilde{s}_{DR}(V)$ , are also represented in Fig. 1a.

The first derivative of  $s_{DR}(V)$ ,  $h(V)$ , exhibits a maximum at  $V=V_{low}$ , and a minimum at  $V=V_{high}$  (see Fig. 1b). The ratio  $r = h(V_{low}) / h(V_{high})$  gives some information about the skewness of  $s_{DR}(V)$ . According to Eq. (5), both  $s_{DR}^c(V)$  and  $g(V)$  contribute to the asymmetry of  $s_{DR}(V)$ , and therefore to the magnitude of  $r$ . In order to derive a theoretical expression for  $r$ , it was proved that any chromatogram  $s_{DR}^c(V)$  obtained from a Poisson WCLD can be adequately adjusted by an EMG function of mean  $\bar{V}_p$  and standard deviation  $\sigma_p$ . By combining Eqs. (1-5), the following correlation was derived (Vega and Schnöll-Bitai, 2005):

$$r \cong \frac{\exp\left(-\frac{(V_{low} - \hat{V} + \tau_{BB})^2}{2\sigma^2}\right) - \sqrt{2\pi} \sigma \tilde{s}_{DR}(V_{low})}{\exp\left(-\frac{(V_{high} - \hat{V} + \tau_{BB})^2}{2\sigma^2}\right) - \sqrt{2\pi} \sigma \tilde{s}_{DR}(V_{high})} \quad (6)$$

where  $\hat{V}$  is the volume at the maximum of  $s_{DR}(V)$ , and  $\sigma^2 \cong \sigma_{BB}^2 + (-1.256/\lambda^2 + 0.155/\lambda + 2.38 \times 10^{-5})/b^2$ . In Fig. 2, the values of  $r$  obtained from the simulated chromatograms (continuous traces) are compared with their estimation from the correlation of Eq. (6) (indicated

by symbols), for a Poisson WCLD of  $\lambda=200$ , and for  $0.1 \leq \sigma_{\text{BB}} \leq 0.5$  and  $0 \leq \tau_{\text{BB}} \leq 0.3$ .



**Fig. 1.** Simulations results for a Poisson WCLD of  $\lambda=150$  ( $M_n=15727$  g/mol;  $M_w=15830$  g/mol).

By analysing the DR chromatograms simulated for several values of  $\lambda$ ,  $\sigma_{\text{BB}}$ , and  $\tau_{\text{BB}}$ , the following independent correlations were also found (Vega and Schnöll-Bitai, 2005):

$$V_{\text{high}} - V_{\text{low}} \approx \sqrt{\frac{1}{b^2} \log^2 \left[ \frac{\lambda + \sqrt{\lambda}}{\lambda - \sqrt{\lambda}} \right] + 4\sigma_{\text{BB}}^2 + 2\tau_{\text{BB}}^2} \quad (7. \text{a})$$

$$\text{Var}[s_{\text{DR}}(V)] \approx \frac{1/\lambda + (11/4)/\lambda^2 + (137/12)/\lambda^3}{b^2 \ln^2(10)} + \sigma_{\text{BB}}^2 + \tau_{\text{BB}}^2 \quad (7. \text{b})$$

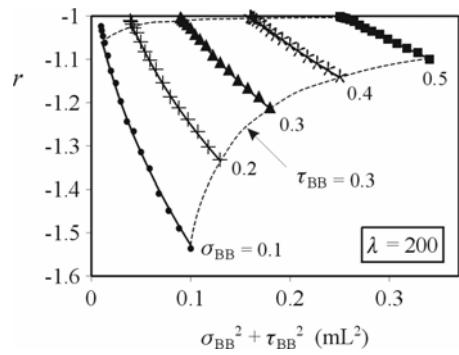
### Strategies for estimating the BB parameters

Initially, we propose to estimate  $\lambda$  from  $\hat{V}$  as follows (Vega and Schnöll-Bitai, 2005):

$$\lambda \approx \frac{M(\hat{V})}{M_0} - 2.5 \quad (8)$$

where  $M(\hat{V})$  is calculated from Eq. (3). Based on several simulations, it was verified that Eq. (8) slightly overestimates  $\lambda$ , except for extremely low values of  $\tau_{\text{BB}}$ . For typical  $\{\sigma_{\text{BB}}, \tau_{\text{BB}}\}$ , the estimation errors are lower than 7%. For instance, with the BB parameters of Fig. 1, the error is lower than 4% for any Poisson WCLD.

Then, one of the following three different approaches may be selected to estimate  $\sigma_{\text{BB}}$  and  $\tau_{\text{BB}}$ : (i) Eqs. (6) and (7.a); (ii) Eqs. (6) and (7.b); and (iii) Eqs (7.a) and (7.b). The sign of  $\tau_{\text{BB}}$  must be deduced from the peak shape itself, but it will be positive except for a rather uncommon case of strongly negative skewness of the BB function. Except for slightly negative  $\tau_{\text{BB}}$ 's, the  $r$  value will indicate the sign of  $\tau_{\text{BB}}$ : for values smaller (greater) than -1 is  $\tau_{\text{BB}} > 0$  ( $\tau_{\text{BB}} < 0$ ). For a multimodal chromatogram with peaks that are not baseline separated, the combination (i) should be chosen.



**Fig. 2.** Correlation of Eq. (6) for a Poisson WCLD.

## CONCLUSIONS

A method for determining an asymmetric BB function was developed. The advantage of this method is that no numerical inversion is necessary. The general procedure requires the numerical differentiation of the experimental signal together with the determination of the maximum location, the variance, and/or the points of inflection. The newly defined parameter  $r$  (i.e., the ratio between the ordinates at the maximum and minimum in the first derivative) gives immediate information about asymmetry in the BB function ( $r = -1$  only for symmetric peaks;  $r < -1$  for asymmetric BB with  $\tau_{\text{BB}} > 0$ ; and  $r > -1$  for asymmetric BB with  $\tau_{\text{BB}} < 0$ ).

Although not shown for space reason, a similar procedure was also developed for symmetric Gaussian BB functions (Vega and Schnöll-Bitai, 2005).

## REFERENCES

- Baumgarten, J., Busnel, J., Meira, G., "Band broadening in size exclusion chromatography of polymers. State of the art and some novel solutions", *J. Liq. Chrom. & Rel. Technol.*, **25** (13-15), 1967-2001 (2002).
- Busnel, J., Foucault, F., Denis, L., Lee, W., Chang, T., "Investigation and interpretation of band broadening in size exclusion chromatography", *J. Chromatogr. A*, **930**, 61-71 (2001).
- Tung, L., "Method of calculating molecular weight distribution function from gel permeation chromatograms. III. Application of the method". *J. Appl. Polym. Sci.*, **10**, 1271-1283 (1966).
- Vega, J. and Schnöll-Bitai, I., "Alternative approaches for the estimation of the band broadening parameters in single-detection size exclusion chromatography", *J. Chromatogr. A*. In Press (2005).

# PROCESOS DE RELAJACIÓN DIELECTRICOS EN POLI(METACRILATO)S CON HETEROCICLOS EN LA CADENA LATERAL

L. ALEGRÍA<sup>†</sup>, D.RADIĆ<sup>†</sup>, L. GARGALLO<sup>†</sup>, R. DÍAZ-CALLEJA<sup>‡</sup> y M.J.SANCHIS<sup>‡</sup>

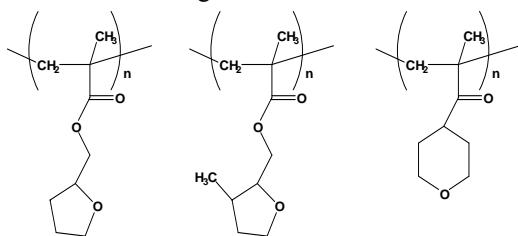
<sup>†</sup> Departamento de Química Física, Facultad de Química, Pontificia Universidad Católica de Chile, Casilla 306, Santiago 22, Fax: 56-2-6864744. Chile

<sup>‡</sup> Departamento de Termodinámica Aplicada, E.T.S.I.I. Universidad Politécnica de Valencia, Camino de Vera s/n, Apartado 2212, 46071, Valencia-España  
[lalegrag@puc.cl](mailto:lalegrag@puc.cl) ; [dradic@puc.cl](mailto:dradic@puc.cl)

## INTRODUCCION

El uso de polímeros funcionalizados en aplicaciones tecnológicas está abriendo un amplio campo para la exploración de posibles contribuciones en el desarrollo de las ciencias, originando nuevos materiales poliméricos para un sin número de aplicaciones o utilización<sup>1</sup>. El estudio de la respuesta de formas vítreas, como por ejemplo polímeros amorfos, a las perturbaciones debido a débiles fuerzas mecánicas o campos de fuerzas eléctricos es de interés creciente en la física de la materia condensada. Generalmente, la respuesta a la frecuencia muestra una cascada de relajaciones que revela los diferentes modos de movilidad molecular. La relajación dieléctrica de modo normal solo se encuentra presente en polímeros que tienen los dipolos parcialmente orientados a lo largo de la cadena principal. Esto da como resultado la relajación  $\alpha$  que se relaciona con la transición vítreo y la respuesta en los movimientos mas pequeños que se refleja en las relajaciones secundarias nombradas en el orden creciente de frecuencia como  $\beta$ ,  $\gamma$ , etc. Estas absorciones sub-vitreas se han asociado tradicionalmente a los movimientos moleculares locales<sup>2,3</sup>.

Las medidas de relajaciones dieléctricas se han realizado en poli(metacrilato)s que contienen diferentes sustituyentes en la cadena lateral. Se han estudiado sistemas poliméricos basados en metacrilatos conteniendo heterociclos, estos materiales presentan potenciales aplicaciones clínicas como entrega de droga y materiales de reparación de cartílagos o huesos. El éxito de estos sistemas se ha atribuido a la naturaleza compleja de las propiedades de adsorción del agua<sup>4</sup>.



ESQUEMA 1

## METODOLOGIA

Realización y estudio de la espectroscopía de relajación dieléctrica de tres poli(metacrilato)s conteniendo heterociclos oxigenados en la cadena lateral:

Poli(tetrahidrofurfurilmetacrilato)

Poli(3-metiltetrahidrofurfurilmetacrilato)

Poli(4-tetrahidropiranilmetacrilato)

(PTHFM), (P3MTHFM) y (P4THPMA), respectivamente. (Ver esquema 1)

Las temperaturas de transición vítreo fueron medidas en un equipo de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC). Las medidas de las isoterma para PTHFM y P3MTHFM fueron medidas a varias frecuencias entre  $10^{-1}$  a  $10^6$  Hz desde 113 a 453 K a intervalos de 5K. Para P4THPMA las frecuencias fueron medidas en un intervalo de  $10^{-1}$  a  $10^9$  Hz desde 143 a 573 K con intervalos de 5K<sup>5,6</sup>.

## CONCLUSIONES

Este estudio muestra la presencia de relajaciones dieléctricas para los tres polímeros analizados en el intervalo de temperatura.

Los poli(metacrilato)s con anillos heterociclos en la cadena lateral presentan prominentes relajaciones  $\alpha$  y relajaciones sub-vitreas  $\gamma$  y  $\delta$  asociadas a los movimientos locales del anillo.

Las relajaciones  $\alpha$  son similares para los polímeros de estructuras análogas como son PTHFM y P3MTHFM. Las relajaciones observadas son discutidas en términos de los movimientos moleculares asociados con los diferentes grupos funcionales de la cadena lateral

## REFERENCIAS

1. Ronda, J.C.; Serra, A. and Cádiz, V. *Macromol. Chem. Phys.*, **199**, 1343-1355,(1998).
2. Heijboer J. Molecular Basis of transitions and relaxation, In: D.J. Meier, Editor, Midland. Macromolecular monographs, Vol. 4, Gordon & Breach, London (1978).

**3.** McCrum, N.G.; Read, B.E. and Williams, W. Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids. Dover Publications, Inc. , New York, (1991).

**4.** Nazhat, S.N.; Parker, S. ; Patel, M.P. and Braden, M. *Biomaterials.*,**22**, 2411-2416, (2001)

**5.** M.J.Sanchis, R. Díaz-Calleja, A. Hormazábal, L. Gargallo and D. Radic. *Macromolecules.* ,**32**,3457-3463, (1999).

**6.** R. Díaz-Calleja, M.J.Sanchis, E.Saiz, E. Riande, F. Martínez-Piña, L. Gargallo and D. Radic. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*,**38**,2179-2188, (2000)

# ESTIMACIÓN DE LA DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑOS DE PARTÍCULA DE UN LÁTEX INDUSTRIAL POR DISPERSIÓN DE LUZ DINÁMICA A MÚLTIPLES ÁNGULOS

V.D.G. GONZALEZ, L.M. GUGLIOTTA, J.R. VEGA y G.R. MEIRA

Intec (Univ. Nacional del Litoral - Conicet) - Güemes 3450 - (3000) Santa Fe – Argentina  
[veronikg@ceride.gov.ar](mailto:veronikg@ceride.gov.ar) ; [lgug@intec.unl.edu.ar](mailto:lgug@intec.unl.edu.ar) ; [jvega@ceride.gov.ar](mailto:jvega@ceride.gov.ar) ; [gmeira@ceride.gov.ar](mailto:gmeira@ceride.gov.ar)

## INTRODUCCIÓN

La distribución de tamaños de partículas (DTP) de látex es una característica morfológica importante que determina las propiedades de procesamiento y de uso final del material, cuando se lo utiliza como adhesivo, recubrimiento, o tinta (Gilbert, 1995). La mayor parte de los látex industriales se obtienen por procesos de polimerización en emulsión.

La dispersión de luz dinámica (DLS) es una técnica robusta para la medición de diámetros medios de partícula, pero presenta inconvenientes para la estimación de DTPs, requiriéndose la resolución de un problema inverso mal condicionado (Pecora, 1985). Además, mientras que el cálculo del diámetro medio no requiere del conocimiento de las propiedades ópticas de las partículas, para la estimación de la DTP es necesario disponer del índice de refracción de las partículas  $n_p$  a la longitud de onda del láser.

La calidad de la DTP estimada puede mejorarse efectuando mediciones de DLS a múltiples ángulos (MDLS). Para ello se requiere ponderar y combinar adecuadamente las funciones de autocorrelación medidas a cada ángulo (Vega *et al.*, 2003).

En este trabajo, se aplica el método teórico propuesto por Vega *et al.* (2003) para estimar, a partir de mediciones de MDLS, la DTP de un látex industrial de composición y propiedades ópticas desconocidas.

## TRABAJO EXPERIMENTAL

El látex industrial analizado corresponde a un polímero utilizado para la formulación de adhesivos sensibles a la presión (PSA). El mismo fue provisto por DOW Química Argentina S.A., no contándose con ninguna información sobre la naturaleza y composición química del mismo. Por tal motivo, se estimó  $n_p$  a partir de la medición (a 20 °C) de un film delgado de espesor uniforme, obtenido por coagulación del látex. La medición se efectuó con un refractómetro tipo ABBE, Bellingham Stanley Ltd., modelo High Accuracy 60/ED. Se utilizaron lámparas de luz de Hg de longitud de onda  $\lambda_1 = 435.8$  nm y  $\lambda_2 = 546.2$  nm, y de luz de Na de  $\lambda_3 = 589.3$  nm. Los resultados obtenidos fueron  $n_p(\lambda_1)=1.4801$ ;  $n_p(\lambda_2)=1.4717$  y  $n_p(\lambda_3)=1.4698$ . Se supuso una funcionalidad del tipo Cauchy para  $n_p(\lambda)$  y se ajustaron sus parámetros en base a las mediciones antedichas, resultando  $n_p(\lambda) = 1.4532 + 4339/\lambda^2$ . Por extrapolación a la longitud de onda del láser de He-Ne utilizado en DLS, se obtuvo  $n_p(632.8)=1.4681$ .

Para las mediciones de DLS se utilizó un fotómetro de dispersión de luz de Brookhaven Instruments, con un láser polarizado verticalmente, y un correlador digital BI-2000 AT. Las mediciones se llevaron a cabo a 30 °C, y a los siguientes ángulos de detección  $\theta$ : 30°, 40°, 50°, 60°, 70°, 80°, 90°, 100°, 110°, 120° y 130°. Cada medición duró entre 100 s y 200 s, y la concentración del látex se ajustó para conseguir una velocidad de conteo de fotones de alrededor de  $2 \times 10^5$  cuentas/s, recomendada por el fabricante para evitar la dispersión múltiple de las partículas. A cada  $\theta$ , se obtuvieron las funciones de autocorrelación, sus líneas de base (LB), y los diámetros medios ( $D_{DLS,\theta}$ ), obtenidos por el método de los cumulantes cuadrático, que se representan con símbolos en la Fig. 1. Se observa un descenso de  $D_{DLS,\theta}$  entre 30° y 90°; y un posterior aumento hasta 120°. El rango de variación de  $D_{DLS,\theta}$  ([320–390] nm) es indicativo de una distribución ancha y/o bimodal (Gonzalez *et al.*, 2005).

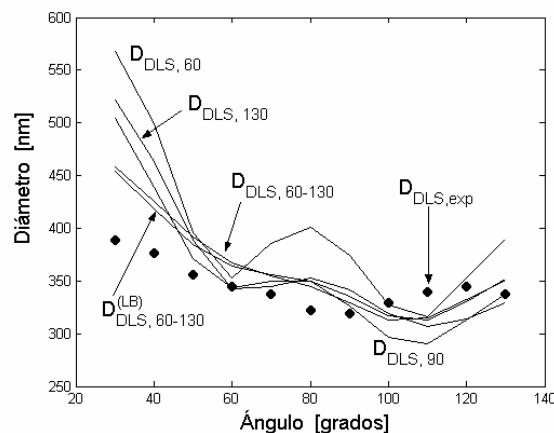


Fig. 1. Diámetros medios en función del ángulo de detección  $\theta$ : i) medidos (círculos) y ii) calculados a partir de las DTP estimadas.

## ESTIMACIÓN DE LA DTP

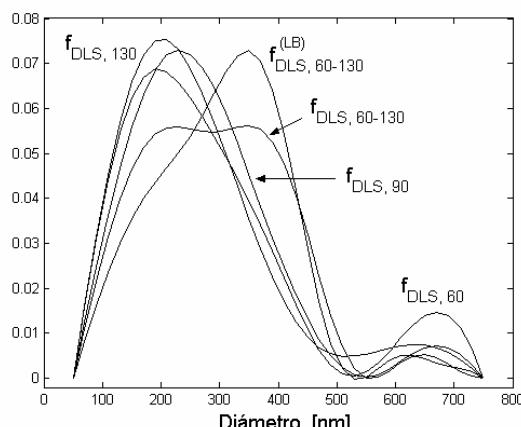
La estimación de la DTP se efectuó a partir de: a) mediciones de DLS a simple ángulo, con el método de Gugliotta *et al.* (2000); y b) mediciones de MDLS, con el método de Vega *et al.* (2003). En ambos casos se resolvió un problema consistente en la inversión de:

$$\mathbf{g}_R^{(1)} = k_{\theta_1} \mathbf{G}_R \mathbf{f} \quad (1)$$

donde  $\mathbf{g}_R^{(1)}$  es un vector que contiene las mediciones,  $k_{\theta_1}$  es un factor de peso al ángulo de referencia  $\theta_1$ ,  $\mathbf{f}$  es un vector que contiene las ordenadas de la DTP, y la

matriz  $\mathbf{G}_R$  se construye a partir de la teoría de Mie y de los factores de peso relativos a cada  $\theta$ .

Para DLS a simple ángulo ( $60^\circ$ ,  $90^\circ$  y  $130^\circ$ ), la inversión de la Ec. (1) produjo las DTPs indicadas como  $\mathbf{f}_{DLS,60}$ ,  $\mathbf{f}_{DLS,90}$  y  $\mathbf{f}_{DLS,130}$  (Fig. 2).



**Fig. 2.** Distribuciones de tamaños de partícula obtenidas por DLS a simple ángulo y por MDLS.

Para la resolución del problema de MDLS, se consideraron las mediciones a  $60^\circ$ ,  $90^\circ$  y  $130^\circ$  en forma conjunta. Los factores de peso requeridos para el cálculo de la matriz  $\mathbf{G}_R$  se efectuaron por dos métodos alternativos: i) el debido a Vega *et al.* (2003); y ii) el que hemos denominado LB, que requiere del conocimiento de las concentraciones del látex, y de los intervalos de tiempo y las líneas de base de las funciones de autocorrelación. En la Tabla 1, se comparan los resultados obtenidos por los dos métodos, observándose una concordancia razonable.

**Tabla 1.** Factores de Peso calculados para MDLS

Ángulo	Vega <i>et al.</i> (2003)	LB
60	1	1
90	5.2193	5.4285
130	14.6437	12.564

En la Fig. 2 se representan las estimaciones obtenidas por MDLS. Las mismas se indican como  $\mathbf{f}_{DLS,60-130}$  (obtenida con el método de Vega *et al.*, 2003) y  $\mathbf{f}_{DLS,60-130}^{(LB)}$  (obtenida con el factor LB). Se observa una influencia muy importante del factor de peso sobre la DTP.

A partir de las DTP estimadas y de la teoría de Mie, se calcularon los diámetros medios, resultando los que se indican en líneas en la Fig. 1 como  $D_{DLS,60}$ ;  $D_{DLS,90}$ ;  $D_{DLS,130}$ ;  $D_{DLS,60-130}$ ; y  $D_{DLS,60-130}^{(LB)}$ . Además, a efectos de comparar la calidad de las DTP estimadas, se calcularon los errores cuadráticos medios entre los diámetros medios experimentales  $D_{DLS,exp}$  y los estimados, según:

$$E = \frac{1}{R} \left( \sum_{r=1}^R \left[ 1 - \frac{D_{DLS}(\theta)}{D_{DLS,exp}(\theta)} \right]^2 \right)^{0.5} \times 100 \quad (2)$$

donde  $R$  es el número total de ángulos de medición. En la Tabla 2, se comparan los valores de  $E$  obtenidos. De acuerdo a este criterio, las DTP halladas por MDLS resultan más adecuadas que las de DLS a simple ángulo.

**Tabla 2.** Errores de Estimación en los Diámetros

Ángulos	Factor de Peso	E
60	-	6.25
90	-	3.71
130	-	4.20
60 - 130	Vega <i>et al.</i> (2003)	2.65
60 - 130	LB	2.48

## CONCLUSIONES

El método de Vega *et al.* (2003) para la estimación de DTP por MDLS fue probado a partir de mediciones tomadas sobre un látex industrial de composición desconocida. Se observó que las DTP obtenidas por MDLS son más adecuadas que las halladas por DLS a simple ángulo.

Los factores de peso obtenidos por los dos métodos disponibles proveen resultados relativamente cercanos. Sin embargo, existe una gran sensibilidad de la DTP estimada ante cambios en dichos factores.

Los resultados presentados deberían compararse con los obtenidos por una técnica independiente (por ejemplo, a través de un método de fraccionamiento), para poder sacar mayores conclusiones sobre la calidad de las estimaciones.

## REFERENCIAS

- Gilbert, R.G., *Emulsion Polymerization. A Mechanistic Approach*, Academic Press, London (1995).
- Gugliotta, L.M., Vega, J.R. y Meira, G.R. "Latex Particle Size Distribution by Dynamic Light Scattering. Computer Evaluation of Two Alternative Calculation Paths", *J. of Colloid and Int. Sci.*, **228**, 14-17 (2000).
- Pecora, R., *Dynamic Light Scattering. Applications of Photon Correlation Spectroscopy*, Plenum Press, New York (1985).
- Vega, J., L.M. Gugliotta, V.D.G. Gonzalez and G.R. Meira, "Latex particle size distribution by dynamic light scattering: novel data processing for multiangle measurements", *J. Colloid Interface Sci.*, **261**, 74-81 (2003).

## Micro- Espectroscopia Infrarroja: Aplicación al Análisis de Defectos en Películas de Polietileno

R.M. ZACUR, y G.S. GOIZUETA

Planta Piloto de Ingeniería Química PLAPIQUI (Universidad Nacional del Sur – Conicet).

Camino la Carrindanga Km 7 – (8000) Bahía Blanca – Argentina

[rzacur@plapiqui.edu.ar](mailto:rzacur@plapiqui.edu.ar); [ggoizueta@plapiqui.edu.ar](mailto:ggoizueta@plapiqui.edu.ar)

### INTRODUCCION

Las películas poliméricas que se utilizan comercialmente en la actualidad están constituidas por varias capas de polímeros que le confieren las propiedades mecánicas, de sellabilidad, permeabilidad, etc. requeridas. Dependiendo de la aplicación suelen tener espesores totales entre  $\approx 20$  y  $100$  micrones (Brody & Marsh, 1997). Es frecuente la aparición de defectos que hacen inaceptable a la película. A efectos de poder tomar acciones correctivas, resulta indispensable conocer la ubicación del defecto y su composición. Estos suelen producirse por inadecuada dispersión de aditivos o cargas, degradación del polímero, presencia de contaminantes, etc.

Los tamaños de los defectos generalmente están en el orden del micrón, por lo que resulta indispensable para su análisis la utilización de más de una técnica microscópica en forma simultánea. La técnica de micro-Espectroscopía Infrarroja (micro-FTIR) conjuntamente con Microscopía Óptica de Luz Polarizada resulta particularmente apropiada para este tipo de estudio (Garton, 1992).

En este trabajo se presenta el análisis de defectos en películas compuestas por tres capas de Polietileno de Baja Densidad.

### EXPERIMENTAL

Se utiliza un Microscopio Óptico Zeiss Phomi III POL en el modo de transmisión. Se adquieren imágenes digitales mediante un sistema de TV cámara conectado al microscopio. El análisis se realiza sobre cortes transversales de los defectos de  $\approx 5$  micrones de espesor, obtenidos con un Ultramicrótomo LEICA UCT. Se observan los cambios que se producen al calentar los cortes hasta  $250^{\circ}\text{C}$  utilizando una platina Mettler FP5.

Los cortes de los defectos obtenidos con

ultramicrótomo, se analizan utilizando un espectrómetro NEXUS con Microscopio Continuum operando en el modo reflexión. Las condiciones de análisis fueron: resolución  $4\text{ cm}^{-1}$  y el espectro resultante el promedio de 200 barridos en el rango de número de onda comprendido entre  $650$  –  $4000\text{ cm}^{-1}$ .

### RESULTADOS

La figura 1(a) muestra una micrografía correspondiente a un corte transversal de la película. Se observaron tres capas, las dos externas son oscuras debido a que están cargadas y no transmiten la luz, y una interna transparente, sin carga.

El defecto está incluido en una de las capas externas y tiene forma ovalada. Transmite menos la luz que el resto de la capa, por lo que se ve más oscuro. Las micrografías presentadas en las figuras 1(b) y 1(c) corresponden al mismo corte, a  $105^{\circ}\text{C}$  y  $200^{\circ}\text{C}$ , respectivamente. Se observa que las diferentes capas de la película se han modificado, mientras que el defecto permanece sin cambios. Al calentar el corte hasta una temperatura de  $250^{\circ}\text{C}$  se observó que el defecto permanecía sin modificar. La figura 1(d) muestra el corte a mayor magnificación, luego de su calentamiento hasta  $250^{\circ}\text{C}$  y posterior enfriamiento.

Estos resultados sugieren que el defecto estaría formado por compuestos inorgánicos que funden a temperaturas superiores a  $250^{\circ}\text{C}$ , o polietileno severamente entrecruzado por degradación.

Cortes de películas como el que se muestra en la figura 1(a) se analizaron mediante micro-FTIR. En las figuras 2 (a) y 2 (b) se presentan los espectros correspondientes a la capa cargada en una zona alejada del defecto y transparente (sin carga), respectivamente.

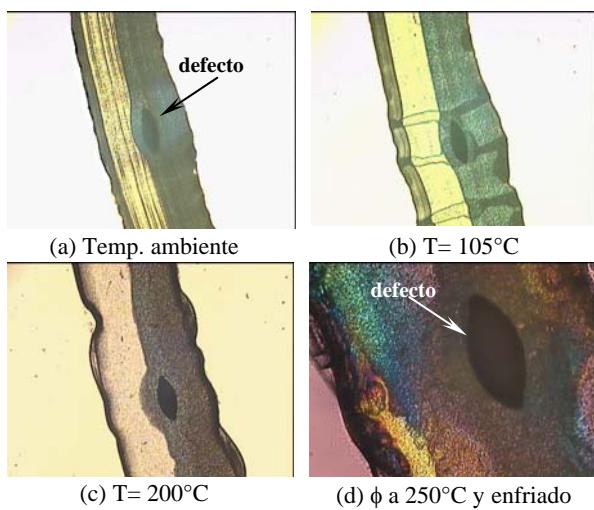


Figura 1

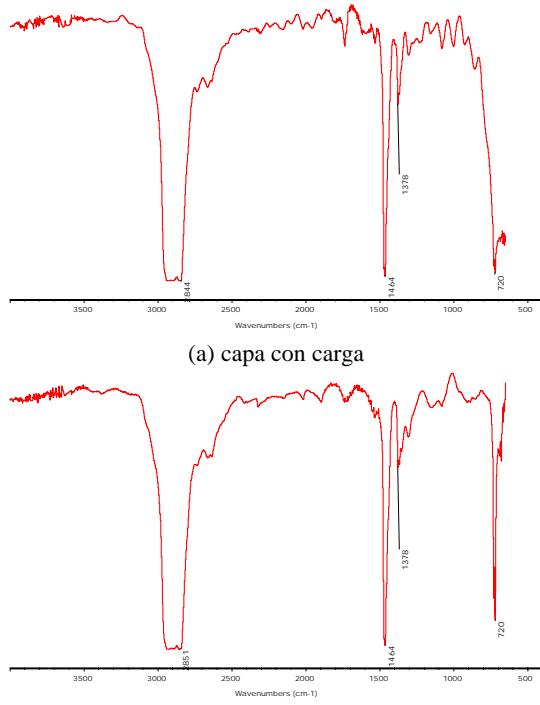


Figura 2

En ambos espectros se observan bandas características de las estructuras moleculares presentes en polietileno de baja densidad:  $1464\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a grupos metilenos,  $1378\text{ cm}^{-1}$  que se

asigna a  $\text{CH}_3$  presentes en los extremos de las ramas y  $720\text{ cm}^{-1}$  a  $(\text{CH}_2)_n$  con  $n > 4$  (Hummel, Atlas). Se observa además en el espectro de la fig. 2(a) una deformación en la banda a  $720\text{ cm}^{-1}$  debido a la presencia de la carga.

La figura 3 presenta el espectro que se obtiene haciendo incidir la luz infrarroja sólo en la zona del defecto de manera de eliminar la contribución espectral de la matriz que lo rodea.

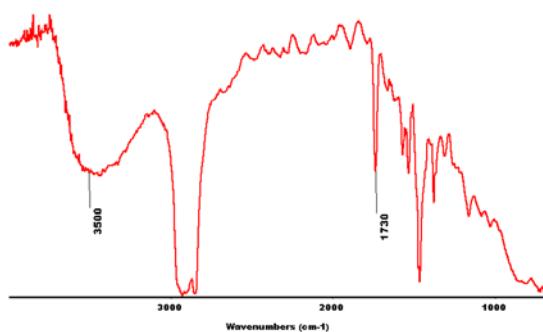


Figura 3

Se observan las bandas correspondientes a compuestos hidrocarbonados y adicionalmente una banda ancha a  $\approx 3500\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a la absorción del grupo oxhidrilo y otra a  $1730\text{ cm}^{-1}$  asignada a la presencia de grupos carbonilos (Silverstein, 1991). Ambas estructuras moleculares son características de polietilenos que han sufrido degradaciones severas.

## REFERENCIAS

- Brody, A.L., & Marsh K.S., *Encyclopedia of Packaging Technology*, John Wiley & Sons, Inc. (1997).  
 Garton, A, *Infrared Spectroscopy of Polymer Blends, Composites and Surfaces*, Hanser Publishers (1992).  
 Hummel Scholl, *Atlas of Polymer and Plastic Analysis* 2<sup>nd</sup> Ed. Karl Hanser, Verlag  
 Silverstein,R.M., Bassler,G.Clayton., Morrill,T.C. *Spectrometric Identification of Organic Compounds* John Wiley & Sons, Inc. (1991).

# APLICACION DE LA CROMATOGRAFÍA POR PERMEACIÓN DE GELES AL ANALISIS DE LA OCURRENCIA DE LA REACCIÓN DE FRIEDEL-CRAFTS EN MEZCLAS DE TERMOPLASTICOS

MÓNICA F. DIAZ, SILVIA E. BARBOSA y NUMA J. CAPIATI

PLAPIQUI (UNS-CONICET) – Cno. La Carrindanga Km. 7 – 8000 Bahía Blanca  
mdiaz@plapiqui.edu.ar ; sbarbosa@plapiqui.edu.ar ; ncapiati@plapiqui.edu.ar

## INTRODUCCION

A través de la cromatografía por permeación de geles (GPC) se pueden obtener datos de peso molecular de polímeros en el caso de que la fase analizada contenga sólo un componente o los picos de los componentes sean independientes. Con esta técnica también se obtienen datos cualitativos, como corrimientos en los tiempos de retención o polaridad de la señal, por medio del análisis del cromatograma de tiempo de retención. En este trabajo se ha utilizado esta técnica para seguir la evolución de la reacción de alquilación de Friedel-Crafts (F-C) sobre mezclas binarias de PE/PS y ternarias PE/PP/PS. Esta cromatografía permite separar los polímeros polidispersos en fracciones por tamaño. Las diferencias en el índice de refracción entre el solvente puro y la disolución que contiene a la muestra se determinan mediante un refractómetro diferencial. Este detector mide cambios en el índice de refracción de la fase móvil como consecuencia de la presencia de un soluto, en comparación con la fase móvil sin soluto (solvente puro). Un sustrato disuelto en un solvente le cambia a éste el valor de índice de refracción original. El signo y magnitud de este cambio dependerá de la polarizabilidad de la molécula disuelta en dicho solvente. Cabe mencionar entonces que una diferencia entre los índices de la disolución y del solvente, puede ser positiva o negativa dependiendo del orden en que se tomen los términos de la resta. A su vez, diferentes solutos en un mismo solvente podrán presentar repuestas inversas en signo para las mismas condiciones de operación como se representa en la ecuación (1).

$$I \propto k (n_{\text{muestra}} - n_{\text{solvente}}) \quad (1)$$

donde  $I$  es la intensidad de la señal,  $k$  es una constante,  $n$  es el índice de refracción (muestra – solvente). Dado que ambos índices de refracción son positivos, la diferencia puede dar positiva o negativa.

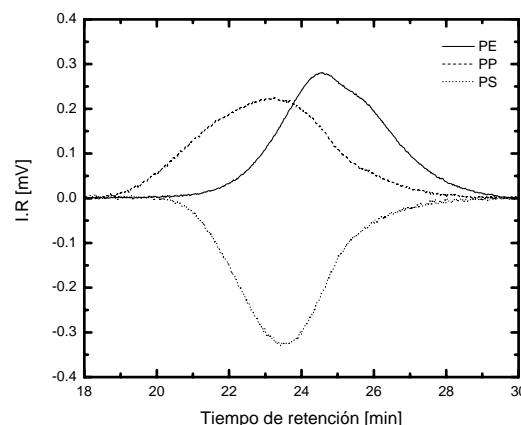
## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se analizaron mezclas binarias PE/PS 80/20 y ternarias PE/PP/PS 70/20/10, preparadas en fundido en una mezcladora batch. Por simple mezclado mecánico se obtuvieron las mezclas físicas (MF). El mismo proceso se realizó para la obtención de las mezclas

reactivas (MR) con el agregado del sistema catalizador  $\text{AlCl}_3/\text{estireno}$ , variando la concentración de  $\text{AlCl}_3$  entre 0.1 y 1.5% en peso y manteniendo constante la de estireno (0.3% en peso). En trabajos anteriores (Díaz, 2004), se comprobó que esta reacción produce la formación de copolímeros por injerto del tipo PE-g-PS y PP-g-PS consumiendo prioritariamente las fracciones de bajos pesos de los homopolímeros por ser más reactivos. Por otro lado, se confirmó la ocurrencia de escisión de cadena de PP y PS a partir de 0.5% de  $\text{AlCl}_3$ . Con el estudio por GPC, se esperaba poder observar algún corrimiento en los tiempos de retención debido a los cambios de peso molecular: por un lado se obtienen copolímeros de mayor peso y por otro la escisión de cadena produce una disminución en el peso de PP y PS.

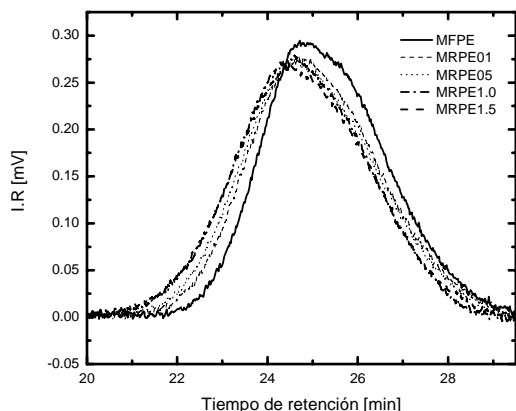
Para el caso de los homopolímeros se encontró que el PS presenta una señal de polaridad inversa a la de las poliolefinas (PE, PP) cuando se usa como solvente 1,2,4-triclorobenceno a 135 °C, que fueron las condiciones empleadas en todas las mediciones por GPC. Como decisión arbitraria se consideraron positivos los picos de las poliolefinas y negativo el de PS, tal como se muestra en la figura 1.

En general, en un cromatograma de este tipo se pueden analizar: Polaridad de la muestra, tiempo de retención y polidispersión relativa. Cabe recordar que en la técnica de GPC las moléculas de mayor tamaño



**Figura 1:** Cromatogramas de PE, PP y PS.  
 (mayor volumen hidrodinámico) generan señal a bajos tiempos de retención y las moléculas de menor tamaño, a altos tiempos de retención. En los cromatogramas de

la Fig. 1, se puede observar, además de la diferente polaridad de los picos, una superposición en los tiempos de retención. El pico de PS (Mw: 280000) aparece a un tiempo de retención de 23.5 min igual que el de PP (Mw: 300000), mientras que el de PE (Mw: 50000) aparece a mayores tiempos, 24.5 min. Estas características sugieren que una mezcla poliolefina/PS dará una señal que sería la resultante entre el aporte positivo y negativo de sus componentes según su proporción. Para descartar posibles interferencias entre los homopolímeros en la mezcla, se simularon matemáticamente las curvas para las mezclas físicas de proporciones conocidas a partir de los cromatogramas originales de los homopolímeros. Se comprobó una total coincidencia entre los cromatogramas de las mezclas físicas y las curvas simuladas. Con ésto se confirmó el carácter aditivo de las señales en las mezclas, en la respuesta del GPC (Díaz, 2002).



**Figura 2:** Cromatogramas de mezclas binarias físicas y reactivas PE/PS 80/20, 0.1, 0.5, 1.0 y 1.5% de catalizador.

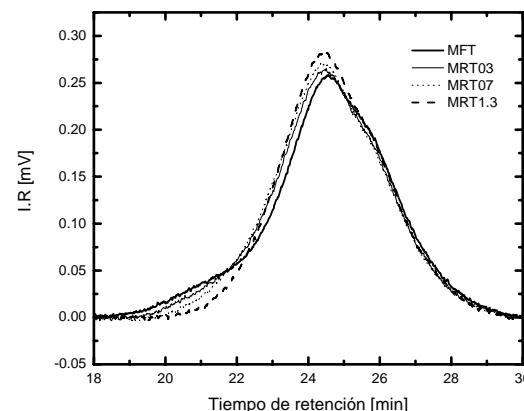
En una MR donde ha existido consumo de las fracciones de bajo peso de los homopolímeros debido a la reacción de F-C y se ha generado una familia de moléculas de mayor peso que sus componentes originales, se espera un cromatograma diferente al de la MF proveniente. En particular, si se considera que la molécula de copolímero está compuesta por una cadena principal de PS y sobre ella se injertan cadenas de poliolefina, surge el interrogante acerca del tipo de señal que ésta tendrá. Podría ser una resultante del aporte de sus componentes en cuanto a la polaridad y, por otro lado, podría esperarse que apareciera en una zona de tiempos de retención más bajos. Este razonamiento fue utilizado para la caracterización del producto de reacción.

Partiendo de esos resultados es posible analizar el comportamiento de las MR. En las mezclas binarias PE/PS 80/20, debe tenerse en cuenta que sólo el PS experimenta escisión de cadena a altas concentraciones de catalizador, por lo tanto los cambios observados en PE serían ocasionados por la reacción de alquilación F-C. En la Fig.2, se observan los chromatograms para las MF y MR binarias. Se observa un corrimiento neto de la curva de la MF hacia tiempos de retención menores a medida que aumenta la concentración de catalizador. Este corrimiento se puede interpretar teniendo en

cuenta que las moléculas cortas, que aparecen en la MF a altos tiempos, se consumen para formar el copolímero. Pero, la formación del copolímero involucra moléculas de mayor volumen hidrodinámico que aparecen a menores tiempos de retención. Este razonamiento explica también porqué a mayor concentración de catalizador, el corrimiento es mayor.

La aditividad de los cromatogramas fue comprobada también para las MF ternarias. Respecto de las MR PE/PP/PS 70/20/10, se observó el mismo comportamiento a altos tiempos de retención, confirmando el consumo de moléculas de bajo peso en la reacción. Pero en la zona de bajos tiempos (altos volúmenes hidrodinámicos) ocurre una disminución paulatina en la región del aporte del PP a la mezcla (21 min). Este corrimiento hacia pesos menores se debe a la escisión de cadena que sufre el PP.

Este método se presenta como una herramienta sencilla y directa de análisis de ocurrencia y evolución comparativa de reacciones de injerto. Se puede aplicar también al análisis semicuantitativo de composición de mezclas.



**Figura 3:** Cromatogramas de mezclas ternarias físicas y reactivas PE/PP/PS 70/20/10 con 0.3, 0.7 y 1.3% de catalizador.

## REFERENCIAS

- M. Díaz, “Compatibilización de Mezclas de PE, PP y PS. Aplicación de la Reacción de Alquilación de Friedel-Crafts” Tesis de doctorado, Universidad Nacional del Sur (2004).  
 M. Díaz, S. Barbosa, N Capiati: Polyethylene/Polystyrene grafting reaction. Effects of Polyethylene Molecular Weight; *Polymer*, **43**, (18), 4851-58 (2002).

# ESTUDIO DE LA COMPOSICION DE CAUCHOS VULCANIZADOS POR RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR

L.C. GARCIA<sup>†</sup>, M. F. GOMEZ<sup>‡</sup>, I. E. HARDMEIER<sup>†</sup>, L. D. NARDINI<sup>†</sup>, M. DELLA VECCHIA<sup>†</sup>, L. C. WARCOK<sup>†</sup>, M. T. CALATAYUD<sup>†</sup>

<sup>†</sup>INTI – Química (Inst. Nac. de Tecnología Industr.) – Col. Av. Gral Paz 5445 - S. Martín (1650) - Bs As - Argentina

<sup>‡</sup>INTI – Caugo (Inst. Nac. de Tecnología. Industr.) – Col. Av. Gral Paz 5445 - S. Martín (1650) - Bs As - Argentina

[cgarcia@inti.gov.ar](mailto:cgarcia@inti.gov.ar) ; [mariagf@inti.gov.ar](mailto:mariagf@inti.gov.ar) ; [tivo@inti.gov.ar](mailto:tivo@inti.gov.ar) ; [lnardini@inti.gov.ar](mailto:lnardini@inti.gov.ar) ; [mdv@inti.gov.ar](mailto:mdv@inti.gov.ar) ;  
[lwarcock@inti.gov.ar](mailto:lwarcock@inti.gov.ar) ; [martac@inti.gov.ar](mailto:martac@inti.gov.ar)

## INTRODUCCION

Las propiedades de los materiales elastoméricos dependen fundamentalmente del tipo y proporción de los cauchos presentes en la composición. En la búsqueda para obtener, verificar o mejorar productos a base de materiales elastoméricos la industria solicitaba conocer la composición polimérica de *productos terminados* con óptimas propiedades para las aplicaciones pretendidas.

Es conocido que los cauchos, una vez vulcanizados, presentan propiedades tales de insolubilidad que generalmente se los identifica a través de sus productos de pirólisis. Sin embargo no es factible en este caso realizar una ajustada cuantificación de componentes porque el tratamiento pirolítico provoca cambios estructurales irreversibles.

Habiendo encontrado que los resultados cuantitativos experimentales por Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de fracciones oligoméricas de un elastómero aplicado como recubrimiento de telas resultaron *correspondientes con la composición polimérica declarada* por el fabricante, se decidió extender el estudio de las composiciones oligoméricas a otros productos base caucho de interés.

Este trabajo presenta el estudio de composiciones poliméricas de productos terminados compuestos por cauchos vulcanizados postulando el desarrollo de un método para establecer la *composición cuantitativa a través de su composición oligomérica*.

En base a la asignación de las señales RMN de protón, carbono y correlaciones características de la estructura química de los oligómeros se calcularon las proporciones molares de cada componente. De acuerdo al peso teórico de cada unidad monomérica asignada se estimaron las composiciones poliméricas en peso.

## METODOS

Las muestras de tela con recubrimiento elastomérico fueron tratadas con ácido fórmico y acetona para disolver poliamida y poliéster de la base tela, separando y purificando las películas insolubles del recubrimiento.

A las muestras de productos elastoméricos se les aplicó el siguiente procedimiento Caucho basado en la

Norma ASTM 3677 “Rubber Identification by Infrared Spectrophotometry”:

- Extracción continua en caliente durante 16 horas con acetona.
- Tratamiento a reflujo de las muestras extraídas con o-diclorobenceno (oDCB) durante 16 hs.
- Separación de la fracción soluble en oDCB contenido componentes oligoméricos

Las películas de recubrimiento de la tela y los residuos secos de fracciones en oDCB se trataron con cloroformo deuterado a 50°C reservando las fracciones solubles para su estudio por RMN.

Los espectros RMN fueron registrados en un equipo Bruker Avance 400 con sonda de gradiente.

## RESULTADOS

La Fig. 1 presenta los RMN de protón (RMN <sup>1</sup>H) comparativos del recubrimiento separado de la tela (REC. TELA) y de la formulación para recubrir a base de polímeros de butadieno (BT), estireno (ST) y vinil piridina (VP). En este caso se contaba con el látex original (A) y con la solución del recubrimiento contenido el látex (B).

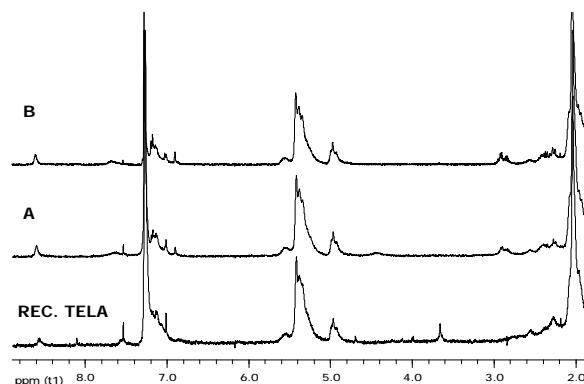


FIGURA 1 : Comparativo protones

Por los resultados de correlaciones COSY, HMQC y HMBC se verificó la asignación de estructuras de las unidades monoméricas del oligómero para ser cuantificadas por RMN <sup>1</sup>H.

La Fig. 2 muestra los RMN de carbono (RMN <sup>13</sup>C) comparativos entre los oligómeros de una de las muestras y los de patrones comerciales de cauchos, y

la Fig. 3 una correlación inversa carbono-protón a más de un enlace (HMBC) de una muestra de referencia de policloropreno.

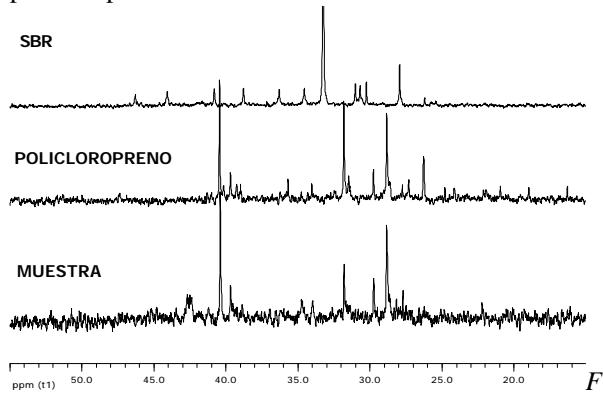


FIGURA 2: Comparativo carbonos de 25 a 52 ppm

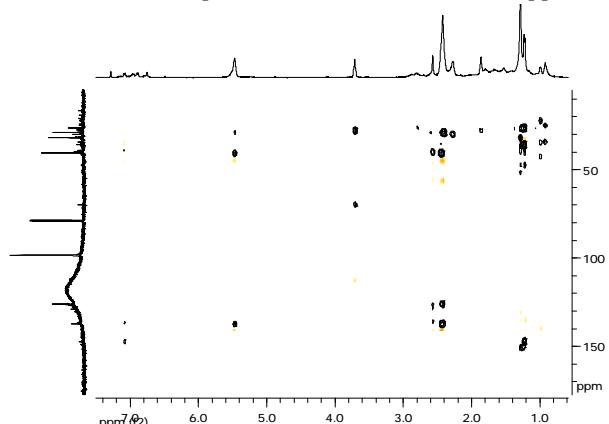


FIGURA 3: HMBC de policloropreno

La Tabla I presenta los valores de composición molar obtenidos experimentalmente (exp) y los datos declarados (decl.) para cuatro muestras estudiadas.

La muestra 1 se declaró como SBR, la 2 como policloropreno (CLO) y la 3 como SBS. Se encontró experimentalmente que la muestra 1 mostraba una distribución “al azar” de las unidades monoméricas de estireno mientras que las muestras 2 y 3 presentaban “bloques” de estireno.

TABLA I. RESULTADOS DE COMPOSICIÓN

Muestra	Composición
<b>Recubrimiento de tela</b>	Exp.: BT : ST : VP = 82 : 10 : 8 Decl.: BT : ST : VP = 75 : 15 : 10
<b>Muestra 1</b>	Exp.: ST : BT = 80 : 20 Decl.: ST : BT = 77 : 23
<b>Muestra 2</b>	Exp.: CLO : ST : HC = 56 : 39 : 5 Decl.: Policloropreno
<b>Muestra 3</b>	Exp.: ST : BT = 82 : 18 Decl.: ST : BT = 80 : 20

En la muestra 2 se identificaron unidades de resina hidrocarbonada (HC) y de policloropreno (CLO) cuya presencia fue verificada por la detección de los carbonos característicos de su estructura.

Se aplicaron métodos de RMN <sup>13</sup>C cuantitativo a las muestras provenientes de oligómeros en oDCB para establecer composiciones por medio del área de los carbonos característicos de cada unidad monomérica encontrando resultados comparables respecto a los de RMN <sup>1</sup>H. Mediante las asignaciones realizadas se caracterizaron microestructuras 1,4 y 1,2 butadieno para las unidades monoméricas de este oligómero en la muestra 3.

## CONCLUSIONES

De acuerdo con los resultados obtenidos sobre las muestras estudiadas es posible proponer la validez del presente método, basado en el estudio por RMN de las *fracciones oligoméricas* solubles en o-diclorobenceno y en cloroformo, para determinar composiciones molares de productos elastoméricos terminados.

Al presente, y según el relevamiento bibliográfico los estudios actuales sobre composición de cauchos vulcanizados se efectúan principalmente por pirólisis e identificación por cromatografía gaseosa con detección de masas (GC-EM) y la obtención de información sobre estructura y dinámica molecular por RMN de sólidos de baja y alta resolución.

Como una alternativa válida este trabajo aporta el método RMN en disolución a oligómeros elastoméricos para la identificación y cuantificación de los comonómeros, la secuencia de distribución de monómeros, el modo de copolimerización, bloque o al azar, y el grado de hidrogenación en cauchos hidrogenados. Con el estudio de esta información se determinan detalles microestructurales que, en último término, son los responsables de las propiedades que adecúan el material para un uso específico.

## REFERENCIAS

- Quang-Tho Pham, Petiaud R., *Spectres RMN des Polymères (<sup>1</sup>H - <sup>13</sup>C)*, Vol. 1, Edit. SCM, Paris (1980)
- Hummel, D., Scholl, F., *Atlas of Polymer and Plastics Analysis*, Hanser Verlag (1988).
- Forrest, M.J., *Rubber Analysis - Polymers, Compounds and Products*, CP ChemTec Publishing (2002).
- Simons, W. W., Zanger, M., *The Sadler Guide to the NMR Spectra of Polymers*, Sadler Research Laboratories Inc., Philadelphia, Pens. (1973)
- Pellicioli L., Mowdood S., Negroni F., Parker D., Koenig J.L., "Solid State <sup>13</sup>C NMR Applied to Styrene-Butadiene Rubbers Study of the Rubber Vulcanized Network Structures", *Rubber Chem. & Tech.*, 75, 65 (2002).
- Mejía Gallón A.I., "Caracterización de la microestructura de mezclas de elastómeros y sílicas mesoporosas", *Proyecto F.2, Grupos Colombianos de Investig. Científ. y Tecnológica e Innovación*, (2002).
- Blümich B., Bruder M., "Mobile NMR zur Qualitätskontrolle von Elastomerprodukten", *KGK Kautschuk Gummi Kunststoffe* 56 (3), (2003).
- Parker D., Koenig J. L., Mori M. , "Correlation of <sup>13</sup>C NMR Analysis and Physcial Testing Results for Natural Rubber", *Rubber Chem and Tech.*, 76, 212 (2003).

# CARACTERIZACIÓN MEDIANTE SSA DE COPOLIMEROS

## MODELO DE ETILENO MODIFICADOS CON PEROXIDO

C. J. PEREZ<sup>1</sup>, N. VILLARREAL<sup>2</sup>, J.M.PASTOR<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup> INTEMA (Univ. Nacional de Mar del Plata - Conicet) – J.B. Justo 4302 - (7600) Mar del Plata – Argentina

<sup>2</sup>Fundación para la Investigación y Desarrollo en Transporte y Energía (CIDAUT), Parque Tecnológico de Boecillo. P. 209.47151, Boecillo, Valladolid, España.

<sup>3</sup>Departamento de Física de la Materia Condensada – E.T.S.I.I. – Universidad de Valladolid – 47011 Valladolid – España.

[cjperez@fi.mdp.edu.ar](mailto:cjperez@fi.mdp.edu.ar)

### INTRODUCCION

El ataque químico con peróxidos es uno de los métodos mas usados para modificar propiedades mediante cambios de estructura molecular de polietilenos (PE) (Xantos, 1992). En forma general, el método de tratamiento con peróxidos se basa en generar macroradicales que generalmente producen reacciones de entrecruzamiento y escisión.

Existen varios factores que influyen en el proceso de modificación, entre los cuales se encuentra la estructura molecular del PE base, el tipo de peróxido utilizado y las condiciones de reacción (Pérez, 2002). El rol de cada uno de esos factores en el proceso de modificación no ha sido cuantitativamente establecido. La información en la literatura resulta contradictoria y en parte puede deberse a que los estudios están basados en polímeros comerciales que son una mezcla compleja de estructuras moleculares que producen materiales heterogéneos. Un camino alternativo para analizar el proceso es realizar estudios usando polímeros con estructura química homogénea y con baja polidispersión.

El tratamiento térmico de autonucleación y recocidos sucesivos (SSA) ha sido desarrollado para caracterizar polímeros semicristalinos que pueden sufrir segregación molecular durante el proceso de cristalización, a partir del material fundido, usando un calorímetro diferencial de barrido (DSC) (Müller, 2005). El fraccionamiento molecular durante la cristalización puede ser producido por dos motivos: a) por diferencias en el peso molecular de las cadenas que cristalizan (polidispersión) y por diferencias en frecuencias de ramificación. En ambos casos la razón fundamental del fraccionamiento es que la temperatura de cristalización depende de la longitud de las cadenas que forman el polímero. Un DSC convencional puede ser utilizado para el tratamiento térmico de las muestras y presenta resultados comparables a los obtenidos por TREF o por CRYSTAF, con la ventaja de que el mismo tipo de experimento puede ser usado para estudiar polímeros semicristalinos, con algún grado de entrecruzamiento, desde termoplásticos hasta termorígidos.

La técnica SSA esta basada en una aplicación secuencial de pasos de autonucleación y recocido en la muestra. Después del acondicionamiento térmico un último ensayo de calentamiento revela diferentes picos

correspondientes a las poblaciones de lamelas cristalinas con distintos espesores, producidas por el tratamiento SSA.

En el presente trabajo se estudiaron 4 polibutadienos hidrogenados con distribuciones de pesos moleculares angosta, químicamente análogos a copolímeros de etileno-buteno-1. Estos polímeros fueron modificados usando 2,5 *dimetil-2,5 di(terbutil peroxy)- hexano* como iniciador. Los polímeros fueron analizados mediante cromatografía por permeación de geles (GPC) y por tratamiento térmico SSA usando un equipo DSC.

### EXPERIMENTAL

Los PBH se obtuvieron por hidrogenación catalítica de polibutadienos sintetizados por polimerización aniónica. Para este fin se utilizó el catalizador homogéneo de Wilkinson (RhCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (Doi, 1986)

La modificación por ataque químico se realizó por impregnación de los polímeros en forma de polvo con distintas concentraciones de peróxido (*2,5 dimetil 2,5 diterbutil peroxy-hexano*). La reacción se llevó a cabo manteniendo el polímero a 170°C durante 30 min. entre los platos de una prensa hidráulica.

Los pesos moleculares de los materiales originales y modificados fueron analizados por GPC-MALLS (tabla 1). La caracterización térmica se realizó en un equipo DSC Mettler Toledo 821/400, a través de ciclos de fusión-cristalización a velocidad controlada una vez borrada la historia térmica del material y en una segunda parte aplicando la técnica SSA. Esta técnica se ha basado en aplicar al material una temperatura de autonucleación y posteriormente diferentes temperaturas de recocido, logrando inducir la formación de varias poblaciones cristalinas (Müller, 2005).

**Tabla 1.** Peso molecular en número (Mn) y en masa (Mw) de los diferentes polímeros utilizados.

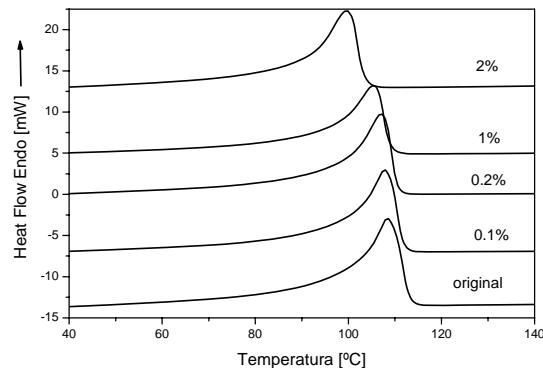
Polímero	Mn-LS (g/mol)	Mw-LS (g/mol)
<b>PBH-29</b>	27000	29000
<b>PBH-45</b>	44000	45000
<b>PBH-81</b>	80000	81000
<b>PBH-125</b>	123000	125000

## RESULTADOS Y DISCUSION

Previo a la aplicación de la técnica de SSA los materiales fueron caracterizados térmicamente a través de ciclos de calentamiento y enfriamientos controlados, con previo borrado de la historia térmica. La tabla 2 lista las temperaturas de cristalización ( $T_c$ ) y fusión ( $T_f$ ) y la Cristalinidad ( $\chi$ ) para el PBH-81 original y modificado con diferentes concentraciones de peróxido. En dicha tabla se observa que el incremento de la concentración de peróxido provoca una disminución en las temperaturas de cristalización y de fusión y en el porcentaje de cristalinidad. Esto es consecuencia del efecto combinado de las reacciones de entrecruzamiento y escisión que se producen en el polímero. La fig. 1 muestra los termogramas de fusión obtenidos, previo al tratamiento de SSA.

**Tabla 2.** Características térmicas del PBH-81.

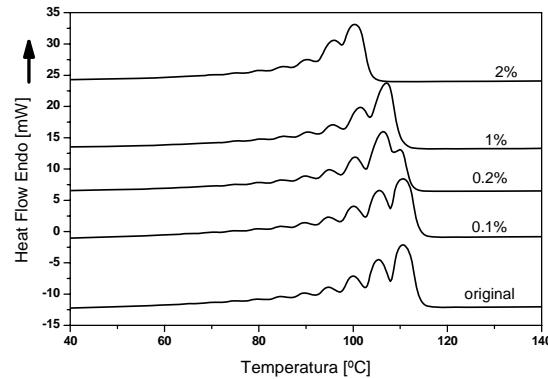
Concentración n	$T_c$ (°C)	$T_f$ (°C)	$\chi$ (%)
0	93.1	108	39.6
0.1	92.1	107.4	38.3
0.2	89.6	106.7	37.8
1	85.6	105.1	33.4
2	78.9	99.2	32



**Fig 1.** Termogramas a 10°C/min del PBH-81 original y modificado con peróxido.

La figura 2 presenta los termogramas de fusión de las mismas muestras después de aplicar la técnica de SSA. Este tratamiento permite la separación de 6-7 poblaciones de lamelas de diferente espesor en todas las muestras tratadas. Los cristales más estables son los que se forman primero a las temperaturas más altas, mientras otros segmentos de cadenas pueden formar cristales menos

estables o permanecen en estado fundido y cristalizan durante el enfriamiento. En el termograma de fusión obtenido una vez finalizado el tratamiento térmico, se observa el efecto de los incrementos sucesivos de la dosis de peróxido. Es clara la inhibición que de forma progresiva sufre la formación de lamelas con mayores espesores.



**Fig.2.** Termogramas a 10°C/min del PBH-81 original y modificado con peróxido después del tratamiento SSA.

A bajas dosis de peróxido más que inhibición para formar cristales de alto espesor lamelar, las cadenas han sufrido reacciones de escisión y por lo tanto estos cristales ya no pueden ser formados. A medida que se aumenta la dosis, estas reacciones de escisión ocurren simultáneamente con reacciones de entrecruzamiento. Estos puntos son los que realmente inhiben la formación de cristales de alto espesor lamelar, tal como puede observarse en la muestra modificada con un 2% de peróxido.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la ayuda financiera del Proyecto CYTED VIII-11 y del CONICET.

## REFERENCIAS

- Doi Y., Yano A., Soga K., Burfield D, *Macromolecules*, **19**, 2409 (1986).  
 Müller A., Arnal M.L., *Prog. Polym. Sci.*, **30**, 559, (2005).  
 Pérez C., Cassano G. Quinzani L., Failla M. y Vallés E., *Polymer*, **43**, 2711 (2002).  
 Xantos, M. *Reactive Extrusion*, Hanser Publ. NY (1992)

# ANALYSIS OF BROAD PARTICLE SIZE DISTRIBUTIONS OBTAINED FROM STATIC LIGHT SCATTERING AND NON-NEGATIVE LEAST SQUARES CONSTRAINT

A.R. ROIG<sup>†</sup> and J.L. ALESSANDRINI<sup>‡</sup> <sup>1</sup>

<sup>†</sup> Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de La Plata (UNLP), Argentina

<sup>‡</sup> Departamento de Física e INIFTA Facultad de Ciencias Exactas - UNLP, Casilla de Correo 67, 1900 La Plata

<sup>1</sup> Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires, La Plata

[alejandroig@2vias.com.ar](mailto:alejandroig@2vias.com.ar); [alessan@fisica.unlp.edu.ar](mailto:alessan@fisica.unlp.edu.ar)

## INTRODUCTION

Particle size distributions are currently studied with different scattering techniques. Both dynamic (DLS) and static (SLS) light scattering have advantages (Finsy et al, 1992) and no definitive method has been adopted in the literature in either case (Gugliotta et al, 2000; Hallett, 1996). The inversion problem (i.e. the obtaining of particle size distribution -PSD- from the temporal fluctuations or the integrated light intensity data) is ill posed and sophisticated numerical techniques have been applied during the last 20 years (Provencher, 1982). The ordinary least squares inversion gives unrealistic estimates of the PSD (Roig, 2003) and constraint must be imposed to the least squares solution to get confident results. The simplest one is the non-negativity constraint applied to the number distribution of particles, which is incorporated in more elaborate projects which include regularization parameters, like Provencher's CONTIN. The non negativity constraint was used in SLS experiments by Strawbridge and Hallett (1996) to analyze narrow distributions of homogeneous spheres and vesicles and their results are compared with the size distributions obtained using DLS. Here we adopt the NNLS (non negative least squares) algorithm (Lawson and Hanson, 1974) to obtain the PSD from simulated noisy data generated from a broad distribution of particles with sizes that fit the Mie scattering condition.

## METHODS

Numerical data were generated as a superposition of scattering intensities produced by a chosen PSD of homogeneous spheres of refraction index  $n=1.59$  in an aqueous solvent ( $n'=1.33$ ) illuminated by a wavelength of 632.8 nm with vertical polarization. The number distribution of particles fit a normal logarithmic

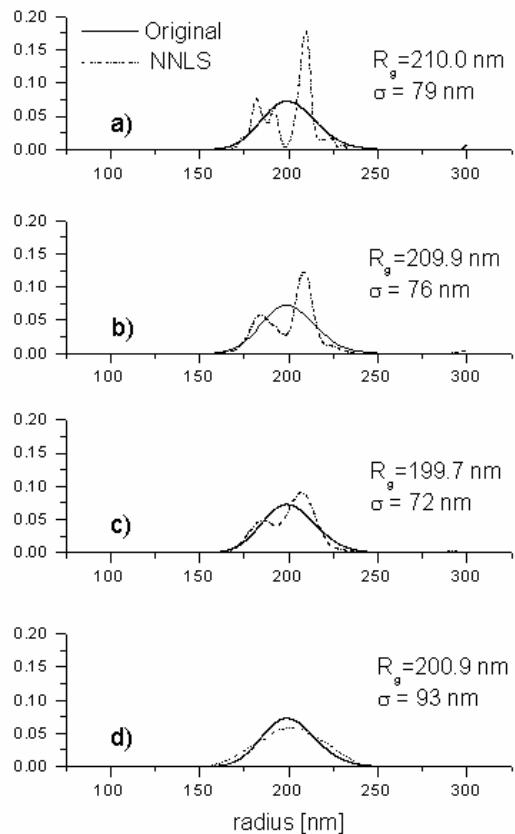
expression with  $N = 75$  particle sizes  $R$  (linearly or logarithmically spaced) within a range ( $R_{\min}$ ,  $R_{\max}$ ). Scattering angular-dependent intensities were calculated following the electromagnetic Mie theory (Bohren and Huffman, 1983) and random Gaussian noise of variable amplitude was added to the spectra. The calculations were performed at  $M = 61$  equally spaced scattering angles between 30 and 150 degrees.

According to Lawson and Hanson (1974), the NNLS method converges in a finite number of iterations and no restrictions are imposed on the relative values of  $N$  and  $M$ .

## RESULTS AND DISCUSSION

A test PSD with the following characteristics: geometric mean radius  $R_g = 200.0$  nm, standard deviation of the logarithmic distribution  $\sigma = 74$ , with  $R_{\min} = 100$  nm,  $R_{\max} = 300$  nm, was generated and 3% random noise added to the calculated scattering intensities. The direct inversion of the resulting data from  $N = 75$  equally spaced particle radii calculated at  $M = 61$  angles with the NNLS constraint produces the PSD shown in Figure 1(a). Even if the corresponding mean radius is only within 5% in error ( $R_g = 210.0$  nm), the PSD displays several anomalous peaks. This unexpected result imposes the search of another strategy to apply NNLS to this overdetermined noisy matrix problem.

One way is to transform the initial ( $N \times M$ ) matrix problem in one of  $k$  matrices of dimension  $(N/k \times M)$ , with  $k$  integer. This change is implemented by selecting  $N/k$  ( $N/k = 25, 15$  and  $5$ ) equally spaced radii to calculate the scattering intensities and NNLS inverting the corresponding problem. This procedure is repeated  $k$  times (i.e.,  $k$  passes) and the partial results are renormalized.

**Figure 1**

Original and NNLS-reconstructed PSD: a) 1 pass with 75 radii; b) 3 passes with 25 radii each; c) 5 passes with 15 radii each; d) 15 passes with 5 radii each. A renormalization procedure is performed after the set of passes is completed.

The pictures b), c) and d) of the Figure 1 show the PSD after three, five and fifteen passes, respectively. We find that the above procedure eliminates the unwanted oscillations only in the last step, even if the mean radii of the intermediate distributions are close to the original geometric radius (209.9, 199.7 and 200.9 nm, respectively). The mean radius is defined as the ratio of the first to the zeroth moment of the number distribution. We notice that the NNLS reconstructed PSD is wider than the original distribution. The stability of the solution was checked introducing it as input in a new reconstruction sequence with 15 passes and obtaining the same PSD. Similar results were obtained with logarithmic distributions of particle sizes.

As mentioned above, the NNLS constraint was analyzed by Strawbridge and Hallett (1996) with narrower PSD's ( $R_g = 51$  nm,  $\sigma = 7$  nm). The authors obtain good results after 5 passes with 15 particle radii. In wider distributions, it appears that different partitions are necessary when working with the same number of particles ( $N=75$ ).

## CONCLUSIONS

The non-negativity constraint imposed to the number distribution through the NNLS algorithm captures the main characteristics of the narrow or broad PSD in the Mie scattering regime. Nevertheless, even if convergence is demonstrated for arbitrary number of particles or angles, a multiple step procedure is required to reconstruct PSD from simulated numerical experiments. The financial support from CIC (Buenos Aires) and CONICET (Argentina) under PIP 2357 is gratefully acknowledged.

## REFERENCES

- Finsy, R.L., L. Deriemaeker, E. Gelade and J. Joosten " Inversion of Static Light Scattering Measurements for Particle Size Distributions", *J. Colloid Interface Sci.*, **153**, 337 (1992)
- Gugliotta, L.M., J.R. Vega and G.R. Meira, "Latex Particle Size Distributions by Dynamic Light Scattering: Computer Evaluation of Two Alternative Calculation Paths", *J. Colloid Interface Sci.*, **228**, 14 (2000).
- Hallett, F.R., in *Light Scattering. Principles and development*, W. Brown, Ed.; Clarendon Press, Oxford, 477 (1996).
- Provencher, S.W., "A Constrained Regularization Method for Inverting Data Represented by Linear Algebraic or Integral Equations", *Comput. Phys. Commun.*, **27**, 213 (1982)
- Roig, A.R., Trabajo de Diploma, Universidad Nacional de La Plata, (2003)
- Strawbridge, K.B. and F.R. Hallett, "Size Distributions Obtained from the Inversion of  $I(Q)$  Using Integrated Light Scattering Spectroscopy", *Macromolecules*, **27**, 2283 (1996).
- Lawson, C.L. and R.J. Hanson, *Solving Least Squares Problems*. Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ, (1974)
- Bohren, C.F. and D.R. Huffman, *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. Wiley, New York, (1983)

# CROMATOGRAFIA DE EXCLUSIÓN POR TAMAÑO (SEC/LALLS): IMPLEMENTACIÓN Y APLICACIÓN DE UN MÉTODO ALTERNATIVO

R. ALDASORO †, F. AMARILLA †, J. RUNCO ‡ and J.L. ALESSANDRINI †‡\*

† INIFTA, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata (UNLP). La Plata - Argentina.

‡ Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP – Calles 49 y 115 - (1900) La Plata

\* Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires (CIC)

alessan@inifta.unlp.edu.ar

## INTRODUCCION

La detección LALLS (low angle laser light scattering) fue incorporada hace ya 30 años en la cromatografía de exclusión por tamaño (SEC) (Ouano y Kaye, 1974). La técnica ha sido aplicada con éxito en varias disciplinas (Jumel *et al*, 1992). La determinación de pesos moleculares de muestras desconocidas requiere determinar previamente el segundo coeficiente del virial  $A_2$  en un experimento independiente y conocer la dependencia  $A_2 = k M^{-\alpha}$  en el rango de pesos moleculares de la muestra polidispersa. Estos requisitos acotan considerablemente la aplicabilidad del método. Un procedimiento adecuado para superar esta limitación consiste en inyectar soluciones con concentraciones ( $c$ ) muy diluidas de modo que  $c A_2 \ll (2 M_w)^{-1}$ . Aún en estas condiciones, la técnica requiere conocer independientemente la constante óptica  $K$ , que contiene al incremento específico del índice de refracción ( $dn/dc$ ) de la solución a la longitud de onda del laser del detector.

En la actualidad, la detección multiangular (MALLS) ofrece acuerdo excelente con LALLS y además provee información sobre el radio de giro del polímero, por lo que ha atraído la atención hacia ella.

Un método alternativo SEC/LALLS ha sido presentado recientemente por Su *et al* (2002) que resulta apropiado para pesos moleculares inferiores a  $10^6$  y soluciones diluidas ( $c < 0.05\%$ ), tomando poliestireno (PS) como referencia. En este método, se determina un factor instrumental (FI) con sólo una muestra estándar de PS, que se calcula a partir de las áreas integradas de los elugramas de los detectores LALLS y RI (índice de refracción) y del  $M_w$  del estándar. Los pesos moleculares promedio ( $M_w$ ,  $M_n$ ) de muestras desconocidas de polímeros de la misma naturaleza química se obtienen del valor de FI y de las áreas integradas de los correspondientes elugramas (Método I). En caso de homopolímeros con diferente contraste respecto al solvente (esto es,  $dn/dc$  distinto al del estándar de PS), se determina otro factor instrumental (FI') que depende, además del peso molecular, de la concentración del estándar inyectado. En correspondencia, los pesos moleculares promedio se determinan conociendo FI', las áreas de los elugramas y la concentración de la muestra (Método II).

## METODOS

El sistema cromatográfico convencional utilizado contiene una bomba LKB 2200, un inyector Waters U6K

con loop de 200  $\mu\text{l}$ , un detector de índice de refracción Thermo Separation Products Refracto Monitor IV y una columna  $\mu$ Styragel 500 A de tamaño de poro.

El fotómetro Chromatix KMX-6, equipado con laser de He-Ne (632.8 nm), está diseñado para medir en forma absoluta el factor de Rayleigh  $R_\theta$  de un líquido (modo estático). Del cociente de la intensidad de luz dispersada a bajo ángulo y la intensidad de luz incidente pueden medirse  $R_\theta$ , solución y  $R_\theta$ , solvente y determinar de ellos el peso molecular absoluto del polímero. Un conjunto de anillos permite seleccionar un rango de ángulos de dispersión entre 2 y 7 grados.

Este instrumento fue adaptado como detector LALLS. Su salida analógica y la del detector RI se conectaron a una placa adquisidora ADQ12-B instalada en una computadora personal. Dicha placa permite programar la ganancia del amplificador de entrada por software y adecuar el rango de trabajo a las señales a medir. Cuenta también con un temporizador que controla la frecuencia de muestreo. El software desarrollado permite seleccionar estos parámetros para el sistema de adquisición, graficar las señales a medida que se lleva a cabo la colección de datos y almacenar los dos elugramas.

El factor que limita la precisión del análisis SEC/LALLS es la relación señal ruido (S/N) de la intensidad de dispersión *en exceso* en cada punto del cromatograma ( $R_{\theta}^{\text{ex}}$ ). La mínima concentración detectable se estima

$$c_{\min} \sim 0.2 (R_{\theta}^{\text{ex}})_{\min} 10^6 / n^2 (dn/dc)^2 M_w \quad (1)$$

se impone un límite inferior a los pesos moleculares detectables. La máxima concentración permitida está restringida por las características de la columna cromatográfica ( $c_{\max} \sim 0.25\%$ , para  $\mu$ Styragel 500A).

Se han analizado muestras estándar de poliestireno de bajo peso molecular (Tabla 1) usando cloroformo como eluyente. Se inyectaron concentraciones cercanas a la máxima permitida por la columna. El rango de ángulos de dispersión seleccionado fue 4,5 °-5,5 °. Los resultados obtenidos son similares con 6 ° - 7 °.

Tabla 1: Muestras de Poliestireno y concentraciones inyectadas (en  $\text{mg.ml}^{-1}$ )

Muestra	$M_w$ (Kg/mol)	$M_w/M_n$	concentración
PS05	5.00	1.05	2.46
PS11	11.7	1.03	2.53
PS17	17.5	1.04	1.93

Considerando a una de ellas como muestra de referencia se determinó el factor FI (método I) y se calcularon los promedios  $M_n$ ,  $M_w$  de las restantes. Además, se obtuvo el peso molecular  $M_n$  de la referencia (Tabla 2).

Tabla 2: Pesos moleculares en Kg/mol (Método I)

Mues Tra	FI ( $10^{-3}$ )	PS05		PS11		PS17	
		$M_n$	$M_w$	$M_n$	$M_w$	$M_n$	$M_w$
PS05	19.0	4.89	-	9.94	10.6	16.6	17.1
PS11	21.0	5.40	5.52	11.0	-	18.4	18.9
PS17	19.5	5.01	5.12	10.2	10.8	17.0	-

Las mismas muestras fueron analizadas con el método II, desarrollado para homopolímeros con diferente dn/dn, calculándose el factor FI' y los correspondientes pesos moleculares promedio (Tabla 3).

Tabla 3: Pesos moleculares en Kg/mol (Método II)

Mues tra	FI' ( $10^{-8}$ )	PS05		PS11		PS17	
		$M_n$	$M_w$	$M_n$	$M_w$	$M_n$	$M_w$
PS05	4.26	4.89	-	8.31	8.88	17.6	18.1
PS11	5.60	6.42	6.56	10.9	-	23.1	23.8
PS17	4.13	4.74	4.84	8.06	8.61	17.0	-

Los valores reportados corresponden a promedios sobre tres elugramas. Se espera que los factores instrumentales de cada método sean independientes del estándar elegido. Esto se cumple para las muestras PS05 y PS17, hallándose compatibilidad – dentro de los errores experimentales – entre los pesos moleculares calculados y los admitidos (Tabla 1).

En cambio, para la muestra PS11 el factor FI calculado es superior a los restantes y predice valores en exceso de  $M_w$  de las muestras PS05 y PS17 de alrededor de 5% (Tabla 2). En el método II, FI' supera en más de 25% a los otros y produce entonces valores muy elevados de  $M_w$  de las mismas muestras (Tabla 3). En correspondencia con esta anomalía, el peso molecular  $M_w$  de la muestra PS11 calculado a partir de los otros dos estándares es inferior al esperado.

Esta validación cruzada entre muestras consideradas de referencia permite excluir a la designada como PS11 del conjunto de estándares posibles.

El sistema cromatográfico SEC/LALLS se aplicó además a la caracterización de una muestra de polietilenglicol (PEG). El valor de dn/dc en cloroformo ( $\sim 0.05$ ) es inferior al del PS ( $\sim 0.16$ ) – datos a la longitud de onda 546 nm, en  $\text{ml.g}^{-1}$  – con la consiguiente reducción de la relación S/R. La concentración inyectada fue  $c = 2.75 \text{ mg.ml}^{-1}$ . Los pesos moleculares promedio obtenidos se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4: Pesos moleculares de PEG, en Kg/mol

Muestra	FI' ( $10^{-8}$ )	PEG	
		$M_n$	$M_w$
PS05	4.26	16.9	18.2
PS17	4.13	16.4	17.7

El valor provisto por el fabricante es  $M_w = 12.6 \text{ Kg/mol}$ , muy inferior al calculado.

## CONCLUSIONES

Para bajos pesos moleculares es posible aplicar este método aún a concentraciones superiores al 0.05% si el factor de contraste es comparable al del PS/cloroformo. Para bajos dn/dc, como el del PEG/cloroformo, no se encuentran condiciones experimentales apropiadas para aplicarlo.

## REFERENCIAS

- Ouano, A.C. and W. Kaye, "Gel - Permeation Chromatography: X. Molecular Weight Detection by Low Angle Laser Light Scattering", *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **12**, 1151 (1974)
- Jumel, K., P. Browne and J.F. Kennedy, in *Laser Light Scattering in Biochemistry*, Harding, Sattelle and Bloomfield, Eds. Cambridge: The Royal Society of Chemistry (1992).
- Se, K., T. Sakakibara and E. Ogawa, "Molecular weight determination of star polymers and star block copolymers using GPC equipped with low-angle laser light scattering", *Polymer*, **43**, 5447-5453 (2002).

## DIFFUSION MECHANISM IN A LIQUID/GLASSY POLYMER INTERPHASE STUDIED BY CONFOCAL RAMAN MICROSCOPY

J. P. TOMBA<sup>†</sup>, J. M. CARELLA<sup>†</sup>, and J. M. PASTOR<sup>‡</sup>

<sup>†</sup> INTEMA, (Fac. de Ing. - Conicet), Juan B. Justo 4302, 7600 Mar del Plata, Argentina

<sup>‡</sup> Dpto. Física Mat. Cond. (Univ. de Valladolid), Paseo del Cauce s/n, 47011 Valladolid, España.

*jptomba@fimdp.edu.ar*

### INTRODUCTION

Diffusion of organic liquids in contact with amorphous glassy polymer matrices has been a topic of longstanding interest in polymer physics. The presence of a liquid/solid polymer interface whose properties evolve with time can be found in many technological applications such as lithography in microelectronics, polymers for barrier applications, polymer blends and alloys with hard and soft components, and drug delivery systems, among others.

For a long time, diffusion at glassy polymer matrices was synonymous with the penetration of small molecules, mostly investigated by sorption techniques. Under certain conditions, small sized molecules can diffuse and penetrate into polymer matrices following the Case-II diffusion mechanism. In this remarkable non-Fickian diffusion process, the penetration of the small molecules causes an osmotic pressure-driven deformation process, where the glassy polymer outer layers act as semi-permeable membranes through which the small size molecules can diffuse. Case-II diffusion is established when the stress caused by the osmotic-driven small molecules penetration overcomes the yield stress of the glassy matrix (Kramer et al, 1990). At this point, the diffusion process is controlled by the time-dependent mechanical response of the glassy polymer, which constitutes the central aspect of Case-II (Windle et al, 1982). As a consequence, sorption kinetics and diffusion front advances in Case-II conditions scale linearly with time, in marked contrast with the square root of time scaling that characterizes Fickian diffusion.

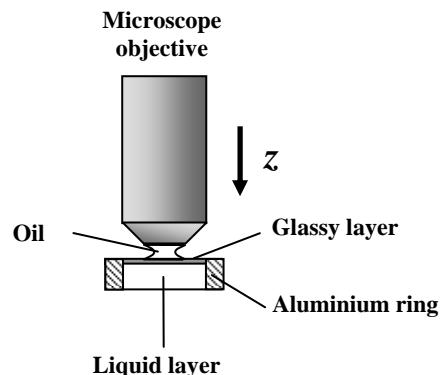
On the contrary, diffusion of large molecules, i.e. polymers in the liquid state, in glassy polymer matrices has been a less studied case. The diffusion mechanisms in these systems are still under discussion. The predominant idea has been that the concept of Case-II can be extended to explain the characteristics of the liquid/glassy polymer diffusion. Other authors (Tomba et al, 2005) have questioned this view pointing out that large molecules, such as liquid polymers, are associated with extremely low osmotic pressures, insufficient to trigger a mechanism of mechanically controlled penetration. Experiments carried out in our group showed that, in limited liquid polymer supply conditions, the interphase evolution is diffusion-controlled, as observed in liquid-liquid diffusion between polymers with different physical properties (Tomba et al, 2005).

If the liquid supply is limited, the local driving forces

of the process (osmotic suctions or concentration gradients of the liquid polymer) change continuously with time and penetration depth, which might produce apparent non-linearity in the diffusion kinetics. To avoid this effect, and as a definitive proof to confirm our view, we carried out, for a first time, diffusion experiments in conditions of unlimited liquid polymer supply, which is reported here. We used the polystyrene (PS) and poly(phenylene oxide) (PPO) as liquid as glassy components respectively and depth profiling by confocal Raman microspectroscopy to follow directly interphase evolution as a function of annealing time and temperature.

### RESULTS

Planar PS ( $M_w=740$  g/mol,  $M_w/M_n=1.05$ ) / PPO ( $M_w=31,000$  g/mol,  $M_w/M_n=2$ ) liquid-glassy interphases were studied by “optical sectioning” with confocal Raman microspectroscopy. The experimental setup is shown below:

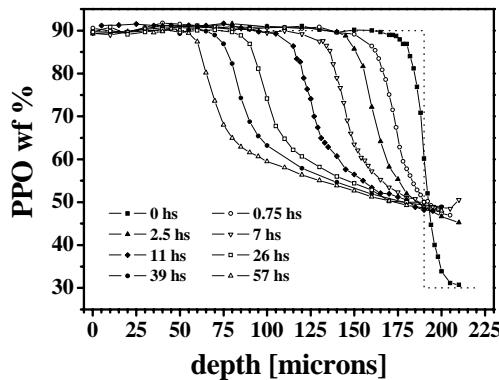


**Fig. 1.**

A drop of oil is used to minimize laser beam refraction at the air/sample interface, which improves substantially depth resolution (4  $\mu\text{m}$ ). The aluminum ring helps to contain the viscous liquid layer (70 wt% PS,  $T_g = 25^\circ\text{C}$ ). The initial thickness of the glassy film (90 wt% PPO,  $T_g = 190^\circ\text{C}$ ) was about 190  $\mu\text{m}$ , just below the working distance of the objective (Olympus 100x, NA=1.3, 210  $\mu\text{m}$ ). The liquid layer was several times thicker than the glassy film (1000  $\mu\text{m}$ ) to fulfill the unlimited supply condition. The glassy-liquid polymer interphase was depth-profiled through the glassy layer, starting from the oil/high- $T_g$  polymer film interface. Raman spectra were recorded at room temperature, on a Raman microspectrometer DILOR LabRam Confocal (16-mW He-Ne laser, 632.8 nm wavelength). Samples were

mounted on a microscope stage with vertical displacement (z axis), varied manually in steps of 2-5  $\mu\text{m}$  with the micrometric screw of the microscope.

In a typical experiment, we anneal the sample (under  $\text{N}_2$  atmosphere) at temperatures below the  $T_g$  of the glassy film. At specified times, we measure Raman spectra as a function of depth, which are converted into interphase concentration profiles with a calibration curve. Typical PPO wt % vs. depth profiles are shown in Figure 2. They correspond to a sample held at 160  $^{\circ}\text{C}$  for the times indicated in the plot.

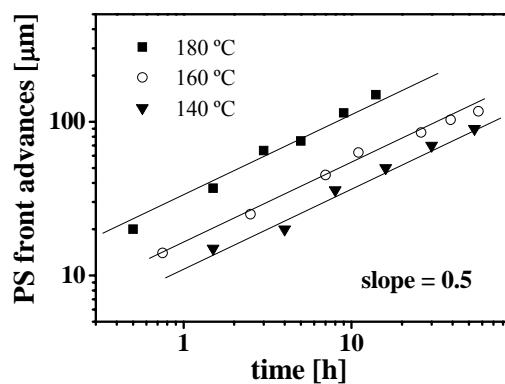


**Fig. 2.** Conc. profiles at the liquid-glassy interphase.

The plot captures nicely the evolution of the glassy-liquid polymer interphase. The glassy film, initially about 190  $\mu\text{m}$  thick, is progressively thinned by the advance of the liquid PS. The interphase profiles are markedly asymmetric, with the liquid PS advancing as a relatively sharp front between glassy and liquid films. The sharp fronts are followed at larger depths by a quite flat or “plateau” region, clearly observed in those profiles corresponding to larger front advances, but out of the 210  $\mu\text{m}$  observational window for profiles obtained at short annealing times. Throughout this region, the PPO concentration is relatively uniform which indicates that PPO molecules become rapidly distributed in the liquid film. Due to the much larger thickness of the liquid layer, this rapid distribution only increases PPO concentration over the plateau region slightly. In this way, the PS front propagates under a fairly constant driving force, which closely fulfills the condition of “unlimited supply” for the liquid polymer.

We explore two critical variables from a mechanistic point of view: the time and the temperature dependence of the liquid front penetration depth. The evolution of the PS front advances for the temperatures studied is shown in Fig. 3 as a log-log plot. The plot shows that PS penetration does not scale linearly with time, which does not give support for a Case-II, as one of the characteristic signatures of this mechanism is the linear propagation of the diffusion front with time originated in the coupling between diffusion and mechanical relaxation. Conversely,

the time dependence of front advances scales very well as  $t^{0.5}$ , which is characteristic of Fickean diffusion.



**Fig. 3.** Time evolution of the liquid front penetration.

The temperature dependence of the process was characterized through an Arrhenius plot of instantaneous PS front velocity versus temperature (not shown here). The values of apparent activation energies ( $E_{\text{act}}$ ) found compare well with those corresponding to viscous flow at temperatures well above  $T_g$ . On the contrary, Case II diffusion has been characterized by  $E_{\text{act}}$  values much higher than those associated with Fickean diffusion, as these correspond to the creep occurring because of the matrix yielding process produced by the osmotic-driven liquid penetration (Windle et al, 1982).

Overall, these experiments confirm our previous findings in the sense that the transport mechanism at the liquid PS / glassy PPO polymer interface is controlled by a liquid-liquid diffusion step rather than by a process of mechanical deformation with Case-II characteristics, despite the fact that the boundary conditions of the experiment (i.e. unlimited liquid supply) were parallel to those reported in Case-II. Even though we have used the PS/PPO system to exemplify the case, we believe that the ideas and the diffusion mechanism proposed by our group are general for liquid/glassy polymer interfaces. Because of the negligible osmotic suctions generated at the interface associated with large liquid polymer molecules, the conditions for Case-II are difficult to meet at liquid/glassy polymer interphases.

## REFERENCES

- Thomas, N.L., Windle, A.H. “A theory of Case-II diffusion”. *Polymer*, **23**, 529-542 (1982).
- Gall, T.P., Lasky, R.C., Kramer, E.J. “Case-II diffusion: effect of solvent molecule size”. *Polymer*, **31**, 1491-1499 (1990).
- Tomba, J.P., Carella, J.M., Pastor J.M. “Liquid-glassy polymer diffusion: rate controlling step and diffusion mechanism”. *Macromolecules*, **38**, 4355-4362 (2005).

# CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA DE COPOLÍMEROS BLOQUE PB-b-PDMS y PB-b-PDMS-b-PDMS MODELO

ANDRÉS E. CIOLINO<sup>1)</sup>, MARÍA JULIA YÁNEZ<sup>2)</sup>,  
PETROS PARRAS<sup>3)</sup>, VALERIA CASTELLETO<sup>3)</sup>, IAN W. HAMLEY<sup>3)</sup>,  
DANIEL A. VEGA<sup>4)</sup>, ENRIQUE M. VALLÉS<sup>1)</sup> y MARCELO A. VILLAR<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Planta Piloto de Ingeniería Química (PLAPIQUI). Universidad Nacional del Sur–Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas de la República Argentina (UNS-CONICET).

<sup>2)</sup> Laboratorio de Microscopía Electrónica –Centro Regional de Investigaciones Básicas y Aplicadas de Bahía Blanca. Camino "La Carrindanga" Km 7, (8000) Bahía Blanca, ARGENTINA

<sup>3)</sup> Centre for Self Organising Molecular Systems, School of Chemistry, University of Leeds. Leeds, LS2 7HS, GRAN BRETAÑA

<sup>4)</sup> Departamento de Física, Universidad Nacional del Sur, Alem 1253, (8000) Bahía Blanca, ARGENTINA

*aciolino@plapiqui.edu.ar; cryanez@criba.edu.ar; chmpp@leeds.ac.uk; V.Castelletto@leeds.ac.uk;*  
*I.W.Hamley@leeds.ac.uk; dvega@plapiqui.edu.ar; valles@plapiqui.edu.ar; mvillar@plapiqui.edu.ar*

## INTRODUCCION

Los *copolímeros bloque* presentan, en general, una estructura de fase heterogénea, en la cual los distintos segmentos que constituyen una determinada fase se encuentran químicamente unidos a los que constituyen la otra (Hsieh y Quirk, 1996). La forma y el tamaño de las fases discretas generadas (conocidas como *dominios*) depende de la composición química del *copolímero* y de la longitud relativa y naturaleza de los bloques involucrados (Leibler, 1980). Para un *copolímero bloque*, constituido por bloques termodinámicamente incompatibles, es posible observar estructuras de *dominios* perfectamente definidas, que pueden ser caracterizadas empleando técnicas analíticas adecuadas tales como microscopía electrónica de transmisión (TEM) y dispersión de rayos X de pequeño ángulo (SAXS), entre otras (Hamley, 1998). En este trabajo, se presentan resultados de la caracterización morfológica de *copolímeros modelo di y tribloque*, sintetizados a partir de butadieno (B) y hexametil(ciclotrisiloxano) (D<sub>3</sub>) monómeros mediante técnicas de *polimerización aniónica* en alto vacío.

## METODOS

Los *copolímeros di y tribloque* de butadieno-dimetilsiloxano (PB-b-PDMS y PB-b-PDMS-b-PB, respectivamente) se sintetizaron a partir de B y D<sub>3</sub> monómeros, empleando técnicas de *polimerización aniónica* en alto vacío y adición secuencial de monómeros (Hadjichristidis et al., 2000). La caracterización química de los *copolímeros* obtenidos se realizó empleando técnicas analíticas convencionales; y la morfológica, por microscopía electrónica de transmisión (TEM), microscopía de fuerza atómica (AFM) y dispersión de rayos X de pequeño ángulo (SAXS). Para TEM y AFM, se emplearon películas delgadas del material, mientras que para SAXS se utilizó la muestra en masa, en la forma de un film de 1 mm de espesor.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La caracterización química de los *copolímeros di y tribloque* sintetizados (D y T, respectivamente) se muestra en la Tabla 1. Se observa que los *copolímeros* obtenidos presentan composición química variable y elevada homogeneidad estructural (distribuciones de masas moleculares (M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>) menores que 1,1).

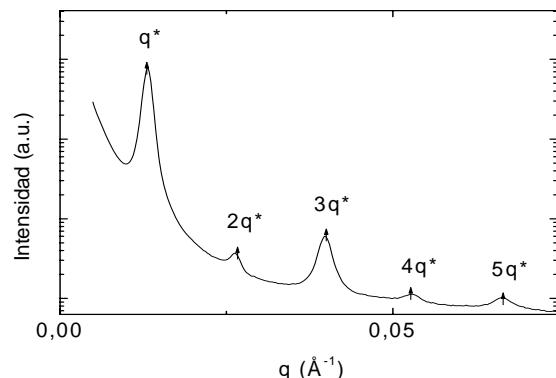
**Tabla 1.** Caracterización química y morfológica de los *copolímeros PB-b-PDMS y PB-b-PDMS-b-PB* sintetizados.

Polímero	Mw [Da]	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	w <sub>PDMS</sub>	Morfología (SAXS)	d (nm)
D1	136.000	1,06	0,106	Esferas	
D2	128.000	1,06	0,236	Cilindros	77,6
D3	107.000	1,03	0,339	Lamelas	97,7
D4	64.000	1,05	0,371	Lamelas	70,0
D5	65.000	1,05	0,003	---	
T1	175.000	1,07	0,154	Esferas	
T2	88.000	1,06	0,255	Lamelas	50,0
T3	82.000	1,04	0,449	Lamelas	48,7

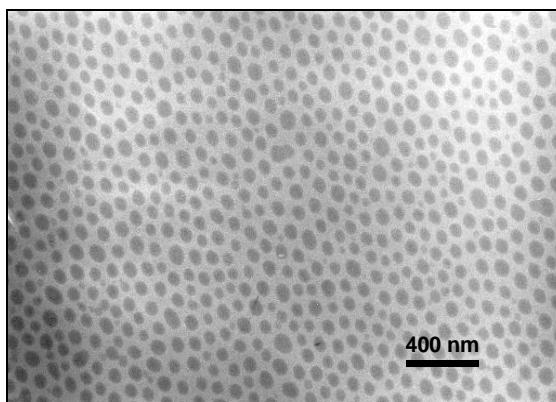
La morfología en masa de los *copolímeros* fue obtenida mediante dispersión de rayos X de pequeño ángulo. Los experimentos se llevaron a cabo en la linea ID2 de la European Synchrotron Radiation Facility (ESRF, Grenoble, Francia). La longitud de onda utilizada fue de 1 Å, con una distancia de la muestra al detector de 6,5 m. Se utilizó una cámara bidimensional CCD como detector y los resultados de perfil de intensidad unidimensional fueron obtenidos mediante integración radial en un sector circular. La Figura 1 muestra la curva de dispersión correspondiente a la muestra T3. La morfología resultante en cada muestra se reporta en las Tabla 1. El parámetro d corresponde a la distancia media entre lamelas o cilindros.

La caracterización morfológica empleando TEM se realizó a partir de películas delgadas del material (cast films), obtenidas por evaporación de soluciones al 1 % de polímero en solventes adecuados (ciclohexano o tolueno). Las micrografías se registraron en un microscopio Jeol 100-CX, operado a 80 kV. La Figura 2 presenta la

morfología correspondiente al *copolímero D2*. Debido a las condiciones de preparación, en algunos copolímeros no se observó una morfología definida, obteniéndose granos muy pequeños. Las morfologías encontradas en los *copolímeros* analizados resultaron ser similares a las informadas por Li y Huang (1992) para *copolímeros* de butadieno-dimetilsiloxano sintetizados por *polimerización aniónica*.

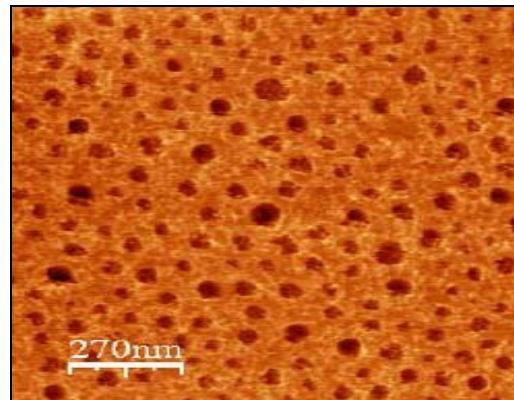


**Figura 1.** *Dispersión de rayos X de pequeño ángulo (SAXS). Copolímero T3. Las flechas indican la posición de los picos de difracción.*



**Figura 2.** *Morfología obtenida mediante TEM en películas delgadas correspondiente al copolímero D2.*

Las películas delgadas caracterizadas por AFM fueron preparadas por spin casting a partir de una solución al 1% de polímero en tolueno a 2000 rpm durante 1 min. Se utilizó un microscopio de fuerza atómica multimodo Nanoscope IIIa (Veeco Instruments) en modo “tapping”. Los ensayos se llevaron a cabo a temperatura ambiente con una punta de silicio operando a una frecuencia de resonancia de aproximadamente 165 kHz. La Figura 3 muestra la morfología obtenida para la muestra D3. En este caso, es posible destacar una diferencia respecto a la morfología obtenida en masa, ya que en el film delgado se observa una estructura tipo lamela perforada con una fase continua de PB y perforaciones de PDMS.



**Figura 3.** *Morfología obtenida mediante AFM en películas delgadas para el copolímero D3.*

## CONCLUSIONES

Se caracterizaron morfológicamente *copolímeros* PB-b-PDMS y PB-b-PDMS-PB modelo empleando TEM, SAXS y AFM. Se detectaron morfologías de tipo esférica, cilíndrica y lamelar, determinándose el espaciado relativo de estos dominios. Estos resultados preliminares constituyen un aporte importante en el estudio de estos materiales, dado que prácticamente no existe información relacionada con la caracterización morfológica de *copolímeros bloque* de butadieno-dimetilsiloxano.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas de la República Argentina (CONICET), la Universidad Nacional del Sur (UNS), la Universidad de Atenas (UOA), el Programa ALFA-Elapnet y la Universidad de Leeds por el apoyo económico brindado para la realización de este trabajo.

## REFERENCIAS

- Hadjichristidis, N., Iatrou, H. Pispas, S., Pitsikalis, M., “Anionic polymerization: high vacuum techniques”, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **38**, 3211-3234. (2000).
- Hamley, I.A., en *The Physics of Block Copolymers*, Oxford University Press, Oxford (1998).
- Hsieh, H., Quirk, R., en *Anionic Polymerization: Principles and Practical Applications*, Marcel Dekker Inc., New York (1996).
- Leibler, L., “Theory of Microphase Separation in Block Copolymers”, *Macromolecules*, **13**, 1602-1617 (1980).
- Li, W., Huang, B., “Relationship Between Crystallization of the PDMS Block and Morphology of Poly(butadiene-b-Dimethylsiloxane)”, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **30**, 727-732 (1992).

## ESTUDIOS CONFORMACIONALES DE COPOLÍMEROS EN BLOQUES DEL TIPO DENDRÍTICO-LINEAL POR RMN

P. FROIMOWICZ<sup>†‡</sup>, J. PAEZ<sup>†</sup>, L. GERBINO<sup>†</sup>, A. GANDINI<sup>‡</sup> y M. STRUMIA<sup>†</sup>

<sup>†</sup> Departamento de Química Orgánica – Facultad de Ciencias Químicas – Universidad Nacional de Córdoba  
Haya de la Torre y Medina Allende – Edificio de Ciencias II - Ciudad Universitaria – Córdoba (5000) – Argentina  
<sup>‡</sup> Ecole Française de Papeterie et des Industries Graphiques – Institut Nationale Polytechnique Grenoble  
Rue de la Papeterie 461, Saint Martin D'Hères (38402) – France

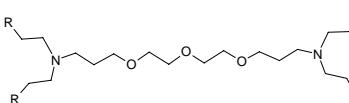
\* [mcs@dgo.fcq.unc.edu.ar](mailto:mcs@dgo.fcq.unc.edu.ar)

### INTRODUCCIÓN

Los polímeros derivados del óxido de etileno (PEO) con diferentes funcionalidades terminales son considerados como una clase de materiales particularmente interesantes, debido a que estos se presentan como bloques constructores versátiles en la obtención de redes poliméricas, como por ejemplo en la formulación de hidrogeles, sistemas anfifílicos, etc. Debido a la excelente biocompatibilidad del PEO, es un material de partida interesante para aplicaciones biomédicas y farmacéuticas. Sin embargo, existe una gran limitación en estos sistemas ya que presentan un único grupo reactivo terminal a cada extremo de cadena para poder ser derivatizadas, lo cual limita su rango de aplicabilidad. En este contexto, Lopina *et al.* (1996) han demostrado que gracias a la alta funcionalidad que presenta el PEO estrella, permite una adsorción de proteínas en forma muy selectiva al tamaño de las mismas.

Este tipo de copolímeros en bloque del tipo dendrítico lineal (D-L) se caracterizan por presentar un comportamiento pseudointeligente; es decir, responden a perturbaciones del medio a través de cambios conformacionales (Gitsov y Frechet, 1996). Estos materiales "estímulo-respuesta" contienen dos bloques dendríticos unidos uno a cada extremo de un segmento lineal (oligoéter), de diferente polaridad. Este tipo de comportamiento resulta interesante ya que le permitiría encapsular diferentes drogas y transportarlas a través de medios que le son desfavorables o bien podría de esta manera aumentar el tiempo de vida media de algunos compuestos inestables en solución.

En nuestro laboratorio hemos sintetizado una serie de copolímeros del tipo D-L, y es nuestro interés conocer si los mismos presentan un comportamiento pseudointeligente. En nuestro caso, el bloque dendrítico es de polaridad variable, dependiendo de los grupos funcionales presentes y el bloque central posee características hidrofílicas, dadas por el oligoéter, que al mismo tiempo le confiere una gran flexibilidad a éste, permitiéndole actuar como "fuelle", es decir colapsándose o desplegándose según el solvente en el cual se encuentre la macromolécula. El esquema de los copolímeros D-L estudiados se presentan en la fig. 1, (Froimowicz *et al.*, 2005).



R: CN (**I**); CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> (**II**);  
COOMe (**III**) o COOH (**IV**)

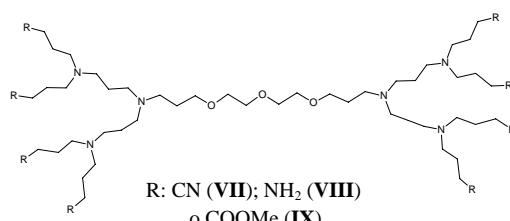
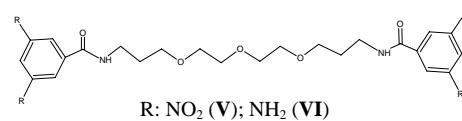


Figura 1. Esquema de los compuestos sintetizados.

### METODOLOGÍA

Para la construcción de esta familia de compuestos se diseñaron dos estrategias sintéticas:

a) A través de una metodología divergente propuesta por Meijer *et al.* (1995), a partir de la cual se obtuvieron los productos: **I**, **II**, **III**, **IV**, **VII**, **VIII** y **IX**. Para cumplir con la síntesis se realizó una adición de Michael, utilizando acrilonitrilo como acceptor de Michael y la 4,7,10 trioxa-1,13-decanodiamina como nucleófilo (segmento lineal), la cual se transformó en una amina terciaria (punto de ramificación) generando un producto nitrilo terminal (compuesto **I**, 96%). En una segunda etapa se redujo el grupo nitrilo mediante una reacción de hidrogenación con Pt° como catalizador, generando el tetraamino primario terminal (compuesto **II**, 95%). La repetición de esta misma secuencia sintética llevó a generaciones superiores, como lo son el octaciano (compuesto **VII**, 40%) que por hidrogenación catalítica, nuevamente con Pt°, generó el octaamino terminal (compuesto **VIII**, 95%). Se realizó la variante de utilizar acrilato de metilo como acceptor de Michael en la reacción con las aminas del segmento lineal, esto condujo a la obtención del respectivo tetraéster terminal (compuesto

**III**, 93%). A través de una hidrólisis ácida con HCl 1,5N de **III** se obtuvo el tetraácido (compuesto **IV**, 96%). Se realizó esta misma variante de la metodología propuesta por Meijer *et al.* (1995), es decir la utilización de acrilato de metilo como doble enlace activado, pero en esta oportunidad se recurrió al compuesto **II** como fuente de aminas nucleofílicas y de esta manera se obtuvo el octaéster terminal (compuesto **IX**, 46%).

b) A través de variante de la metodología propuesta por Jikei y Kakimoto (2003), se obtuvieron los productos: **V** y **VI**. Para cumplir con la síntesis se realizó como primer etapa la reacción entre la 4,7,10 trioxa-1,13-decanodiamina y el cloruro de 3,5-dinitro benzoílo, que condujo a la obtención del tetranitro (compuesto **V**, 76%). En una segunda etapa se realizó la hidrogenación de los grupos nitro con Pd/C 10% como catalizador, para generar los aminos terminales (compuesto **VI**, 84%). Por la repetición de estas dos etapas se llegaría a las generaciones superiores, etapa actualmente en estudio.

Los copolímeros fueron estudiados mediante espectroscopía IR y RMN  $^1\text{H}$  y de  $^{13}\text{C}$ . En los espectros de RMN  $^1\text{H}$  fueron realizados en solventes de diferentes polaridades. Se utilizaron DMSO y agua como solventes polares y diclorometano y cloroformo, como solventes de baja polaridad. Los cambios conformacionales fueron estudiados por la variación de la forma y definición de las bandas correspondientes a protones estereotópicos de la cadena lineal, los cuales se encontraban más o menos solvatados frente a la diferente polaridad del medio. Para tal fin, se recurrió al empleo de una técnica de resonancia magnética nuclear en dos dimensiones (RMN 2D), específicamente HETCOR.

Del análisis de los espectros obtenidos se observó que todos los productos mostraron señales perfectamente definidas de los protones de la cadena lineal en los solventes polares, lo cual estaría indicando la presencia de productos con su segmento lineal desplegado. Los productos **II**, **IV**, **VI** y **VIII**, fueron insolubles en solventes orgánicos de polaridad intermedia; mientras que los productos **I**, **III**, **V**, **VII** y **IX**, resultaron solubles. Sin embargo, sólo los productos **I**, **III** y **V**, mostraron desdoblamiento de la banda correspondiente a los protones de la cadena lineal, indicando que dicha cadena se encuentra plegada o colapsada. Los productos **VII** y **IX**, no evidenciaron cambios en el espectro en comparación a los observados en solventes polares.

## CONCLUSIONES

Podemos concluir que en la familia de compuestos estudiados la influencia de la naturaleza de los grupos funcionales y tamaño de la fracción dendrítica, juegan un rol importante sobre las propiedades conformacionales de

los mismos. La presencia de grupos ciano, éster y nitrógeno, en fragmentos dendríticos pequeños, confiere a los compuestos **I**, **III** y **V**, respectivamente, un comportamiento pseudointeligentes, ya que el segmento lineal de la cadena central cambia su conformación con la polaridad del medio. Mientras que en los compuestos **VII** y **IX**, con grupos funcionales similares a los anteriores, pero presentes en un fragmento dendrítico de mayor tamaño, no presentaron cambios conformacionales, por lo cual, se deduce que la presencia de la fracción dendrítica, le otorga a dichos compuestos un comportamiento anfifílico, ya que presentaron una conformación desplegada en medios de alta y baja polaridad.

De esta manera, podemos concluir que los cambios conformacionales de los copolímeros dendrítico-lineal, están determinados, no sólo por los grupos funcionales presentes en la superficie del fragmento dendrítico, sino también por su arquitectura molecular.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a FONCYT, CONICET y SECYT (UNC) el aporte financiero y a CONICET por las becas otorgadas a los Lic. Pablo Froimowicz y Leandro Gerbino.

## REFERENCIAS

- S.T. Lopina, G. Wu, E. W. Merrill y L. Griffith-Cima, “Hepatocyte culture on carbohydrate-modified star polyethylene oxide hydrogels”, *Biomaterials*, **17**, 559-569 (1996).
- I. Gitssov y J. Fréchet, “Stimuli-Responsive Iridium Macromolecules: Novel Amphiphilic Star Copolymers with Dendritic Groups at the Periphery”, *J. Am. Soc.*, **118**, 3785-3786 (1996).
- P. Froimowicz, A. Gandini y M. Strumia, “New polifunctional dendritic linear hybrids from terminal amine polyether oligomers (Jeffamine<sup>®</sup>): synthesis and characterization”, *Tetrahedron Lett.*, **46**, 2653-2657 (2005).
- J.C.M. van Hest, M.W.P.L. Baars, C. Elissen-Román, M.H.P. van Genderen y E.W. Meijer, “Acid-functionalized amphiphiles derived from polystyrene-poly(propylene imine) dendrimers, with a pH-dependent aggregation”, *Macromolecules*, **28**, 6689-6691, (1995).
- M. Jikei y M. Kakimoto, “Dendritic aromatic polyamides and polyimides”, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **42**; 1293-1309; (2003).

# MICELIZACIÓN DE COPOLÍMERO EN TRIBLOQUE EN SOLUCIÓN ACUOSA

I. FUENTES<sup>†</sup>, B. URBANO<sup>†</sup>, P. SILVA<sup>†</sup>, A. F. OLEA<sup>†</sup>, F. MARTINEZ<sup>‡</sup>

<sup>†</sup> Depto. de Química, Facultad de Ciencias, Univ. De Chile, Santiago de Chile, Chile

<sup>‡</sup> Depto de Química, Facultad de Ingeniería, Univ. De Chile, Santiago de Chile, Chile

olea@uchile.cl ; irmafue@yahoo.com, polimart@ing.uchile.cl

## INTRODUCCION

Los copolímeros en bloque pueden considerarse como anfífilos de alto peso molecular si los bloques componentes del copolímero presentan diferentes polaridades.<sup>1</sup> Al disolver un copolímero de este tipo en agua se genera una micela macromolecular, formada por un núcleo hidrofóbico y una corona hidrofílica<sup>2,3</sup>. Estas micelas se forman sobre una cierta concentración denominada concentración micelar crítica (cmc), de forma análoga a los detergentes de bajo peso molecular. Bajo la cmc el copolímero se encuentra como unímero.

La forma de la micela en la disolución acuosa depende de la proporción entre los bloques hidrofílico-hidrofóbico del copolímero en bloque<sup>4</sup>. Si el peso molecular del bloque hidrofílico es mayor que el peso molecular del bloque hidrofóbico se generan agregados denominados micelas “estrellas”, las cuales presentan una gran corona hidrofílica en comparación al núcleo hidrofóbico que es de menor tamaño.

En este trabajo se presentan los resultados de un estudio sobre la formación de micelas en solución acuosa por copolímeros en tribloque: poli (bromuro-N-etil-4-vinilpiridinio)-b-poliestireno-b-poli(bromuro-N-etil-4-vinilpiridinio), PE4VPy-b-PS-b-PE4VPy con tres grados de cuaternización del bloque vinilpiridina. La formación de la micela fue evidenciada a través de mediciones de fluorescencia en estado estacionario utilizando pireno como sonda fluorescente.

## METODOLOGIA

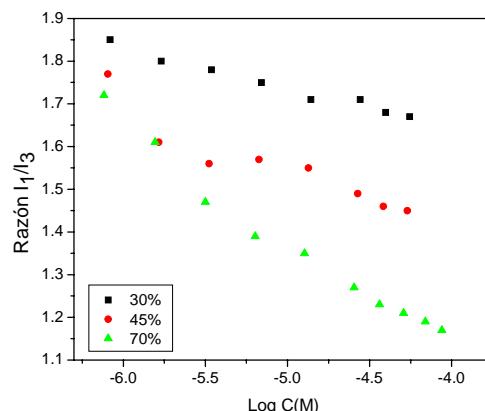
La síntesis de los copolímeros se realizó mediante polymerizaciones aniónicas vivientes utilizando sodio naftaleno como iniciador bifuncional en THF a -78 °C. Los pesos moleculares y la polidispersidad de los copolímeros se determinaron por GPC. El grado de polymerización (DP) del copolímero sin cuaternizar, se determinó por el peso molecular de los bloques presentes en la macromolécula, donde (x) corresponde al grado de polymerización del bloque piridínico e (y) correspondientes al grado de polymerización del bloque de estireno, obteniendo P4VP (98)-b-PS(28)-b-P4VP (98). El grado de cuaternización del bloque poli(4-vinilpiridina) fue determinado por FT-IR utilizando las bandas características de absorción de piridina sin cuaternizar (1600 y 1415 cm<sup>-1</sup>) y piridina cuaternizada (1640 cm<sup>-1</sup>). Las soluciones de copolímeros en bloque se obtuvieron mediante dilución directa en agua a 80 °C por 10 días.

Las mediciones de fluorescencia en estado

estacionario se realizaron en un espectrofluorímetro Aminco SLM 500, usando pireno a una concentración de 2x10<sup>-6</sup> M. Los espectros de excitación fueron registrados utilizando una  $\lambda_{em}$  de 390 nm, mientras que para el espectro de emisión la  $\lambda_{ex}$  fue de 337 nm.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

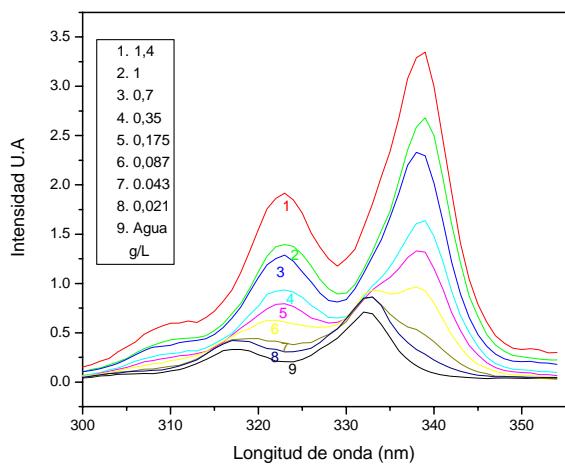
En la figura 1 se grafica la razón de intensidades de las bandas 1 y 3 del espectro de fluorescencia del pireno en función de la concentración del copolímero a tres grados de cuaternización diferentes. El valor de la razón  $I_1/I_3$  es una medida de la polaridad del medio donde se solubiliza el pireno.



**Figura 1.** Gráfico de la razón  $I_1/I_3$  del pireno en función de la concentración del copolímero en bloque, a tres grados de cuaternización del bloque piridínico.

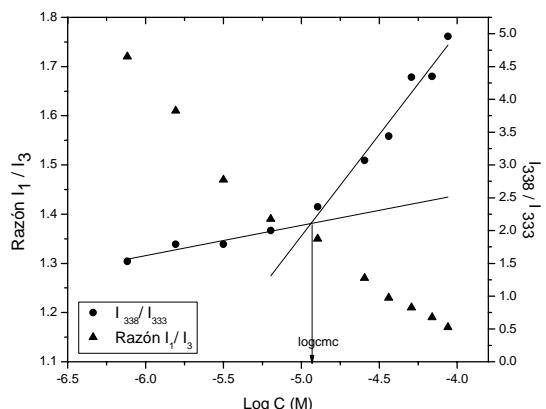
En la figura 1 se observa que el mayor cambio de la razón  $I_1/I_3$  se obtiene para el copolímero de mayor grado de cuaternización (70%). A bajas concentraciones de éste copolímero, el valor de la razón es de 1,72 correspondiente al pireno solubilizado en un medio polar, lo cual sugiere que el copolímero se encuentra en su forma unímérica. A altas concentraciones del copolímero el valor de la razón disminuye a 1,17, lo que indica que el pireno se ha incorporado a un núcleo apolar proporcionado por el PS. Esta variación de la razón  $I_1/I_3$  decrece al disminuir el grado de cuaternización del copolímero.

En la figura 2 se muestran los espectros de excitación del pireno obtenidos a diferentes concentraciones del copolímero con un 45% de cuaternización. En estos espectros se puede observar un corrimiento de la banda (0,0) desde 333 a 338 nm a medida que se incrementa la



**Figura 2.** Espectros de excitación de pireno obtenidos a diferentes concentraciones de PE4VPy-b-PS-b-PE4VPy con 45 % de cuaternización.

Este corrimiento se produce por la distribución del pireno entre un medio acuoso y un medio hidrofóbico, proporcionado por la micela macromolecular generada por el copolímero. Este efecto ha sido usado para determinar la cmc en estos sistemas. Básicamente, el método consiste en la medición de la razón de intensidades  $I_{338}/I_{333}$  en función de la concentración de copolímero. Los resultados se muestran en la figura 3.



**Figura 3.** Gráfico de las razones  $I_1/I_3$  y  $I_{338}/I_{333}$  en función de la concentración del copolímero a un 70% de cuaternización

El valor de la cmc se obtiene de la intersección de las rectas extrapoladas, dando un valor igual a  $1,58 \times 10^{-5}$  M. A valores menores que la cmc se observa que la razón  $I_1/I_3$  oscila entre 1,7–1,4, lo cual indica que el pireno está ubicado en un medio polar similar al agua. A concentraciones mayores que la cmc la razón  $I_1/I_3$  varía entre 1,35 y 1,1. Estos valores corresponden a pireno solubilizado en un medio apolar similar al generado por el bloque de PS.

## CONCLUSIONES

Los copolímeros en tribloque, PE4VPy-b-PS-b-PE4VPy con el bloque de vinilpiridina cuaternizada forman micelas en disolución acuosa. Estas micelas están formadas por un núcleo hidrofóbico de PS y una corona hidrofílica de piridinios. La hidrofobicidad de la micela depende del porcentaje de cuaternización del bloque piridínico, i.e., a mayor grado de cuaternización mayor hidrofobicidad de las micelas formadas.

## REFERENCIAS

- (1) Alexandridis, P., Lindman B. "Amphiphilic Block Copolymers. Self-Assembly and Applications". Elsevier Science. Amsterdam (2000).
- (2) Astafieva et al. "Critical Micellization Phenomena in block polyelectrolyte solution". *Macromolecules*, **26**, 7339-7352 (1993)
- (3) Wilhelm, M. et al. "Poly ( Estyrene –ethylene oxide) Block Copolymer Micelle Formation in Water: A Fluorescence Probe Study", *Macromolecules*, **24**, 1033-1040 (1991).
- (4) Moffitt, M. et all "Micellization of Ionic Block Copolymers". *Acc. Chem. Res.*, **29**, 95-102 (1996)

## Agradecimientos.

I. Fuentes agradece a CONICYT por beca doctoral y al Depto. de Postgrado y Postítulo-U.de Chile: beca PG/35/2005.

## REDUCTION OF MICELLES SIZES IN Re(I) POLYMERS BY THE BINDING OF Cu(II) SPECIES

E. WOLCAN, J.L. ALESSANDRINI <sup>‡</sup> and M.R. FÉLIZ

*Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA). Departamento de Química. Facultad de Ciencias Exactas. Universidad Nacional de La Plata (UNLP) – CONICET, Argentina*

<sup>‡</sup> *Departamento de Física, Facultad. de Ciencias Exactas, Univ. Nacional de La Plata.*

[ewolcan@inifta.unlp.edu.ar](mailto:ewolcan@inifta.unlp.edu.ar) ; [alessan@fisica.unlp.edu.ar](mailto:alessan@fisica.unlp.edu.ar) ; [mfeliz@inifta.unlp.edu.ar](mailto:mfeliz@inifta.unlp.edu.ar)

### INTRODUCTION

Numerous studies have been concerned with the thermal and photochemical reactions of inorganic polymers in solid- and solution phase. Some interest in their photochemical and photophysical properties is driven by their potential technical applications to catalysis and optical devices (Grätzel, 1983). We have previously investigated solvent and temperature effects on the photophysical properties of the polymer  $\{[(\text{vpy})_2-\text{vpyRe}(\text{CO})_3\text{bpy}]\text{CF}_3\text{SO}_3\}_{n \sim 200}$  (vpy = vinylpyridine, bpy = 2,2'bipyridine) (Wolcan and Félix, 2003). The formation of micelles has been reported in polystyrene-block-poly(4-vinylpyridine) (PS-b-PVP) functionalized with pendants  $-\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bpy})^+$  groups. Two PS-b-PVP- $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bpy})^+$  polymers with different Re(I) content exhibited the formation of rod-like and/or spherical micelles, as shown by transmission electron microscopy and light scattering experiments (Hou and Chan, 1999; Hou *et al*, 2003). Coordination of Cu(II) ions to poly-4-vinylpyridine has been reported in the literature (Agnew, 1976). In this paper we report the aggregation of single polymer molecules to form spherical micelles in acetonitrile solutions of the  $\{[(\text{vpy})_2-\text{vpyRe}(\text{CO})_3\text{bpy}]\text{CF}_3\text{SO}_3\}_{n \sim 200}$  (referred below as Re-P4VP polymer) and in the polymers formed after coordination of Cu(II) species to  $\{[(\text{vpy})_2-\text{vpyRe}(\text{CO})_3\text{bpy}]\text{CF}_3\text{SO}_3\}_{n \sim 200}$

### METHODS AND RESULTS

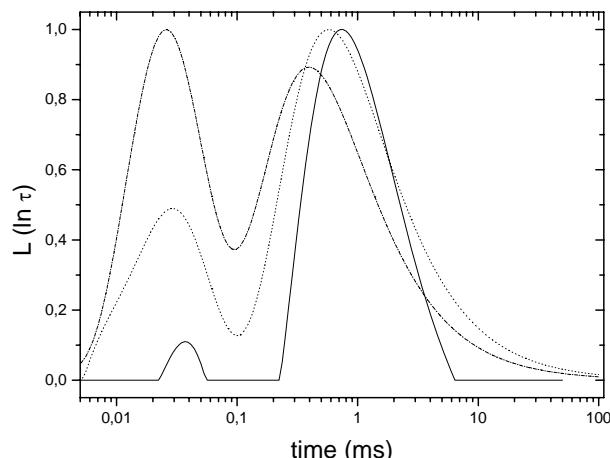
The addition of a solution of  $\text{CuX}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}$  or  $\text{CF}_3\text{SO}_3$ ) to a solution of the polymer Re-P4VP produces a rapid coordination of the Cu(II) species to the uncoordinated pyridines of the Re-P4VP polymer to form the polymers Re-P4VP- $\text{CuCl}_2$  and Re-P4VP- $\text{Cu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$  as revealed by UV-Vis spectroscopy. The maximum amount of Cu(II) bound to the Re-P4VP polymer was found to be between  $\frac{1}{2}$  and  $\frac{1}{3}$  of the free pyridines sites.

Dynamic light scattering measurements on the poly-4-vinylpyridine (P4VP), Re-P4VP, Re-P4VP- $\text{CuCl}_2$  and Re-P4VP- $\text{Cu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$  polymers were performed at the single scattering angle  $\theta = 90^\circ$  using a photogoniometer ALV-5022F with full digital correlator.

Dilute solutions of P4VP in dichloromethane (DCM) at concentrations between 0.2 and 0.5 mg ml<sup>-1</sup> were analyzed at room temperature. The spectrum of the relaxation times  $L(\ln \tau)$  is a single peak centered at  $\tau_0 = 39 \mu\text{s}$  in all cases. The corresponding hydrodynamic radius  $R_h$  for the highest concentration is around 7.2 nm,

as obtained from the Stokes-Einstein relation. No significant changes were obtained from measurements at lower concentrations.

Solutions of Re-P4VP in acetonitrile at the same polymer concentration display a bimodal spectrum of relaxation times. Besides a short time peak centered at  $\tau_{\text{short}} \sim 34 \mu\text{s}$ , a very slow relaxation mode well separated from it was seen in all the data sets at  $\tau_{\text{long}} \sim 0.72 \text{ ms}$ . Fig. 1 shows a typical intensity weighted spectrum, where the maximum at the short-time mode represents one tenth of the contribution of the long-time mode. The corresponding hydrodynamic radii  $R_h$  are 7.4 and 156 nm



**Figure 1.** Representative relaxation time distribution  $L(\ln \tau)$  versus time. Full line: Re-P4VP polymer; dot-dash: Re-P4VP- $\text{CuCl}_2$  polymer; dot: Re-P4VP- $\text{Cu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$  polymer.

A similar pattern is displayed by the solutions of Re-P4VP- $\text{CuCl}_2$  polymer. The two relaxation modes are centered at times  $\tau_{\text{short}} \sim 29 \mu\text{s}$  and  $\tau_{\text{long}} \sim 0.46 \text{ ms}$ , respectively. Differences with the precedent system arise in the height and width of the short time contribution. In fact, the ratio of the amplitudes  $L(\ln \tau)$  at  $\tau_{\text{short}}$  and  $\tau_{\text{long}}$  is around 1.1, much higher than in the Re-P4VP polymer. The short-time peak also exhibits a noticeable broadening. Moreover, a closer inspection of the spectra shows a shift of the long-time peak towards smaller time values. These features are also shown in Fig. 1, for the system analyzed at a polymer concentration 0.5 mg ml<sup>-1</sup>. This pattern is similar for lower concentrations. Henceforth, we refer all our results to that polymer concentration. The corresponding hydrodynamic radii  $R_h$

are 6.2 and 96 nm

The time distribution spectra for Re-P4VP- $\text{Cu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$  polymer contain two peaks at 29  $\mu\text{s}$  and 0.56 ms, with the short-time mode contributing around 50% of the long-time one. The broadening of the first peak is similar to that displayed by the Re-P4VP- $\text{CuCl}_2$  polymer system. The corresponding hydrodynamic radii  $R_h$  are 6.9 and 137 nm.

## DISCUSSION

The single peak in the P4VP/DCM spectrum at 39  $\mu\text{s}$  is the fingerprint of the translational diffusion behavior of the single polymer molecules in dilute solutions. The Stokes-Einstein equation relates the hydrodynamics radius of the polymer  $R_h$  with the relaxation time  $\tau$ :

$$R_h = k_B T q^2 \tau / 6\pi \eta \quad (1)$$

where  $k_B$  is the Boltzmann constant,  $T$  is the absolute temperature,  $q=(4\pi n/\lambda)\sin(\theta/2)$ ,  $n$  is the refraction index of the solvent and  $\eta$  is the shear viscosity of the solvent in the dilute solution regime. The maximum of the unweighted radius distribution is at  $R_h = 7.2$  nm, with a standard deviation of 0.6. Literature values of the unperturbed radius of gyration  $R_G$  of monodisperse P4VP with a molecular weight  $6 \times 10^4 \text{ g mol}^{-1}$  - which corresponds to the  $M_w$  of P4VP polymer (Wolcan and Félix, 2003) used in the preparation of Re-P4VP polymer - in solvents like water and ethanol at 25 °C is 7.1 nm (Brandrup and Immergut, 1989). Hence, we find a good agreement between the polymer size determined from DLS and published data in other solvents. Exact determination of the radius of gyration was out of the scope of this work and will be reported elsewhere.

The bimodal relaxation time spectra registered in the systems Re-P4VP polymer, Re-P4VP- $\text{CuCl}_2$  polymer and Re-P4VP- $\text{Cu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$  polymer reveals the existence of bigger structures with diffusion times  $\tau_{\text{long}} > 10 \tau_{\text{short}}$  coexisting with smaller ones associated to  $\tau_{\text{short}}$ . In fact, these latter structures are identified as Re-P4VP macromolecules in the scale of 6-8 nm say, of the same size as that of P4VP in DCM. Since the molecular weight of Re-P4VP polymers is around  $1.8 \times 10^5 \text{ g mol}^{-1}$  it appears that these polymers would adopt in acetonitrile more compact conformations than their parents P4VP in DCM.

On the other hand, the size of the bigger micelles can be obtained from the value of the relaxation time at the

corresponding maximum of the distribution  $L(\ln \tau_{\text{long}})$  assuming the same hydrodynamic model.

Average polymer sizes are not modified by the incorporation of  $\text{CuX}_2$  to Re-P4VP, but significant changes are evident in the size of the accompanying micelles. The reduction in size of the Re-P4VP- $\text{CuX}_2$  micelles is much stronger for Re-P4VP- $\text{CuCl}_2$  than Re-P4VP- $\text{Cu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ .

The size distributions are similar to time distributions, shifted by the factor given by Eq. 1. We note that the shape of the three distributions at micelles scales are the same, only a shift to lower sizes (times) is evident. Instead, the distributions of the systems with Cu(II) compounds at polymer scales broaden and increase in height, demonstrating an increase of the relative "population" of Re-P4VP- $\text{CuX}_2$  polymers with respect to that of the corresponding micelles.

## ACKNOWLEDGEMENTS

E. Wolcan belongs to CONICET; J.L.Alessandrini and M.R. Félix belong to CIC (Provincia de Buenos Aires).

## REFERENCES

- Grätzel, M., *Energy Resources Through Photochemistry and Catalysis*, Ed. Academic Press; New York (1983).
- Wolcan, E. and M.R. Félix, "Temperature and Medium Effects on the Photophysical Properties of  $\text{Re}(\text{CO})_3(2,2'\text{-bipyridine})$  Pendant Chromophores Coordinated to a Poly-4-vinylpyridine Backbone", *Photochem. and Photobiol. Sci.*, **2**, 412 (2003).
- Hou, S. and W.K. Chan, "Polymer Aggregates formed by polystyrene-block-poly(4-vinyl-pyridine) functionalized with rhenium(I) 2,2'-bipyridil complexes", *Macromol. Rapid Commun.*, **20**, 440 (1999).
- Hou, S., K.Y.K. Man and W.K. Chan, "Nanosized Micelles Formed by the Self-assembly of Amphiphilic Block Copolymers with Luminescent Rhenium Complexes", *Langmuir*, **19**, 2485 (2003).
- Agnew, H., "Transition Metal Complexes of Poly(vinylpyridine)", *J. Polymer Sci.*, **14**, 2819 (1976).
- Brandrup, J. and E.H. Immergut, Eds. *Polymer Handbook (3<sup>rd</sup> edition)* VII/39; VII/485 (1989).

## HIDROPHOBICALLY MODIFIED POLY(ETHYLENE OXIDE) AND THE EFFECT OF MICELLE BRIDGING ON GEL STABILITY

J. A. RODRIGUES JR<sup>†</sup>, E. R. LACHTER<sup>†</sup>, and R. S. V. NASCIMENTO<sup>†</sup>

<sup>†</sup> Instituto de Química, Departamento de Química Orgânica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brazil  
*j\_rodriguesjr@yahoo.com.br ; lachter@iq.ufrj.br ; rsandra@iq.ufrj.br*

### INTRODUCTION

It is known that hidrophobically modified water-soluble polymers are able to associate themselves in water and form micellar structures similar to those formed by surfactants. In the case of end-capped poly(ethylene oxide), the structures can be star-like micelles for the  $\alpha$ -functionalized PEO or flower-like micelles for the  $\alpha, \omega$ -functionalized PEO (Semenov, *et al.*, 1995; Beaudoin, *et al.*, 2003). Such systems show pseudoplastic behavior, where the viscosity decreases with the shear rate. It happens due to the formation of micellar structures, which leads to high viscosities at low rates and low viscosities at the high ones, due to the rupture of the micelles and consequent alignment of the polymeric chains in the direction of the applied stress. Temperature has a similar effect on the rheological behavior of such systems. The increase of kinetic energy of the molecules leads to a decrease of the interaction forces between the hidrophobic segments of the molecules, interaction that would keep the micelles stable. Borisov (2003) and Malmsten (1992) have studied the effect of temperature on end-capped PEO and block copolymers of PEO, respectively. It was verified that, according to the type of modification employed in PEO structure, it is obtained differences in the cloud point and cmc of the systems.

This work presents a rheological study of systems formed by  $\alpha$ - and  $\alpha, \omega$ -functionalized PEO and the effect of temperature in the gel stability of these systems.

### METHODS

The  $\alpha$ - and  $\alpha, \omega$ -functionalized PEO (AB and ABA structures) were obtained by esterification of methoxylated PEO and di-hydroxylated PEO with stearic acid. The methoxylated PEO used were commercial polymers made by *Alfa Aesar*, with Mn of 350, 550 and 750 and the di-hydroxylated PEO (Clariant), Mn of 6000. The products were characterized by nuclear magnetic resonance of hydrogen and spectroscopy in the infrared region.

The rheological behavior of systems with 10%wt of AB were compared with the one of systems with 10%wt of AB and 1wt% of ABA. The rheological measurements were carried out in a RheoStress 150 rheometer, at 10°C.

It was evaluated the gel stability of the systems with different concentrations of the ABA structure by measuring the  $|\eta^*|$  at different temperatures, from 10° to 80°C, in oscillatory analysis, where the frequency of job

was 1Hz.

### RESULTS AND DISCUSSION

It was observed that the system formed only by ABA structure at 1%wt concentration showed a newtonian behavior and low viscosities, indicating the absence of associative micelles. The other systems showed a pseudoplastic behavior, but the ones with the presence of AB and ABA structures showed a great increase of viscosity at low rates. Figures 1 and 2 illustrate that.

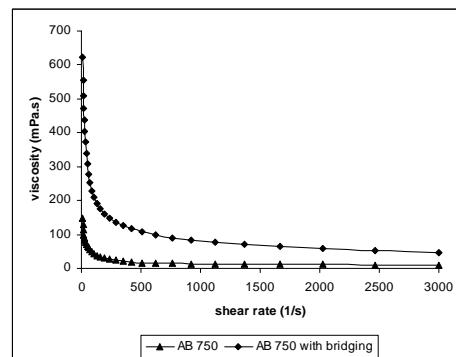


Figure 1: Rheograms at 10°C of AB 750 10wt% and AB 750 10wt% + ABA 6000 1wt%.

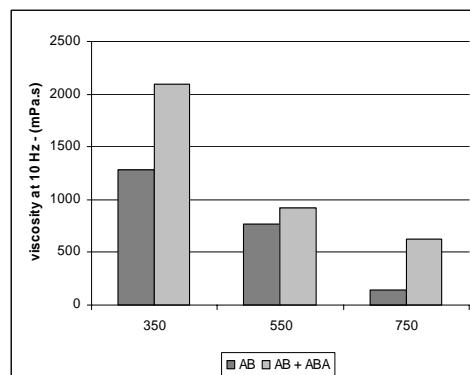


Figure 2: Viscosities at 10Hz and 10°C of the systems with and without bridging. AB products at 10wt% and ABA products at 1wt%.

Such behavior indicates that it might have occurred a synergic effect due to the presence of the two types of polymers. The ABA structure would be acting like a bridge between the AB micelles, forming more rigid systems, what would explain the increase of viscosity observed.

The results have shown that the increase of the temperature produced a significant decrease in the gel strength between 30 and 40°C, what could indicate a

rupture of the micelles. However, the increase of the concentration of the ABA structure attenuates the decrease on the gel strength. This could mean that the bridges formed by the ABA structures would be providing a limited stabilization of the AB micelles (Fig. 3). It was also observed that at temperatures above 60°C, the gel strength starts to increase again. This may be due to a transposing of the cloud point of the polymers, leading to a complete insolubility in water, which reflects in an apparent increase in the viscosity.

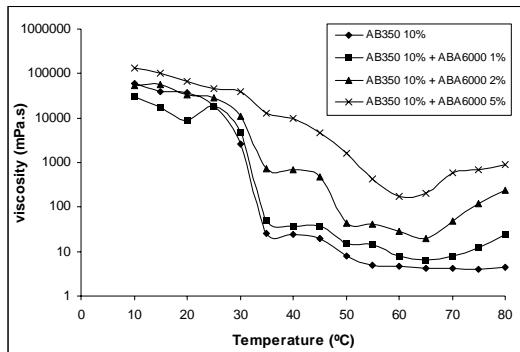


Figure 3: Effect of increasing concentration of ABA product and temperature in a solution of AB 350 10%.

## CONCLUSIONS

The results for the studied systems have shown that the bridging of micelles can be an alternative for stabilizing gels at higher temperatures. Although the gel strength has decreased with the temperature in the studied systems, at higher concentrations of ABA structures, the produced decrease was smaller, showing the potential of bridging as a gel stabilization method.

## REFERENCES

Semenov, A. N., *et al.*, "Associating polymers: Equilibrium and linear viscoelasticity", *Macromolecules*, **28**, 1066-1075 (1995).

Beaudoin, E., *et al.*, "Association of Hydrophobically End-Capped Poly(ethylene oxide). 1. Preparation of Polymers and Characterization of Critical Association Concentrations", *Langmuir*, **19**, 2058-2066 (2003).

Borisov, O., *et al.*, "Association of Hydrophobically End-Capped Poly(ethylene oxide). 2. Phase Diagrams", *Langmuir*, **19**, 10011-10018 (2003).

Malmsten, L., *et al.*, "Temperature-dependent micellization in aqueous block copolymer solutions", *Macromolecules*, **25**, 5434-5439 (1992).

## SÍNTESIS Y CARACTERIZACION DE COPOLÍMEROS DI Y TRI BLOQUE DE 4-VINILPIRIDINA Y ESTIRENO.

I. FUENTES<sup>†</sup>, B. URBANO<sup>†</sup>, P. SILVA<sup>†</sup>, A. F. OLEA<sup>†</sup>, F. MARTINEZ<sup>‡</sup>

<sup>†</sup> Depto. de Química, Facultad de Ciencias, Univ. De Chile, Santiago de Chile, Chile

<sup>‡</sup> Depto de Química, Facultad de Ingeniería, Univ. De Chile, Santiago de Chile, Chile

olea@uchile.cl ; irmafue@yahoo.com; polimart@ing.uchile.cl

### INTRODUCCION

Las polimerizaciones aniónicas vivientes han sido ampliamente utilizadas, desde su descubrimiento en los años 50<sup>1</sup> para la preparación de polímeros con una reducida distribución de pesos moleculares y características moleculares controladas como la composición, microestructura y arquitectura. Estas características se deben principalmente a la ausencia de reacciones de término y de transferencia de cadenas. Este tipo de polímeros ha tenido diferentes aplicaciones como materiales industriales<sup>2</sup>, utilización en industrias farmaceúticas de alta tecnología<sup>3</sup> (liberadores de droga), y solubilización de compuestos orgánicos dada la habilidad de auto-ensamblarse en solventes selectivos.<sup>4</sup>

Este tipo de polimerizaciones aniónicas forman copolímeros en bloque del tipo AB ó ABA dependiendo del iniciador que se utilice. Un iniciador monofuncional forma un dibloque, mientras un iniciador bifuncional genera un tribloque.

En este trabajo se han sintetizado copolímeros dibloques (DB) y tribloques (TB) de estireno y 4-vinil piridina: PS-b-P4VPy y P4VPy-b-PS-b-P4VPy, de diferentes pesos moleculares.

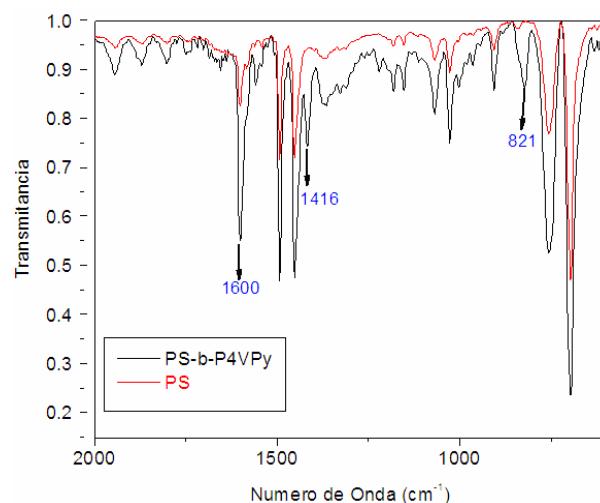
### METODOLOGIA

La síntesis de los copolímeros tribloque y dibloque se realizó utilizando sodio naftaleno como iniciador bifuncional y Butil Litio como iniciador monofuncional. Ambas polimerizaciones se realizaron en THF a -78 °C mediante adición secuencial de monómeros. Iniciando en primer lugar, para ambos tipos de copolímeros, la polimerización de estireno, luego la 4-vinil piridina. La polimerización se finaliza precipitando el copolímero en metanol, se filtra y se seca durante 48 horas en una estufa de vacío a 60 °C. La caracterización de los copolímeros se realizó utilizando espectroscopia infrarroja, identificando las bandas de absorción características de estireno y 4-vinilpiridina, y cromatografía de permeación de geles (GPC), para la determinación de pesos moleculares e índices de polidispersidad.

### RESULTADOS Y DISCUSION

En la figura 1. se muestran los espectros FT-IR del homopolímero PS y el copolímero dibloque PS-b-P4VPy.

Evidenciando las bandas piridínicas presentes en el copolímero.

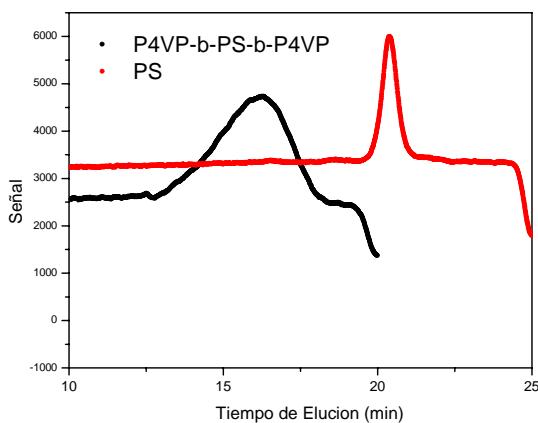


**Fig. N° 1:** Espectro FT-IR del copolímero dibloque poliestireno-b-poli (4-vinilpiridina) (PS-b-P4VPy) y el homopolímero PS.

En ambos espectros se aprecian las bandas de absorción de estireno a 1493 cm<sup>-1</sup> y 1452 cm<sup>-1</sup>, características del anillo fenilo, además de la banda a 697 cm<sup>-1</sup> correspondientes al anillo fenilo monosustituido. En el espectro correspondiente al copolímero se observan las bandas de absorción de 4-vinilpiridina a 1600 cm<sup>-1</sup> y 1416 cm<sup>-1</sup>, características del anillo piridínico y un pico a 821 cm<sup>-1</sup> característico de anillo piridínico monosustituido.

La figura 2. muestra cromatogramas comparados del homopolímero de poliestireno y tribloque, P4VPy-b-PS-b-P4VPy realizados en idénticas condiciones

.



**Fig. N°2.** Cromatogramas de copolímeros tribloque TB01 P4VP-b-PS-P4VP y homopolímero poliestireno PS

En el cromatograma es posible observar las diferencias de tiempos de elución correspondientes a diferentes distribuciones de pesos moleculares del homopolímero comparada con el copolímero tribloque. Además se observa que las curvas son mononodales y que poseen un bajo índice de polidispersidad.

En la siguiente tabla se resumen los pesos moleculares de copolímeros tribloques, además de su índice de polidispersidad.

Copolímero o Tribloque	Mn homo PS	PMn Copol.	PMw Copol.	IP
TB01	3900	24500	30200	1.233
TB02	15400	30600	31000	1.011
TB03	17400	23900	24000	1.007

**Tabla N° 1:** Pesos moleculares de homopolímeros (HP) y copolímeros tribloque (TB), y su índice de Polidispersidad (IP).

Se muestra en esta tabla, una columna correspondiente al bloque central del homopolímero de poliestireno, obtenido como alícuota separada y precipitada antes de la adición del segundo comónomer. De esta manera, es posible entonces, conociendo Mn de los copolímeros, descontar el PM del segmento de poliestireno y estimar el peso molecular de los bloques de 4-vinilpiridina en cada caso. Para los copolímeros señalados en la tabla 1, estos

valores resultaron ser:

TB01 P4VPy(10300)-b-PS(3900)-b-P4VPy(10300)  
 TB02 P4VPy(7600)-b-PS(15400)-b-P4VPy(7600)  
 TB03 P4VPy(3250)-b-PS(17400)-b-P4VPy(3250)

## CONCLUSIONES

A través de las polimerizaciones aniónicas, llevadas a cabo con iniciadores mono y difuncionales, fue posible la obtención de diferentes polímeros di y tribloque con un control del peso molecular de los segmentos involucrados, ya sea debido a la concentración del iniciador o cantidad de monómero adicional (polimerización viviente). Debido a la diferencia observada entre los pesos moleculares del homopolímero de estireno con respecto a los copolímeros, es posible evidenciar la ausencia de este último en el copolímero, ya que el cromatograma del copolímero homopolímero se encuentra sin restos de homopolímero de estireno.(fig.2)

## REFERENCIAS

- (1) Szwarc, M, et all. "Polymerization initiated by Electron Transferred to Monomer a New Method of Formation of Block Polymers" *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 2656-2657(1956).
- (2) Hadjichristidis, N., Pispas, S., "Block Copolymers, Synthesis Strategies, Physical Properties and Applications". Wiley-Interscience, New Jersey (2003).
- (3) Kabanov, A. et al. "Block copolymeric biotransport carriers as versatile vehicles for drug delivery", *Expert Opinion On Biological Therapy*, **1**, 583-602 (2001).
- (4) Moffitt, M. et all "Micellization of Ionic Block Copolymers". *Acc. Chem. Res.*, **29**, 95-102 (1996)

## Agradecimientos.

I. Fuentes agradece a CONICYT por beca doctoral y al Depto. de Postgrado y Postítulo-U. de Chile: beca PG/35/2005.

A. Olea agradece a FONDECYT por financiamiento de proyecto 1030526.

# CHEMICAL TRANSFORMATIONS IN SOME POLYESTERS SUBJECTED TO GAMMA IRRADIATION

R. ALIEV<sup>†</sup>, R. NAVARRO-GONZÁLEZ<sup>†</sup>, R. MEDINA<sup>‡</sup>, and D. LIKHATCHEV<sup>‡</sup>

<sup>†</sup> Instituto de Ciencias Nucleares, <sup>‡</sup> Instituto de Investigaciones en Materiales,  
Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, 04510, México, D.F.  
[aliev@nucleares.unam.mx](mailto:aliev@nucleares.unam.mx); [navarro@nucleares@unam.mx](mailto:navarro@nucleares@unam.mx); [lihach@servidor.unam.mx](mailto:lihach@servidor.unam.mx)

## INTRODUCTION

Interaction of high energy irradiation with polymers results, as a rule, in the formation of gaseous products accompanied by polymer crosslinking (the formation of intermolecular bonds), degradation (the scission of bonds in the main polymer chain and in side chains) and some other secondary processes. These transformations and their radiation-chemical yields (G) have been investigated and calculated, respectively, for many polymers (Tabata, 1991; Woods, 1994).

Information about yields and composition of gases produced by polymer irradiation in combination with data concerning irradiated polymers (changes in molecular weights, swelling, etc) is useful to explain the mechanisms and efficiency of radiation-chemical transformations in these materials. It should be stressed that the evaluation of polymers radiation stability (resistance to irradiation) is of great importance in nuclear engineering (nuclear reactors, radioisotope installations), electron and other particles accelerators, or in devices operating under outer-space conditions (Ivanov, 1992; Woods, 1994; Grossman, 2003).

Poly(ethylene terephthalate), PET, Poly(1,4-butylene terephthalate), PBT and poly(ethylene 2,6-naphthalene-dicarboxylate), PEN, are engineering plastics with good mechanical and thermal properties (Gehring, 2000), and they are the promising materials for the above-mentioned applications. However, radiation-chemical transformations in these polyesters were investigated insufficiently.

This work presents a comparative investigation of radiation-chemical transformations in PBT, PET and PEN, based on the analysis of the gaseous products upon irradiation of these polyesters and changes in molecular weights of the irradiated polyesters.

## METHODS

PBT, PET and PEN pellets were  $\gamma$ -irradiated under vacuum at doses from 500 to 4000 kGy with a dose rate of 6 kGy/h. The gases formed were analyzed with a 5890 Hewlett Packard (HP) gas chromatograph interfaced with a HP quadrupole mass spectrometer (5989B) equipped with electron-impact and chemical ionization modes, and their G values were calculated.

The solubility of the irradiated PBT, PET and PEN pellets was tested in phenol/ tetrachloroethane mixture at 80°C.

Molecular weights of the starting and irradiated polyesters were determined in a Waters GPC High-

Temperature chromatograph with a HT Styragel 6E column. The experiments were performed using 0.05 g/ml of polymer solution in m-cresol at 135°C.

Radiation-chemical yields of the polyesters degradation ( $G_d$ ) are calculated using the Charlesby equation (Woods, 1994):

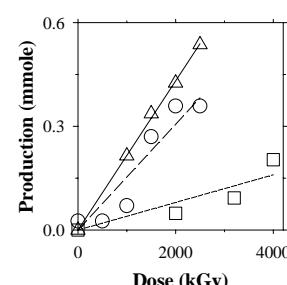
$$G_d = 9.65 \cdot 10^3 / D (1/M_{n1} - 1/M_{n0})$$

where  $G_d$  stands for scission /100 eV, D is the absorbed dose (MGy),  $M_{n0}$  and  $M_{n1}$  are the number-average molecular weights of the starting and irradiated polymers, respectively.

## RESULTS AND DISCUSSION

Carbon monoxide and carbon dioxide (main products) followed by five hydrocarbons (methane, ethane, propene, propane, n-butane) of low concentration were found by the GC-MS analysis of gases evolved from the irradiated PBT. These carbon oxides, methane and ethane were found also in chromatogram of gases evolved from the irradiated PET. But only the carbon oxides and methane were detected in the case of PEN. Yields of hydrogen were calculated from the difference between measurements of total gas pressures and analysis of gases from GC-MS. Hydrogen was the predominant product, and, obviously, it was produced mainly due to H radicals abstraction from the aliphatic groups of the polyesters. Carbon oxides were evolved by the chains breaking through ester bond rupture. Methane and other hydrocarbons appeared by ruptures in aliphatic chains in the polyesters.

Total yields of gases evolved upon irradiation increase with absorbed dose (Fig.1).



**Figure 1.** Total gas yields in irradiated PBT ( $\triangle$ ), PET ( $\circ$ ), and PEN ( $\square$ ) as a function of dose.

**Table 1.** G values of gases (molecules/100 eV)

Compound	PBT	PET	PEN
Total	0.11	0.07	0.02
Hydrogen	0.09	0.04	0.02
Carbon monoxide	0.01	0.01	0.001
Carbon dioxide	0.01	0.01	0.002
Methane	0.001	0.01	0.0001
Other hydrocarbons	0.002	0.0001	Not found

The total G values of gases (Table 1) was approximately 30-150-fold lower than those measured by irradiation of polyolefines or polyacrylates (Tabata, 1991; Woods, 1994). It is known that polymers containing aromatic groups are more stable against irradiation due to dissipation of ionizing irradiation energy occurring in these groups. The resonant electronic structure of aromatic rings allows a large fraction of the excited molecules energy to be channeled to relatively low-energy excited states that have a low dissociation probability. In addition, the aromatic groups can also act as traps for the energy absorbed by other parts of molecules (Ivanov, 1992; Woods, 1994). Thus, the aromatic groups in polymers decrease efficiency of all radiation-chemical transformation, including gas evolution, in irradiated polymers.

The wide difference in total gas yields from irradiated PBT, PET and PEN can be explained by the presence of different aromatic and aliphatic groups in these polymers. Naphthalene and its derivatives are well known as the strong radiation-resistant polymers (Ivanov, 1992). Apparently, naphthalene groups of PEN have a higher protective effect than the phenylene groups of PBT and PET. This explains the wide differences in the amount of gases evolved from the irradiated samples. With regard to PBT and PET, which have the same phenylene groups, the larger gas yields from the former are related to different hydrocarbon chains.

According to data on composition and yields of gaseous products evolved from irradiated PBT, PET and PEN, it is likely that degradation and crosslinking reactions occur simultaneously. The ester bond rupture detected by carbon oxides production leads to the reduction of molecular weight due to macro-chain scissions. The contribution of the aliphatic chains rupture to polymer degradation was insignificant. However, radicals resulting from hydrogen extraction from the polyester aliphatic groups may lead to intermolecular crosslinking. Nevertheless, no gel fraction was detected in the solubility test of the irradiated polyesters, which indicates absence of crosslinking.

In PET and PBT, the number-average molecular-weight ( $M_n$ ) decreases upon irradiation (Table 2). In contrast,  $M_n$  does not decrease in irradiated PEN.  $G_d$  of irradiated PET was determined elsewhere, with values of 0.07 - 0.17 (Kroschwitz, 1986) and 0.4 (Milinchuk, 1989) which are close to those found in the present study. However, data on  $G_d$  presented in this work for irradiated PBT has not been reported before.

**Table 2.** Radiation-chemical yields of the polyester degradation (scission /100 eV)

Polyester	Dose (kGy)	$M_n$	$G_d$
PBT	0	28600	
	2500	14200	0.14
PET	0	33800	
	2500	11100	0.23

## CONCLUSIONS

Gamma-irradiation of PBT, PET and PEN resulted in a gaseous mixture containing mainly hydrogen, with decreasing proportion of carbon monoxide, carbon dioxide and traces of methane, ethane, propane, propene and n-butane. The total G-values of evolved gases are 0.1, 0.07 and 0.02 molecules/100 eV, respectively, which indicates different degrees of irradiation stability. Radiolysis of PBT and PET leads to a decrease in their molecular weights, with  $G_d$  values equal to 0.14 and 0.23, respectively. Thus, results indicate different chemical transformations occurring in the irradiated polyesters depending on their chemical structure. A low gas yield in the irradiated PEN, together with absence of molecular weight changes after irradiation, evidences the high irradiation stability of this polyester.

## ACKNOWLEDGEMENTS

The authors are grateful to S.Ham and F.García from ICN-UNAM for their technical assistance. This research work was supported by grants from ANUIES-ECOS program (M97U01) and UNAM (DGAPA-IN101903).

## REFERENCES

- Tabata, Y., Ito, Y. and Tagawa, S., Eds. *CRC Handbook of Radiation Chemistry*. Boca Raton, USA: CRC Press (1991).
- Woods, R.J., and Pikaev A.K. *Applied Radiation Chemistry: Radiation Processing*. New York: John Wiley & Sons, (1994).
- Ivanov, V.S. *Radiation Chemistry of Polymers*. Utrecht: VSP (1992).
- Grossman, E., and Gouzman, I. "Space environment effects on polymers in low earth orbit.", *Nucl. Instrum. Meth., B*, **208**, 48-57 (2003).
- Gehring, J. "With radiation crosslinking of engineering plastics into the next millennium". *Radiat. Phys. Chem.* **57**, 361-365 (2000).
- Kroschwitz JI, Ed. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, **4**. New York: John Wiley & Sons (1986).
- Milinchuk V.K., and Tupikov V.I. *Organic Radiation Chemistry Handbook*. New York: Helsted Press (1989).

## CAMBIOS INDUCIDOS EN QUITOSANO POR RADIACIÓN GAMMA: DETERMINACIÓN DE LOS PESOS MOLECULARES POR SEC

N.A. ANDREUCETTI<sup>†</sup>, M.M. YOSSEN<sup>‡</sup>, J.R. VEGA<sup>‡</sup>, E. AGULLO<sup>†</sup>, G.R. MEIRA<sup>‡</sup>

<sup>†</sup> Departamento de Química, Univ. Nacional del Sur - Av. Alem 1253 - (8000) Bahía Blanca - Argentina

<sup>‡</sup> Intec (Univ. Nacional del Litoral - Conicet) - Güemes 3450 - (3000) Santa Fe - Argentina

andreuce@criba.edu.ar; myossen@ceride.gov.ar; jvega@ceride.gov.ar; eagullo@criba.edu.ar; gmeira@ceride.gov.ar

### INTRODUCCIÓN

La quitina se obtiene principalmente del exoesqueleto de artrópodos, crustáceos y moluscos, y es el segundo polisacárido más abundante en la naturaleza (después de la celulosa). El quitosano es un copolímero compuesto por unidades glucosamina y N-acetil-glucosamina con uniones  $\beta$ -(1-4) glicosídicas, que se obtiene por desacetilación de la quitina. Un quitosano se caracteriza usualmente por su grado de desacetilación y por su peso molecular. Por ser un polímero antifúngico, antimicrobiano y no tóxico, es utilizado especialmente en las industrias farmacéutica y de alimentos. Sin embargo, tiene una limitación importante relacionada con su baja solubilidad en agua. Los quitosanos con mayor grado de desacetilación y con menor peso molecular tienen mayor solubilidad en medios acuosos levemente ácidos. La obtención de un mayor grado de desacetilación depende de las condiciones de reacción en el tratamiento de la quitina; mientras que la disminución del peso molecular (oligoquitosanos), se obtiene por la depolimerización del quitosano original mediante métodos químicos, enzimáticos o por radiación gamma (Choi *et al.*, 2002). Los oligoquitosanos tienen mayor solubilidad y una incrementada actividad antifúngica y antimicrobiana respecto al quitosano original (Hai *et al.*, 2003).

El objetivo de este trabajo es evaluar la eficiencia de la depolimerización inducida por distintas dosis de radiación gamma en tres quitosanos obtenidos modificando las condiciones de desacetilación.

### MÉTODOS

Los quitosanos se obtuvieron en el Laboratorio de Investigaciones Básicas y Aplicadas de Quitina (LIBAQ, Dep. de Química, Univ. Nac. del Sur), a partir de quitina extraída de residuos de la industria camaroneira del puerto de Ing. White, Bahía Blanca, Argentina (Agullo, 2004). La desacetilación de la quitina se efectuó con NaOH al 45%, a diferentes temperaturas y tiempos de reacción (Tabla 1).

Las muestras se irradiaron con rayos gamma de  $^{60}\text{Co}$  en el Centro Atómico de Ezeiza (CAE), con un amplio rango de dosis de radiación (entre 7 y 200 kGy), en estado sólido, en aire y a temperatura ambiente. La velocidad de dosis de radiación fue de 10 kGy/h.

**Tabla 1.** Características de los Quitosanos

Quitosano	A	B	C
Temperatura	135 C	90 C	35 C
Tiempo de reacción	60 min	90 min	72 hs
Gdo. desacetilación	83 %	80 %	82 %
$M_w$ (g/mol)	320000	587000	766000
			0
$M_w/M_n$	4.88	3.39	2.13

Los pesos moleculares medios en número y en peso,  $M_n$  y  $M_w$ , fueron determinados en el INTEC por cromatografía líquida de exclusión (SEC), empleando un cromatógrafo líquido Waters-Breeze, equipado con un detector de índice de refracción (DR) WATERS 2414, y con un set de 5 columnas Ultrahydrogel (Waters, 7.8mmx300mm). La fase móvil utilizada fue un buffer de  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$ , pH=4.5, 50 mM, a un caudal de 0.8 mL/min y a 30 C. La calibración de pesos moleculares se efectuó con estándares de Pululano (Shodex Standard P-82).

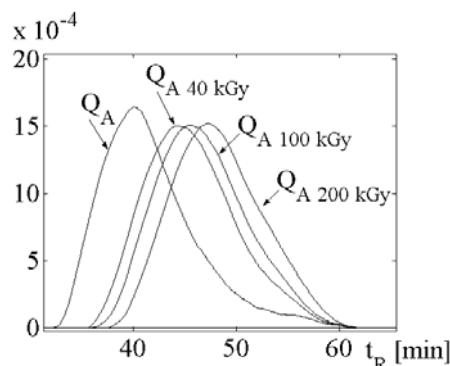
El grado de N-acetilación del quitosano se determinó con un espectrofotómetro Shimatzu 1063, utilizando el método de la primera y segunda derivada del espectro UV de patrones de N-acetilglucosamina y del quitosano. La evaluación de posibles cambios en la estructura química de los quitosanos inducida por la radiación gamma se realizó a través de espectros FTIR en films empleando un equipo Nicolet 520.

### RESULTADOS

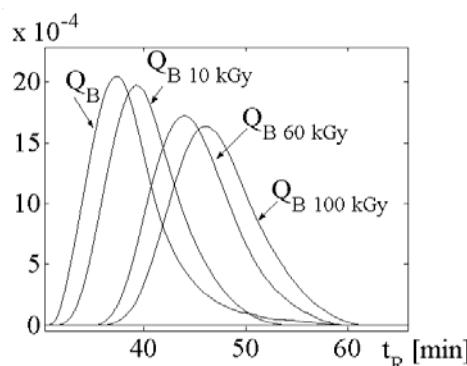
Los quitosanos se obtuvieron a temperaturas y tiempos de reacción diferentes, pero sus grados de desacetilación resultaron todos próximos al 80% (Tabla 1). El quitosano A, obtenido a mayor temperatura (135 C), presenta la mayor polidispersión ( $M_w/M_n$ ) y el menor peso molecular inicial; probablemente debido a que fue sometido a condiciones más severas de reacción, dando lugar a una posible degradación. Por el contrario, a menor temperatura y mayor tiempo de reacción, los quitosanos tienen mayor peso molecular y menor polidispersión inicial (Agullo, 2004).

El análisis de los cromatogramas [señal DR vs. tiempo de retención ( $t_R$ )] obtenidos por SEC correspondientes a los quitosanos irradiados (Figs. 1-3), permite observar la reducción de los pesos moleculares y de la polidispersión con el aumento de la dosis de radiación aplicada,

confirmando la escisión de las cadenas por efecto de la radiación ionizante (Choi *et al.*, 2002). Los pesos moleculares de los quitosanos irradiados y sin irradiar se encuentran en la Tabla 2.



**Fig. 1.** Quitosano A original ( $Q_A$ ) y quitosanos irradiados con 40, 100 y 200 kGy.

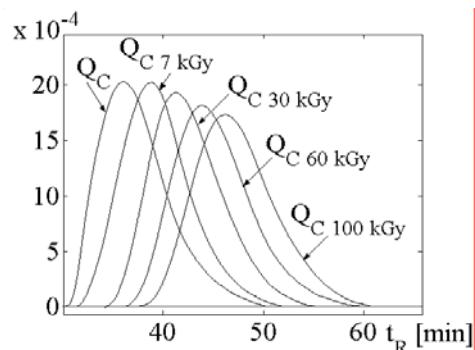


**Fig. 2.** Quitosano B original ( $Q_B$ ) y quitosanos irradiados con 10, 60 y 100 kGy.

**Tabla 2.** Caracterización por SEC de los Quitosanos

Quitosano	Dosis de radiación (kGy)	$M_n$ (g/mol)	$M_w/M_n$
A	---	65600	4.88
	40	35300	3.42
	100	27300	3.23
	200	20100	3.11
B	---	173000	3.39
	10	166000	2.20
	60	47800	2.65
	100	26000	2.85
C	---	299000	2.13
	7	215000	2.16
	30	95000	2.40
	60	48000	2.45
	100	27000	2.58

Los espectros FTIR de los tres polímeros irradiados y sin irradiar, presentaron las mismas bandas características del quitosano:  $3445\text{ cm}^{-1}$  (grupo  $-\text{OH}$ ),  $1622\text{ cm}^{-1}$  (grupo  $-\text{NH}_2$ ) y  $1154\text{ cm}^{-1}$  (puente  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ ), con distinta intensidad de acuerdo a la dosis aplicada. La ausencia de otras bandas indicaría que no se producen cambios estructurales de importancia. Tampoco hubo variación en el grado de desacetilación entre materiales irradiados y sin irradiar.



**Fig. 3.** Quitosano C original ( $Q_C$ ) y quitosanos irradiados con 7, 30, 60 y 100 kGy.

La radiosensibilidad del quitosano se expresa en función del número de escisiones inducidas por cada 100 eV de energía radiante,  $G_s$ , y está relacionada con la disminución de los pesos moleculares según la ecuación de Charlesby-Pinner (IAEA, 2002):

$$\frac{1}{M_n} - \frac{1}{M_{n_0}} = 1.04 \cdot 10^{-7} G_s D \quad (1)$$

donde  $D$  es la dosis de radiación,  $M_{n_0}$  es el peso molecular medio en número antes de ser irradiado. Empleando los pesos moleculares obtenidos por SEC (Tabla 2), se obtuvo  $G_s \approx 1.4$  para el quitosano A y  $G_s \approx 3.0$  para los quitosanos B y C.

## CONCLUSIONES

La radiación provoca la escisión de las uniones  $\beta$ -(1-4) glicosídicas, evidenciada por la disminución tanto de los pesos moleculares medios como del pico correspondiente al puente ( $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ ), evaluado por FTIR en las muestras analizadas a dosis de radiación crecientes, respecto de los quitosanos sin irradiar.

La irradiación es una herramienta útil para obtener una escisión controlada del quitosano, con buenos rendimientos y sin cambios significativos en la estructura química del polímero original, ya que el grado de desacetilación no se ve afectado.

## REFERENCIAS

- Agullo, E., Informe Final CYTED IV.14 “Obtención de quitina y quitosano a partir de desechos de crustáceos”. Ed.: A. Pastor de Abram, Perú (2004).
- Choi, W., Ahn, K., Lee, D., Byun, M., Park, H. “Preparation of chitosan oligomers by irradiation” *Polymer Degrad. Stabil.* **78**, 533-538 (2002).
- Hai, L., Diep, T., Nagasawa, N., Yshii, F., Kume, T. “Radiation depolimerization of chitosan to prepare oligomers” *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* **208**, 466-470 (2003).
- IAEA (Internat. Atomic Energy Agency) “Radiation synthesis and modification of polymers for biomedical applications”. *TECDOC-1324*, 5-47 (2002).

## CARACTERIZACION Y ESTUDIO DE PROPIEDADES DE CARBONES POLIMERICOS.

BRUNO M.<sup>a</sup>, COTELLA N.<sup>b</sup>, MIRAS M.<sup>a</sup>, SAPAG S.<sup>c</sup>, SEIDLER S.<sup>d</sup>, BARBERO C.<sup>a</sup>.

Universidad Nacional de Río Cuarto, Ruta Nacional 36 Km 601  
X5804ZAB Río Cuarto (Cba.) – Argentina

(a) Departamento de Química, Facultad de Cs. Exactas Fco-Qcas. y Nat.  
(b) Facultad de Ingeniería.

(c) Universidad Nacional de San Luis-Laboratorio de Ciencias de Superficies y Medios Porosos-LaCSuMP  
(d) Vienna University of Technology-Institute of Materials Science and Testing. AUSTRIA.

[mbruno@exa.unrc.edu.ar](mailto:mbruno@exa.unrc.edu.ar), [ncotella@ing.exa.unrc.edu.ar](mailto:ncotella@ing.exa.unrc.edu.ar), [mmiras@exa.unrc.edu.ar](mailto:mmiras@exa.unrc.edu.ar), [sapag@unsl.edu.ar](mailto:sapag@unsl.edu.ar),  
[sseidler@mail.zserv.tuwien.ac.at](mailto:sseidler@mail.zserv.tuwien.ac.at), [cbarbero@exa.unrc.edu.ar](mailto:cbarbero@exa.unrc.edu.ar)

### INTRODUCCIÓN

El carbono vítreo se obtiene a partir de la carbonización de un polímero precursor en atmósfera inerte (Jenkins y Kawamura, 1976). La importancia de este procedimiento radica en la posibilidad de controlar los distintos aspectos atinentes a la preparación y formación del polímero precursor para ajustar las propiedades del carbono vítreo.

En estos últimos años ha sido estudiada la formación de polímeros precursores para obtener electrodos de carbono vítreo de gran superficie específica accesible por el electrolito para aplicaciones electroquímicas (Frackowiak y Beguin, 2001) tales como: almacenamiento de energía, celdas de combustibles, aplicaciones catalíticas, electro-sorción, entre otras.

Dentro del intervalo de tamaños de poros que se pueden obtener en el seno del carbono vítreo, se ha demostrado (Kun-Lin et. al. 2001) que los mesoporos (con diámetros entre 2 nm y 50 nm), presentan el tamaño de poro óptimo para la obtención de una elevada superficie específica electroquímicamente accesible.

Unos de los métodos comúnmente utilizados para la obtención de carbono vítreo de elevada superficie específica es la formación de aerogel de carbono (Pekala, 1989). Este método requiere el intercambio del solvente con dióxido de carbono seguido de una evaporación supercítica, procedimiento complejo y de elevado costo.

En el presente trabajo se propone, optimizar el proceso de fabricación y caracterizar los carbonos vítreos mesoporosos obtenidos por nuevos métodos más sencillos de preparación. Estos se basan en el agregado de elementos formadores de mesoporos a un polímero precursor de resorcinol formaldehído. Los métodos analizados consisten en el agregado de fibra celulósica dando lugar al carbono vítreo reforzado (CVR) o surfactantes catiónicos (bromuro de cetiltrimetil amonio) para la obtención de carbonos vítreos mesoporosos monolíticos (CVM).

Los carbonos vítreos mesoporosos obtenidos se caracterizaron mediante isotermas de adsorción de nitró-

geno, a fin de determinar el área específica y la distribución de tamaño de poro obtenida. Para determinar el área electroquímicamente accesible y la presencia de grupos superficiales del material obtenido se realizaron técnicas electroquímicas. Las propiedades mecánicas del material relevantes para su aplicación se estudiaron mediante ensayos de compresión mecánica y nanoindentación.

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Al polímero precursor, dotado de fibras celulósicas o surfactantes, se lo carboniza en atmósfera inerte de nitrógeno a una temperatura de 800 °C. Durante el proceso de carbonización se produce una pérdida de masa acompañada de una importante producción de gases que escapan desde el seno de la muestra hacia el exterior por difusión a través de la muestra. Este hecho limita la tasa de incremento de temperatura a 40 °C/h para permitir que los gases producidos difundan hacia el exterior minimizando las distorsiones o fracturas de la misma (Maleki et. al 1996).

Para determinar la superficie específica y la distribución de tamaño de poros se realizó sobre las muestras ensayos de adsorción y desorción de nitrógeno a 77 K. cuyos resultados se presentan en la figura 1.

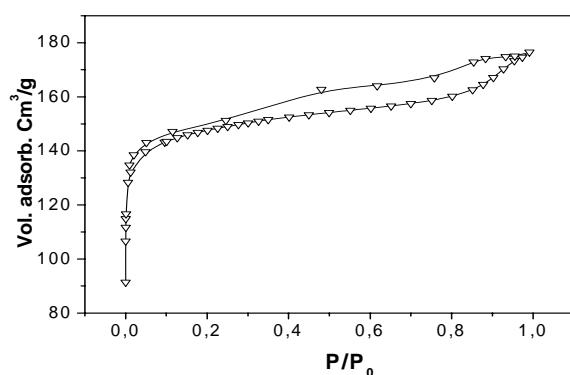


Figura 1. Adsorción y desorción de nitrógeno a 77 K para el CVR nanoestructurado

La superficie específica calculada según B.E.T es de 557 m<sup>2</sup>/g. Se observa que la mayor adsorción tiene lugar a bajas presiones relativas, resultado característico para sólidos microporosos. Además se observa la presencia de

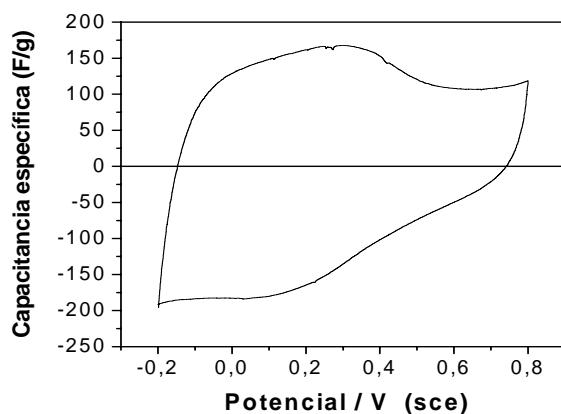
un ciclo de histéresis formado por las curvas de adsorción y desorción, este resultado evidencia la existencia de mesoporos en el material (Gregg y Sing, 1982).

La distribución de poro se calculó a partir del método B.J.H. (Barret et. al., 1951). En la figura se observan dos picos, uno alrededor de los 10 Å de radio. Según IUPAC este tamaño de poro se encuentra en la transición de microporos a mesoporos. El segundo pico se evidencia a los 100 Å de radio, ubicándose dentro del rango de los mesoporos. Estos resultados indican que el soporte celulósico actúa como agente de molde para la obtención de gran superficie específica, realizando distintos tamaños de poros en el CVR.

En determinaciones realizadas por microscopía óptica se observa que el material presenta macroporos formados por el tramo de la fibra celulósica utilizada y la superposición de las distintas capas de fibra impregnadas en la solución de resorcinol formaldehído.

Además se determinó la superficie específica y la distribución de tamaño de poros en el CVMe, obtenido por agregado de surfactante, la superficie específica calculada según B.E.T. es de  $584 (+/-12)$  m<sup>2</sup>/g la distribución de poro es monomodal con un máximo alrededor de los 170 Å de radio. Este resultado indica que la utilización de surfactante en la formación de poro es efectiva.

La caracterización electroquímica del CVR se realizó para determinar el área electroquímicamente activa (accesible en solución) a partir del almacenamiento de carga por formación de doble capa eléctrica (EDLC). En la figura 2 se muestra el voltágrafo realizado en ácido sulfúrico 1 M para el carbono poroso realizado con fibra celulósica. Como electrodo de referencia se utilizó electrodo calomel saturado (ECS). El voltágrafo se encuentra expresado en capacitancia específica, la cual se calcula a partir de los valores de corriente dividido la velocidad de barrido y la masa del electrodo.



**Figura 2.** Voltametría cíclica del CVR (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 M. V = 1 mV/s).

Se calculó la capacitancia específica utilizando toda la ventana de potencial, el valor encontrado es de 120 F/g. Se observa en el voltágrafo un máximo alrededor de los 0,3 V con una contribución de 170 F/g, la dependencia de la capacitancia específica con el potencial es debido a los procesos de óxido/reducción de los grupos quinónicos superficiales en el carbono esta contribución se denomina pseudocapacitancia. Los valores obtenidos son mayores que los reportados para el aerogel de carbono en el mismo medio (Miller et. al. 1997).

El voltágrafo obtenido para el CVMe presenta similar forma con una capacitancia específica de 130 F/g con

contribución de grupos quinónicos superficiales en el material.

## CONCLUSIONES

Ambos métodos utilizados: La utilización de fibra celulósica o agregado de surfactante, demostraron ser efectivos para la formación de carbono vítreo de elevada superficie específica

El carbono obtenido, en ambos casos, presentó grupos superficiales quinónicos, los cuales en medio ácido incrementan los valores de capacitancia específica

Los valores de capacitancia específica obtenidos son comparables a las capacitancias obtenidas de materiales fabricados por vías más complejas (aerogelos).

## REFERENCIAS

- Barret, E. P. Joyner, L.G . Halenda P. H., "The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms" J. Amer. Chem. Soc., 73, 373, 1951.
- Frackowiak E., Beguin F. "Carbon materials for the electrochemical storage of energy in Capacitors" Carbon 39, 2000, pp 937–950. 2001.
- Gregg S. J. and Sing K., "Adsorption, surface area and porosity". Ac Press, 1982.
- Jenkins G.M., Kawamura K., "Polymeric carbons- carbon fiber, glass and char", Cambridge University Press USA, Cambridge, 11-14. 1976.
- Kun-Lin Yang, Tung-Yu Ying,, Sotira Yiacoumi, and Costas Tsouris, E. "steven vittoratos electrosorption of ion aqueous solutions by carbon aerogel: an electrical double layer model". Langmuir **17**, 1961-1969. 2001
- Maleki, H. Holland, L., Jenkins, G. Zimmerman R. L. Porter, N. "Maximum heating rates for producing undis-torted glassy carbon ware determined wedge-shaped samples". Journal Mater. Res. Vol **11**, N° 9. pp. 2368 – 2373. 1996.
- Miller J.M., Dunn B., Tran, T.D. Pekala R.W., J. Electrochem. Soc. Deposition of Ruthenium Nanoparticles on Carbon Aerogels for High Energy Density Supercapacitor Electrodes, 144, L309,1997.
- Pekala R. W. "Low density, resorcinol-fromaldehyde aerogels". U. S. patent 4.873.218. 1989.

## SINTESIS DE CARBONES VITREOS POR PIROLISIS DE MATERIALES POLIMERICOS.

M. M. BRUNO<sup>a</sup>, N. G. COTELLA<sup>b</sup>, R. ECHEVERRÍA<sup>c</sup>, M. C. MIRAS<sup>a</sup>, C. A. BARBERO<sup>a</sup>.

Universidad Nacional de Río Cuarto, Ruta Nacional 36 Km 601  
X5804ZAB Río Cuarto (Cba.) – Argentina

(a) Departamento de Química, Facultad de Cs. Exactas Fco-Qcas. y Nat.

(b) Facultad de Ingeniería

(C)Univ. Nac. del Comahue, Fac. Ing., Neuquén, Argentina.

[mbruno@exa.unrc.edu.ar](mailto:mbruno@exa.unrc.edu.ar), [ncotella@ing.unrc.edu.ar](mailto:ncotella@ing.unrc.edu.ar), [echevarr@uncoma.edu.ar](mailto:echevarr@uncoma.edu.ar),  
[mmiras@exa.unrc.edu.ar](mailto:mmiras@exa.unrc.edu.ar), [cbarbero@exa.unrc.edu.ar](mailto:cbarbero@exa.unrc.edu.ar).

### INTRODUCCIÓN

El carbono vítreo adquirió en los últimos años especial interés en aplicaciones electroquímicas debido a que es un material resistente al ataque químico, eléctricamente conductor, de fácil procesabilidad y relativo bajo costo (Frac-kowiak y Beguin, 2001).

El carbono vítreo se obtiene a partir de la carbonización de un polímero orgánico precursor en atmósfera inerte. Este hecho nos permite controlar a escala nanométrica la estructura del carbono vítreo a partir de los métodos y condiciones utilizados en la preparación del polímero precursor (Al-Muhtaseb y Ritter, 2003. Petricevic et. al. 2001. Lee et. al. 2002). De esta manera es factible la obtención de electrodos de gran superficie específica para aplicación en capacitores electroquímicos de doble capa (EDLC) (Mayer et. al 1993) o como soporte de metales de transición para aplicaciones catalíticas, entre otras (Maldonado et. al 1999).

En el presente trabajo se estudió la preparación del carbono vítreo a partir de un polímero precursor formado a partir de resorcinol-formaldehído, se analizó el efecto producido por el agregado de agentes formadores de poros y material soporte para incrementar su superficie específica y mejorar el moldeado del material.

Para determinar la estructura del carbono vítreo obtenido se utilizó espectroscopia de rayos X y Microscopía electrónica de barrido (SEM). Se estudió el efecto en la conductividad en función de la temperatura de carbonización en el carbón mesoporoso. Mediante análisis termogravimétricos y espectroscopia de masa de los gases producidos en la carbonización, se calculó el rendimiento mísico para los diferentes Polímeros precursores y fue posible separar la degradación correspondientes a los polímeros precursores de los agentes “templates” y soporte.

### RESULTADOS Y DISCUSION

La formación de carbono vítreo consta de tres etapas: polimerización del polímero precursor (Bell y Dietz, 2001), secado (Al-Muhtaseb y Ritter, 2003), y carbonización (Tzeng y Chr, 2002). La optimización de cada una de estas etapas es de fundamental importancia, ya que afecta la estructura y propiedades del carbono vítreo obtenido.

Se fabricaron tres tipos carbonos vítreos a partir de diferentes métodos de preparación basados en la carbonización de polímeros precursores de resorcinol formaldehído:

a) El polímero precursor de carbono vítreo compacto (pCVC) se obtuvo por condensación de resorcinol y formaldehído, se polimerizó por calentamiento a 70 °C en solución acuosa, utilizando CO<sub>3</sub>Na<sub>2</sub> como catalizador.

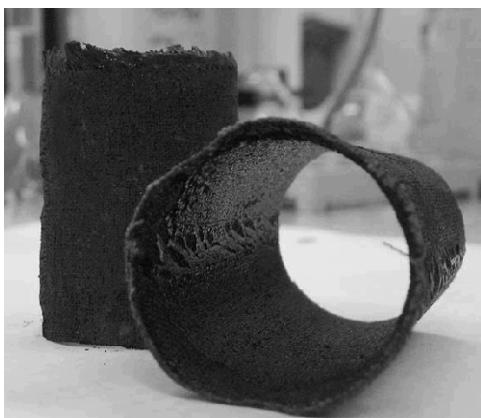
b) El polímero precursor de carbono vítreo mesoporoso (pCVMe) se realizó en similares condiciones que el pCVC, agregando un surfactante catiónico que actúa como agente formador de poros (“template”) (Kyu y Seung 2002)

c) El polímero precursor de carbono vítreo reforzado (pCVR) que se obtuvo en similares condiciones al pCVC utilizando como soporte fibra celulósica, la cual fue embebida con la solución previo a la polimerización.

En todos los casos los polímeros precursores obtenidos son sólidos monolíticos de color marrón. La forma geométrica final obtenida es determinante en un carbono monolítico para aplicaciones tecnológicas (Jenkins et. al 1976). El pCVC es de difícil moldeado debido a que el polímero se obtiene a partir de una solución, por ello la forma final le es conferida por el recipiente que la contiene. El mecanizado posterior a la polimerización se torna difícil debido a que es un material duro y frágil. En el caso de pCVMe el moldeado previo presenta las mismas dificultades que las mencionadas para el polímero compacto, pero este caso el polímero formado es de fácil mecanizado por métodos sencillos. En el procedimiento empleado para obtener pCVR se utiliza un material soporte sólido y flexible, facilitando de esta manera los pasos de moldeado. Se analizó este método de preparación solo en el caso donde realizamos el humedecido del material soporte a saturación, de esta manera se evita la falta de homogeneidad del material por escorrimiento de la solución precursora durante la polimerización. El porcentaje de polímero precursor impregnado en el material es de ca. 40 % p/p. La forma final del pCVR se obtiene por la forma inicial del soporte y no necesita de mecanizado posterior.

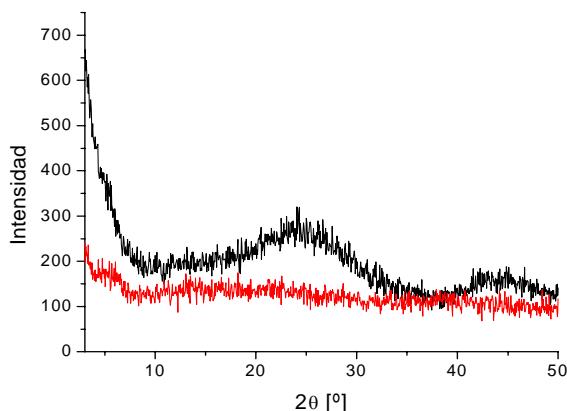
En todos los casos el carbono vítreo se obtuvo a partir de la carbonización de los polímeros precursores en atmósfera de nitrógeno con un velocidad de calentamiento de 40 °C/h.

La Figura 1 presenta los resultados de la formación de un cilindro de polímero precursor y de CVR a partir de un polímero precursor resorcinol-formol. La forma obtenida en este caso se determinó por la forma del soporte previo al embebido con polímero precursor, de esta manera es posible obtener las más variadas formas geométricas



**Figura 1.** Fotografia de tubo de polímero precursor (horizontal) y de carbón vítreo (vertical) soportado sobre fibra celulósica.

La figura 2 muestra los resultados de ensayos de difracción de rayos X (DRX), a gran ángulo.



**Figura 2.** DRX. Polímero resorcinol/formaldehído (roja) y CVMe (negra)

La curva roja corresponde a la DRX del polímero precursor sintetizado, el cual no muestra ningún pico por no tener arreglo tridimensional definido. La curva negra es obtenida a partir del ensayo del CVMe carbonizado a 800 °C. El espectro de la muestra presenta dos bandas anchas a  $2\theta = 24^\circ$  y  $43^\circ$ , estas bandas están relacionadas con la reflexión en los planos (002) y (100) respectivamente, las cuales por su ubicación y ancho son características de carbones vítreos con intercapas carbonosas desordenadas (Yoon et al , 2000).

## CONCLUSIONES

Durante el desarrollo de este trabajo se optimizó y se estudiaron los procesos de síntesis de distintos tipos de carbones vítreos. Los métodos de caracterizaron aplicados a los carbonos vítreos, compactos y porosos, validaron los mismos para su aplicación electroquímica.

La producción de carbones vítreos compactos y porosos a partir de polímeros precursores nanoestructurados usando micelas catiónicas como moldes para la generación de poros permite la realización de productos de importante aplicación tecnológica. El uso de soportes de fibra celulósica favorece la obtención de carbones vítreos con formas finales complejas de manera sencilla.

La fabricación de carbón vítreo a partir de los métodos presentados abre un nuevo horizonte en la fabricación, caracterización y aplicación este tipo de materiales.

## REFERENCIAS

- Al-Muhtaseb S. A, Ritter J. A., "Preparation and properties of resorcinol-formaldehyde organic and carbon Gels". *Adv Mater*, **15**, No 2, (2003)
- Bell W., Dietz S. "Mesoporous carbons and polymer", U.S. Pat 6,29,293. (2001)
- Frackowiak E., Beguin F. "Carbon materials for the electrochemical storage of energy in Capacitors" *Carbon* **39**, 2000, pp 937–950. (2001).
- Jenkins G.M., Kawamura K., "Polymeric carbons- carbon fiber, glass and char", *Cambridge University Press* USA, Cambridge, 11-14. (1976).
- Kyu Tae Lee and Seung M. Oh, "Novel synthesis of porous carbons with tunable pore size by surfactant-template sol-gel process and carbonisation" *Chem Commun.* 2722-2723 (2002).
- Lee, Jae-Seung. Joo, Sang Hoon. and Ryoo, Ryong. "Synthesis of Mesoporous Silicas of Controlled Pore Wall Thickness and Their Replication to Ordered Nanoporous Carbons with Various Pore Diameters". *J. Am. Chem. Soc.* 9 vol. 124, NO. 7, (2002)
- Maldonado-Hodar, F.J. Ferro-Garcia, M.A. Rivera-Utrilla, J. Moreno-Castilla, C. "Synthesis and textural characteristics of organic aerogels, transition-metal-containing organic aerogels and their carbonized derivatives". *Carbon* **37** 1199– 1205. (1999).
- Mayer S.T., Pekala R.W., Kaschmitter J.L., "The Aerocapacitor: An Electrochemical Double-Layer Energy Storage Device". *Journal of Electrochemical Society*, **140**, 446-54, (1993).
- Petricevic R, Glora M. Fricke J.. Planar fibre reinforced carbon aerogels for application in PEM fuel cells. *Carbon* **39** 857– 867. (2001)
- Tzeng S., Chr Y.G. "Evolution of microstructure and properties of phenolic resin-based carbon/carbon composites during pyrolysis" *Materials Chemistry and Physics* **73**.162–169 (2002)
- Yoon S., Lee J., Hyeon T., Oh S., "Electric Double-Layer Capacitor Performance of a New Mesoporous Carbon" *Journal of Electrochemical Society*, **147**, 2507-2512.(2000).

# ESTUDIO CINÉTICO DE LA DEGRADACIÓN TÉRMICA DE ACETATO DE CELULOSA

V.MUCCI, C.J.PEREZ, y R. RUSECKAITE

INTEMA (Univ. Nacional de Mar del Plata - Conicet) – J.B. Justo 4302 - (7600) Mar del Plata – Argentina  
[roxana@fimdp.edu.ar](mailto:roxana@fimdp.edu.ar)

## INTRODUCCIÓN

El análisis termogravimétrico (TGA) ha sido tradicionalmente utilizado para analizar la degradación térmica de polímeros y estimar los parámetros cinéticos mediante el uso de modelos clásicos. En general, se utilizan experimentos dinámicos que permiten estimar la energía de activación aparente ( $E_a$ ) a partir de gráficos isoconversionales con el único pre requisito de conocer la expresión cinética del proceso y el suponer un orden de reacción ( $n$ ). La selección de un valor de  $n$  erróneo conduce a errores en la estimación de  $E_a$  mayores al 10% y en el valor de  $A$  hasta de 2 órdenes de magnitud (Gao Z., et al., 2004). Como ejemplo de esto, pueden citarse los valores reportados para la degradación del acetato de celulosa (AC), determinados por distintos métodos clásicos. Los resultados presentan una gran dispersión: en nitrógeno, los valores de  $E_a$  oscilan entre 23.75 kJ/mol y  $n = 1$  (Hanna et al., 1999) y 143-150 kJ/mol y  $n = 1$  (Lucena et al., 2003).

El presente trabajo propone estimar los parámetros cinéticos  $E_a$ ,  $A$  y  $n$  para el AC a partir de los datos experimentales de TGA en atmósfera inerte y aire, utilizando un método de regresión no lineal basado en el algoritmo de Marquard (Marquard W., 1963). Los resultados obtenidos mediante el modelo se compararán con los predichos utilizando modelos clásicos.

## EXPERIMENTAL

Acetato de celulosa (AC) (Sigma, grado de sustit.2.5, contenido de acetilo 38%, Mn 30000g/mol, Tg 196°C). Se utilizó un equipo TGA Mettler Toledo para el análisis termogravimétrico. Los experimentos fueron realizados desde 20 a 600°C con velocidades de calentamiento desde 5 hasta 30°C/min en atmósfera de nitrógeno y de aire (20 ml/min).

### Aproximación teórica

En términos generales, la cinética de la degradación térmica de polímeros puede describirse a partir de la siguiente ecuación (Conesa J, et al., 2001):

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (1)$$

donde  $\alpha$  es la conversión,  $k(T)$  la constante de la velocidad y  $f(\alpha)$  es una función que por lo general tiene la forma:

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \quad (2)$$

La dependencia de la temperatura para la constante se describe mediante una ecuación de tipo Arrhenius:

$$K(T) = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (3)$$

Combinando las ec. (1)-(3), se obtiene una expresión para la velocidad de degradación:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A(1 - \alpha)^n \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (4)$$

donde  $\alpha$  es el grado de avance o conversión.

Las curvas experimentales conversión – tiempo o conversión - temperatura son simuladas mediante un método de regresión no lineal basado en el algoritmo de Marquard que permite estimar los parámetros cinéticos  $A$ ,  $E_a$  y  $n$ , como un conjunto de valores de ajuste del modelo. Se utilizaron también modelos clásicos como el *standard* basado en Arrhenius, Friedman (Friedman H., 1964) y Osawa (Osawa T., 1991).

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las curvas de TG en modo dinámico para el AC en nitrógeno y aire a 10°C/min se presentan en la Fig. 1. Se observa que el oxígeno tiene un efecto catalítico que induce un aumento en la velocidad de degradación. En  $N_2$ , el AC degrada en 2 etapas: A temperaturas menores de 350°C, se produce la volatilización del agua adsorbida; entre de 350°C-500°C, se produce la degradación de enlaces glicosídicos y la eliminación de

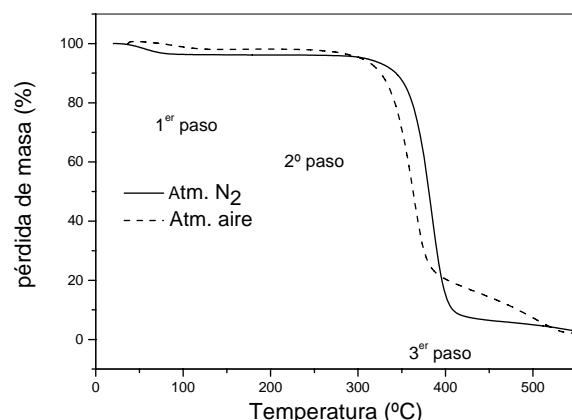


Fig. 1. TG dinámico del AC a 10°C/min. en  $N_2$  y aire

ác. Acético. En aire, existe una tercera etapa correspondiente a la formación de óxidos a altas temperaturas (Fig.1)(Lucena et al, 2003).

La Figura 2 representa los datos experimentales (puntos) y el ajuste del modelo (líneas llenas) para los ensayos dinámicos a distintas velocidades y en nitrógeno. Se observa un buen acuerdo entre los datos experimentales y

la simulación, en particular en el rango de  $0.2 < \alpha < 0.8$ . Los parámetros cinéticos estimados son  $A = 3.4 \cdot 10^{15} \text{ min}^{-1}$ ,  $E_a = 169.5 \text{ kJ/mol}$  y  $n = 1.02$ .

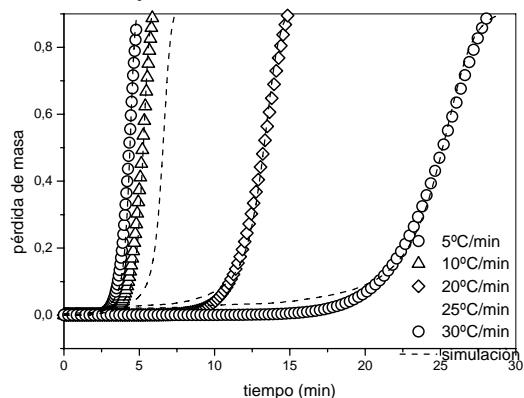


Fig. 2: Resultados experimentales dinámicos en nitrógeno y ajuste del modelo

Los resultados obtenidos a partir de la aplicación de los métodos isoconversionales clásicos, para un  $n = 1$ , estimado a partir del modelo Kissinger (Kissinger HE, 1957), se resumen en la Tabla 1. Se observa que los valores de  $E_a$  son algo menores que el predicho por el modelo. Los valores de  $A$  se encuentran dentro del valor estimado.

Tabla. 1 Parámetros obtenidos (Métodos dinámicos)

Atm.	Aire		$N_2$	
	Ea kJ/mol	A $\text{min}^{-1}$	Ea kJ/mol	A $\text{min}^{-1}$
Kissinger	121.4		147.7	
Friedman	120.4	$2.3 \cdot 10^{12}$	178.2	$3.3 \cdot 10^{10}$
Osawa	127.3	$1.041 \cdot 10^{15}$	138.2	$3.6 \cdot 10^{13}$

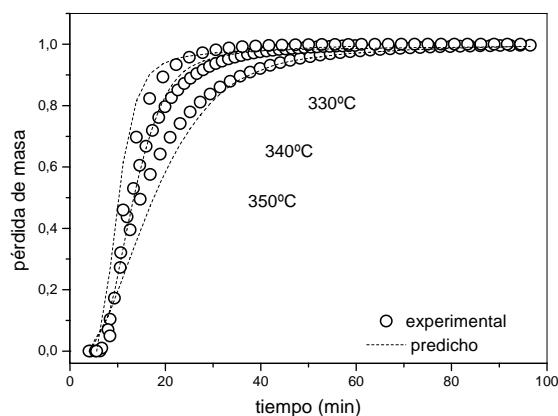


Fig. 3. Datos experimentales isotérmicos en nitrógeno y ajuste del modelo

La Figura 3 muestra las curvas experimentales (puntos) y predichas por el modelo (línea llena) de TG en modo isotérmico en nitrógeno. Como es de esperar, a mayores temperaturas la pérdida de peso se acelera, siendo demasiado abrupta para temperaturas muy cercanas al máximo de degradación ( $386^\circ\text{C}$ ). Se observa que el modelo ajusta adecuadamente los datos experimentales, particularmente en el rango de  $0.2 < \alpha < 0.7$ . Los parámetros cinéticos predichos sin utilizar ningún parámetro de ajuste, fueron  $A = 2.02 \cdot 10^{11} \text{ min}^{-1}$ ,  $E_a = 142.5 \text{ kJ/mol}$ , y  $n = 1.1$ . El método standard linealiza la

ec. (3) y presupone  $n = 1$ . De la pendiente y ordenada al origen de la representación de  $\ln k$  vs  $1/T$  se obtuvieron valores de  $E_a = 128 \text{ kJ/mol}$  y  $A = 8.8 \cdot 10^9 \text{ min}^{-1}$  ( $r = 0.90$ ). Como  $A$  se deriva de la ordenada al origen de la forma logarítmica de la ec. (3), una pequeña variación en la determinación de ésta produce grandes variaciones en los valores de  $A$  (Gao, Z et al, 2004).

Un estudio similar fue realizado para las experiencias realizadas en atmósfera de aire. Los valores de  $E_a$  calculados mediante métodos clásicos a partir de los datos dinámicos se resumen en la Tabla 1. se observa que la  $E_a$  es menor que para atmósfera inerte en concordancia con el efecto catalítico del oxígeno observado. Los valores de  $E_a$  para el segundo evento térmico son muy altos (del orden de  $400 \text{ kJ/mol}$ ) lo que coincide con lo reportado por Lucena et al (2003). Debido a que las curvas son más complejas que en nitrógeno, debido a la oxidación de los productos de degradación a altas temperaturas, el ajuste de las curvas mediante el modelo requiere de la separación de estos eventos y se encuentra actualmente en desarrollo.

## CONCLUSIONES

Se ha obtenido los parámetros cinéticos  $A$ ,  $E_a$ , y  $n$  como parámetros de ajuste de un método de regresión no lineal de los datos experimentales de TGA para la degradación térmica del AC. Los valores estimados por el modelo propuesto se encuentran en el rango de los reportados por Lucena et al. (2003), determinados mediante el método de Osawa y en nitrógeno. La ventaja del modelo propuesto es que los parámetros cinéticos surgen como el conjunto de valores de ajuste de la regresión, sin hacer ninguna suposición previa. La correcta elección de la ec. cinética (ec. (4)), determina el ajuste del modelo a los datos experimentales. Para el caso de la degradación termooxidativa, se analiza la posibilidad de ajustar el modelo mediante alguna otra ecuación de la literatura (Ramis X et al., 2004) que describa adecuadamente los procesos que tienen lugar.

## REFERENCIAS

- Conesa JA, Marcilla A, Caballero JA, Font R., *J.Anl.Appl.Pyrolysis*, 2001; **58**:19-617  
 Gao Z., Amasaki I, Kaneko T, Nakada M, *Polym.Degrad.Stabil.*, 2004; **83**:67  
 Lucena MC, de Alencar AE, Mazzetto SE, Soares S., *Polym.Degrad.Stabil.*, 2003 **80**:149  
 Hanna AA, Basta AH, El-Saied H, Abadir IK, *Polym.Degrad.Stabil.*, 1999; **63**:293  
 Kissinger HE, *Anal.Chem.*, 1957; **29**:1702  
 Marquard W, *SIAM J.*, 1963; **11**: 431  
 Ramis X, Cadenato A, Salla JM, Morancho JM, Vallés A, Contat L, Ribes A, *Polym.Degrad.Stabil.*, 2004; **86**: 483

# ESTUDIO PRELIMINAR DE LA DEGRADACIÓN DE HOMO Y COPOLÍMEROS DE ETILENO/1-OLEFINAS SINTETIZADOS VÍA CATALIZADORES METALOCENOS

M. ESCUDERO, R. QUIJADA

Lab. Ing. Polímeros, Facultad Ciencias Físicas y Matemáticas, Universidad de Chile  
[maescude@ing.uchile.cl](mailto:maescude@ing.uchile.cl) ; [raquijad@ing.uchile.cl](mailto:raquijad@ing.uchile.cl)

## 1. INTRODUCTION

Las aplicaciones de los polietilenos lineales de baja densidad incluyen diversos sectores: alimenticio, agrícola, automotriz, construcción, etc., destacándose desde el punto de vista del consumidor final, la liviandad, inertidad y durabilidad de dichos materiales. Sin embargo, desde el punto de vista de la sociedad, su acumulación a través del tiempo provoca un daño al medioambiente, lo cual genera una necesidad socioambiental de poder degradarlos.

Existen diversas formas de estudiar el proceso de degradación, entre las que se encuentra la fotodegradación, termodegradación (Corrales et al, 2002) y biodegradación (Bonhomme S., 2003). Respecto de esta última, se ha reportado que el polietileno no es biodegradable debido a su hidrofobicidad, un alto peso molecular y su falta de grupos funcionales reconocibles por las enzimas microbianas. Por tal motivo, para biodegradar dicho material, se requiere incorporar, mediante energía y oxígeno, grupos oxidados dentro de la cadena del polímero (hidroperóxidos), los que a su vez actúan como iniciadores de la degradación durante la foto-termo oxidación del polímero. Durante la etapa de propagación de la degradación oxidativa, se producen macromoléculas con grupos funcionales (carbonilos), los cuales se rompen en sus enlaces lábiles, tanto térmica como fotoquímicamente, generando fragmentos de menor peso molecular. Estos fragmentos incluyen ácidos carboxílicos, alcoholes, aldehídos y cetonas (Albertsson et al.,1987).

Con estos antecedentes, y aprovechando la experiencia que se tiene en el laboratorio sobre síntesis de copolímeros de etileno/propileno con alfa olefinas, el objetivo del presente trabajo es poder evaluar la influencia que tienen las ramificaciones (carbonos terciarios), tanto por tamaño e incorporación, en la degradación del polietileno.

## 2. EXPERIMENTAL

### 2.1 - Síntesis/Caracterización de Polímeros

El proceso de síntesis de homo y copolímeros de etileno se utilizó el catalizador de tipo metallocénico etil bis-indenil circonio ( $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ ) debido a su excelente control microestructural. Los comonómeros usados fueron C6 (1-hexeno) y C18 (1-octadeceno). Adicionalmente, se incorporó metilaluminoxano (MAO) como cocatalizador para mejorar la actividad catalítica del catalizador etil bis-indenil circonio.

Las condiciones de reacción utilizadas para el sistema fueron: Reactor Parr de 1L, 3,5E-7 mol/L de catalizador, 2 bar de presión de etileno, Al/Zr=6000, T=60°C y 500 rpm de agitación.

La caracterización de los polímeros incluye tanto a los sintetizados en laboratorio como a los comerciales. Estos fueron caracterizados mediante GPC, Viscosidad, RMN, FTIR-Transmitancia, DSC y TGA, de manera de permitir relacionar la estructura con las propiedades de uso final del material.

### 2.2 - Tratamiento Foto/Termo Oxidativo de Polímeros.

Los polímeros seleccionados fueron sometidos a tratamientos foto/térmicos oxidativos de degradación abiótica en un equipo de envejecimiento artificial indoor y en un horno con converción forzada de aire. Se evaluará la degradabilidad de éstos mediante el monitoreo en el tiempo del índice de grupos químicos específicos (carbonil e insaturaciones), pesos moleculares y de ensayos mecánicos de tracción para determinar la evolución de las propiedades físicas versus cambios en la estructura química de los polímeros. Se caracterizarán los productos finales de la degradación (productos oxigenados de bajo peso molecular) con las técnicas antes mencionadas

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

### 3.1 - Síntesis/Caracterización de Polímeros

Como se observa en Tabla 1, tanto el tipo de comonómero o largo de la ramificación como la incorporación molar de ésta en la cadena principal, influyen en las propiedades térmicas del material. Se observa que para un tipo de comonómero dado, al aumentar la incorporación (% molar) de este en la cadena principal, disminuye la temperatura de fusión. Esto ocurre debido a que al disminuir el largo de las secuencias lineales de cadenas cristalizables, provocado por la inserción del comonómero, disminuye el tamaño del cristal (espesor lamelar). La cristalinidad también se ve afectada debido a la perdida del empaquetamiento cristalino. Los valores de polidispersidad informados se encuentran entre 1,7 y 1,8, lo que demuestra la estrecha distribución de pesos moleculares de los polímeros metallocénicos.

Tabla 1. Propiedades de los polímeros comerciales y

sintetizados utilizando el catalizador Et(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>.

Nombre	Mw 1E-3 [kg/mol]	Mw/Mn [Adm.]	Incorp (%)	T fusión [°C]	Xc (%) cristalinidad
PEAD	49	2,7	.....	136	73
PEBD	49	2,7	.....	110	10
MEEtHomo	116	1,8	.....	136	68
MEEt-H53	78	1,8	8,5	82	15
MEEt-H82	67	1,7	14,1	66	6
MEEt-H103	64	1,7	15,1	60	3
MEEt-O82	95	1,7	7,1	92	5
MEEt-O102	79	1,7	8,1	85	4
MEEt-O122	73	1,7	8,4	85	4

### 3.2 - Tratamiento Foto/Termo Oxidativo de Polímeros.

En la Fig. 1 se presenta el espectro IR del homopolímero de etileno metalocénico (mPE). Al ser envejecido por 288h en una Cámara Indoor de Envejecimiento se observa un notorio aumento en la concentración de grupos carbonilos (alrededor del 1715cm<sup>-1</sup>) presentes en las cadenas (Ver Fig. 1). Esto se explica por el mecanismo de degradación oxidativa propuesto por Albertsson (Albertsson et al, 1987)

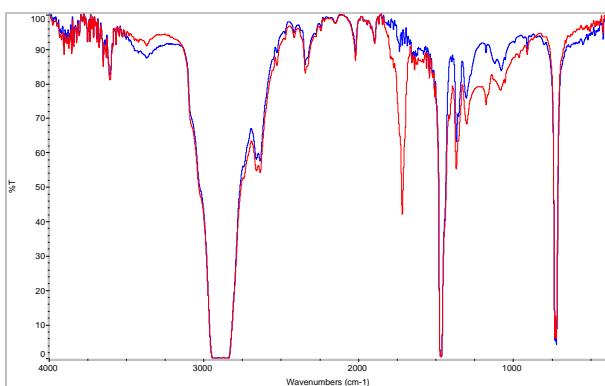


Fig. 1 Espectros FTIR-Transmitancia de Homopolímero de Etileno sin y con 288hrs en una Cámara de Envejecimiento.

Los cambios en la estructura del polímero producidos durante el envejecimiento, inducen cambios en las propiedades físicas del material. En la Fig. 2, se observa que al aumentar el tiempo de envejecimiento disminuye el esfuerzo de fluencia principalmente para el HDPE y el mPE, el cual da cuenta de la máxima carga (límite elástico) en que el material se deforma elásticamente.

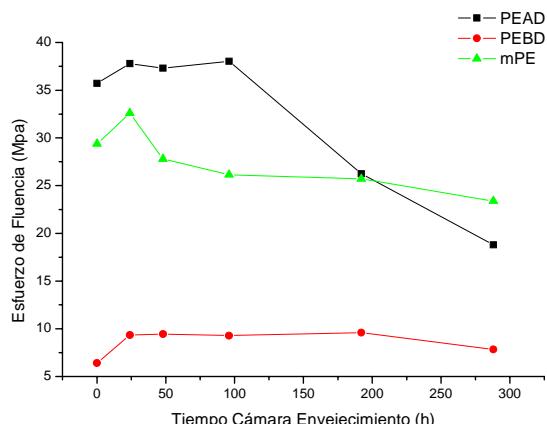


Fig. 2 Variación del Esfuerzo de Fluencia en el tiempo

dentro de la Cámara Indoor de Envejecimiento.

### CONCLUSIONES

El envejecimiento del polietileno disminuye sus propiedades mecánicas y por ende, su vida útil. Por tanto, un estudio comparativo de la degradación de homo y copolímeros de etileno 1-olefinas permitirá predecir que tipo de influencia que ejercen las ramificaciones y la incorporación en la cadena lineal de polietileno sobre la rapidez de descomposición del mismo, y si existen condiciones óptimas de concentración al respecto que haya que determinar.

Resultados de estos estudios serán presentados posteriormente

### REFERENCIAS

Corrales T., Catalina F., Peinado C., Allen N.S., Fontan E., "Photooxidative and thermal degradation of polyethylenes: interrelationship by chemiluminescence, thermal gravimetric analysis and FTIR data", Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 147, 213–224 (2002)

Bonhomme S., Cuer A., Delort A-M., Lemaire J., Sancelme M., Scott G., "Environmental biodegradation of polyethylene", Polymer Degradation and Stability 81, 441–452 (2003)

Albertsson A., Andersson S., Karlsson S., "The mechanism of biodegradation of polyethylene", Polymer Degradation and Stabilization, 18, 73-87 (1987).

### AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a CONICYT (Chile) a través del Proyecto FONDAP 11980002, y por la beca de postgrado asignada al Sr. Mario Escudero. También se desea agradecer a la Prof. Dr. Griselda Galland (UFRGS, Brasil) por los análisis RMN C13 y al Prof. Dr. Daniel Serafini (USACH, Chile) por los análisis de DSC y TGA.

## HIDROGELES INTELIGENTES MODIFICADOS: COPOLIMEROS Y REDES INTERPENETRADAS CON POLÍMEROS CONDUCTORES.

C. R. RIVAROLA, M. A. MOLINA, y C. A. BARBERO.

*Departamento de Química. Facultad de Ciencias Exactas, Fisicoquímicas y Naturales. Universidad Nacional de Río Cuarto. Enlace Rutas 8 y 36, Km 601. Río Cuarto (Córdoba) – Argentina  
crivarola@exa.unrc.edu.ar; cbarbero@exa.unrc.edu.ar*

### INTRODUCCION

Los hidrogeles inteligentes son macromoléculas con estructuras tridimensionales y alta capacidad de absorción de soluciones. Son llamados “inteligentes” porque pueden modificar su estructura cuando detectan algún cambio físico externo (Tanaka, 1997). Por ejemplo, un cambio en el entorno del sistema (pH, temperatura, fuerza iónica, etc), puede lograr que aumente su volumen u ocurra una transición de fase, y por ende cambie el tamaño de los poros internos. Así, esta propiedad es actualmente aprovechada para atrapar una droga, transportarla y luego liberarla, Galaev et al (1999).

Es posible modificar las propiedades de estos sistemas, combinando materiales que responden a diferentes estímulos. Aquí se presentan dos formas de combinar propiedades: i) la síntesis de copolímeros Shibayama et al (1996), y ii) la formación de las llamadas redes interpenetradas (IPN) Guilherme et al (2004) en las cuales ambos materiales se mezclan íntimamente con el otro permitiendo una interacción mayor que en el caso de otras formas como particulados.

En nuestro caso, se trabaja con monómeros de ácido acrílico (AA) sensible al pH, N-isopropilacrilamida (NIPAM) sensible a la temperatura, ácido 2-acrilamida-N-metilpropano sulfónico (AMPS) hidrofílico e ionico pero no sensible al pH y acrilamida (AAm), la cual no responde a cambios de pH o temperatura. Se estudió la capacidad de hincharse (observando el cambio de volumen) y la capacidad de adsorber una droga (utilizando una molécula prueba, la cual se estudia espectroscópicamente). Uno de los problemas que se presentan en estos sistemas es la baja resistencia mecánica cuando tienen alta capacidad de hincharse Xuequan et al (2000). Al respecto, hemos logrado mejorar la resistencia mecánica sintetizando redes IPN.

Se sintetizaron hidrogeles basados en un polímero termosensible (poli(NIPAM), PNIPAM) con alta capacidad de hincharse, con conductividad iónica intrínseca (por copolimerización con AMPS) e interpenetrado con un polímero conductor (polianilina, PANI), formado in-situ. Este último, puede absorber microondas, y provocar una transición de fase térmica.

### METODOS

#### *Síntesis de hidrogeles inteligentes*

Los hidrogeles sensibles al pH fueron sintetizados con un iniciador térmico soluble en agua (AV-044, Wako) y los termosensibles con un sistema bimolecular

fotoquímico: (Tris-(2,2'-bipiridilo) Ru<sup>+2</sup> / N,N-dimetilanilina), Rivarola et al (2001).

#### *Síntesis de la red interpenetrada*

Se sintetiza el hidrogel termosensible, se lava y se seca en estufa hasta retirar todo el solvente. Luego se coloca en una solución de persulfato de amonio (APS) (oxidante) hasta que se absorbe. Por último, se transfiere a una solución que contiene anilina, donde se iniciará la polimerización interpenetrada.

#### *Capacidad de hincharse*

Se determina el cambio de volumen provocado a diferentes pH (4, 7 y 10), midiendo el diámetro del hidrogel cilíndrico, con un micrómetro.

También se determina el porcentaje de hincharse, considerando el peso del hidrogel seco (Ws) y húmedo (Wh) en función del tiempo. Se calcula a través de la siguiente ecuación:

$$\% \text{ Hin} = (\text{Wh}/\text{Ws}) \times 100$$

#### *Capacidad de adsorción de una droga*

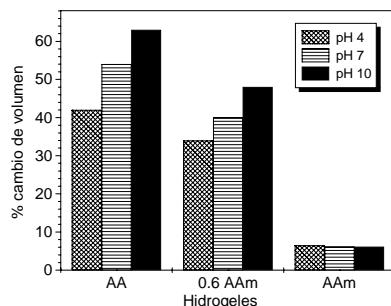
Se coloca el hidrogel sintetizado en una solución que contiene un colorante catiónico (Tris-(N,N-bipiridilo) Rutenio II) o aniónico (Naranja de metilo), y por espectroscopía UV-visible se observa el cambio de absorbancia del colorante en la solución, en función del tiempo.

#### *Transición de fase por absorción de microondas.*

La PANI tiene propiedades conductoras solo cuando está protonada (pH<4). Se coloca en un horno de microondas tres sistemas para ser comparados: el PNIPAM, el PNIPAM-IPN en medio ácido (pH=1) y el PNIPAM-IPN en medio básico (pH =10). Se observa que la absorción de microondas solo provoca una transición de fase en el sistema con PANI protonada.

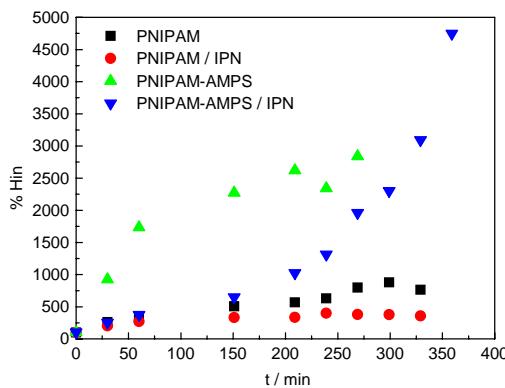
### RESULTADOS

En la Figura 1, se observa la capacidad de hincharse de hidrogeles presentes a diferentes pH. Esta propiedad se ve disminuida claramente cuando aumenta la presencia de AAm en el hidrogel. Además, el PAA muestra mayor capacidad de hincharse cuando sus grupos carboxílicos están desprotonados, es decir a pH altos. La capacidad de adsorción de los colorantes utilizados, no parece responder a efectos electrostáticos, ya que el colorante catiónico se adsorbe mayormente a pH bajos, mientras que se esperaba que fuesen adsorbidos por los grupos aniónicos carboxílicos (a pH altos). En el caso del colorante aniónico, no es adsorbido en ninguno de los pH estudiados.



**Figura 1.** Gráfico de porcentaje del cambio de volumen en función del pH para los siguientes polímeros: ácido poliacrílico (PAA), poliacrilamida (PAAm) y poli(AAm-co-AA) (0.6:1).

Para los hidrogeles termosensibles, se estudió la capacidad de hinchaón a temperatura ambiente. En la Figura 2, se observa que esta propiedad aumenta de 400% a 2500% aproximadamente, cuando están presentes los grupos sulfónicos.



**Figura 2.** Porcentaje de hinchaón en función del tiempo, para polímeros termosensibles y redes IPN.

Además, como era de esperarse según Shibayama et al (1996), estos grupos modifican la temperatura de transición de fase, y aumentan el volumen del hidrogele hasta observarse que a 2500%, se rompen perdiendo su forma cilíndrica original. Cuando se realiza el mismo estudio con las redes IPN con PANI, se observa que aumenta la capacidad del hidrogele a hincharse de 400% a 800% en el PNIPAM/IPN y de 2500% a mas de 5000% para el PNIPAM-AMPS/IPN. Aunque en este último caso el proceso de hinchaón ocurre a menor velocidad, se logró que se mantenga su forma geométrica.

Las experiencias realizadas en el horno de microondas indican que la PANI en medio ácido, provoca una transición de fase en el hidrogele termosensible, por

absorción de microondas. Este efecto se produjo en un período de tiempo tal que en el hidrogele puro y el sistema IPN en medio básico, no se observan cambios.

## CONCLUSIONES

La capacidad de aumento de volumen en un hidrogele se ve favorecida cuando están presentes grupos iónicos ( $-SO_3^-$ ,  $COO^-$ ), ya que interactúan mejor con el agua que los grupos acrilamida.

Los colorantes usados como drogas prueba, pueden simular compuestos de interés farmacológico. Los sistemas estudiados pueden ser útiles como posibles transportadores para el caso del compuesto catiónico, pero no para el aniónico.

El sistema de redes IPN con PANI, cumple dos funciones muy importantes sobre el hidrogele termosensible. Por un lado aumenta la resistencia mecánica del hidrogele, aún cuando la capacidad de hincharse se mantiene alta. Por otro lado, al ser la PANI conductora, tiene la capacidad de transferir energía térmica al hidrogele, por absorción de microondas. Es decir, que se puede provocar una transición de fase aprovechando la propiedad de conductividad de la PANI y no por el calentamiento térmico del solvente

## REFERENCIAS

- Toyoichi Tanaka. *Experimental Methods in Polymer Science*, Academic Press (1997).
- I.Y. Galaev, B. Mattiasson, TIBTECH, **17**, 335 (1999).
- M. Shibayama, S. Mizutani and S. Nomura, "Thermal properties of copolymer gels containing N-isopropylacrylamide", *Macromolecules*, **29**, 2019-2024 (1996).
- M. Guilherme, R. Da Silva, A. Rubira, G. Geuskens, E. Muñiz, "Thermo-sensitive hydrogels membranes from PAAm networks and entangled PNIPAAm: effect of temperature, cross-linking and PNIPAAm contents on the water uptake and permeability", *Reactive & Functional Polymers*, **61**, 233-243 (2004).
- L. Xuequan, Z. Maolin, L. Jiuqiang, H. Hongfei. "Radiation preparation and thermo-response swelling of interpenetrating polymer network hydrogel composed of PNIPAAm and PMMA" *Radiation Physics and Chemistry*. **57**, 477-480 (2000).
- C. Rivarola, S. Bertolotti y C. Previtali, "Polymerization of acrylamide photoinitiated by Tris(2,2'-bipyridine) ruthenium (II)-Amine in aqueous solution: effect of the amine structure" *J. Polym. Sci. A, Polym. Chem.* **39**, 4265-4273 (2001).

# PREPARACION Y COMPORTAMIENTO DE HINCHAMIENTO DE HIDROGELES BASADOS EN N-ACRILOIL-TRIS(HIDROXIMETIL)AMINOMETANO

C. I. ALVAREZ I., D. ARRUA, Y J. CUGGINO

*Dpto. de Química Orgánica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba,  
Edificio de Ciencias II, Ciudad Universitaria - (5000) Córdoba – Argentina  
cia@dgo.fcq.unc.edu.ar*

## INTRODUCCION

Los Hidrogeles son materiales poliméricos tipo redes, que exhiben la habilidad de absorber e hincharse en agua hasta el equilibrio, reteniendo grandes cantidades de agua en el estado hinchado. El líquido "previene" a la red del colapsamiento mientras que la red "contiene" al líquido. Los mismos consisten de macromoléculas entrecruzadas hidrofílicas que forman una red tridimensional. Las propiedades de los hidrogeles dependen de diferentes factores como: método de preparación, presencia de grupos funcionales, elasticidad de la red, grado de entrecruzamiento, composición de la red por la presencia de co-monómeros, interacciones entre el agua y el hidrogel, y distintas posibilidades de arreglos entre dominios hidrofóbicos-hidrofílicos. En los últimos años, han recibido mucha atención como materiales para aplicaciones biológicas, biomédicas, farmacéuticas y de agricultura en el uso específico en "sistemas de liberación controlada de drogas, agentes bioactivos ó pesticidas" incorporándolos dentro de un hidrogel usado como "carrier". La liberación controlada de drogas ocurre cuando un polímero es combinado con una droga ó agente bioactivo de tal forma que el agente activo sea liberado del material de una manera "predeterminada", o sea que *se busca que la liberación sea lenta, por un período largo, con velocidad constante, en un sitio adecuado*. En aplicaciones en agricultura, una vez que el agente activo ha sido liberado, el hidrogel permanece en el suelo, pero tiene la capacidad además de mantener ó retener agua actuando como "reservorio" de agua y de promover el óptimo crecimiento de la planta, colaborando en su emergencia y supervivencia. Para estas aplicaciones, *el hinchamiento y el proceso de difusión* son muy importantes ya que involucran el movimiento de los segmentos que aumenta las distancias de separación entre las cadenas y permiten la migración de agua a los espacios pre-existentes formados entre las cadenas, respectivamente. En esta aplicación, la superficie del polímero puede actuar como una membrana a través de la cuál un soluto debe difundir en el medio que lo rodea. El uso de polímeros hidrofílicos para liberación de *fertilizantes* es muy atractivo ya que moléculas de nutrientes relativamente pequeñas pueden difundir a través de los poros del polímero hidratado, permitiendo así el crecimiento de la planta con menor cantidad de pérdida del fertilizante y menor necesidad de frecuentes irrigaciones. Así, estos sistemas poliméricos pueden ayudar a la planta a incrementar la absorción de dichos

nutrientes y el rinde.

Debido a sus entrecruzamientos, varias propiedades de los geles se hacen visibles a escala macroscópica. La transición de fases en geles es uno de los más importantes fenómenos que nos permiten explorar los principios de las interacciones que existen en polímeros biológicos y sintéticos: la red del polímero puede cambiar su volumen en respuesta a pequeños cambios en el medio (temperatura, composición del disolvente, exposición a la luz, pH, etc.). La "transición de fase de volumen" de los geles corresponden a fases "hinchadas y colapsadas (encogidas)". Un gel puede expresar un cambio del entorno externo cambiando su tamaño, ya que este último es sensible a cambios en interacciones moleculares.

Varias de las propiedades de los hidrogeles, previamente mencionadas, conducen a la posibilidad de formulaciones que consisten entonces, en incluir una sustancia biológicamente activa en una matriz polimérica, desde la que puede difundir al medio que la rodea al hincharse.

Los objetivos generales del trabajo se basaron en la preparación de nuevos hidrogeles tipo "red expandibles" aplicables en este caso, en liberación controlada de drogas (nutrientes de plantas, fertilizantes, etc.) como "sistemas de matriz controlados por hinchamiento".

## MÉTODOS

En este trabajo, se llevaron a cabo la síntesis, caracterización y estudio de comparación del comportamiento de hinchamiento de nuevas matrices poliméricas. Las mismas se obtuvieron por polimerización a radicales libres en solución a partir de diferentes monómeros de origen comercial como: N – acriloil –tris (hidroximetil) aminometano (NAT)  $[\text{CH}_2=\text{CHCONHC}(\text{CH}_2\text{OH})_3]$ , (hidroxietilmetacrilato [HEMA;  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ], ácido acrílico [Aac,  $\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$ ] ó acrilamida [Aam,  $\text{CH}_2=\text{CHCONH}_2$ ]) y un nuevo monómero de origen sintético (sintetizado y caracterizado en el laboratorio de Polímeros a partir de la amina Behera  $\{\text{H}_2\text{N}-\text{C}[(\text{CH}_2)-\text{CO}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3]\}_3$  modificada con ácido acrílico por medio del uso de una carbodiimida, con el objeto de incorporar un doble enlace a la estructura de la amina). Como agentes entrecruzantes se usaron: N,N metilen bis acrilamida (BIS) ó etilenglicol dimetacrilato (EGDMA). Dichas reacciones fueron ensayadas bajo diferentes

condiciones experimentales (relación de reactivos: cantidad de entrecruzante, cantidad de co-monómero, etc.). Las reacciones se llevaron a cabo disolviendo los reactivos en DMF, usando peróxido de benzoilo como iniciador, por 2.5 hs a 80°C, en un tubo de vidrio. Las matrices obtenidas en forma de “barras” fueron cortadas y purificadas por numerosos lavados con solventes orgánicos. Una vez obtenidos, los productos fueron caracterizados por diversas técnicas [espectroscopía IR, determinación del grado máximo de agua retenida por el gel en el equilibrio de hinchamiento, relación de hinchamientos en peso en el equilibrio ( $q_w$ ), porcentaje de hinchamiento en agua (%DS), cinéticas de hinchamiento en agua, determinación del tipo de difusión de agua dentro de la matriz, etc.]. Cabe destacar que el monómero base de este estudio fue el NAT, aunque se realizó el estudio comparativo de los productos obtenidos con los demás monómeros descriptos, los cuales fueron usados como co-monómeros.

Algunas de las matrices obtenidas fueron utilizadas para los ensayos de incorporación de urea, por inclusión física en las matrices (impregnando el polímero con soluciones concentradas del principio activo) para realizar los ensayos de liberación controlada de la misma por difusión a través del polímero.

## RESULTADOS

A partir de los ensayos experimentales se pudo conocer las concentración mínima de cada uno de los agentes entrecruzantes que dan origen a matrices poliméricas de tipo sólidos insolubles.

Así mismo, se pudieron realizar las curvas correspondientes a las cinéticas de hinchamiento ( $q_w$  vs tiempo, siendo  $q_w$  la relación de hinchamiento en peso en el equilibrio a tiempo  $t$ ) de cada uno de los productos para poder conocer además los valores de máxima retención de agua en cada caso y para poder determinar el coeficiente  $n$  que denota el tipo de difusión de agua dentro de cada producto. Para ello se usó la ecuación

$$F = M_t/M_\infty = k t^n$$

donde  $M_t$  denota la cantidad de agua difundida en la matriz a tiempo  $t$  (masa hinchada a tiempo  $t$  – masa seca) mientras  $M_\infty$  corresponde a la cantidad de agua difundida en la matriz en el infinito, en equilibrio, (masa hinchada en el equilibrio – masa seca),  $k$  es una constante relacionada con la estructura de la red, y el exponente  $n$  es el número que determina el tipo de difusión. El  $\ln F$  versus  $\ln t$  fueron graficados para determinar los valores de  $n$  (a partir de la ordenada al origen de cada recta).

De dichos estudios, se pudo confirmar que:

-Los hidrogeles de NAT resultaron en productos altamente hinchables en agua;

-Aumentando la cantidad de entrecruzante, se obtienen redes con menor capacidad y menor velocidad

de hinchamiento en agua;

-Con respecto a los co-monómeros incorporados en las redes, se pudo determinar que un incremento en la cantidad de Aam en la red, incrementa la hidrofilicidad de los productos debido posiblemente a la combinación de los grupos hidrofílicos, mientras que un incremento en la cantidad de HEMA incorporado, no cambia ó disminuye la hidrofilicidad debido probablemente a una disminución de cantidades en las unidades del grupo tris-hidroximetil del NAT incorporadas en cada producto. Un incremento en la cantidad de Aac incorporado (de 0 a 20 %) aumenta la capacidad de hinchamiento mientras que valores mayores al 20 % conducen a disminuciones en valores de  $q_w$  debido probablemente a una estabilización en el sistema causado por interacciones intra e intermoleculares;

-En los ensayos de determinación de coeficientes de difusión, se pudo determinar que los productos poseen coeficientes  $n$  cuyos valores fueron mayores a 0.5, lo que indicaría en todos los casos un comportamiento de tipo no-Fickiano, o sea que dichos procesos estarían controlados por difusión-relajación de las cadenas, las que necesitan tiempo para responder a la presión de hinchamiento para ordenarse y acomodar las moléculas de agua;

-En relación a la liberación de urea, se pudo determinar que los productos resultaron prometedores para el uso de los mismos en agricultura ya que fueron capaz de liberar el principio activo en valores altos, en algunos casos del 100 % en tres días aproximadamente, controlando la liberación por la velocidad de hinchamiento de las mismas.

## REFERENCIAS

- Berger J, Reist M, Mayer JM (2004) Eur J of Pharm and Biopharm 57, 1:19
- Brazzel C, Peppas N (1999) Polymer 40:3383
- Gupta P, Vermani K, Garg S (2002) Drug Discovery Today 7, 10: 569
- Hennik WE, van Nostrum CF (2002) Adv Drug Delivery Reviews 54: 13
- Hoffman A (2002) Adv Drug Delivery Reviews 43: 3
- Isik B (2000) Turk J Chem 24:147
- Karadag E, Saraydin D, Caldiran Y, Guven O (2000) Polym Adv Technol 11:59
- Karadag E, Saraydin D, Uzum B (2002) Eur Pol J 38:2133
- Langer R, Peppas N (2003) AIChE Journal, 49:12
- Peppas, N (1987) Hydrogels in Medicine and Pharmacy, Volume III: Properties and Applications. CRC Press, Inc. Boca Raton, Florida
- Peppas N, Bures P, Leobandung W, Ichikawa H (2000) Eur J Pharm Biopharm 50:27

# ABSORPTION OF METAL IONS AND SWELLING PROPERTIES OF POLY(HYDROXYMETHYL ACRYLAMIDE-CO-N-VINYL ACETAMIDE) HYDROGELS.

**M. JERIA-ORELL, G. DEL C. PIZARRO, O.G. MARAMBIO, M. HUERTA, M.**

*Departamento de Química, Universidad Tecnológica Metropolitana, J. P. Alessandri 1242*

*Santiago, Chile.*

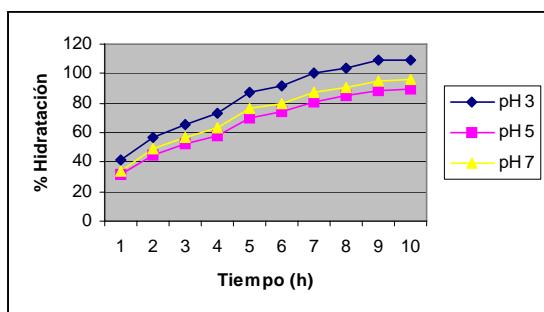
*e-mail: mjeria@utem.cl,*

Synthesis and swelling behavior of polyelectrolyte hydrogels have been attracting much attention as functional polymers, with a capacity for water uptake<sup>1-2</sup> use in biomedical and biotechnological applications<sup>3</sup>. The hydrogels can be applied to removal toxic elements from various effluents<sup>4</sup>. We have published previously the system poly(2-Hydroxyethylmethacrylate-co-N-Maleoylglycine)<sup>5</sup>.

In the current work are reported the results obtained in the synthesis of A series of copolymers gels based on Hydroxymethyl Acrylamide (HMAm) with N-Vinyl Acetamide (NVA), were synthesized by radical copolymerization, using benzoyl peroxide (BPO) as initiator and N,N-methylenebisacrylamide (MBA) as crosslinking agent. The effect of pH on the swelling of the hydrogels and on the absorption of metal ions ( $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Co}^{+2}$ ,  $\text{Cd}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$ ,  $\text{Cr}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$  and  $\text{Fe}^{+3}$ ) was investigated.

The copolymerization of HMAm with NVA was carried out under several feed compositions of both monomers from 25 to 75 mol-%.

The resulting copolymers were insoluble in solvents such as water, chloroform ethanol, methanol, pyridine, acetone, tetrahydrofuran and dimethylsulfoxide. The IR spectra (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ) were determined. The separation of various metal ion was carried out at pH 3, 5 and 7 (see Fig. 1)



**Fig.1** Swelling isotherm of HMAm-co-NVA

However, big differences were not observed in the swelling of the hydrogels to the different values of pH.

It was observed that for all the copolymer compositions in study, the maximum retention percentage was obtained for the metal ion  $\text{Zn}^{+2}$ , for all the values of pH.

## References

- [1] Tumturk H., Caykara T, Guven O., Angew Makromol. Chem.. 273, 1-5 (1999)
- [2] Hiratani H., Alvarez-Lorenzo C., J. Controlled Release 83, 2, 223-230 (2002)
- [3] B. Ramarajand and G. Radhakishana, J. Appl. Polym. Sci., 51, 979 (1994).
- [4] Babcock C., Tuttle E., Brooke W., Baker W., Recovery of ammoniacal copper with novel organogels, U.S. Patent 585,977, 1984.
- [5] M. Jeria-Orell, G. del C. Pizarro, O.G. Marambio, M. Huerta, P. Vaslencia and B. L. Rivas, J. Appl. Polym. Sci. (in press)

## Acknowledgement

This work was supported by Universidad Tecnológica Metropolitana, Research Fund.

The absorption of metal ions of P(HMAm-co-NVA) were investigated as a function of pH and temperature (30°C). The highest absorption observed to pH 3.

## OPEN AND COLLAPSED STRUCTURES IN THE MORPHOLOGY OF HYDROGELS STUDIED BY SEM

ALEJANDRA PASTORIZA, † ISABEL E. PACIOS, † INÉS F. PIÉROLA †

† *Dep. Fisicoquímica (CTFQ), Facultad de Ciencias, Universidad a Distancia (UNED), Madrid, Spain*

### INTRODUCTION

Swelling properties of hydrogels, at equilibrium or in their time evolution, used to be correlated with the polymer morphology in the micrometer scale measured by SEM.

Few studies on hydrogel morphology consider the dependence on variables such as polymer composition [1], swelling solvent, previous or during SEM measurements [2], any previous treatment of the sample [3], or the method of preparing the specimen for SEM [4]. The most frequent methods employed for preparing the solid specimens required by SEM has been: air or vacuum drying under melting conditions [5], lyophilization or freeze drying of water swollen samples, and critical point drying of samples swollen with supercritical  $\text{CO}_2$  [4,6]. It seems that these different methods yield different observed structures, and all of them form part of the polymer morphology.

The question that we will try to analyze is whether they represent the polymer matrix in the swollen hydrogel or were formed by the initially open polymer matrix during sample preparation for SEM measurements; we also intend to understand better the relationship of the conditions of synthesis and sample preparation with the morphology of hydrogels. We have chosen as sample crosslinked poly(N,N-dimethylacrylamide), a hydrogel of well known characteristics [6,7].

### EXPERIMENTAL

Conventional hydrogel samples of poly(N,N-dimethylacrylamide) were synthesized by radical crosslinking polymerization in aqueous solution, at room temperature using a redox system as initiator and N,N-dimethylacrylamide

and N,N'-methylene-bis-acrylamide as comonomers.

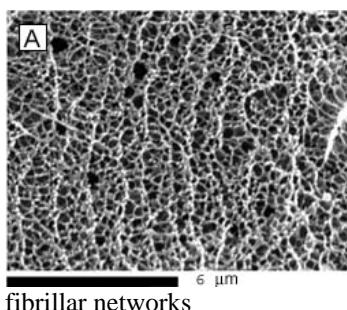
Macroporous samples were synthesized with the same components in bulk, at 80°C. Since the boiling point of the feeding is about 80°C, once the system reaches this temperature numerous unconnected small bubbles are generated, which are trapped during gelation and give place to unconnected holes of about 1 mm diameter, homogeneously distributed in the final samples.

Linear (uncrosslinked) poly(N,N-dimethylacrylamide) was also prepared by radical polymerization in aqueous solution at 65°C with AIBN  $10^{-3}$  M as initiator. This linear sample was soluble in water and many organic solvents (Acetone, THF, DMFA,..) but in benzene it did only swell without achieving solution and this peculiarity was profited in freeze drying from benzene to sample preparation for SEM measurements.

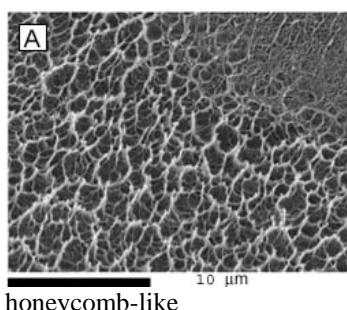
For SEM measurements, three different methods were employed for preparation of the solid specimens: i) freeze drying of samples swollen with benzene, ii) freeze drying of samples swollen with water and, iii) critical point drying of samples swollen with supercritical  $\text{CO}_2$  using a Balzers SCD 030 critical point dryer. Swelling with benzene or supercritical  $\text{CO}_2$  was preceded by slow and progressive exchange of swelling water by acetone and later of acetone by benzene or supercritical  $\text{CO}_2$ . In all cases, solid specimens were coated with gold by means of a Balzers SCD 004 sputter-coater. Surface and bulk structures were observed. Inner parts of the specimens were revealed by simply cutting them or by cryogenic fracture.

## RESULTS and DISCUSSION

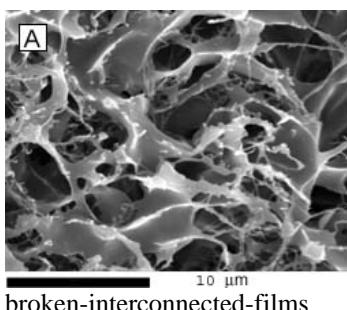
In SEM micrographs of different crosslinked poly(N,N-dimethylacrylamide) hydrogels samples, two types of morphologies can be found: open and collapsed structures. Open structures (fibrillar networks, honeycomb-like and broken-interconnected-films) were more frequent in specimens prepared by freeze drying of benzene swollen samples, whereas the same samples prepared for microscopy by freeze drying of water swollen samples and critical point drying, show more collapsed structures.



fibrillar networks



honeycomb-like

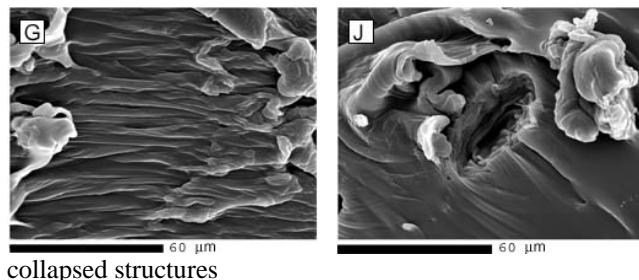


broken-interconnected-films

Fibrillar networks were observed in most samples here studied in coexistence with other open and collapsed structures. Their average grid size is always submicrometric and practically the same both for conventional and macroporous hydrogels of different degree of crosslinking.

By contrary, broken-interconnected-film structures were found only in hydrogels with very low degree of crosslinking, and honeycomb-like networks seem to be specific of

hydrogels with crosslinking density above  $10^{-2}$  mol/L. The size of the cell in honeycomb-like networks is in the range 1 to 20  $\mu\text{m}$  and it depends on the crosslinker ratio in the feeding, although, as for fibrillar networks, there is no significant difference in size between macroporous and conventional samples synthesized with the same crosslinker ratio. Many different collapsed structures were observed, some formed by phase separation during polymerization and others formed during drying



## ACKNOWLEDGEMENT

Supports from the Spanish Ministerio de Educación y Ciencia (projet CTQ2004-05706/BQU), and from UNED . SEM measurements were carried out in the Centro de Microscopía Electrónica “Luis Bru” of the Universidad Complutense, Madrid.

## REFERENCES

1. Barbucci R, Consumi M, Magnani A. *Macromol Chem Phys* 2002;203:1292.
2. Zhou X, Weng L, Chen Q, Zang J, Shen D, Li Z, Shao M, Xu J. *Polym Int* 2003;52:1153.
3. Kato N, Takahashi F. *Bull Chem Soc Jap* 1997;70:1288.
4. Trieu HH, Qutubuddin S. *Coll Polym Sci* 1994;272:301.
5. Xue W, Hamley IW, Huglin MB. *Polymer* 2002;43:5181.
6. Pacios IE, Horta A, Renamayor CS. *Macromolecules* 2004;37:4643.
7. Bae YH, Okano T, Kim SW. *J Polym Sci; Part B: Polym Phys* 1990;28:923

# ESPECTROSCOPIA DE ANIQUILAÇÃO DE PÓSITRONS NA ANÁLISE ESTRUTURAL DE HIDROGÉIS CRIOGELIFICADOS DE POLI(ÁLCOOL VINÍLICO)-PVA

C.M. PARANHOS<sup>†</sup>, R.N. OLIVEIRA<sup>†</sup>, B.G. SOARES<sup>†</sup>, F.C. OLIVEIRA<sup>‡</sup>, J.M. CAETANO<sup>‡</sup>

<sup>†</sup> Instituto de Macromoléculas, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro – RJ, 21945-970, Brasil.

<sup>‡</sup> Laboratorio de Espectroscopia de Aniquilação de Pósitrons – LEAP-DQ-ICEX- Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte – MG , 31270-901, Brasil

[caiomp@ima.ufrj.br](mailto:caiomp@ima.ufrj.br) ; [nunes@metalmat.ufrj.br](mailto:nunes@metalmat.ufrj.br) ; [bluma@ima.ufrj.br](mailto:bluma@ima.ufrj.br) ; [caetano@netuno.lcc.ufmg.br](mailto:caetano@netuno.lcc.ufmg.br)

## INTRODUÇÃO

Hidrogéis podem ser definidos como uma rede tridimensional de polímeros hidrofilicos ou parcialmente hidrofilicos que incham em contato com água sem se dissolverem. Devido a sua grande capacidade de reter elevadas quantidades de água, hidrogéis apresentam características bem interessantes no que diz respeito a biocompatibilidade e biodegradabilidade, além de apresentarem boas propriedades mecânicas e estabilidade dimensional (Hoffman, 2002). Poli (álcool vinílico) (PVA) é um polímero hidrossolúvel empregado em diversas aplicações devido a sua facilidade de preparo, excelente resistência química, boas propriedades físicas e por ser completamente biodegradável. Soluções aquosas de PVA formam hidrogéis fortes quando submetidos a ciclos de congelamento e descongelamento. Através desta técnica, finos domínios cristalinos são formados, atuando como ligações cruzadas físicas, o que garante a insolubilidade do material em água (Peppas, 1986). Entretanto, para um completo entendimento das características de inchamento em hidrogéis criogelificados de PVA, é necessária a completa elucidação dos mecanismos que levam à estabilidade dos domínios cristalinos ao longo do tempo (Hassan e Peppas, 2000 ; Ricciardi *et al.*, 2005). O objetivo do presente trabalho é o estudo da estrutura de hidrogéis criogelificados de PVA, contendo um modelo de polieletrólito (PES), através de Espectroscopia de Vida Média do Pósitron (EVMP).

## MÉTODOS

PVA (grau de hidólise 99%, Mw = 86000-125000) foi fornecido pela Aldrich. Utilizamos, como modelo de polieletrólito, um copoliéster hidrossolúvel comercial (Rhodia) contendo 20% em mol de grupos sulfonados.

Solução de PVA a 10% (peso/volume) foi preparada em água destilada e deionizada sob refluxo durante 4 horas. Solução de PES (5,0%) foi obtida a 40°C, em água destilada e deionizada durante 1 hora. Misturas de PVA/PES com razões em volume 90/10, 75/25 e 50/50 foram preparadas. As várias misturas, após serem homogeneizadas sob agitação magnética por 2 horas, foram vertidas em placas de Petri (cerca de 2,5 mL/placa) e os hidrogéis foram obtidos após cinco ciclos de congelamento e descongelamento. Cada ciclo, com exceção do primeiro, foi baseado em 1 hora a -20°C, seguido de 30 minutos à temperatura ambiente. O

primeiro ciclo diferiu dos restantes por ter um maior tempo de permanência à -20°C (17 horas).

Calorimetria diferencial de varredura (modelo DSC 7, Perkin Elmer) foi utilizada para a determinação do grau de cristalinidade dos hidrogéis PVA/PES. Tipicamente, cerca de 5-10 mg das amostras secas foram colocadas em cápsulas de alumínio e aquecidas sob uma taxa de 10°C/min, de 40 a 250°C.

Os espectros de tempo de vida foram obtidos usando um circuito de coincidência rápido-rápido da ORTEC com 280 ps de resolução temporal a partir do espectro do <sup>60</sup>Co. Foi utilizada, como fonte de pósitrons, <sup>22</sup>NaCl com aproximadamente 4x10<sup>5</sup> Bq de atividade, inserida entre duas finas folhas de Kapton com 7 µm de espessura. As amostras de hidrogel PVA/PES foram colocadas em dois suportes acrílicos e entre estas, a folha de Kapton contendo <sup>22</sup>NaCl. Os experimentos foram realizados a 21,5°C. Os espectros de tempo de vida foram analisados satisfatoriamente em três componentes usando o programa POSITRONFIT-EXTENDED (Kirkegaard *et al.*, 1981), levando aos valores de intensidade ( $I_i$ ) e tempos de vida ( $\tau_i$ ) dos vários estados do pósitron: subscritos 1,2 e 3 se referem ao *para*-positrônio (*p*-Ps), pósitron livre e *ortho*-positrônio (*o*-Ps), respectivamente. Os tempos de vida ( $\tau_3$ ) e as intensidades ( $I_3$ ) do *o*-Ps foram determinados a partir da análise espectral com todos  $\tau_i$  livres e com  $\tau_2$  fixado em 120 ps. Os raios e volumes livres foram calculados de acordo com a expressão semi-empírica, deduzida do Modelo do Volume Livre para poço de potencial esférico (Tao, 1972).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 apresenta os parâmetros de EVMP para os hidrogéis de PVA/PES. Observa-se que com o aumento no teor de PES ocorre uma redução na intensidade e um aumento no tempo de vida média do *o*-Ps. Podemos observar que os valores de intensidade e de vida média são inferiores aos dos dados obtidos na amostra controle 100% PVA.

**Tabela 1** – Parâmetros de EVMP obtidos das amostras de PVA/PES

Amostra	$\tau_3$ (ns)	$I_3$ (%)	Raio (Å)	$V_f$ (Å <sup>3</sup> )
90/10	1,50 ± 0,03	27,5 ± 0,6	2,34 ± 0,03	53,6 ± 2,3
75/25	1,59 ± 0,03	20,6 ± 0,4	2,44 ± 0,03	60,5 ± 1,9
50/50	1,61 ± 0,03	18,5 ± 0,4	2,47 ± 0,03	62,8 ± 2,0
100/0	1,88 ± 0,03	29,8 ± 0,4	2,74 ± 0,03	86,2 ± 2,0

A partir do valor de  $\Delta H$  para a fusão cristalina do PVA 100% cristalino [ $\Delta H_{m100\%} = 136,8 \text{ J/g}$  (Hassan e Peppas, 2000)], o grau de cristalinidade das amostras foi calculado segundo a expressão  $X_c = (\Delta H_m / \Delta H_{m100\%})$ , e seus valores são apresentados na Tabela 2. Podemos observar um decréscimo do valor de  $\tau_3$  com o aumento no grau de cristalinidade das amostras. O aumento no grau de cristalinidade pressupõe a existência de espaços vazios menores, como consequência do aumento no empacotamento molecular associado ao processo de cristalização.

**Tabela 2** – Grau de cristalinidade e parâmetros de EVMP das amostras de PVA/PES

Amostra	$X_c * 100\%$	$V_f (\text{\AA}^3)$	$I_3 (\%)$
90/10	53	$53,6 \pm 2,3$	$27,5 \pm 0,6$
75/25	45	$60,5 \pm 1,9$	$20,6 \pm 0,4$
50/50	36	$62,8 \pm 2,0$	$18,5 \pm 0,4$
100/0	59	$86,2 \pm 2,0$	$29,8 \pm 0,4$

Evidentemente este fato levaria a valores de  $\tau_3$  menores e, por conseguinte, a valores menores de  $V_f$ . As amostras de PVA/PES mostram uma diminuição na intensidade  $I_3$  com a queda do grau de cristalinidade. Como a intensidade  $I_3$  se correlaciona com a concentração relativa de volumes livres, as amostras de PVA/PES apresentam uma diminuição das dimensões médias dos volumes livres, acompanhado de um aumento na concentração relativa destes mesmos volumes livres em função do aumento no grau de cristalinidade. Esta relação entre o grau de cristalinidade com a redução do tamanho médio dos volumes livres foi recentemente mostrada para uma série de poli(etileno-glicóis) com variados graus de cristalinidade (Oliveira, 2005). A partir dos resultados obtidos, podemos supor que estas variações estruturais se devem a dois fatores simultâneos: 1) a presença do PES leva a um maior grau de desorganização dos domínios cristalinos, uma vez que a capacidade de mobilidade molecular das cadeias flexíveis de PVA durante o processo de cristalização é esteticamente impedida, devido a rigidez da estrutura do PES. Logo, este impedimento estérico leva a uma maior disponibilidade de espaços vazios no sistema; 2) Interações efetivas

através de ligações de hidrogênio entre segmento da cadeia do PES e dos grupos hidroxila do PVA podem levar a uma diminuição do volume livre presente no sistema. Desta forma, com o aumento no teor de PES nos hidrogéis criogelificados, temos uma diminuição do grau de cristalinidade que é refletido no aumento médio dos volumes livres presentes, mas o aumento no grau de interações entre as moléculas de PES e de PVA levam a uma diminuição geral da concentração dos volumes livres presentes no sistema.

## CONCLUSÕES

Nossos resultados mostram uma boa correlação entre os parâmetros de aniquilação de pósitron e graus de cristalinidade, obtidos por medidas de calorimetria diferencial de varredura, para os sistemas PVA/PES.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq e a FAPERJ pelo apoio financeiro.

## REFERÊNCIAS

- Hassan, CM and Peppas, N.A. "Structure and morphology of freeze/thawed PVA hydrogels", *Macromolecules*, **33**, 2472-2479 (2000).
- Hoffman, A.S. "Hydrogels for biomedical applications", *Adv. Drug Deliv Rev*, **43**, 3-12 (2002).
- Kirkegaard, P. *et al.* "Program system for analyzing positron lifetime spectra and angular-correlation curves", *Comput. Phys. Commun.*, **23**, 307-335 (1981).
- Oliveira, F.C. "Estudo da correlação entre os parâmetros de aniquilação e grau de cristalinidade em sistemas poliméricos", Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais (2005).
- Peppas, N.A. *Hydrogels in Medicine and Pharmacy*, Vol 1, CRC Press, Boca Raton (1986).
- Ricciardi, R. *et al.* "Structural organization of poly(vinyl alcohol) hydrogels obtained by freezing and thawing techniques: A SANS study", *Chem Mater*, **17**, 1183-1189 (2005).
- Tao, S.J. "Positronium Annihilation in Molecular Substances", *J.Chem. Phys*, **56**, 5499- 5510 (1972).

# INFLUENCIA DE LA INCORPORACIÓN DEL COMONÓMERO EN EL TAMAÑO DE PORO PARA PREPARACION DE MEMBRANAS A BASE DE POLIPROPILENO

MARIA EULALIA VANEGAS, WILFREDO YAVE, RAUL QUIJADA

Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Universidad de Chile, y Centro para la Investigación Interdisciplinaria Avanzada en Ciencia de los Materiales (CIMAT). Casilla 2777 Santiago, Chile. Tel. 56-2-6784730, E-mail: [wyave@ing.uchile.cl](mailto:wyave@ing.uchile.cl) – [evanegas@ciq.uchile.cl](mailto:evanegas@ciq.uchile.cl)

## INTRODUCCION

Las poliolefinas son materiales poliméricos cuyo campo de aplicación se expande día a día debido al desarrollo de catalizadores metallocénicos que permite obtener los llamados polímeros **hechos a medida**. En el caso de copolímeros, estos catalizadores permite la incorporación uniforme de comonómero a lo largo de la cadena polimérica, sin alterar su distribución de pesos moleculares [1-2].

En los últimos años, se han realizado varios estudios sobre la preparación de membranas a partir de PP comerciales y metallocénicos [3, 4]. Sin embargo, es poca la bibliografía existente sobre investigaciones similares de copolímeros de propileno con alfa-olefinas para entender el proceso de formación de las membranas, el diagrama de fases, el tamaño de poro y la morfología final.

En el presente trabajo se estudia ampliamente el efecto de diferentes incorporaciones de comonómero (1-hexeno) en la cadena del polipropileno isotáctico sobre el diagrama de fases, el tamaño de poro y la morfología final de las membranas preparadas por el proceso TIPS (*Thermally Induced Phase Separación*).

## METODOS

Para la polimerización se utilizó un catalizador metallocénico iso-específico ( $(Me_2Si(2-MeInd)_2ZrCl_2)$ ) y co-catalizador metilaluminozano (MAO). Controlando los factores que controlan el proceso de polimerización, se obtuvieron polipropileno isotáctico, y copolímeros de propileno/1-hexeno con diferente contenido de comonómero, pesos moleculares similares (aprox. 300 kg/mol) y estrecha distribución de pesos moleculares (aprox. 1.7).

En la preparación de las membranas se utilizó el sistema polímero - difenileter (15 % en peso) y se prepararon según referencia [5].

La morfología final de la membrana se examinó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), para tal caso se utilizó el equipo JEOL JSM 25-S-II *Scanning Electron Microscopy*, con un voltaje de 30 kV.

## RESULTADOS Y DISCUSION

Los resultados de la polimerización se presentan en la Tabla 1, éstos muestran que el sistema catalítico produce

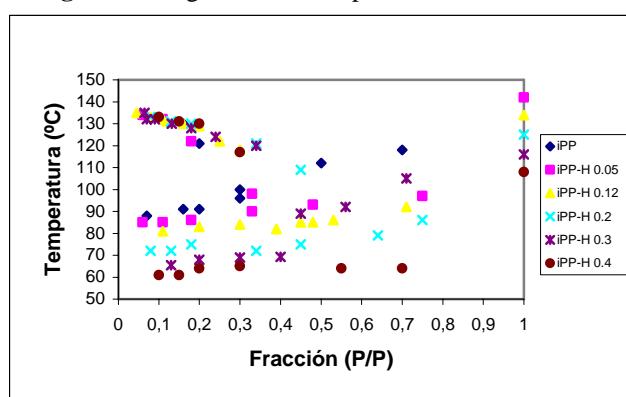
polímeros hechos a medida, ya que estos presentan pesos moleculares similares. El contenido de comonómero ha sido controlado y consecuentemente la temperatura de cristalización y de fusión. Por lo tanto, se obtuvieron polímeros con propiedades específicas, los cuales se usaron en la preparación de membranas.

**Tabla 1.** Propiedades de los polímeros

Polímero	Incorporación (% mol)	Temperatura cristalización (°C)	Temperatura fusión (°C)	Cristalinidad %
iPP	-	109	151	48
iPP - H 0.05	0.5	100	142	44
iPP - H 0.12	1	93	134	34
iPP - H 0.2	1.6	83	125	34
iPP - H 0.3	2.2	67	116	25
iPP - H 0.4	2.7	60	108	27

La siguiente etapa del trabajo, fue construir los diagramas de fases de los diferentes sistemas polímero-disolvente, los cuales serán utilizados para discutir el proceso de formación de membranas y las propiedades resultantes.

**Figura 1.** Diagrama de fases polímero – disolvente

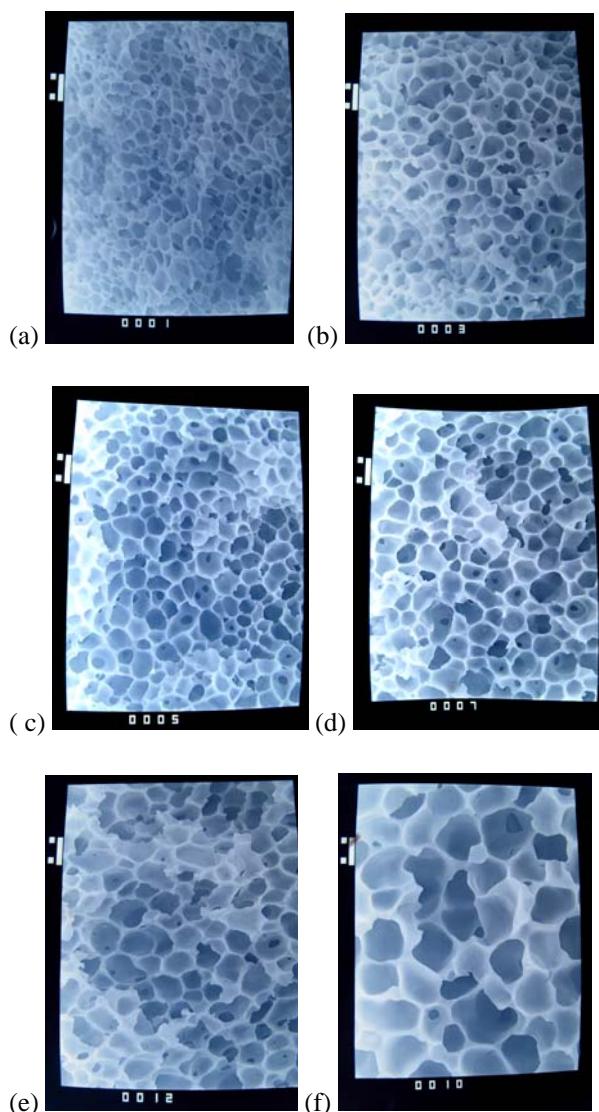


En la Figura 1 se presenta los diagramas de fases polímero – difeniléter. Un diagrama de fases está construido por la curva binodal y la curva de cristalización, la intersección de las dos genera el punto monotéctico. Realizando un análisis de estos diagramas se puede apreciar un desplazamiento de la curva de cristalización de acuerdo a porcentaje de incorporación, factor importante a ser considerado en la formación y crecimiento de poros durante la preparación de las

membranas.

En la Figura 2 se muestran las microfotografías de las membranas obtenidas tanto del homopolímero como de los copolímeros a diferente incorporación de 1-hexeno. Se puede observar que la adición de comonómero cambia drásticamente la morfología y el tamaño de poro de la membrana.

**Figura 2.** Morfología de las membranas preparadas a partir del homopolímero y copolímeros: (a) iPP, (b) iPP-H0.05 (c) iPP-H0.12 (d) iPP-H0.2 (e) iPP-H0.3 y (f) iPP-H0.4



El incremento del tamaño de poro en los sistemas

estudiados resultó de acuerdo al siguiente orden: iPP < iPP-H0.05 < iPP-H0.12 < iPP-H0.2 < iPP-H0.3 < iPP-H0.4.

## CONCLUSIONES

Se sintetizó un polipropileno isotáctico y copolímeros de propileno/1-hexeno con propiedades definidas, llamados polímeros hechos a medida, para la preparación de membranas.

La construcción del diagrama de fases mostró la viabilidad de controlar la formación de poros y la influencia de la microestructura del polímero (incorporación del comonómero) en la morfología de las membranas. Los resultados mostraron que el contenido de 1-hexeno en la cadena del polipropileno afectó el tamaño de poro de las mismas.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo económico a CONICYT a través del proyecto FONDAP-11980002. A *Deutscher Akademischer Austauschdienst* (DAAD) por la beca doctoral otorgada a María Eulalia Vanegas. Además al Prof. D. Serafini por los análisis de DSC y a Prof. Dra. Griselda Galland por los análisis de NMR.

## REFERENCIAS

- [1] S.S. Rincón, Revista de Plásticos Modernos, Vol.8, N°549, (2002) 307-314.
- [2] Wilfredo Yave, y Raul Quijada, *II Simposio Binacional Argentino-Chileno de Polímeros*, Viña del Mar, Chile, Noviembre 2003.
- [3] H. Matsuyama, M. Yuasa, Y. Kitamura, M. Teramoto, D.R. Lloyd, *Journal of Membrane Science*. 2000, 179, 91.
- [4] W. Yave, R. Quijada, D. Serafín and D.R. Lloyd, *Journal of Membrane Science* (in press).
- [5] W. Yave, Tesis Doctoral, Universidad de Chile, 2005

## “EMPLEO DEL DIPEROXIDO DE PINACOLONA COMO SISTEMA DE INICIACIÓN EN LA MODIFICACION DE POLIESTIRENOS”

P. ACUÑA<sup>1</sup>, G. MORALES<sup>1</sup>, EPSYLON MEJIA<sup>2</sup>

Centro de Investigación en Química Aplicada, Boulevard Enrique Reyna No. 140, Saltillo Coahuila México.

Instituto Tecnológico de Saltillo, Boulevard Venustiano Carranza, Saltillo Coahuila México.

pacuna@ciqa.mx , gmorales@ciqa.mx, em\_erydani@hotmail.com

### INTRODUCCION

En materiales modificados con hules, es bien sabido que la partícula elastomérica depende de las variables de síntesis como son; velocidad de agitación, tipo y concentración de hule, así como del sistema de iniciación (Haaf<sup>1</sup>). En este sentido, se ha intensificado en la última década, el estudio respecto de los sistemas de iniciación; en especial iniciadores con más de un sitio peroxídico dentro de su estructura. El empleo de este tipo de iniciadores durante la síntesis de HIPS ha permitido obtener materiales con buenas características propiedades morfológicas y moleculares en tiempos cortos de polymerización (Estenoz<sup>2</sup>, Ivanchev<sup>3</sup> y Pablo<sup>4</sup>).

En este trabajo se reporta la síntesis de HIPS mediante el empleo del diperóxido de pinacolona (DPP) como iniciador, a diferentes temperaturas de reacción (110 y 120°C) y bajo diferentes concentraciones de iniciador (0.025-0.10 %P/P).

En la Tabla 1 se indican los valores moleculares y morfológicos de los HIPS sintetizados a diferentes temperaturas de reacción.

Tabla 1. Parámetros moleculares y morfológicos de los HIPS

Material	TR (°C)	Mw (g/mol)	Mn (g/mol)	GI (%)	Nt* (min)	tPP (min)
E1	110	402,380	207,793	340	3.17	60
E2	110-120	352,190	179,535	289	3.11	60
E3	120	310,728	135,589	249	3.56	40

TR: temperatura de reacción, Mw: peso molecular promedio en peso del PS, Mn: peso molecular promedio en número del PS, GI: grado de injerto, Nt\*: número de cadenas teóricas de PS injertado al PB, tPP: tiempo de polymerización en masa

Los valores reportados en la tabla anterior muestran como el incremento en la temperatura de reacción provoca por un lado, una disminución tanto en el Mw y Mn de la matriz de PS, así como en el GI, y un aumento en el Nt\* por el otro. Esto se debe fundamentalmente a un aumento en la velocidad de disociación de los sitios peroxídicos y en la generación de radicales primarios lo que induce a un mayor número de injertos por cadena de PB y a una reducción del tiempo de prepolymerización; situación ésta similar a la reportada por Peng<sup>5</sup>.

En la Figura 1 se muestra el diámetro de promedio de partícula (Dp) y la fracción volumen ( $\Phi$ ) de los HIPS

sintetizados a las diferentes temperaturas empleadas.

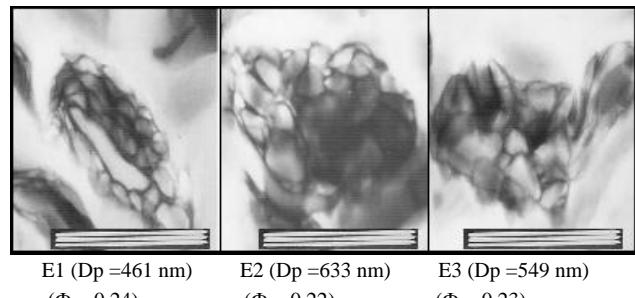


Fig. 1. Características morfológicas de la fase elastomérica.

En los materiales obtenidos a temperaturas superiores a los 110 °C se observó un aumento en Dp, sin embargo la fracción volumen de la fase elastomérica ( $\Phi$ ) disminuyó.

En la Figura 2 se presentan los valores de resistencia al impacto (RI) y módulo de Young (M. Young) de los HIPS sintetizados.

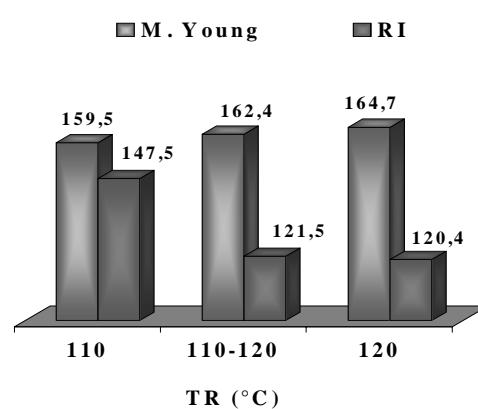
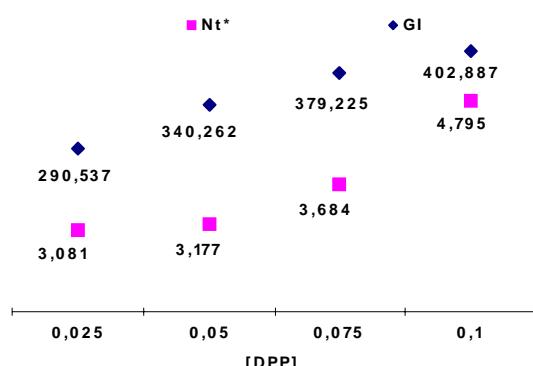


Fig. 2. Resistencia al impacto (RI = J/m) y módulo de Young (kg/mm<sup>2</sup>) de los HIPS sintetizados a diferentes temperaturas de reacción.

La Figura anterior muestra que bajo condiciones isotérmicas de reacción, del orden de 120°C, la resistencia al impacto disminuye y el módulo de Young aumenta, como resultado de un aumento en la densidad de injerto del material y por ende, disminución de la fracción volumen. Si bien, los tres materiales presentan buenas propiedades mecánicas aquellos sintetizados a 110°C mostraron un mejor balance en cuanto a sus parámetros

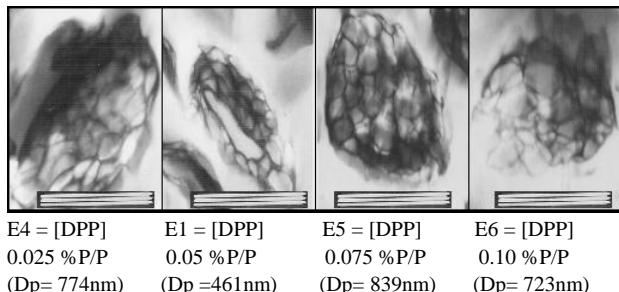
moleculares y propiedades mecánicas.

En lo que respecta al efecto de la concentración del iniciador DPP en la síntesis de HIPS empleado 110°C como temperatura de polimerización, en la Figura 3, se muestra el Número promedio de cadenas injertadas de PS en el PB ( $Nt^*$ ), y el grado de injerto (GI) de los HIPS sintetizados a diferente concentración de iniciador.

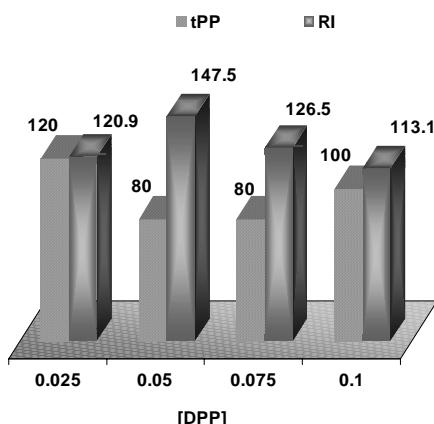


**Fig. 3.- Parámetros moleculares de los HIPS sintetizados a diferentes concentraciones de iniciador TR = 110°C.**

De los valores anteriores se observa que el  $Nt^*$  y el GI aumentan linealmente en función del aumento de la concentración de iniciador como consecuencia de un incremento en la concentración de radicales libres presentes en el sistema de reacción. En la Figura 4 se observa que a concentraciones de 0.05 %P/P disminuye el tamaño de partícula y la fracción volumen.



**Fig. 4. Características morfológicas de la fase elastomérica**



**Fig. 5.- Resistencia al impacto Izod (RI =J/m) y tiempo de prepolymerización (tPP = seg) de los HIPS**

## sintetizados a diferentes concentraciones de iniciador.

Por otro lado en la Figura 5, se observa un óptimo en la concentración de DPP, al emplear la concentraciones de 0.05 %P/P donde se presenta una mayor resistencia al impacto y una reducción del tiempo de prepolymerización

## CONCLUSIONES

A concentración constante de DPP de 0.05 %P/P y TR de 110°C, existe en los HIPS obtenidos un aumento en las propiedades mecánicas.

A temperatura constante de 110°C y variando la concentración de DPP de 0.025 a 0.10 %P/P, es posible reducir los tiempos de polimerización y obtener materiales con resistencia de impacto de 130-170 J/m. El material E1 obtenido con 0.05 %P/P de DPP y mediante temperatura constante de 110°C presenta un balance en sus características morfológicas que permiten reforzar eficientemente al material.

- 1.- F. Haaf, H. Breuer, A. Achte, B.J. Schmitt and J. Stabenow, "Journal of Scientific and Industrial Research", **Vol 40**, p. 659-679 (1981).
- 2.- Estenoz D. A., Leal G. P., Lopez Y. R., Oliva H. M., and Meira G. R., *Journal of Applied Polymer Science*, **Vol. 62**, p 917-939 (1996).
- 3.- Ivanchev S.S., Ballova G.D., Egorova E.I., Maladzyanova L.F., Vyleghanina K.A., Gol'dsthein I.L. and Potiforova M.P., *International Polymer Science and Technology*, **Vol. 1**, No. 4 (1974).
- 4.- P. Acuña., Disertación tesis de maestría, *Centro de Investigación en Química Aplicada*, (2004).
- 5.- Peng F. M., *Journal of Applied Polymer Science*, **40**, p. 1289-1302 (1990).

# ESTUDOS TERMODINÂMICOS DE MISTURAS PMMA/PVDF

E. FREIRE<sup>†</sup>, O. BIANCHI<sup>†</sup>, E. E. C. MONTEIRO\*, M.M.C. FORTE<sup>‡</sup>

<sup>†</sup> Universidade de Caxias do Sul, Dep. Engenharia Química, Caxias do Sul, RS, 95.070-560, Brasil

\*Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Macromoléculas Eloísa Mano, C.P.68.525, Rio de Janeiro, RJ  
Brasil

<sup>‡</sup>Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Escola de Engenharia, Av. Bento Gonçalves, 9500 - Setor 4, Prédio 74,  
95.501-970, Porto Alegre, RS, Brasil

efreire@ucs.br ;obianchi@ucs.br ;ecermel@ima.ufrj.br, mmcforte@ufrgs.br

## INTRODUÇÃO

A mistura de polímeros se constitui em uma rota conveniente para o desenvolvimento de novos materiais, que combinam as propriedades de cada polímero. Esta estratégia é geralmente de menor custo e mais rápida que o desenvolvimento de novos monômeros e/ou novas rotas de polimerização (Koning et al, 1998).

Os principais métodos para a obtenção de misturas poliméricas são a mistura física por meios mecânicos; a dissolução de um ou mais polímeros em um solvente comum e o uso de monômero como solvente para posterior polimerização *in situ*. Por razões econômicas e simplicidade, a mistura mecânica é a mais utilizada (Utracki, 1990).

Quando um polímero amorfó é misturado a um polímero semicristalino, ocorre uma redução drástica da taxa de cristalização deste último (Maiti e Nandi, 1998). O PVDF no estado fundido é completamente miscível com o PMMA; após o resfriamento da mistura a partir do estado fundido, o PVDF cristaliza se estiver presente na mistura em concentrações acima de 50%, formando desta forma um sistema de duas fases, consistindo de uma fase cristalina onde o PVDF está presente e uma fase amorfá, onde estão presentes o PVDF e PMMA (Schneider et al, 2001; Hirata e Kotaka, 1981; Shimada et al, 1988; Hourston e Hughes, 1977; Rashmi e Pillai, 1987).

O objetivo do trabalho foi correlacionar os resultados obtidos do processamento por reometria de torque das misturas PMMA/PVDF em diversas proporções a 60 rpm com os aspectos termodinâmicos de cristalização das misturas.

## METODOLOGIA

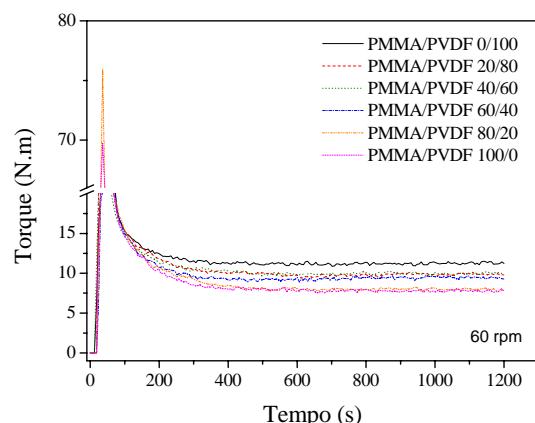
As misturas foram realizadas utilizando PVDF puro (Atofina, Kynar 740), PMMA puro (Atofina, V052), doados por Autotravi Borrachas e Plásticos Ltda. e misturas com 20, 40, 60 e 80% em massa de PMMA. Foi utilizada a câmara de mistura do tipo Rheomix 600 utilizando rotores do tipo "roller", acoplada ao Reômetro de Torque Rheocord 9000, Haake. O processamento dos polímeros puros e das misturas foi realizado a 190°C, utilizando velocidade do rotor de 60 rpm.

A cristalização das misturas foi avaliada através de calorimetria diferencial de varredura, utilizando o equipamento Shimadzu DSC-50, com fluxo de 50mL/min

de nitrogênio a uma velocidade de 10°C/min.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 mostra as curvas torque *versus* tempo das misturas PMMA/PVDF processadas a 60 rpm.



Figuras 1- Curvas de processamento obtidas em reômetro de torque para as misturas PMMA/PVDF.

Pode ser observado que o aumento do teor de PMMA nas misturas com PVDF resultou em uma diminuição dos valores do torque estabilizado, provavelmente devido ao PMMA apresentar menor viscosidade na temperatura do processamento.

A Figura 2 apresenta os termogramas obtidos por DSC referentes à cristalização das misturas PMMA/PVDF.

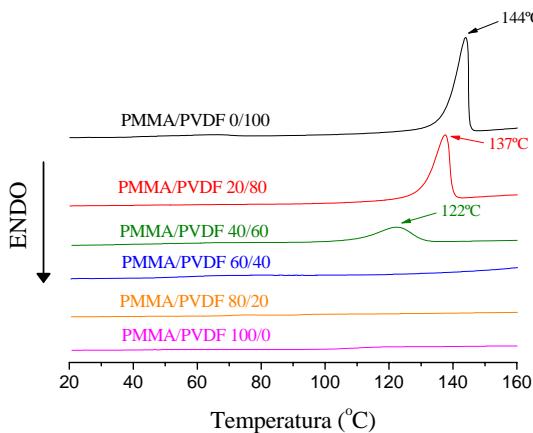


Figura 2- Termogramas (DSC) de cristalização para as misturas de PMMA/PVDF.

Foi observado que adição de 40% em massa de PMMA ao PVDF resultou no deslocamento da transição referente à cristalização do PVDF de 144°C para 122°C. A cristalização do PVDF não é observada quando o teor de PMMA nas misturas é superior a 60%, conforme Schneider et al (2001). As interações específicas entre misturas poliméricas miscíveis alteram a energia livre necessária para formação dos cristais e a mobilidade dos dois componentes (Alfonso e Russel, 1986).

O cálculo da cristalinidade relativa das misturas PMMA/PVDF pode ser feito por meio da eq. 1, através da integração da área relativa do pico de cristalização, onde  $X_t$  é a fração cristalina em função do tempo,  $\frac{dH_c}{dt}$  é a taxa de evolução de calor,  $t_0$  o tempo inicial,  $t_\infty$  o tempo final e  $t$  o tempo em cada instante.

$$X_t = \frac{\int_{t_0}^t \left(\frac{dH_c}{dt}\right) dt}{\int_{t_0}^{t_\infty} \left(\frac{dH_c}{dt}\right) dt} \quad (1)$$

A Figura 3 apresenta a cristalinidade relativa ( $X_t$ ) em função do tempo de cristalização sob condições não-isotérmicas para as misturas de PMMA/PVDF para as composições 0/100, 20/80 e 60/40 a uma taxa de 10°C/min.

Foi possível observar que o aumento do teor de PMMA nas misturas ocasiona um aumento nos tempos de cristalização, devido à competição entre a capacidade do PVDF cristalizar e a difusão do PMMA para a frente de crescimento cristalino (Alfonso e Russel, 1986).

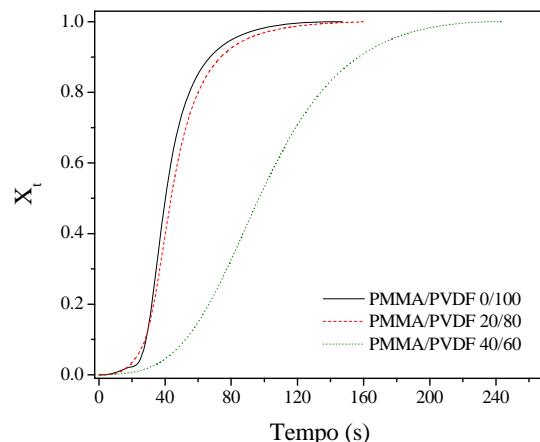


Figura 3- Cristalinidade relativa em função do tempo de cristalização para as misturas de PMMA/PVDF 0/100, 20/80 e 60/40.

## CONCLUSÕES

A adição de PMMA ao PVDF resultou em uma redução do torque estabilizado das misturas, que está relacionada à viscosidade do sistema. Os resultados da análise térmica mostraram que os tempos de cristalização do PVDF foram maiores com o aumento do teor de PMMA. As interações fortes entre os dois componentes provavelmente ocasionaram a diminuição da temperatura de cristalização do PVDF nas misturas.

## REFERÊNCIAS

1. KONING, K.; VAN DUIN, M.; PAGNOULLE, C.; JEROME, R. – Strategies for compatibilization of polymer blends, *Prog. Polym. Sci.*, 23, 707-757 (1998).
2. UTRACKI, L. A. – *Polymer Alloys and Blends Thermodynamics and Rheology*, Hanser Publishers, New York, 1990.
3. MAITI, P.; NANDI, A. K. – Influence of chain structure on the crystallization mechanism of poly(vinylidene fluoride)/poly(methyl acrylate) blends: evidence of chain extension due to blending, *Polymer*, 39, 413-321 (1998),
4. SCHNEIDER, S.; DRUJON, X.; WITTMANN, J. C.; LOTZ, B. - Impact of nucleating agents of PVDF on the crystallization of PVDF/PMMA blends *Polymer*, 42, 8799-8806, (2001).
5. Y. HIRATA; T. KOTAKA; Phase separation and viscoelastic behavior of semicompatible polymer blends: poly(vinylidene fluoride)/poly(methyl methacrylate) system, *Polym. J.*, 13, 3, 273-281 (1981).
6. SHIMADA S.; HORI T.; KASHIWABARA, H. – Molecular motion of the PMMA chain in poly(methylmethacrylate)/poly(vinylidene fluoride) blends by spin trapping labeling, *Macromolecules*, 21, 2107-2111 (1988).
7. D. J. HOURSTON; I. D. HUGHES, *Polymer*, 18, 1175-1178 (1977).
8. RASHMI, G. K. N.; PILLAI, P.K. C. - Dielectric and structural properties of the solution-mixed polyblends of poly(vinylidene fluoride) and poly(methacrylate), *J. Macromol. Sci.-Phys.*, B26, 185-200 (1987).
9. ALFONSO, G. C.; RUSSEL, T. P. – Kinetic of crystallization in semicrystalline/amorphous polymers mixtures, *Macromolecules*, 19, 1143-1152 (1986)

# MODIFICACIÓN DE LAS FRECUENCIAS DE RELAJACIÓN DIELÉCTRICA DE COMPUESTOS EPOXI-BaTiO<sub>3</sub> DEBIDO A LA ADICIÓN DE THF

L. RAMAJO<sup>1</sup>, M. M. REBOREDO<sup>2</sup>, M. S. CASTRO<sup>1</sup>

<sup>(1)</sup> División Cerámicos, <sup>(2)</sup> División Polímeros - INTEMA  
Univ. Nacional de Mar del Plata - CONICET, Juan B. Justo 4302,  
(B7608FDQ) Mar del Plata, Argentina.  
[lramajo@fimdp.edu.ar](mailto:lramajo@fimdp.edu.ar), [mreboredo@fimdp.edu.ar](mailto:mreboredo@fimdp.edu.ar), [mcastro@fimdp.edu.ar](mailto:mcastro@fimdp.edu.ar)

## INTRODUCCIÓN

Por sus características particulares los compuestos BaTiO<sub>3</sub>/epoxi pueden ser aplicados para el desarrollo de elementos pasivos integrados (EPI)<sup>1</sup>. No obstante, es muy difícil combinar las excelentes propiedades dieléctricas del BaTiO<sub>3</sub> con el bajo costo de las resinas epoxi.

La forma más sencilla es a través del empleo de solventes que faciliten el proceso de conformado. Sin embargo, los mismos producen modificaciones en el proceso de curado de la resina<sup>2</sup>, generando cambios en el comportamiento dieléctrico de los materiales.

Este trabajo intenta establecer la influencia del tetrahidrofurano (THF), empleado como solvente en el conformado de EPI, con el objeto de determinar la fracción óptima de THF y los cambios que produce en el material.

## METHODS

### Experimental

El cerámico se preparó a partir de titanato de bario comercial (TAM Ceramics Inc.), con la adición de 0,60% mol de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Fluka A.G.) de grado analítico. El titanato dopado fue elaborado por mezcla de polvos y un tratamiento térmico a 1350°C durante 3 horas. El material resultante fue molido en un molino planetario con bolas de circonia (Fritsch, Pulverisette 7) durante 1:30 horas, a fin de modificar el tamaño de partículas.

El análisis calorimétrico de la matriz epoxi D.E.R. 325 (Dow Chemical), agente de curado D.E.H. 24 (Dow Chemical) y solvente tetrahidrofurano en 9 y 60% p/p (THF con respecto a la resina), se realizó utilizando un analizador térmico (DSC) (Shimadzu DSC-50). Las mediciones de viscosidad fueron realizadas por medio de un viscosímetro Brookfield LVRD a 20 °C, mientras que la caracterización química de la resina se realizó mediante espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR).

El BaTiO<sub>3</sub> en polvo, el solvente (60, 75 y 85% p/p), la resina y agente de curado, fueron mezclados con un agitador mecánico durante 3 a 5 minutos. Posteriormente, a través de la técnica de *dipping* se depositó una película sobre un sustrato de vidrio con electrodos de oro incorporados por *dc-sputtering*.

El contenido de partículas fue determinado mediante termogravimetría (TGA-50 Shimadzu). El análisis dieléctrico fue llevado a cabo en un impedancímetro

Hewlett Packard 4284A en el rango de frecuencias de 20Hz a 1MHz y en el intervalo de temperaturas de 20 a 120°C.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la tabla 1 se observan los cambios producidos por el solvente en la viscosidad, la temperatura de curado (T<sub>r</sub>), y la temperatura de transición vítrea (T<sub>g</sub>) de la resina epoxi. Se aprecia claramente que el THF reduce la viscosidad, eleva sensiblemente la temperatura de curado, reduce la T<sub>g</sub> del polímero y parte queda retenido en la resina luego de la reacción de entrecruzamiento.

THF inicial (%)	$\eta$ (cp)	T <sub>r</sub> (°C)	T <sub>g</sub> (°C)	THF Retenido(%)
0	1950±50	104	92	0
9	245±5	107	80	4,44±0,45
25	17.5±2.5	114	76	8,60±1,42
60	5.5±0.5	118	72	15,7±1,71

Tabla 1. Influencia del solvente sobre la resina epoxi.

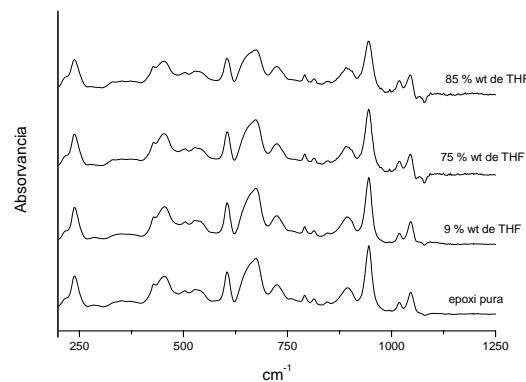
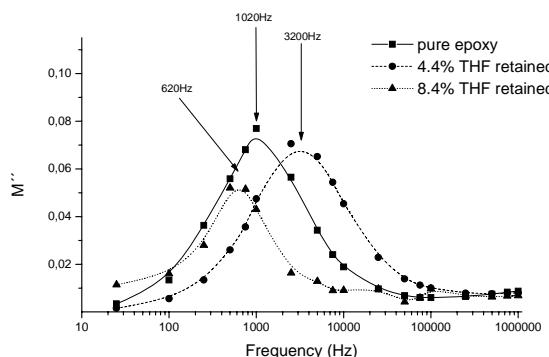


Figura 1. Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier de la resina epoxi curada con diferentes concentraciones de solvente.

En la figura 1 se muestran los FTIR de la resina curada con diferentes porcentajes de THF. En los sistemas con 75 y 85% p/p de solvente se aprecia una banda correspondiente al grupo epoxi sin reaccionar (915cm<sup>-1</sup>).<sup>2</sup> Al mismo tiempo, se observa un pico alrededor de 1000cm<sup>-1</sup> correspondiente a la banda C-O-C característica del THF.<sup>3</sup>

En la figura 2 se representan los valores de módulo

eléctrico imaginario ( $M''$ ) a 120 °C de la resina epoxi obtenida con diferentes porcentajes de THF. Se observa un incremento en la frecuencia de relajación a pequeñas concentraciones de solvente y una disminución de la misma a mayores porcentajes de THF. Lo que implica que el THF en menores proporciones actúa en forma plastificante, mientras que porcentajes mayores generaría cambios en la estructura de la resina.



**Figura 2.** Módulo eléctrico imaginario de epoxi curada a partir de distintos porcentajes de THF.

En la tabla 2 se muestran los valores de constante dieléctrica ( $\epsilon'$ ) en función del porcentaje de cerámico y la concentración de solvente, al igual que los porcentajes mínimos de THF retenido para cada sistema.

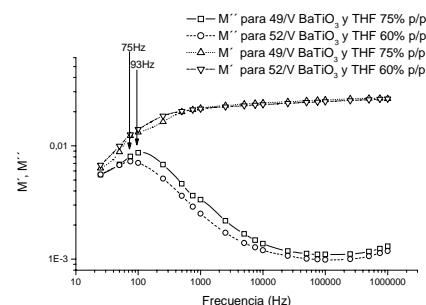
THF (p/p%)	BaTiO <sub>3</sub> (v/v %)	$\epsilon'$	THF retenido (%)
60	38	30,0	>20% wt
	52	38,0	
	49	37,5	
75	61	46,0	>30% wt
	68	41,8	
	71	35,0	
85	74	25,0	>40% wt

**Tabla 2.** Porcentaje de solvente retenido y valores de constante dieléctrica para muestras con diferentes fracciones volumétricas de BaTiO<sub>3</sub>.

La constante dieléctrica está fuertemente influenciada por los porcentajes de partículas. A partir de concentraciones superiores al 70% v/v las propiedades eléctricas se reducen al superarse el empaquetamiento máximo. Por otra parte, el contenido de solvente no modifica en forma apreciable los valores de constante dieléctrica, aunque se encuentra más retenido en aquellos sistemas con mayor fracción inicial del mismo.

En la figura 3 se aprecian los valores de los módulos eléctrico real y complejo de los compuestos conformados

con 60 y 75 %p/p de THF y ~50% v/v de BaTiO<sub>3</sub>. En general, el comportamiento de los módulos eléctricos real y complejo es similar para ambos sistemas. Las muestras con mayor porcentaje de THF presentan una menor frecuencia de relajación. Lo que implica que el solvente modifica la estructura de la resina. Este resultado se concuerda con los resultados obtenidos mediante FTIR.



**Figura 3.** Espectroscopía de impedancia de compuestos (formulados a partir de BaTiO<sub>3</sub>, resina epoxi y distintas concentraciones de THF).

## Conclusiones

A partir de la información expuesta podemos llegar a las siguientes conclusiones:

- 1- Bajos porcentajes de THF retenido actúan como plastificante en la resina curada. Concentraciones superiores al 8% p/p producen cambios en la estructura de la resina epoxi y se reflejan en modificaciones en su frecuencia de relajación dieléctrica y en los espectros de FTIR.
- 2- El THF no afecta apreciablemente el valor de constante dieléctrica de los compuestos.
- 3- Las frecuencias de relajación de los compuestos se ven alteradas por el solvente aunque en menor grado que en la resina sin partículas. Mayores contenidos del mismo incrementan los tiempos de relajación.

## REFERENCES

1. M. Jackson, M. Pecht, S. Bok Lee, P. Sandborn, Integral, Embedded, and Buried Passive Technologies, 2004, [www.calce.umd.edu](http://www.calce.umd.edu).
2. S.-G. Hong and C.-S. Wu, DSC and FTIR analyses of the curing behavior of epoxy/dicy/solvent systems on hermetic specimens, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. **59** (2000) 711-719.
3. Masaru Akita, Daisuke Tsutsumi, Masami Kobayashi and Hideo Kise. Solvent effect on hemin-catalyzed polymerization of phenols. Biotechnology Letters Vol. **23** (2001) 1827-183.

# INTERACCIONES EN LAS MEZCLAS

## QUITOSANO (CS) / POLI(4-ESTIRENSULFONATO DE SODIO) (PSS) Y

## QUITOSANO / ÁCIDO POLI(ACRÍLICO) (PAA)

C.CASTRO\*, L.GARGALLO, A.LEIVA AND D.RADIC`.

Departamento de Química Física, Facultad de Química, Pontificia Universidad católica de Chile  
Casilla 306, Santiago 22, Fax: 56-2-6864744  
\*cicastro@puc.cl

### INTRODUCCIÓN

Las mezclas poliméricas han surgido por la necesidad de encontrar nuevos materiales para satisfacer las demandas tecnológicas. Como consecuencia de esto, la miscibilidad entre polímeros ha cobrado una enorme atención en los últimos años.

El quitosano [Poli ( $\beta$ (1→4)-2-amino-2-deoxi-D-glucopiranosa)] es un biopolímero de gran abundancia en la naturaleza que presenta una alta funcionalidad debido a los grupos hidroxilos y amino a lo largo de la cadena polimérica e.g."Ravi Kumar (2000)", "Rinaudo (2005)", es esto lo que hace suponer que el quitosano en mezclas con otros polímeros se debe comportar como un polímero fuertemente interactuante.

La interacción que se produciría al mezclar poli(electrólitos) como Quitosano con PSS y Quitosano con PAA, es el objetivo de este trabajo.

### MÉTODOS

En este trabajo los métodos utilizados para el análisis de las mezclas de CS/PSS y CS/PAA en films obtenidos desde ácido acético (HAc) fueron: Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) y Análisis Termogravimétrico (TGA).

Los estudios de estas mezclas por DSC, muestran que los sistemas se comportan como una sola fase, o sea para cada una de las mezclas se obtiene un único valor para la Temperatura de transición Vitrea (Tg). e.g."Urzua et al.(2000)". El análisis de la Tg se realizó en función a la composición de cada una de las mezclas y se establecieron los diagramas de fase (Tg v/s composición), (Figura 1) en los film desde HAc. De acuerdo a los análisis de FTIR de las diferentes absorciones de las mezclas, relativo a los componentes puros, muestran un importante cambio que es considerado como una evidencia de interacción entre los componentes de las mezclas. Al realizar el TGA, a diferencia de lo obtenido en trabajos anteriores; e.g."Castro et al. 2005", estas mezclas presentan una degradación térmica inferior a la de los componentes puros (Figura 2), fenómeno que es poco usual para mezclas lo que no significa necesariamente que éstas sean inmiscibles.

Estos resultados son realizados en términos de la interacción entre polielectrólitos, la que provocaría una degradación a temperaturas inferiores.

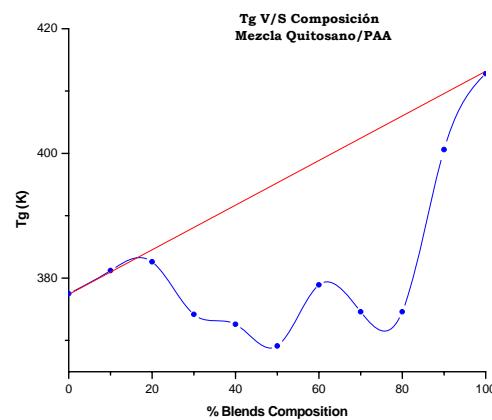


Figura 1: Gráfico Temperatura de Transición Vitrea (Tg) versus % de composición de Mezcla CS/PAA.

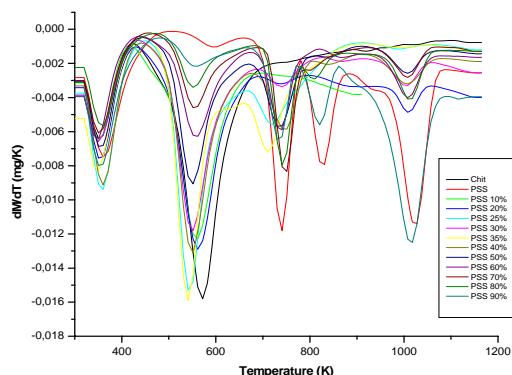


Figura 2: Perfil de degradación térmica de la mezcla CS/PSS.

### Agradecimientos:

Nuestros agradecimientos a Proyecto Fondecyt 1050962 y C.C., agradece a CONICYT por Beca Doctoral.

### REFERENCES

Castro C., Gargallo L., Leiva A., and Radic`D. "Interactions in Blends Containing Chitosan with Functionalized Polymers", J.Appl. Polym. Sci., **97**, 1953-1960 (2005).

Ravi Kumar M.N.V. "A Review of Chitin and Chitosan

- Applications", *Reactive & Functional Polymer*, **46**, 1-27 (2000).
- Rinaudo M., Auzely R., Vallin C., and Mullagaliev I. "Specific Interactions in Modified Chitosan Systems", *Biomacromolecules*, ASAP Article, (2005).
- Urzúa M., Gargallo L., and Radic`D. "Blends Containing Amphiphilic Polymers. II Poly(N-1-AlkylItaconamic Acids) with Poly(4-Vinylpyridine) and Poly(2-Hydroxypropylmethacrylate)", *J.Macromol. Sci. Phys.*, **B39**, 143-154 (2000).

# MORFOLOGIA Y PROPIEDADES DE NANOCOMPUESTOS BASADOS EN POLIPROPILENO Y MONTMORILLONITA

C.O. ROHLMANN, M.D. FAILLA y L.M. QUINZANI

Planta Piloto de Ingeniería Química (UNS - CONICET) - C.C. 717 - (8000) Bahía Blanca – Argentina  
 crohlmann@plapiqui.edu.ar ; mfailla@plapiqui.edu.ar ; lquinzani@plapiqui.edu.ar

## INTRODUCCIÓN

Los nanocompuestos poliméricos (PNC) constituyen una nueva clase de materiales en los que partículas de sustancias inorgánicas de dimensiones nanométricas se encuentran dispersas en una matriz polimérica. Las arcillas, con su estructura laminar estratificada, constituyen actualmente la carga inorgánica más utilizada. En general los PNC son destacados en la bibliografía por poseer alta resistencia mecánica y baja permeabilidad y por poseer una mayor resistencia a la degradación térmica sin que se observen cambios apreciables en la densidad y propiedades ópticas del polímero base (Utracki, 2004).

Existen diversos métodos de obtención de PNC, pero el que resulta más atractivo por su posible aplicación en la industria de procesamiento, es el mezclado en fundido en el que las láminas de arcilla son dispersadas en el polímero (Utracki, 2004). La interacción entre la arcilla hidrofílica y el polímero es generalmente mejorada a través de la modificación de la arcilla por el intercambio de los cationes superficiales por cationes organofílicos (por ejemplo, sales de alquilamonio). En el caso de polímeros de baja polaridad, como es el polipropileno (PP), la dispersión de las láminas de silicato es mejorada agregando un agente compatibilizante como puede ser un copolímero de injerto basado en PP y anhídrido maleico (PPg) (Manías *et. al.*, 2001).

En el presente trabajo se estudian mezclas de PP con Montmorillonita (MMT) y distintas proporciones de PPg obtenidas por mezclado en fundido. El objetivo es estudiar la relación entre las características estructurales de estos PNC y sus propiedades reológicas.

## MATERIALES Y MÉTODOS

Los polímeros usados en el trabajo son un PP isotáctico de *Petroquímica Cuyo* ( $M_w=333.000$  g/mol) y un PPg de *Uniroyal Chemical* ( $M_w=76.500$  g/mol, 1% p/p de anhídrido maleico). La arcilla usada como carga es una MMT organofílica comercial (Nanomer L44P de *Nanocor*) modificada con haluro de dialquilamonio.

Los compuestos se prepararon mezclando los polímeros con la arcilla durante 15 min en un mezcladora *Brabender Plastograph* a 185°C y 50 rpm bajo atmósfera de nitrógeno. Las mezclas obtenidas se identifican con códigos PI5-yz donde el 5 hace referencia a la concentración del 5% p/p de arcilla, y las letras yz a la relación en peso entre PPg(y) y la arcilla(z).

La estructura de las arcillas y los compuestos se analizó por microscopía electrónica de transmisión (TEM, *Jeol 100CX*), microscopía electrónica de barrido (SEM, *LEO EVO-40 XVP*) y difracción de rayos X (DRX, *Phillips*

*PW1710*) a temperatura ambiente usando radiación CuK $\alpha$ . Los módulos dinámicos se midieron en un reómetro rotacional (*Rheometrics RDAII*) usando flujo de corte oscilatorio de pequeña amplitud entre platos paralelos bajo atmósfera de nitrógeno. El módulo elástico ( $G'$ ) y el viscoso ( $G''$ ) fueron medidos a frecuencias entre 0.04 y 400 s $^{-1}$  y temperaturas entre 180 y 222°C. El rango de comportamiento viscoelástico lineal de cada material se determinó haciendo barridos de deformación dinámica a frecuencia constante.

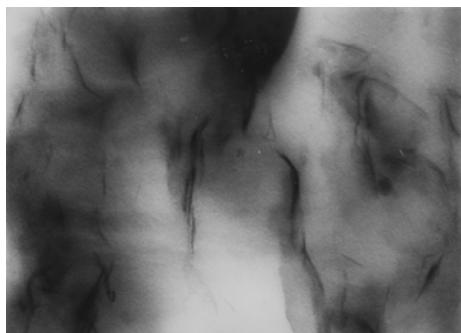
## RESULTADOS Y CONCLUSIONES

En la Tabla 1 se muestran los valores de los espaciados basales estimados a partir de DRX de la arcilla y los compuestos. Los resultados muestran que el espaciado basal ( $d_{001}$ ) de la arcilla en los compuestos es mayor que en la arcilla original y que éste aumenta con la concentración de PPg.

**Tabla 1.** Espaciado basal [nm] de la arcilla y los compuestos

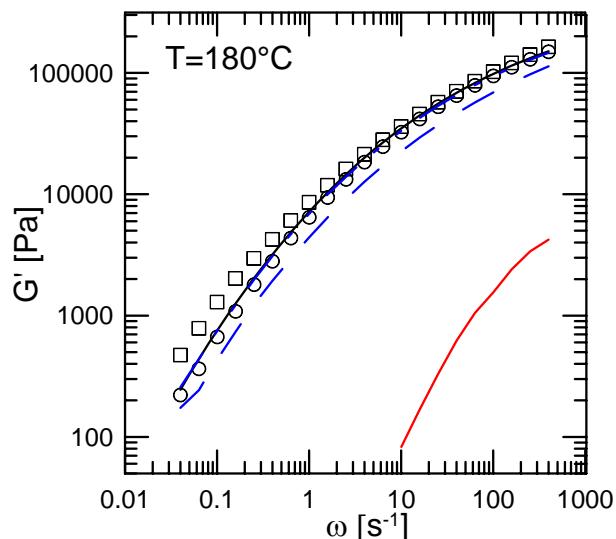
Materiales	$d_{001}$	$d_{002}$	$d_{003}$
Arcilla	2.6	1.3	---
PI5-0	3.0	1.7	---
PI5-13	3.1	2.6	1.3
PI5-11	2.9	1.3	---
PI5-21	3.2	1.4	---
PI5-31	3.3	1.4	---

La dispersión de la arcilla en el PP también fue analizada mediante las técnicas de TEM y SEM. Como ejemplo, en la Figura 1 se presenta una imagen de TEM correspondiente a la mezcla PI5-31. Esta imagen demuestra una muy buena dispersión de la arcilla en el polímero y permite diferenciar claramente regiones de láminas intercaladas (con unas pocas láminas apiladas) y exfoliadas. Este sistema podría describirse como una mezcla intercalada/exfoliada. El análisis de las micrografías de las diferentes mezclas muestra que la dispersión de la arcilla en el polímero mejora a medida que el contenido de PPg aumenta. Esto coincide con los resultados de DRX donde se observa una disminución de la intensidad del pico  $d_{001}$  a medida que el porcentaje de PPg aumenta.

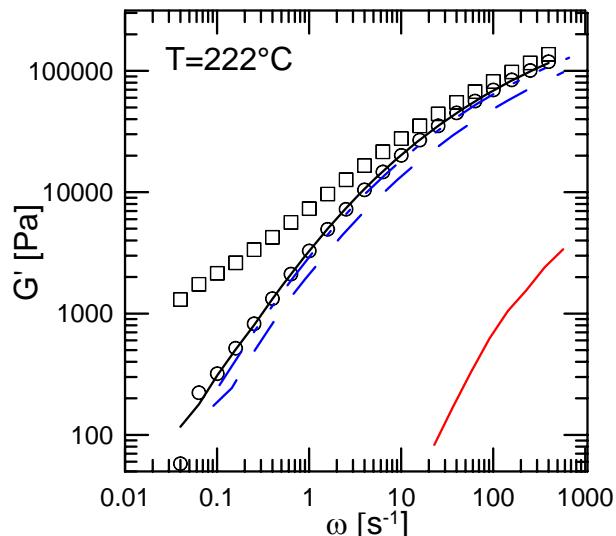


**Fig. 1.** Imagen TEM de la mezcla PI5-31. La foto corresponde a una sección de 1365×975 nm.

En las Figuras 2 y 3 se presentan los módulos elásticos de los polímeros y dos de los compuestos a las temperaturas de 180 y 222°C. Los valores de  $G'(\omega)$  de las mezclas PP/PPg se ubican entre los de PP y PPg aunque resultan algo mayores que los predichos por la regla de mezclado logarítmica. Por otra parte, todos los compuestos presentan módulos elásticos levemente mayores que el de sus respectivas matrices PP/PPg. Este efecto es debido a la influencia de la carga inorgánica. Como se puede ver en las figuras, y como es de esperar, a medida que la temperatura aumenta, el módulo elástico de los polímeros y las mezclas PP/PPg disminuye. Lo mismo sucede en el caso de la mezcla PI5-13. Un resultado inesperado es el efecto de la temperatura sobre el módulo elástico a bajas frecuencias de los compuestos con alto contenido de PPg (PI5-11, PI5-21 y PI5-31). Como se puede observar comparando los resultados a 180 y 222°C, y contrariamente a lo esperado, los módulos a alta frecuencia se incrementan con el aumento de la temperatura. Por otra parte, cuando se vuelve a realizar un ensayo dinámico a 180°C sobre una muestra de uno de estos materiales usada en una serie de barridos de frecuencias a temperaturas crecientes entre 180 y 222°C, se obtienen módulos elásticos mayores que los medidos en el ensayo inicial. Este efecto es más marcado a medida que el porcentaje de PPg aumenta. Cabe mencionar que este comportamiento reológico fue acompañado por la aparición de burbujas una vez finalizados los ensayos reológicos. Sin embargo, tanto la presencia de burbujas como el incremento de temperatura debería producir una disminución de los módulos dinámicos. Por este motivo resulta llamativo el comportamiento encontrado. Este podría deberse a la presencia de una nueva especie química, producto de una reacción química entre los materiales presentes en el compuesto, o a la presencia de una nueva morfología. Cabe mencionar que el análisis realizado por SEM sobre muestras de PI5-31 tal como se obtiene de la mezcladora, ya evidencia la presencia de micro-burbujas no vistas en el compuesto PI5-13. El comportamiento reológico de los compuestos analizados no muestra el gran aumento del módulo elástico a bajas frecuencias reportados por otros autores en comparación con los correspondientes a las matrices poliméricas (Solomon *et. al.*, 2001; Mishra y Hwang, 2005).



**Fig. 2.** Módulo elástico de PP (—), PPg (—), PP/PPg (93.3/1.7) (— - -), PP/PPg (80/15) (— - -), PI5-13 (○) y PI5-31 (□) a 180°C.



**Fig. 3.** Módulo elástico de PP (—), PPg (—), PP/PPg (93.3/1.7) (— - -), PP/PPg (80/15) (— - -), PI5-13 (○) y PI5-31 (□) a 222°C.

## REFERENCES

- Manías, E., A. Touny, L. Wu, K. Strawhecker, B. Lu, T. Chung, “Polypropylene/montmorillonite nanocomposites. Review of the synthetic routes and material properties”, *Chem. Mater.*, 13, 3516-3523 (2001).
- Mishra, J., K. Hwang, C. Ha, “Preparation, mechanical and rheological properties of thermoplastic polyolefin (TPO) / organoclay nanocomposite”, *Polymer*, 45, 1995-2002 (2005).
- Solomon, M., A. Almusallan, K. Seefeldt, A. Somwangthanaroj, P. Varadan, “Rheology of PP/clay hybrid materials”, *Macromolecules*, 34, 1864-1872 (2001).
- Utracki, L.A., *Clay-Containing Polymeric Nanocomposites*, Rapra Technology, UK (2004).

# PROPRIEDADES DINÂMICO-MECÂNICAS DE COMPÓSITOS DE POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE E FIBRAS TÊXTEIS

R. C. R. NUNES, M. FINKLER†, A. J. ZATTERA, M. ZENI

† Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas - Departamento de Engenharia Química - Laboratório de Polímeros

‡ Universidade de Caxias do Sul – Rua Francisco Getúlio Vargas, 1130 – Bairro Petrópolis, CEP: 95070-560 – Brasil

[runes@ima.ufrj.br](mailto:runes@ima.ufrj.br), [mfinkler@ucs.br](mailto:mfinkler@ucs.br), [ajzatter@ucs.b](mailto:ajzatter@ucs.b), [mzandra@ucs.br](mailto:mzandra@ucs.br)

## INTRODUCÃO

O setor têxtil é um dos segmentos de maior tradição dentro do segmento industrial, contando com uma posição de destaque na economia dos Países mais desenvolvidos e carro-chefe do desenvolvimento de muitos dos chamados Países emergentes, que devem a sua indústria têxtil o papel de destaque que exercem, hoje, no comércio mundial de manufaturas.

Em 2002 o consumo geral de fibras têxteis no mundo foi de 62,7 milhões de toneladas, das quais 26,2 milhões de fibras naturais (algodão, lã, linho, rami, seda) e o restante (36,5 milhões de toneladas) de fibras artificiais e sintéticas (Relatório Setorial da Cadeia Têxtil Brasileira, 2004).

Em 2003, no setor de malharia, a região Sul produziu 58,6% do total de malhas no Brasil. Neste mesmo setor, a produção de algodão na região Sul foi de 72,3% e a de malhas sintéticas foi de 26,4%. A fibra acrílica ocupa espaço próprio no setor de confeccionados têxteis como o melhor substituto da lã devido as suas características, e por este motivo, é muito utilizada na região nordeste do Rio Grande do Sul (Filha, 2005).

Segundo o relatório fornecido pela FEPAM (Fundação Estadual de Proteção Ambiental), os resíduos sólidos industriais não perigosos gerados pelo setor da indústria têxtil no Rio Grande do Sul são cerca de 11.789 toneladas/ano (Roessler, 2003). Estes dados motivaram a realização deste trabalho, visando o reaproveitamento dos resíduos da indústria têxtil através da incorporação destes em polietileno de alta densidade (HDPE). A escolha do HDPE se deve ao fato de ser um produto nacional, ter baixo custo, aceitar a incorporação de grande quantidade de carga, e ser de fácil processamento (Albuquerque, 2001).

## METODOLOGIA

### Materiais Utilizados

Os materiais utilizados neste trabalho foram o HDPE (polietileno de alta densidade), de marca HC 7260 LS, fornecido pela Ipiranga Petroquímica S.A. O resíduo de fibras foi doado pela Malharia Stumpf Ltda (Caxias do Sul), com a seguinte composição: 50% acrílico e 50% algodão em peso, e o aditivo compatibilizante escolhido foi o Polybond 3009, produzido pela Crompton Co, sendo um composto (máster) de anidrido maleico graftizado no HDPE, recomendado para compósitos de fibras em polímeros apolares.

### Metodologia para a obtenção dos compósitos

Para a obtenção dos compósitos foi necessário desfiar o resíduo de fibras, que foi doado em forma de rebarbas, para aumentar a área superficial, facilitando sua incorporação ao HDPE, este resíduo foi desfiado durante oito minutos, em equipamento do tipo aglutinador de alta velocidade marca M. H Equipamentos Ltda. O resíduo desfiado foi incorporado na resina de HDPE nas proporções de 0, 10, 20, 30, 40 e 50% em peso, tendo como quantidade total 65 gramas (100%), equivalendo a 100% de carga máxima no processador. Estas composições estão identificadas pela letra A. Para melhorar a dispersão e distribuição das fibras na matriz, foram adicionados 5 phr (partes por 100 partes de resina) de agente de acoplamento Polybond 3009. Estes últimos compósitos estão identificados pela letra B. As proporções testadas foram processadas em duas velocidades: pré-mistura (velocidade 1, igual a 2.5065 rpm) e fusão e homogeneização da mistura (velocidade 2, igual a 5.145 rpm) em equipamento misturador do tipo DRAIS, marca M. H. Equipamentos Ltda, o tempo máximo de mistura foi 50 segundos.

### Metodologia para a obtenção dos corpos de prova

A partir do material processado foram obtidas, através de moldagem por compressão em prensa com aquecimento, chapas de 16,5 mm de comprimento por 14,0 mm de largura e 3 mm de espessura. As amostras foram prensadas durante cinco minutos em prensa marca Schulz modelo PHS 15 T, a 150°C numa pressão de 5,94 MPa. A partir das chapas prensadas foram usinados corpos de prova e todos os compósitos foram caracterizados através de análises dinâmico-mecânicas. A análise dinâmico-mecânica (DMA) é capaz de fornecer informações a respeito do comportamento viscoelástico do sistema, desmembrando o módulo em duas componentes: a contribuição elástica e viscosa (Lucas, 2001).

## RESULTADOS

As Figuras 1, 2, 3 e 4 ilustram, respectivamente os módulos de armazenamento e perdas para as Amostras A e B.

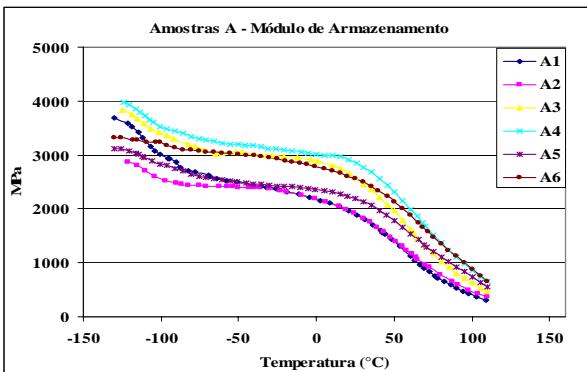


Fig. 1

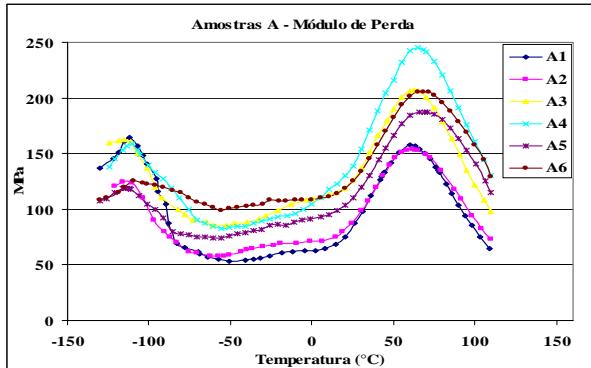


Fig. 2

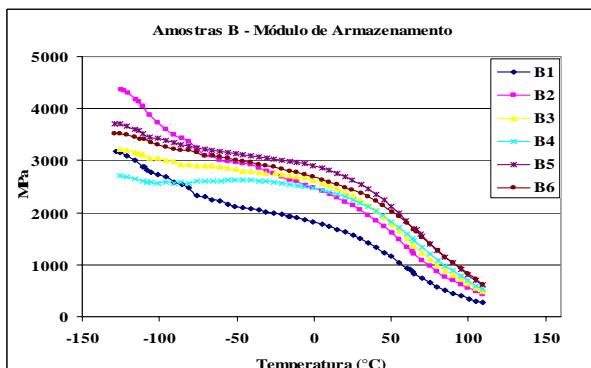


Fig. 3

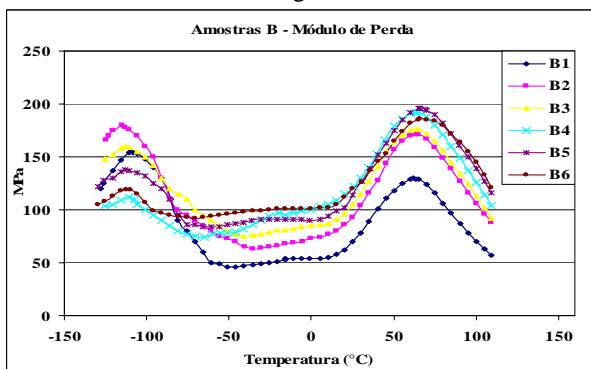


Fig. 4

Os gráficos ilustram, basicamente, as relaxações do HDPE, já que as relaxações da fibra acrílica e do algodão acontecem à temperaturas mais elevadas. Na análise de DMA, os polietilenos exibem 3 picos de perda mecânica que são picos convencionalmente designados de  $\gamma$ ,  $\beta$  e  $\alpha$ , estando situados nos intervalos entre 150 e -120°C, -30 e +10°C, 70 e 80°C, respectivamente. A relaxação  $\alpha$  ocorre devido à presença de regiões

cristalinas do polímero. A relaxação  $\beta$  é atribuída à relaxação das ramificações da cadeia, no caso de HDPE, essas relaxações são menos evidentes devido a falta de ramificações na cadeia polimérica. A relaxação  $\gamma$  é consequente do movimento do movimento de unidades metilênicas presentes nos domínios amorfos do polímero (Neves, 1990).

Os gráficos ilustram que os módulos de perda e armazenamento aumentam com a incorporação de fibras, devido ao aumento da rigidez do compósito. Para as figuras 2 e 4 é possível visualizar um pequeno deslocamento da temperatura na relaxação  $\alpha$  com a incorporação de fibras, isto ocorre por que a relaxação, devido a Tg da fibra acrílica, se sobrepõe a relaxação  $\alpha$ .

## CONCLUSÕES

A utilização do resíduo da indústria têxtil, através do desenvolvimento de compósitos com polietileno de alta densidade, é viável através da metodologia utilizada.

Com a incorporação de fibras ocorre um aumento nos módulos de perda e armazenamento avaliados através da análise de DMA, isto ocorre devido ao aumento da rigidez dos compósitos causado pela utilização de fibras.

## REFERÊNCIAS

- Relatório Setorial da Cadeia Têxtil Brasileira, Instituto de Estudos e Marketing Industrial – São Paulo, Agosto de 2004.
- D. C. M. Filha, A. Corrêa. “O complexo Têxtil”, 04 de abril de 2005.
- Relatório sobre a geração de resíduos sólidos industriais no Estado do Rio Grande do Sul. H. L. Roessler – RS, maio 2003.
- J. A. C. Albuquerque. “Planeta Plástico”. Editora Sagra Luzzatto, Pg 97, 98, 2001.
- E. F. Lucas; B. G. Soares, E. E. C. Monteiro, Caracterização de polímeros – determinação do peso molecular e análise térmica, E-papers Serviços Editoriais, São Paulo, 2001.
- C. J. A. Neves, Caracterização e algumas relações estrutura-propriedades do polietileno linear de baixa densidade, Dissertação de Mestrado, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1990.

## EFFECTO DE LA ESTRUCTURA CRISTALINA Y DE FASES SOBRE LA TRANSPARENCIA DE MEZCLAS MULTICOMPONENTES DE PP

D. ERCOLI, G. GOIZUETA, y N. CAPIATI

PLAPIQUI (Univ. Nacional del Sur - Conicet) – Camino La Carrindanga km.7 - (8000) Bahía Blanca – Argentina  
[dercoli@plapiqui.edu.ar](mailto:dercoli@plapiqui.edu.ar) ; [ggoizueta@plapiqui.edu.ar](mailto:ggoizueta@plapiqui.edu.ar) ; [ncapiati@plapiqui.edu.ar](mailto:ncapiati@plapiqui.edu.ar)

### INTRODUCCION

El Polipropileno (PP) ocupa un sector muy importante del mercado de películas plásticas utilizadas en envases. Esto se debe en parte a su bajo costo, su adaptabilidad a distintos métodos de procesamiento y requerimientos de comportamiento final, su baja densidad y fácil reciclabilidad (Brody, 1997; Hanlon, 1998). Sin embargo, una de las desventajas que limitan su uso en ciertas aplicaciones específicas como material para packaging, está dada por la escasa transparencia. Este comportamiento se asocia con la dispersión que sufre la luz en los bordes de las esferulitas de gran tamaño y en las interfas entre regiones cristalinas y amorfas.

La utilización de agentes nucleantes permite reducir el tamaño promedio de las esferulitas y mejorar la transparencia del material. Otra vía utilizada es la copolimerización con pequeñas cantidades de un comónómero, generalmente etileno, lo cual conduce a reducir la perfección de los cristales y también a mejorar la transparencia.

Por otra parte, en algunas aplicaciones en las que se requieren altas resistencias al impacto a bajas temperaturas, se utilizan mezclas de PP con elastómeros y polietilenos (Utracki, 2002). Los polietilenos contribuyen a facilitar la dispersión del elastómero en la matriz de PP y balancear la relación tenacidad/rigidez de la mezcla final. Estas mezclas inmiscibles proveerían interfas adicionales para la dispersión de la luz y por lo tanto serían menos transparentes que el PP (Sperling, 1997).

En este trabajo, se presentan resultados de un estudio sobre las características de mezclas de alto impacto de PP con elastómeros etileno-propileno (EPDM) y polietileno lineal de baja densidad (LLDPE). Se analizan las propiedades ópticas y las características de la morfología cristalina y de fases mediante Microscopía Óptica (MO) y Electrónica de Barrido (SEM).

### EXPERIMENTAL

Se utilizaron los siguientes polímeros comerciales: PP (Mw= 250000, LLDPE (Mw= 54000), EPDM (relación E/P= 66/34).

Las mezclas se prepararon en un extrusor de doble tornillo (D= 35 mm, L/D=20) contrarrotante a 15 rpm. El estudio de las propiedades ópticas se realizó sobre

muestras moldeadas por compresión de PP puro, una mezcla binaria PP(80%)/EPDM(20%) y una mezcla ternaria PP(80%)/ LLDPE(10%)/EPDM(10%), en adelante denominadas 80/20 y 80/10/10 respectivamente. La estructura de las fases se analizó utilizando un Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) de presión variable. Para ello se prepararon superficies planas con un ultramicrotomo operando a -70°C, de las que luego se extrajo el EPDM con tolueno en ultrasonido. La estructura cristalina se analizó con un Microscopio Óptico (MO) de Luz Polarizada sobre cortes de espesor  $\geq 1 \mu\text{m}$ . Las imágenes digitales obtenidas por MO y SEM fueron procesadas y analizadas mediante el software AnalySIS.

La relación entre la luz transmitida y la incidente ( $I/I_0$ ) para cada muestra, se obtuvo colocándola entre polarizadores en un sistema de fuente de luz láser y detector.

### RESULTADOS

En las fig. 1 y 2 se muestran micrografías obtenidas mediante SEM para las mezclas 80/20 y 80/10/10, respectivamente. La magnificación utilizada es 8600x. Las zonas oscuras corresponden a las partículas dispersas de EPDM (o LLDPE rodeadas de EPDM) en la matriz de PP. El contraste topográfico se generó al disolver las partículas con tolueno. Los diámetros promedio en número para ambas mezclas son de  $\approx 0.6 \mu\text{m}$  y los diámetro promedio en peso  $\approx 1.4 \mu\text{m}$  y  $\approx 1.0 \mu\text{m}$ , respectivamente. El LLDPE contribuye a mejorar la dispersión del elastómero, angostando la distribución de tamaños de las partículas.

En la tabla 1 se presentan los resultados obtenidos para la relación  $I/I_0$ . Se observa que dicha relación es mayor en la mezcla ternaria que en el PP, indicando que esta mezcla es más transparente. En el caso de la mezcla binaria sin embargo la relación disminuye, siendo menos transparente que PP.

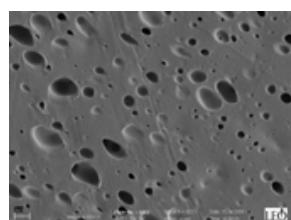


Fig.1. 80/20 (8600x)

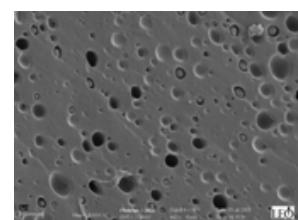


Fig.2. 80/10/10 (8600x)

Tabla 1

Muestra	I/I <sub>0</sub>
PP	0.3
80/20	0.02
80/10/10	0.5

La mayor transparencia de la mezcla ternaria se debería a modificaciones en la morfología cristalina de la matriz de PP. Los resultados obtenidos en trabajos previos mediante Difracción de Rayos X de ángulo medio (WAXS), indicaron que no se producen modificaciones en la estructura cristalina  $\alpha$  del PP por la presencia de los otros dos polímeros. Por otra parte, resultados obtenidos mediante Difracción de Rayos X de ángulo bajo (SAXS) en mezclas de PP con elastómero EPR y LLDPE, indicaron que estos polímeros no solo se dispersarían en dominios de  $\approx 1 \mu\text{m}$ , sino que además se ubican en las zonas interlamelares, produciendo modificaciones en la morfología lamellar (Dailoff, 2000).

En las figuras 3 a 5 se presentan micrografías obtenidas mediante MO a 400x. En el caso del PP (fig. 3), se observa una estructura con un patrón típico de cruz de malta, característico de organizaciones lamellares esferulíticas cuando son observadas entre polarizadores cruzados. Se midieron los tamaños de las esferulitas a partir del análisis de micrografías obtenidas de distintas zonas de la muestra, obteniéndose un valor promedio de  $\approx 15 \mu\text{m}$ .

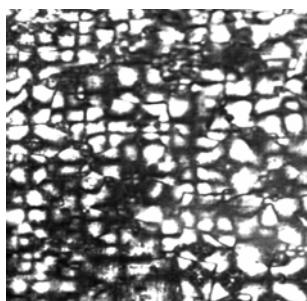


Fig. 3. PP puro (400x)

En las figs 4 y 5 se muestran imágenes obtenidas para las mezclas 80/20 y 80/10/10 respectivamente, a 400x. En ambos casos, no se observaron estructuras esferulíticas, siendo las morfologías encontradas muy diferentes al PP puro, con patrones complejos y poco definidos.

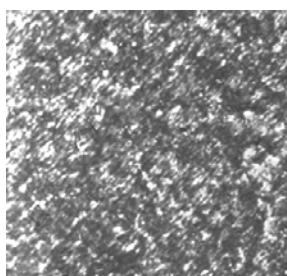


Fig.4. 80/20 (400x)

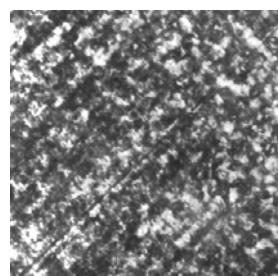


Fig.5. 80/10/10 (400x)

Los resultados obtenidos nos sugieren que las modificaciones en la estructura cristalina de PP observadas en el MO para las mezclas, no ocasionan las diferencias en intensidad de luz transmitida. Es probable que las mejoras obtenidas en la mezcla ternaria sean debidas a modificaciones a nivel de la morfología lamellar.

## REFERENCIAS

- Brody A. L., Marsh K.S., The Wiley Encyclopedia of Packaging Technology, Second Ed., J. Wiley & Sons, Inc., New York, 765, 1997  
 Hanlon J. F., Kelsey R., Forcinio H. E., Handbook of Package Engineering, Third ed., Technomic Publishing Co., Inc., Lancaster, 251, 1998  
 Utracki L.A. Polymer Blends Handbook, Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 1032, 2002  
 Sperling L. H., Polymeric Multicomponent Materials, J. Wiley & Sons, Inc, New York, 55, 1997  
 M. Dailoff, M. Miranda, I. Torriani, D. Ercoli, G. Goizueta, N. Capiati, 7<sup>th</sup>. Latin American and 5<sup>th</sup> Ibero American Polymer Symposium, I Simposium Latinoamericano de Quitina y Quitosana, 396, La Habana, (2000)

## CONCLUSIONES

## POLYURETHANE FOAMS BASED ON NATURAL RESOURCES

G. DELL'ARCIPRETE, M.I ARANGUREN, M. MOSIEWICKI, N.E. MARCOVICH

Chemical Engng. Department – INTEMA (Uni. Nacional de mar del Plata – Conicet) – Juan B. Justo 4302 – (7600) Mar del Plata - Argentina.

[dellarciprete@fimdp.edu.ar](mailto:dellarciprete@fimdp.edu.ar) ; [marangur@fimdp.edu.ar](mailto:marangur@fimdp.edu.ar) ; [mirna@fimdp.edu.ar](mailto:mirna@fimdp.edu.ar) ; [marcovic@fimdp.edu.ar](mailto:marcovic@fimdp.edu.ar)

### INTRODUCTION

There is an ample variety of reactivities that can be used in the synthesis of polyurethanes (PU), the possibilities for their formulation are almost unlimited and allow to obtain materials with properties from those of flexible elastomers to rigid crosslinked PU, that can be used as structural materials. Nevertheless, the majority of the polyols used for polyurethane manufacture are derived from petroleum reserves (Chian and Gan, 1998). Since petrochemical sources are rapidly diminishing and the number of applications of polyurethanic materials continues to increase, an alternative source for producing them becomes more important. Natural oils, which can be derived from both plant and animal sources, are found in abundance in all parts of the world, making them an ideal alternative chemical feedstock (Knot et al, 2001). In addition, natural fibers are a low density and sustainable natural resource, and become an attractive alternative of cheap reinforcement for polymeric materials (Marcovich et al, 1998).

The aim of this work is to obtain wood flour reinforced rigid polyurethane foams using a polyol derived from castor oil. The relationship between filler content, density and the resulted thermal and mechanical properties is presented.

### MATERIALS AND METHODS

Wood flour (WF) from *Pino Elliotis* was selected as the reinforcement / reactive filler, due to its low density and high availability in our country. Particles with average diameter  $\leq 64 \mu\text{m}$  were used. Before being incorporated, the wood flour was dried in a vacuum oven at 70°C until constant weight was achieved. The OH value of the wood flour was determined using a back titration technique. In this case, a measured weight of wood flour was mixed with excess of MDI. After the reaction was completed, the free NCO groups were determined according to the technique described elsewhere (Urbansky et al, 1977). The resulting value was 233.3 mgKOH / g.

The natural polyol was obtained from castor oil (Parafarm®, Argentina) through alcoholysis (Hu et al, 2002). The castor oil (previously dried until constant weight), dry triethanolamine (1:3 mol ratio) and LiOH (catalyst, 0.2 wt% based on total reactants) were stirred together in a flask at 150°C during 180 min. The hydroxyl value of initial castor oil was 169.3 mgKOH / g and it was increased up to 449 mgKOH / g after reaction. Both reported values were determined by analytical techniques (Urbansky et al, 1977).

The isocyanate crosslinker was a 4,4'-

diphenylmethane diisocyanate (MDI) prepolymer (Rubinate 5005, Huntsman Polyurethanes, USA) with an equivalent weight of 131 g/eq.

The neat polyurethane was formulated with an Index = 126 (equivalents NCO / equivalents OH from polyol), however, as the wood flour OH groups took part in the reaction, the Index was increased as the wood flour mass content increases up to 139.6 to prepare foams containing 15wt% filler.

The foams were obtained by vessel molding, at room temperature. The polyol (previously dried), surfactant agent (Tergostab B8404 Hunstman Polyurethanes, 1.5%wt respect to the total weight) catalyst (tertiary amine, Tergoamin DMCHA, Hunstman polyurethanes, 0.1%wt respect to the total weight) and the foaming agent (HCFC, 141b, Hunstman polyurethanes, 10%wt respect to the total weight) were manually mixed together in a container and after that the MDI (or MDI + wood flour, to obtain a reinforced foam) were added. The system was mechanically mixed again for 20 seconds and then the foam was allowed to freely rise.

*Density measurements:* the density of the foams were obtained as the ratio between the weight and the volume of a cubic sample. The weight was measured with a precision of 0.001 g and the sample dimensions with 0.01 mm.

*Thermal conductivity:* the thermal conductivity of the foams was determined using the “hot wire method” (HWM), a transient test, using an ad-hoc equipment.

*Compression tests:* Specimens of 5x5x3 cm were cut from the middle part of the foams and tested at room temperature and 2.5 mm/min in an INSTRON 8501 Universal testing machine, according to the ASTM D 1621. At least three specimens of each sample were used, and the average values are reported.

### RESULTS AND DISCUSSION

The viscosity of the natural polyol, determined at 26 °C, was 700 cp, a very low value if compared with that of commercial polyols (i.e. 12500 cp for the Rubinol R124, Hunstman Polyurethanes). This low viscosity is very desirable to reduce the mixing times and to obtain homogeneous reinforced foams when using relatively high filler contents. The obtained polyol is highly hydrophilic due to its high OH value.

The rinsing behavior of the foams with different WF content is shown in table 1. The characteristics times are higher than those found in literature (Jin et al, 2002), but still in the range of operation conditions for making rigid PU foams. The foaming reaction rate is slightly faster as WF concentration increases. No characteristic string point was observed in all cases.

Table 1. Characteristic foam rising times.

WF (wt%)	Time (s)			
	Cream	Half cup	Full cup	End of rise
0	67 ± 2	94 ± 4	111 ± 4	166 ± 13
10	72 ± 3	94 ± 6	112 ± 9	157 ± 8
15	77 ± 2	111 ± 5	134 ± 5	155 ± 7

The physical properties of unreinforced and reinforced samples are presented in Table 2. The densities of the reinforced foams are nearly as low as that of the neat one. Moreover, all the measurements are in the range of those found in literature (Jin et al, 2002). On the other hand, the thermal conductivity of the filled sample is 15% higher than the corresponding to the neat foam, and both values are somewhat higher than those reported for synthetic polyol based rigid foams (20-30 mW/m°C, Jin et al, 2002; Capurro, 2002). The thermal conductivity of these materials depends on their cellular structure. In this case, if the addition of WF induces the increase of the proportion of open or smaller cells, an increase in this property is expected. The characteristics of the reinforced foam cells will be studied in the future.

Table 2. Density and thermal conductivity.

WF (wt%)	Density (Kg/m <sup>3</sup> )	Thermal conductivity (mW/m°C)
0	37.6 ± 0.5	39.4 ± 4.3
10	37.7 ± 0.1	-
15	38.8 ± 1.8	45.3 ± 1.0

The effect of the foam density in the mechanical properties was investigated. To do this, specimens for compression test were cut from different heights of a free-rise foam. All the selected specimens showed homogeneous cell size and shape. The compression modulus (E), yield strength ( $\sigma_y$ ), and the elongation at yield ( $\varepsilon_y$ ) of unreinforced foams, as a function of the foam density, are presented in Table 3. The compression modulus and strength increase with density, as expected. The yield strain does not show a clear trend.

The compression mechanical properties of the reinforced foams, as a function of the wood flour content, are presented in Table 4. Both, the compression modulus and strength decreases as WF concentration increases, although the density of the reinforced foams (presented in Table 2) is slightly higher. As part of the natural polyol content in the reinforced foams was replaced by WF, this behavior could be attributed to more fragile cell walls of a foam containing increasing WF-MDI bonds with respect to that of the matrix obtained by polyol-MDI bonds.

Table 3. Compression properties of neat foams.

Density (Kg/m <sup>3</sup> )	E (MPa)	$\sigma_y$ (KPa)	$\varepsilon_y$ (%)
37.6 ± 0.5	3.4 ± 0.8	178.8 ± 59.6	7.1 ± 0.7
39.8 ± 0.6	4.1 ± 1.2	163.6 ± 32.4	5.4 ± 0.5
41.8 ± 0.7	4.7 ± 0.1	217.6 ± 32.0	6.2 ± 0.5
46.4 ± 1.1	5.8 ± 0.9	264.0 ± 14.4	6.7 ± 0.3

Table 4. Compression properties of filled foams.

WF (wt%)	E (MPa)	$\sigma_y$ (KPa)	$\varepsilon_y$ (%)
0	3.4 ± 0.8	178.8 ± 59.6	7.1 ± 0.7
10	2.7 ± 0.3	135.6 ± 17.2	6.3 ± 1.2
15	2.1 ± 0.2	116.8 ± 4.80	7.1 ± 0.5

## CONCLUSIONS

A low viscosity, very hydrophilic natural polyol was obtained by castor oil alcoholysis.

Rigid foams and WF reinforced rigid foams were successfully prepared. The WF reacts with the MDI and thus, acceptable foams can be prepared using up to 15wt% of reinforcement, even though the compression properties decreases and the thermal conductivity increases as WF concentration increases.

The characteristic times are larger when using the natural polyol (with respect to those obtained with commercial ones), and this allow to achieve uniform mixtures.

## REFERENCES

- K. S. Chian, L. H Gan,, *J Appl Polym Sci*, **68**, 509-515 (1998).  
 S.N. Knot, J.J. Lasala, E. can, S.S. Morye, G.I. Williams, G.R. Palmese, S.H. Kusefoglu, R.P. Wool, *J Appl Polym Sci*, **82**, 703-723 (2001).  
 N.E. Marcovich, M.M. Reboreda, M.I. Aranguren, *J Appl Polym Sci*, **70**, 2121-2131 (1998).  
 Y.H. Hu, Y. Gao, D.N. Wang, C.P. Hu, S. Zhu, L. Vanoverloop, *J Appl Polym Sci*, **84**, 591-597 (2002).  
 J. Urbanski, In: *Handbook of Analysis of Synthetic Polymers and Plastics*, J. Urbanski, W. Czerwinski, K. Janicka, F. Majewska, H. Zowall, Eds., Poland: John Wiley & Sons, Inc., Chap. 1, p. 48-53 (1977).  
 J.F. Jin, Y.L. Chen, D.N. Wang, C.P. Hu, S. Zhu, L. Vanoverloop, D. Randall, *J Appl Polym Sci*, **84**, 598-604 (2002).  
 C.J. Capurro. “Utilización de lignina en la producción de espumas poliuretánicas comerciales” Tesina de grado, Universidad Nacional de Mar del Plata, 2002.

# POLIMERIZACIÓN EN PRESENCIA DE ARCILLAS MODIFICADAS ORGANOFILICAMENTE. PROPIEDADES MECÁNICAS

C.J.PEREZ<sup>1</sup>, M.A.CARDENAS<sup>2</sup>, J.M.PASTOR<sup>2,3</sup> y J.M. CARELLA<sup>1</sup>

<sup>1</sup> INTEMA (Univ. Nacional de Mar del Plata - Conicet) – J.B. Justo 4302 - (7600) Mar del Plata – Argentina

<sup>2</sup>Fundación para la Investigación y Desarrollo en Transporte y Energía (CIDAUT), Parque Tecnológico de Boecillo. P. 209, 47151, Boecillo, Valladolid, España.

<sup>3</sup>Departamento de Física de la Materia Condensada – E.T.S.I.I. – Universidad de Valladolid – 47011 Valladolid – España.

[cjperez@fi.mdp.edu.ar](mailto:cjperez@fi.mdp.edu.ar)

## INTRODUCCION

El sistema de polimerización en presencia de arcillas modificadas organofílicamente se ha usado extensamente para preparar nanocompuestos, desde que los primeros trabajos fueron publicados por los investigadores de Toyota (Usuki, 1993). En éstos las arcillas eran modificadas con un aminoácido, que luego reaccionaba con monómeros del mismo tipo por condensación, para formar poliamida que exfolia las lamelas de arcilla y sirve de anclaje con la matriz de polímero reforzada por la arcilla. El polímero formado cumple la doble función de incrementar el espaciado interlamelar de la arcilla, y formar parte o unión con la matriz polimérica que es el material de uso final.

En este trabajo se estudian experimentalmente los efectos de polimerización de estireno en presencia de arcillas modificadas previamente con dos tipos de moléculas orgánicas que poseen en su estructura dobles ligaduras. Después del proceso de modificación se produce una polimerización en presencia de la arcilla modificada orgánicamente, para copolimerizar el monómero con las moléculas del modificador por reacción con las dobles ligaduras presentes, e intentar de esa forma un anclaje eficiente del polímero sobre la superficie de la arcilla. Se utilizan dos tipos de arcillas comerciales y dos tipos de modificadores organofílicos que poseen distintos pesos moleculares y distinta concentración de dobles ligaduras en su estructura. Se utiliza como referencia una arcilla modificada comercial.

## EXPERIMENTAL

Los modificadores organofílicos usados son dos: oleilamina (OLA), y dialilamina (DAA). La dialilamina posee una concentración de dobles ligaduras 5,5 veces superior a la oleilamina. Las arcillas utilizadas fueron dos: una comercial modificada provista por Süd-Chemie (NANOFIL 8) y una provista por Tolsa SA (España) identificada como “Tolsa”, con una CEC de 80 meq/100g, que fue activada por tratamiento con NaCl. Las modificaciones organofílicas se realizaron en suspensión acuosa, a 80 °C, utilizando HCl como agente protonante para formar las sales de amonio cuaternarias. El monómero usado en la polimerización es Estireno y el iniciador de polimerización AIBN (Wang, 2002). Las

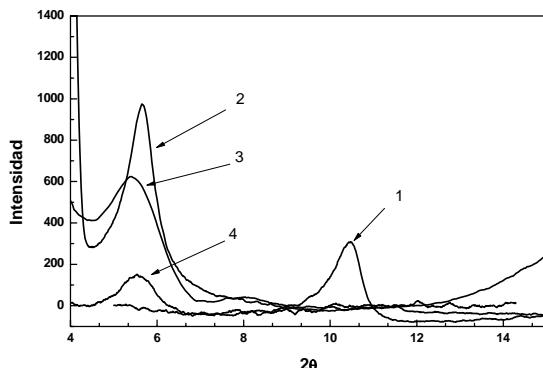
polimerizaciones se realizaron en solución de tolueno, a 60 °C, y las concentraciones de iniciador y arcilla fueron 1 y 30% en peso respectivamente con respecto al monómero. El producto de la polimerización fue lavado con acetona para eliminar el estireno monómero sin reaccionar y polímero de bajo peso molecular no anclado químicamente a la arcilla. Finalmente se mezcló PS comercial (Innova 4600, Petrobras) denominado como PSc, con diferentes porcentajes de la arcilla modificada por polimerización de estireno “in situ” (1-3% en peso), utilizando un mezclador interno discontinuo a una temperatura de 180°C durante 10 min.

Las propiedades mecánicas dinámicas se midieron utilizando un equipo DMA Perkin-Elmer (DMA2e). Se prepararon placas por moldeo por compresión, y se cortaron y pulieron probetas de 25 x 1 x 3 mm. Y se ensayaron en modo de flexión dinámica de viga doblemente empotrada (*dual cantilever*), a una frecuencia de 1Hz, desde temperatura ambiente hasta sobrepasar la temperatura de transición vítreo del PSc. Para ensayos de polímeros termoplásticos a temperaturas cercanas y por encima de su temperatura de transición vítreo, el ensayo en modo de viga doblemente empotrada brinda resultados más repetitivos y de calidad muy superior cuando se lo compara con el método de flexión en tres puntos.

Los ensayos de Rayos X fueron realizados a temperatura ambiente utilizando un equipo PW 1710 equipado con generador CuK $\alpha$  ( $\lambda = 1.54\text{\AA}$ ).

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

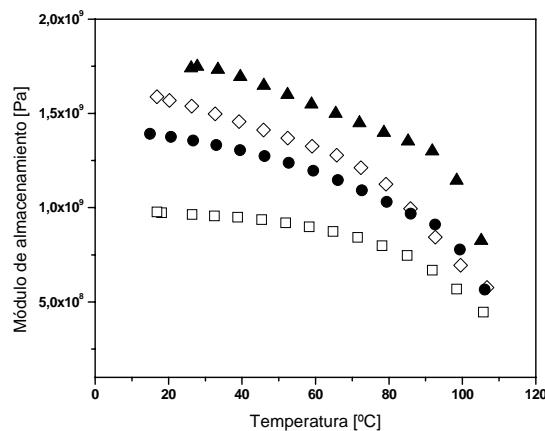
La Figura 1 muestra resultados de difracción de Rayos X, en forma de intensidades (unidades arbitrarias) versus ángulos. Se comparan resultados de la misma arcilla (Tolsa) para distintos etapas de su modificación. El espaciado interlamelar de la arcilla activada con NaCl es incrementado notablemente por la modificación con Oleilamina, pero el rango de medición del instrumento no permite discernir si para una porción de la arcilla el espaciado aumenta aún más por medio de la polimerización “in situ”.



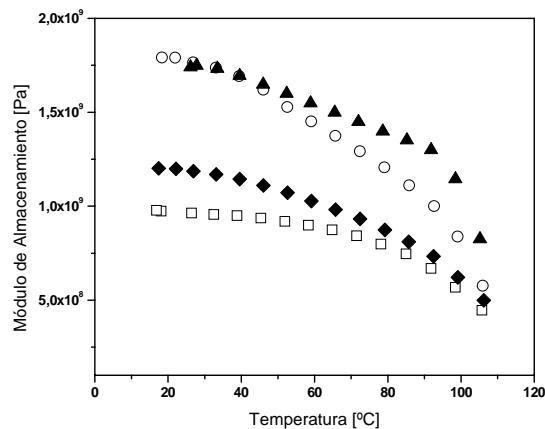
**Figura 1.** Difracción de Rayos X. 1) Arcilla activada con ClNa. 2) Arcilla modificada con OLA. 3) Arcilla modificada por polimerización “in situ”. 4) Mezcla de PSc con arcilla modificada por polimerización in situ.

La Figura 2 muestra los efectos de distintos métodos de modificación de la arcilla sobre las propiedades mecánicas de las mezclas de arcillas (3% en peso) con PSc. La adición de un 3% de arcilla modificada con oleilamina aumenta el módulo de almacenamiento a temperatura ambiente en un 40%. La polimerización “in situ” lleva esta mejora hasta valores del 60%, pero el efecto parece ser menor a altas temperaturas, posiblemente por el efecto de monómero residual y componentes de bajo peso molecular y polímero no anclados a la arcilla. Para las arcillas que han sido despojadas de componentes de bajo peso molecular y polímero no anclado químicamente a la arcilla, el módulo a bajas temperaturas aumenta alrededor de 75%, y el efecto persiste notablemente a altas temperaturas, dando la pauta que el estireno polimerizado está realmente unido químicamente a la arcilla.

En la Figura 3 se comparan las propiedades para mezclas de PSc con una arcilla modificada comercial en dos concentraciones con la mezcla de arcilla modificada por polimerización, despojada de componentes de bajo peso molecular y material no anclado químicamente. El módulo de almacenamiento para bajas temperaturas es similar para concentraciones de arcillas equivalentes, pero a altas temperaturas el producto de la polimerización “in situ” muestra ventajas decisivas.



**Figura 2.** Propiedades Mecánicas. Referencias: □ PSc, ● mezcla de PSc con arcilla modificada con OLA, ◇ Mezcla de PSc con arcilla modificada por polimerización in situ, ▲ Mezcla de PSc con arcilla modificada por polimerización in situ, previamente lavada con acetona.



**Figura 3.** Propiedades Mecánicas. Referencias: □ PSc, ◇ mezcla de PSc con NANOFIL 8 (2%), ○ mezcla de PSc con NANOFIL 8 (3%), ▲ Mezcla de PSc con arcilla modificada por polimerización in situ, previamente lavada con acetona (3%).

## AGRADECIMIENTOS

Se agradece la ayuda financiera del Proyecto CYTED VIII-11 y del CONICET y la colaboración del Señor Eliseo Brito del Pino por el análisis por Rayos X.

## REFERENCIAS

- Usuki A., Kojima Y., Kawasumi M., Okada A., Fukushima Y., Kurauchi T., Kamigaito O., *J. Mat. Res.* **8**, 1174 (1993).  
 Usuki A., Kojima Y., Kawasumi M., Okada A., Fukushima Y., Kurauchi T., Kamigaito O., *J. Mat. Res.* **8**, 1179 (1993).  
 Wao D., Zhu J., Yao Q., Wilkie C., *Chem. Mater.* **14**, 3837 (2002).

# PETROLEUM AGING OF COMPOSITE MATERIAL OF POLYESTER MATRIX AND FIBERGLASS

R. T. FUJIYAMA<sup>†</sup> AND F. L. BASTIAN<sup>‡</sup>

<sup>†</sup> Departamento de Engenharia Mecânica da UFPA – Campus Universitário do Guamá, Rua Augusto Correa, 01 CEP 66075-110, Fone: 91-3183-1435 - Belém - Pará - Brasil

<sup>‡</sup> PEMM - UFRJ - Cid. Universitária - Centro de Tecnologia-Bloco F, sala F-210 Ilha do Fundão - Caixa Postal 68505 Rio de Janeiro, RJ - CEP 21941-972 - Brasil  
[fujiyama@ufpa.br](mailto:fujiyama@ufpa.br) , [fbastian@metalmat.ufrj.edu.br](mailto:fbastian@metalmat.ufrj.edu.br)

## INTRODUCTION

Composites materials have been used in the petroleum industry. In the petroleum industry, those materials can maintain contact with petroleum (Greenwood, 2001). The mechanical properties of the composites materials depend on the individual properties of your components, of the adherence and interface fiber and matrix, of the transferring of load for the fibers and also can be influenced by external factors such as the humidity and others product.

Research of the aging of composites materials in petroleum and others combustive is limited. Published works involving these materials includes mainly the aging in fuel (Zwebn et al, 1989) and the solvent effect on polymer and composites materials polymeric matrix.

This work presents a composite material constituted of polyester matrix reinforced by fiber glass. The material composite was produced by the pultrusion method. Mechanical characterizations and volumetric fraction of fiber of the material composite are presented and obtained experimentally. The material composite was submitted to aging process in petroleum for a period of 30 days in the temperature of 60°C and atmospheric pressure. The mechanical characterization was made after and before the aging procedure in petroleum. The mechanical characterization indicated the reduction in the limit of resistance of the material composite and an increase in the deformation in the maximum load of the material composite. The elasticity module also decreased. A discussion about of the effects of the aging in petroleum is done at the final of the paper.

## Effect of the Temperature and Environmental in Composites Materials

Aging composites materials in petroleum are little diffused in the literature. Mahieux (2002) researched the effect of hydraulic industrial oil on the composite materials polymeric matrix, and it attributes to the fact of the oil molecules be larger than the water there would not be possible to occur diffusion of the oil in the polymer or composite material. The results presented by Mahieux (2002) showed reduction in the temperature of vitreous transition and in the properties mechanical of the materials composites with the temperature.

Shenoi et all (1993) presented works in composites materials used in substitution of tanks of fuels of steel, the

materials composites they were constituted of polymer and fiberglass. Shenoi et all (1993) used resins epoxy and estervinílico that are more resistant than polyesters when submitted to aggressive atmosphere and can present flexural resistance of reduction of 32% when submitted to aging by immersion in tricloroetileno for 24 hours.

## METHODS

In this work will be a composite constituted of fiberglass and polymeric matrix. In the table 1 is the characteristics of the constituent elements of the material composite such as type/forms of the fiberglass, type of polymer and temperature of vitreous transition (Tg).

The identification of temperature of vitreous transition (Tg) was by method of thermodynamic mechanics analysis.

Table 1- Type/forms of the fiberglass, type of polymer and temperature of vitreous transition (Tg)

Composite Material	Matrix	Tg (°C)	Type/forms fiberglass
MC	Polyester	117	Hooving

## EXPERIMENTAL

### Specimen

Plates of composites materials were manufactured by pultrusion method to produce specimen in accord with ASTM D3039 (1995) procedure. Composite material presented  $51,89 \pm 6,29\%$  of fiberglass volumetric fraction.

### Mechanical Properties

The specimen were tested in a machine of Instron model TL1125 with capacity of 10 kN and extensometer were used to register deformation to obtaining graphs tension versus deformation.

### Petroleum Aging

Petroleum aging was made through the immersion of specimen in petroleum. The conditions of the aging were temperature of 60°C, atmospheric pressure and period of 30 days.

## Sorption of Petroleum

After the period of 30 days the specimen were evaluated the sorption and deterioration of the material composite. The percentile of sorption of the liquid mass is calculated in agreement with equation (1).

$$M(\%) = \frac{M_f - M_i}{M_i} \times 100 \quad (1)$$

$M_i$  is the weight before aging and  $M_f$  the weight after aging.

## RESULTS AND DISCUSSION

In the table 2 is listed mechanical properties such as elasticity module, tension in the fracture and deformation in the fracture of the materials composites before and after petroleum aging.

The graphic typical of tension versus deformation obtained in the test before and after aging can be seen in the figure 1 for the composite material. It was observed that the composite material presented reduction in the tension and deformation maximum.

Table 2- Mechanical Properties composite material before and after aging.

Fracture Tension (GPa)	Fracture Deformation (%)	Elasticity Module (GPa)
Before Petroleum Aging		
$378,83 \pm 7,85$	$1,21 \pm 0,05$	$31,89 \pm 3,90$
After Petroleum Aging		
$320,45 \pm 24,78$	$1,30 \pm 0,17$	$24,17 \pm 0,90$

Sorption of petroleum by composite material was of  $0,0546 \pm 0,0178\%$ .

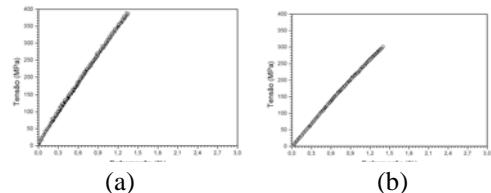


Figure 1- Tension-deformation composite material before (a) and after (b) petroleum aging.

## ACKNOWLEDGE

To ANP, CASTRATE, CNPq, CNPq/CTPETRO and FINEP/CTPETRO for the financial support.

## CONCLUSIONS

Petroleum aging caused reduction in tension and deformation that should be associated to sorption petroleum by composite material.

## REFERENCES

- ASTM D3039M – 1995, Test Method for Tensile Properties of Polymer Matrix Composite Materials.
- Greenwood, C., Composite Pipe Repair Method Shows Versatility, Long-Lasting, Pipeline and Gas Journal, February, 2001, Publishing Company, Inc.
- Mahieux, C. A., Lehmann, D. and Desligneris, A., Experimental Determination of the Effects of Industrial Oil Immersion on Polymer-Based Composite, Polymer Testing, v. 21, pp. 751-756, 2002.
- Shenoi R. A. and Wellicom J. F., 1993, Composite Materials in Maritime Structures, Vol. 1, Fundamental Aspects, Cambridge University Press.
- Zwebn, C., Hahn, H. T. and Chou T., 1989, Delaware Composites Design Encyclopedia - Volume 1 / Mechanical Behavior and Properties of Composite Materials, 1 ed. United State of America, Technomic.

## PRELIMINARY STUDY OF THE PREPARATION AND MECHANICAL PROPERTIES OF PP/EPR/CLAY NANOCOMPOSITES

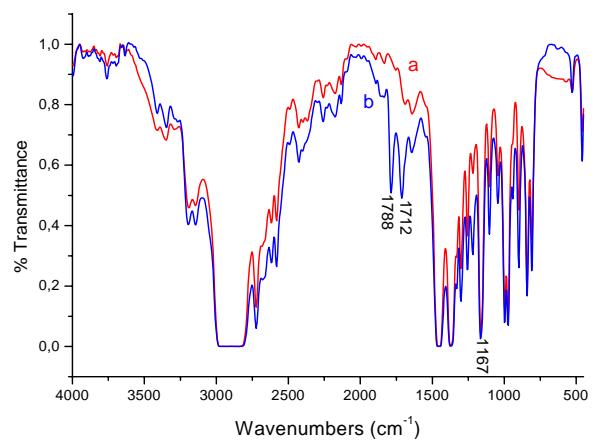
M. YAZDANI-PEDRAM<sup>†</sup>, B. GONZÁLEZ<sup>‡</sup>, L. PÉREZ<sup>†</sup> and R. QUIJADA<sup>‡</sup>

<sup>†</sup> Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas, <sup>‡</sup> Facultad de Ciencias Físicas y Matemática y Centro para la Investigación Interdisciplinaria Avanzada en Ciencias de los Materiales (CIMAT), Universidad de Chile, Casilla 233, Santiago, Chile.

[myazdani@ciq.uchile.cl](mailto:myazdani@ciq.uchile.cl)

### INTRODUCTION

Polymer blending is a route widely used for the preparation of advanced materials with specific properties. An important example at industrial level is constituted by thermoplastic polyolefin elastomers (TPOs) based on blends of a thermoplastic and an elastomer. Polypropylene (PP) is a versatile material whose use has been increasing in the number of sectors of the manufacturing, medical, and packaging industries. Although PP presents good balance of physical and mechanical properties, it suffers from low impact strength, especially at low temperatures. To overcome this drawback, blending of PP with different elastomers has been studied Yazdani-Pedram et. al. (2003). Mechanical strength and toughness of PP is drastically reduced on blending with an elastomer. Reinforcing of the material has been achieved traditionally by adding large amount of mineral fillers such as talc, calcium carbonate, wood-powder, synthetic and natural fibers to produce polymer composites. New materials based on polymer/mineral clays (layered silicates such as saponite, montmorillonite, hectorite, etc.) are multiphase organic/inorganic hybrid materials known as nanocomposites which may exhibit significant improved mechanical, flammability, and permeability properties compared with the base polymer matrix at very low, typically 1-3%, clay loading. Although the exfoliated and complete dispersion of the silicate layers could be achieved in polymers containing polar functional groups such as amide, ester, ether, etc. Giannelis (1996), the complete dispersion, i.e., exfoliation and dispersal of clays platelets in hydrophobic polymers such as PP, Kawasumi et. al. (1997) and ethylene-propylene copolymer (EPR) is very limited due to the hydrophilic nature of the clays. Organically modified clays, by intercalation of long chain aliphatic amines together with functionalized PP with a polar monomer such as PP grafted with maleic anhydride has been used to improve the interfacial interaction between clay and PP. Therefore, organophilic clays and grafted PP and EPR with a polar monomer such as itaconic acid (IA) could be employed



**Fig. 1.** FTIR spectrum of PP (a) and grafted PP with 2.1 Wt.-% of IA (b).

as interfacial agents and compatibilizers to achieve the separation of clay platelets resulting in the intercalation and/or exfoliation of the layered silicate.

This work reports the preliminary results of the preparation and mechanical properties of PP/EPR blend nanocomposites by using both grafted PP and EPR with IA (PP-g-IA; EPR-g-IA) as interfacial agents and organically modified montmorillonite or hectorite as layered silicates.

### METHODS

PP (MFI=2, Mw=306000 from Petroquim, Chile) and EPR (59 % PP content from UniChem, Milan, Italy) were grafted with IA by using 2,5-Dimethyl-2,5-bis(*tert*-butylperoxy)-hexane respectively as radical initiators in a reactive melt polymer processing at 190 °C in a Brabender Plasticorder mixer at a speed of 75 rpm and 10 minutes. The percentage of grafting attained was estimated from FTIR analysis as 1.1 Wt.-% for EPR and 2.1 Wt.-% for PP as shown in Fig. 1 for PP.

Both Hectroite (HTT) and Montmorillonite (MMT) were modified by intercalation with quaternized octadecylamine in order to modify their surfaces and interlaminar spaces as shown in Fig. 2 for MMT by using wide angle X-ray diffraction (WAXD) analysis. Blend nanocomposites were prepared by melt mixing of PP (70 Wt.-%), EPR (30 Wt.-%) and 1-3 Wt.-% of modified clays at 190 °C at different mixing speeds. Both grafted PP and EPR with IA at 10 Wt.-%

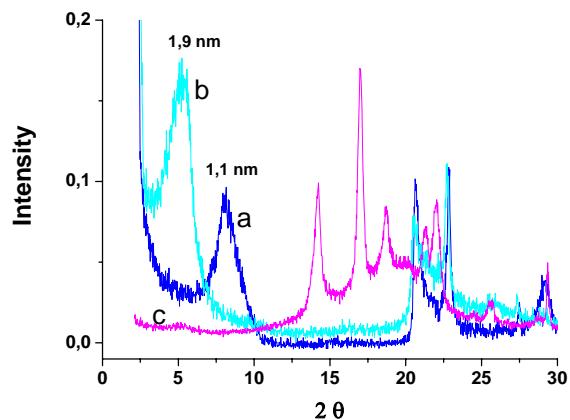
% were used as compatibilizers.

## RESULTS AND DISCUSSION

Both PP and EPR were grafted with IA and were used as 10 Wt.-% in blend composites as compatibilizers and interfacial agents. Fig. 1 shows the FTIR of PP and PP grafted with 2.1 Wt.-% IA. The absorption bands at 1712 and 1788 cm<sup>-1</sup> in the spectrum of modified PP were taken as evidence of grafting and are due to the stretching vibrations of the carbonyl groups of the carboxylic acid and carbonyl absorption band coming from the monomer grafted as anhydride respectively, where the latter could form during the grafting reaction.

MMT and HTT were organically modified by cation-exchange reaction with octadecylammonium chloride. Fig. 2 shows the WAXD of MMT and organically modified MMT (OMMT). As seen in Fig. 2 the basal interlayer spacing of the silicate layers has increased from 1.1 nm in MMT to 1.9 nm in the OMMT by intercalation with octadecilamine. WAXD of nanocomposite containing 1Wt.-% of OMMT and 10 Wt.-% of both PP-g-IA and EPR-g-IA as compatibilizers are shown in Fig. 2. Although the disappearance of basal peak of OMMT could indicate intercalation/exfoliation of the silicate in the nanocomposites, little can be said about the spatial distribution of the silicate layers or any structural non-homogeneity. Therefore, conclusions concerning the mechanism of nanocomposites formation and their structure based solely on WAXD patterns are only tentative. Transmission electron microscopy (TEM) allows a qualitative understanding of the internal structure, spatial distribution of the various phases, and views of the defect structure through direct visualization. TEM analysis of the nanocomposites will be presented at the event.

Nanocomposites with improved mechanical properties were obtained when surface-modified MMT or HTT (OMMT; OHTT) were used together with grafted PP and EPR as compatibilizers. Tensile testing showed that blend nanocomposites prepared by using a mixing speed of 90 rpm had a higher modulus (E) and tensile strength ( $\sigma_y$ ) than those prepared by using a mixing speed of either 75 rpm or 110 rpm as shown in Table 1 for nanocomposite containing OMMT. The modulus and tensile strength of the nanocomposite containing 1 Wt.-% of OMMT and both grafted PP and EPR as compatibilizers has much higher values than those of uncompatibilized blend nanocomposites. However, the elongation at break ( $\epsilon_m$ ) decreases as expected for a polymer filled with inorganic particles.



**Fig. 2.** WAXD patterns of MMT (a), OMMT (b) and compatibilized PP/EPR/OMMT nanocomposite (c).

**Table 1.** Mechanical properties of PP, PP/EPR Blend and PP/EPR blend nanocomposites containing 1 Wt.-% of OMMT and grafted PP and/or grafted EPR as compatibilizers.

PP-(PP-g-IA) - OMMT - (EPR-g-IA) - EPR (Wt.-%) *	E (MPa)	$\sigma_y$ (MPa)	$\epsilon_m$ (%)
100 - 0 - 0 - 0 - 0	1151 ± 42	35 ± 0	300 ± 29
70 - 0 - 0 - 0 - 30	544 ± 20	18 ± 1	400 ± 50
69 - 0 - 1 - 0 - 30	745 ± 25	16 ± 1	5 ± 1
69 - 0 - 1 - 10 - 20	549 ± 36	17 ± 1	16 ± 8
59 - 10 - 1 - 10 - 20	809 ± 70	19 ± 1	30 ± 7
60 - 10 - 1 - 0 - 20	732 ± 90	21 ± 0	32 ± 8

\* Prepared by melt mixing at 190 °C and 90 rpm.

## CONCLUSIONS

The modulus and strength of PP/EPR blends can be improved by using organically modified layered silicates such as MMT and HTT. The increase in the modulus and strength of the nanocomposite could be attributed to a possible intercalation/exfoliation of the mineral clay and strain-induced alignment of the silicate layers in the polymer matrix. Moreover, the compatibilizing effect of both modified PP and EPR by grafting with a polar monomer such as IA was shown through this study.

## REFERENCES

- Giannelis E.P., "Polymer layered silicate nanocomposites", *Adv. Matter.*, **8**(1), 29-35 (1996).
- Kawasumi, M., Hasegawa, N., Kato, M., Usuki, A., Okada, A., "Preparation and mechanical properties of polypropylene-clay hybrids", *Macromolecules*, **30**, 6333-6338 (1997).
- Yazdani-Pedram M., Quijada R., López-Manchado M.A., "Use of Monomethyl Itaconate Grafted Poly(propylene) (PP) and Ethylene Propylene Rubber (EPR) as Compatibilizers for PP/EPR Blends", *Macromol. Mater. Eng.*, **288**, 875-885 (2003).

# ESTUDIO DE COMPATIBILIZACIÓN Y DISTRIBUCIÓN DE PARTÍCULAS DE HIDROXIAPATITA EN MATRICES DE POLIPROPILENO

P.A. ZAPATA<sup>†</sup>, J.RETUERT<sup>†</sup>, Y R.QUIJADA<sup>†</sup>

<sup>†</sup> *Facultad de ciencias Físicas y Matemáticas, Universidad de Chile, Tupper 2069, CHILE.;  
pazapata@ciq.uchile.cl*

## INTRODUCTION

La adición de partículas minerales a redes poliméricas es de amplia aplicación para modificar características de los polímeros, especialmente sus propiedades mecánicas. Cuando se utilizan partículas de fosfato de calcio que son consideradas biocompatibles no solo se modifican las propiedades mecánicas del polímero base sino, bajo ciertas condiciones, se otorga propiedades biocompatibles al material resultante. Fosfatos de calcio tales como Fosfato tetracálcico  $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$  cristalino y amorfos,  $\alpha$  y  $\beta$  fosfato tricálcico  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  e Hidroxiapatita  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  han sido muy investigados en este sentido. De estos, la mayoría pueden ser reabsorbidas, y se disolverán cuando son expuestas al ambiente fisiológico excepto la hidroxiapatita. Esta última es termodinámicamente estable al pH fisiológico y toma parte activamente en el enlace de los huesos, formando enlaces químicos fuertes con el hueso circundante. Por ello recientemente mezclas ("blendas") de varios polímeros, en especial poliolefinas, con hidroxiapatita han sido ensayadas con éxito como materiales de implante.

En este estudio se prepararon composites formados por hidroxiapatita y como red polimérica principalmente polipropileno, en el que se incorporó un compatibilizante para mejorar la distribución de las partículas minerales en la matriz polimérica. También se estudió como material de carga carbonato de calcio proveniente de cáscara de huevo para establecer la posibilidad de transformarla en partículas superficiales de hidroxiapatita mediante un tratamiento posterior.

## METODOS

**Síntesis de hidroxiapatita (HAp):** Se obtuvo mediante el método húmedo a partir de una solución 0.5 M de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  y 0.3 M de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Solución que se ajusta a pH 7.3; agitada vigorosamente por una hora a 90°C. La suspensión de hidroxiapatita se deja en reposo a temperatura ambiente por 24 horas, se decanta y se filtra a vacío. El producto obtenido se seca a 80°C por 48 horas. La HAp se calcina a 900°C.

**Obtención de los composites polietileno/ $\text{CaCO}_3$  empleando cáscara de huevo y calfort 3(Carbonato de calcio referencial) y Polipropileno/Hidroxiapatita**

Las mezclas se realizan mediante el método de mezclado en fundido en un equipo Brabender a 170 °C por 15 min y 75 rpm bajo nitrógeno. Las placas se obtienen por compresión en molde a 170 °C durante cinco minutos.

El composite polietileno/ $\text{CaCO}_3$  empleando cáscara de huevo y calfort 3 (Carbonato de calcio referencial) contiene 20, 40 y 60 %  $\text{CaCO}_3$  de

Para el composite de Polipropileno/HAp la mezcla contiene 40% en peso de HAp con polipropileno. Además se prepararon matrices de HAp y polipropileno con 1%, 3% y 5% de polipropileno injertado con anhídrido maleíco comercial (PP-g-anhídrido maleíco) como compatibilizante.

La HAp se caracterizó por difracción de rayos X y su porosidad mediante sortometría.

Además se estudiaron las propiedades mecánicas a través de microdureza, modulo de young y límite elástico.

## RESULTADOS

En la figura 1 aparece el difractograma obtenido para la Hidroxiapatita, conjuntamente con el patrón de difracción de la base de datos

Se determinó el área específica superficial ( $S_{\text{BET}}$ ), el volumen y diámetro de poro de la Hidroxiapatita sintetizada y después de calcinar durante 5 horas. Como se observa en la tabla 1

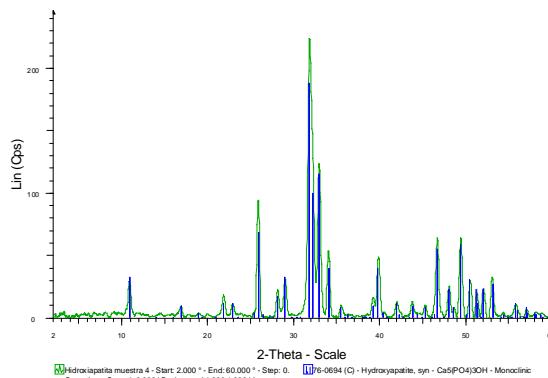


Fig.1.Diffractoframa de Hidroxiapatita

## Compositos polietileno/ $\text{CaCO}_3$ empleando cáscara de huevo o calfort 3 como carga

En la tabla 2 y 3 se presentan las propiedades mecánicas de los composites que incorporan Calfort 3 y cáscara de huevo (20% 40% y 60% p/p), así como el porcentaje de aumento del módulo de elasticidad, respecto al HDPE sin carga y sometido a las mismas condiciones que los composites.

Tabla 2. Propiedades mecánicas de los composites que incorporan cáscara de huevo

Muestra	Módulo Elasticidad (ME) (GPa)	Límite Elástico (MPa)	% de Aumento del ME
PHD	1.10	30.3	-----
PECH-20	1.63	28.7	47,9
PECH40	2.03	25.9	84,9
PECH60	1.70	16.4	54,6

Tabla 3. Propiedades mecánicas de los composites con incorporación de carbonato de calcio

Muestra	Módulo Elasticidad (ME) (GPa)	Límite Elástico (MPa)	Porcentaje de aumento del ME
PECa-20%	1.22	23.22	10,9
PECa-40%	1.42	18.79	29,1
PECa-60%	1.68	12.64	52,7

### Compositos polipropileno (PP) / hidroxiapatita (HAp)

Se estudia la influencia en el composite de polipropileno con hidroxiapatita (40% p/p) del compatibilizante PP-g-anhídrido maleico presente en un porcentaje de 1% ,3% y 5 % respecto a la carga, para observar la influencia en las propiedades mecánicas.

Tabla 4. Propiedades mecánicas de los composites de PP con HAp con incorporación de PP-g-anhídrido maleico

Muestra	Módulo Elasticidad (ME) (GPa)	Límite Elástico (MPa)	Porcentaje de aumento del ME
PP	1,20	35,5	-----
PP-HAp (40%)	2,78	17,9	-----
1%	2,54	22,9	8,6
3%	2,25	20,0	19,2
5%	2,26	18,1	18,7

## CONCLUSIONS

La caracterización de la HAp obtenida por el método estudiado a partir de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  y  $\text{H}_3\text{PO}_4$  demuestra que se obtiene HAp de fórmula  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})$  con una buena estabilidad térmica y propiedades de textura.

Los resultados obtenidos en los composites HDPE/CaCO<sub>3</sub> muestran que al aumentar el contenido de calfort 3 aumenta el módulo, mientras que el valor correspondiente al límite elástico disminuye. Los materiales son más rígidos pero frágiles.

Para los composites obtenidos a partir de HDPE/cáscara de huevo, a un 40%p/p de carga se obtiene mejores resultados en las propiedades mecánicas.

Al adicionar el compatibilizante PP-g-anhídrido maleico el módulo elástico disminuye algo mientras el límite elástico aumenta ligeramente. Es decir el material resultante es menos rígido y ligeramente menos frágil a diferencia de lo esperado.

## REFERENCES

- M. Wang, *Biomaterials* **24**, 2003, 2133.
- R. A. Sousa, R. L. Reis, A. M. Cunha, M. J. Bevis, *J. Mat. Sci.: Materials in Medicine* **14**, 2003, 475.
- S. Deb, J. Giri, S. Dasgupta, D. Datta, D. Bahadur, *Bull. Mater. Sci.* **26**, 2003, 655.
- Bakar,A.;Cheang,P.;Khor,K:A. *Mat. Sci.Eng .A*345,55-63.2003
- A. Yari Sadi, S. SH. Homaeigohar, A. R. Khavandi, J. Javadpour, *J. Mat. Sci.: Materials in Medicine* **15**, 2004, 853
- P. Cheang, K. A. Khor, *Materials Science and Engineering A*345, 2003, 47.

## ADSORCION DE POLIELECTROLITOS DERIVADOS DEL ANHIDRIDO MALEICO CONTENIENDO GRUPOS VOLUMINOSOS EN SUPERFICIES MODIFICADAS HIDROFILICAMENTE.

*M. URZÚA<sup>†</sup>, D.F.S. PETRI<sup>‡</sup>, L. CARRASCO<sup>†</sup>, H.E. RIÓS<sup>†</sup>,*

*<sup>†</sup>Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Chile.*

*<sup>‡</sup> Instituto de Química, Universidad de São Paulo, Brasil.*

*[maurzua@uchile.cl](mailto:maurzua@uchile.cl) ; [dfsp@qim.iq.usp.br](mailto:dfsp@qim.iq.usp.br) ; [hrios@uchile.cl](mailto:hrios@uchile.cl)*

### INTRODUCCION.

En las ultimas décadas los arreglos moleculares en superficies sólidas a tenido una creciente atención debido a la gran importancia en los diferentes campos de la medicina, biotecnología e ingeniería<sup>1,2</sup>.

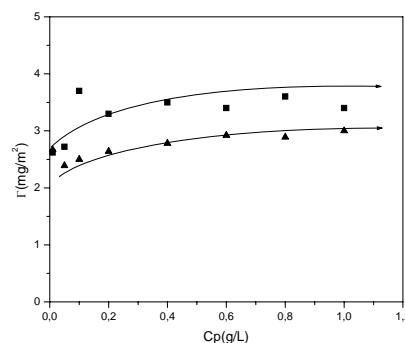
En este trabajo se estudio la interacción entre la sal de sodio de poli(anhídrido maleico-alt-estireno) contenido en sus cadenas laterales grupos voluminosos (Fenil, y Naftil) de dos diferentes pesos moleculares ( $PF_n$ ,  $PN_n$ ) con superficies de silicon wafer ( $SiO_2$ ) modificadas hidrofílicamente con Aminopropilsilano (APS). Además se analizo la influencia del peso molecular sobre dicha interacción.

### METODOS

El poli(anhídrido maleico-alt-estireno) de PM=125000 fue obtenido por polimerización radicalaria en benceno (anhídrido) utilizando como iniciador AIBN(0.3%) y el polímero de PM=1600 es comercial (ALDRICH). Posteriormente, los polímeros fueron funcionalizados con fenol y naftol, luego se neutralizaron con  $NaHCO_3$ , dializaron y liofilizaron, obteniéndose así los polielectrolitos propuestos. La caracterización de los films obtenidos se realizó mediante Elipsometría, Microscopía de Fuerza Atómica (AFM), Ángulo de Contacto. También se realizaron mediciones de viscosidad y difusión de luz para obtener información de las posibles agregaciones del polielectrólito ya que esto podría estar afectando el proceso de adsorción en la interfaz sólido-líquido.

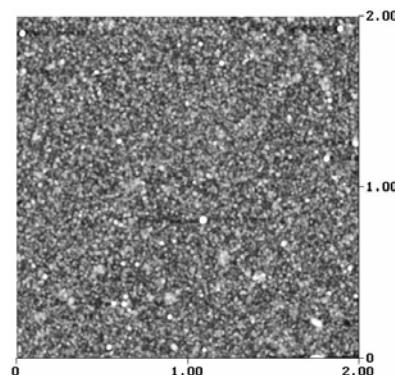
### RESULTADOS

En la Figura 1 se muestra la isoterma de adsorción para PN125 a distinta fuerza iónica (0.1 y 0.001M NaCl) a pH=4. Se observó que la fuerza iónica no influye en la cantidad adsorbida ( $\Gamma$ ). Este comportamiento estaría indicando que el proceso de adsorción está gobernado por interacciones hidrofóbicas. La cinética de adsorción obtenida por elipsometría muestra un comportamiento de adsorción similar a la de los polielectrolitos de anhídrido maleico-alt-1alqueno.



**Figura 1.** Isotermas de Adsorción obtenidas para PN125 a dos diferentes fuerza iónica (■) 0.1 M y (▲) 0.001M de NaCl a pH=4.

La Figura 2 muestra una imagen de AFM para PN125, se observa una rugosidad muy heterogénea, esta topografía es atribuida a los agregados interpolímericos que están presentes en solución acuosa.



**Figura 2.** Imagen de AFM para PN125 adsorbido en silicon wafer modificado con APS.

### CONCLUSIONES

La cantidad de polielectrólito adsorbido ( $\Gamma$ ) en estos tipos de sustratos no depende de la fuerza iónica. La cinética de adsorción de estos sistemas es similar a la de otros sistemas informados en literatura como poli(anhídrido maleico-alt-1alqueno), carboximetil celulosa, etc.) El peso molecular influye notablemente en la topografía de los films. El tipo de interacción que gobierna el proceso de adsorción en este tipo sustrato es de naturaleza hidrofóbica.

## REFERENCIAS

1. Fujimoto J.; Petri, D. F. S.; "Adsorption Behavior of Carboxymethylcellulose on amino-Terminated Surfaces" *Langmuir*, 17, 56-60 (2001).
2. Tripathy, S.K., Kumar, J., Nalwa, H.S., "Handbook of Polyelectrolytes and their Applications". American Scientific publishers, Stevenson Ranch, CA., 2002.

## AGRADECIMIENTOS

Se agradece: a Fundación Andes, PROYECTO C-14060/39, al Laboratorio de Films Finos do IFUSP, por facilitar la SPM(FAPESP proc.#95/5651-0) y al Laboratorio de Polímero e Interfaces de la Dra. Ligia Gargallo, Dr. Deodato Radic' y Dr. Angel Leiva del Departamento de Química de la Pontificia Universidad Católica de Chile.

## MODIFICACIÓN DE PROPIEDADES SUPERFICIALES DE SBS POR INJERTO DE ÁCIDO N-CARBAMIL MALEÁMICO

V.L. LASSALLE, E.M. VALLÉS, Y M.D.FAILLA

PLAPIQUI, UNS, CONICET, Camino Carrindanga Km 7, Bahía Blanca (8000) Buenos Aires-Argentina.  
 vlassalle@plapiqui.edu.ar; valles@plapiqui.edu.ar; mfailla@plapiqui.edu.ar

### INTRODUCCIÓN

Un método muy utilizado para promover cambios en las propiedades fisicoquímicas de polímeros es el injerto de monómeros polares a sus moléculas usando iniciadores radicalarios. (Moad, 1999).

Los cauchos estireno-butadieno-estireno (SBS) son termoplásticos de estructura en bloque que poseen baja energía superficial y capacidad de adhesión frente a adhesivos de formulaciones simples como poliuretanos. Para mejorar sus propiedades superficiales en aplicaciones específicas, como por ejemplo en suelas de calzado, se los somete a distintos tratamientos químicos o mecánicos (Iniesta-Jaén, *et al.*, 1999). En estudios previos hemos injertado distintas concentraciones de ácido N-carbamilo maleámico (ACM) a un SBS logrando una mejora sustancial en su capacidad de adhesión a adhesivos poliuretánicos (Lassalle, *et al.*, 2004). En este trabajo estudiamos el efecto del tipo y la concentración del peróxido sobre la eficiencia de la reacción de injerto de ACM a SBS, y, en particular, sobre las propiedades superficiales y de adhesión de estos copolímeros. En el estudio se han empleado dos peróxidos orgánicos, el 2,5 dimetil 2,5 diterbutil peroxy hexano (DBPH) y peróxido de benzoilo (BPO), que difieren en el tipo de radicales que generan y en velocidad de descomposición.

### MÉTODOS Y RESULTADOS

La concentración de ACM fue constante, 1% p/p, la cual proporciona un alto grado de injerto de acuerdo a trabajos previos (Lassalle, *et al.*, 2004). La concentración de peróxidos, expresada en mol de grupos peroxy por 100g de SBS (%mol), fueron:  $0.75 \times 10^{-4}$ ,  $1.5 \times 10^{-4}$ ,  $3 \times 10^{-4}$  y  $6 \times 10^{-4}$ . Las mezclas reactivas de los componentes se prepararon usando una mezcladora de termoplásticos. La temperatura de mezclado fue 140°C. Al utilizar BPO, la reacción química tuvo lugar durante el mezclado el cual se realizó por 7 min. En el caso del DBPH, la reacción se realizó fuera de la mezcladora en forma estática a 190°C durante 20 min. Las temperaturas de reacción fueron elegidas de manera que el tiempo de reacción fuera 14 veces el tiempo de vida media del peróxido para asegurar su completa descomposición.

Se utilizó espectroscopía FTIR para verificar el injerto. Los espectros se analizaron siguiendo la evolución de las bandas de absorción características de los grupos C=O, OH y NH. Como ejemplo, en las Fig. 1 y Fig. 2 se presentan regiones de los espectros FTIR de los SBS injertados con BPO y DBPH, respectivamente, donde aparecen las bandas asociadas a esos grupos

indicando el injerto. En estos casos se usó una concentración de grupos peroxy de  $3 \times 10^{-4}$  %mol. En dichas figuras el espectro *a* corresponde al SBS puro, el *b* a los materiales modificados sin purificar, y el *c* a los polímeros injertados obtenidos luego de remover de los materiales no purificados productos secundarios de reacción y la parte del ACM que no se injertó. En la fig. 1 las bandas de absorción de C=O aparece alrededor de 1700 y 1720 cm<sup>-1</sup>. En la Fig. 2 las señales asociadas a estos grupos aparecen a 1715 y 1730 cm<sup>-1</sup>. Las diferencias entre los espectros de las muestras modificadas con ambos peróxidos, y purificadas, se acentúan en la región alrededor de 3400 cm<sup>-1</sup>. En la Fig. 1 se observa una banda de NH localizada 3430 cm<sup>-1</sup> mientras que en la Fig. 2 no aparece. Esto se puede asociar a un proceso de transformación química que sufre el ACM cuando se usa DBPH por efecto de la temperatura. Existe informes en la literatura que reportan la posibilidad que ocurra la transformación química del ACM cuando es sometido a temperaturas superiores a 150° que puede dar lugar a una variedad de productos (Coleman *et al.*, 1959).

En la Fig. 3 se observa la región de absorción de C=O de los FTIR espectros de los materiales purificados obtenidos con distintas concentraciones de BPO. Los espectros corresponden a: *a*: SBS puro; *b*, 0.75; *c*, 1.5; *d*, 3, y *e*,  $6 \times 10^{-4}$  mol de grupos peroxy. La aparición de la banda localizada alrededor de 1720 cm<sup>-1</sup> de C=O permite verificar que se produce la funcionalización de SBS al emplear BPO. Es de destacar que los grupos radicales generados a partir de BPO no se injertan al SBS.

La intensidad relativa de la banda de C=O respecto de una banda asociada a sobretones del anillo aromático ubicada a 1950 cm<sup>-1</sup> fue utilizado para determinar cualitativamente la cantidad de ACM injertado. La máxima cantidad injertada fue lograda cuando se agregan  $3 \times 10^{-4}$  mol de grupos peroxy tanto de BPO como del DBPH.

La caracterización superficial de los materiales funcionalizados se realizó a partir de medidas de ángulos de contacto con agua empleando la técnica de dimensiones de la gota (Chi- Ming Chan, 1994).

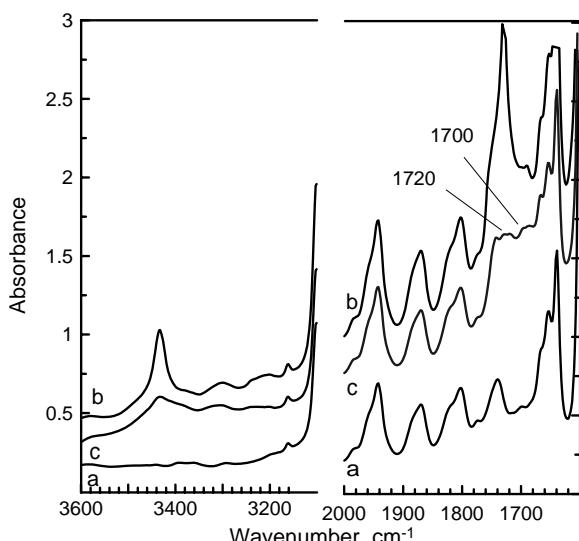


Fig. 1. Regiones del espectro FTIR del SBS modificado con BPO

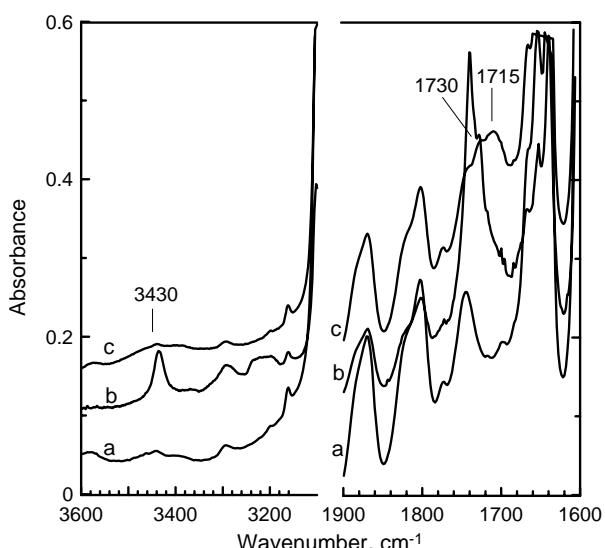


Fig. 2. Regiones del espectro FTIR del SBS modificado con DBPH

La Tabla 1 contiene los valores de los ángulos de contacto medidos sobre las muestras funcionalizadas con las concentraciones indicadas de peróxidos, luego del proceso de purificación. Al comparar estos valores con el correspondiente a SBS puro se evidencia una ligera disminución del ángulo de contacto, lo cual indica un cambio en el carácter hidrofóbico de la superficie de estos materiales.

Se realizaron test de adhesión mediante ensayos de fuerza de pelado en T, con el objeto de evaluar las propiedades adhesivas de los materiales frente a adhesivos de tipo poliuretánicos (American National Standard, 1978). En la Tabla 1 se observa que los materiales modificados presentan fuerza de pelado

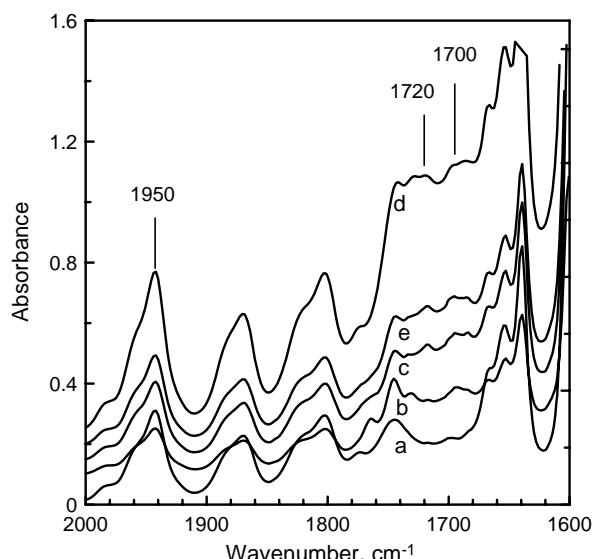


Figura 3. Regiones del espectro FTIR del SBS modificado con distintas concentraciones de BPO

Tabla 1. Fuerza de Pelado y ángulo de contacto

grupos peroxy Conc. x 10 <sup>-4</sup> %mol	Fuerza de Pelado N/m		ángulo de contacto grados	
	BPO	DBPH	BPO	DBPH
0	530	530	95	95
0.75	1080	980	85	89
1.5	2900	970	73	81
3	2600	1250	77	79
6	1520	990	82	81

superiores a la correspondiente al SBS puro. No obstante, los valores obtenidos para los cauchos modificados a partir de BPO duplican a los obtenidos a partir del DBPH, siendo este efecto más significativo para concentraciones de peróxidos de 1.5 y  $3 \times 10^{-4}$  % mol de peróxidos.

## REFERENCIAS

- American National Standard (ASTM),D903-49 (1978).  
 Coleman, L, A Bork, and H. Dunn, "Reaction of Primary Aliphatic Amines with MA" *J.Org.Chem.*,**24**, 135-136, (1959).  
 Chi-Ming Chan, in *Polymer Surface Modification and Characterisation*, Hanser Ed., (1994).  
 Lassalle,V.,Failla,M.,Vallés,E.and M.Martínez,J "Chemical Modification of SBS rubbers" *J. of Adh Sci and Tech*, **18**, 1849-1863 (2004).  
 Moad, G. "The synthesis of polyolefin graft copolymers by reactive extrusion" *Prog.Polym.Sci.*,**24**,41-81, (1999)  
 Romero-Sánchez, M.M.Pastor-Blas, and J.Martín-Martínez, "Adhesion Improvement of SBR by treatment with TRIS solutions in different esters " *Int. J.of. Adh and Adhesives*, **21**, 325-337 (2001).

## SÍNTESIS Y PROPIEDADES TÉRMICAS Y DIELECTRICAS DE POLI(METACRILATO)S DENDRONIZADOS

L. ALEGRÍA<sup>†</sup>, D.RADIĆ<sup>†</sup>, L. GARGALLO<sup>†</sup>, R. DÍAZ-CALLEJA<sup>‡</sup> y M.J.SANCHIS<sup>‡</sup>

<sup>†</sup> Departamento de Química Física, Facultad de Química, Pontificia Universidad Católica de Chile, Casilla 306, Santiago 22, Fax: 56-2-6864744. Chile

<sup>‡</sup> Departamento de Termodinámica Aplicada, E.T.S.I.I. Universidad Politécnica de Valencia, Camino de Vera s/n, Apartado 2212, 46071, Valencia-España  
[lalefrag@puc.cl](mailto:lalefrag@puc.cl) ; [dradic@puc.cl](mailto:dradic@puc.cl)

### INTRODUCCION

Los Dendrímeros son el primer ejemplo de una nueva clase de moléculas, muy ordenadas, ramificadas, formadas por secuencias de reacción reiterativas a partir de moléculas pequeñas, que combinan tanto las propiedades de los polímeros como de las moléculas discretas. La combinación dendrómero nanopartícula, resulta un concepto particularmente prometedor para el desarrollo de nuevos materiales, ya que comparados con los compuestos nanopartículas-molécula orgánica convencionales, los dendrímeros ofrecen la posibilidad de una arquitectura más controlada. Es por ello, que existe un considerable interés en la funcionalización de superficies poliméricas, avalado por la posibilidad de obtener nuevos materiales con propiedades específicas y químicamente activos. La modificación de superficies poliméricas con dendrímeros es de gran importancia, tanto por que significa un complemento a la química convencional de dendrímeros, como por su potencial aplicación en el campo de la biomedicina. Existen diversos estudios relacionados con la habilidad de los dendrímeros como *carriers* de moléculas orgánicas pequeñas, o de oligonucleótidos hacia el interior de la célula. Los polímeros dendronizados son formalmente polímeros tipo peine, donde los dientes del peine son el dendron. Lo más interesantes de estos nuevos materiales poliméricos son principalmente, la interacción compleja de tamaño del dendron, la distancia entre los dendrones y la flexibilidad o rigidez de la cadena principal junto con varias interacciones. (Ej. Dendron/dendron, dendron/cadena principal, solvente/dendron). Todos ellos factorizan la

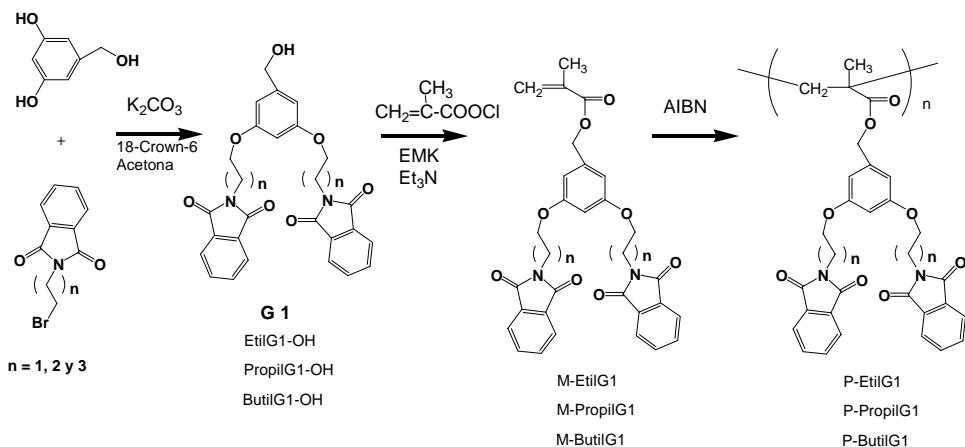
disminución en la densidad a diferencia de polímeros tipo peine comunes, donde los dientes son generalmente cadenas lineales.

La influencia de los sustituyentes dendríticos puede manejarse para crear nanoobjetos con una forma cilíndrica que amplia considerablemente el intervalo de aplicaciones para esta clase de polímeros. Es por ello que los polímeros dendronizados constituyen un proyecto desafiante<sup>1a</sup>.

### METODOLOGIA

En este trabajo se pretende combinar la construcción del dendron con un grupo ftalimida por una ruta convergente<sup>2-4c</sup> y la síntesis de los monómeros del tipo metacrilato, con el posterior estudio de la polimerización de dichos monómeros<sup>3</sup>.

La ruta sintética para la obtención del dendron (G1) se realiza por un método convergente utilizando como corazón o centro 3,5- Dihidroxibencil alcohol y como grupo terminal N-ftalimida teniendo como grupo espaciador etil, propil y butil. La reacción de los dendrones con Cloruro de metacrililo, origina los correspondientes macromonómeros. La polimerización de los monómeros se realiza utilizando AIBN como iniciador. Se obtienen los polímeros G1 (Esquema 1), a los que se les determinan sus propiedades térmicas a través de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC). Las medidas dieléctricas se realizan a varias frecuencias entre  $10^1$  a  $10^6$  Hz para P-EtilG1 desde 228 a 373 K y para P-ButilG1 desde 173 a 433 K a intervalos de 5K<sup>4-5</sup>.



ESQUEMA 1

## CONCLUSIONES

Los Polímeros Dendronizados son sintéticamente accesibles, sin embargo, hay que tener presente algunos requisitos previos principalmente la demanda estérica del macromonómero. La síntesis exitosa de Polímeros Dendronizados permitirá la investigación del impacto que genera la inserción de los dendrones a la cadena polimérica y como consecuencia estudiar el comportamiento de ellos frente al medio circundante. La polimerización del macromonómero M-EtilG1, M-PropilG1 y M-ButilG1 utilizando AIBN como iniciador ha dado como resultado los correspondientes polímeros, obteniéndose con bajos rendimientos, debido básicamente al gran impedimento estérico generado por el dendron.

Las medidas de Espectroscopía Dieléctrica para los polímeros P-EtilG1 y P-ButilG1, muestran las respuestas del material frente al campo eléctrico, lo que se aprecia por la clara presencia de las relajaciones  $\alpha$  y las relajaciones sub-vítreas  $\beta$  y  $\gamma$ , para ambos casos.

## REFERENCIAS

1. a) A. D. Schlüter and J. P. Rabe. *Angew.Chem.Int.Ed.*, **39**, 864-883, (2000) b) Y.Kim, M.F.Mayer and S.C. Zimmerman. *Angew.Chem.Int.Ed.*, **42**, 1121-1126, (2003)
2. a) C.J. Hawker and J.M.J.Fréchet. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 7638-7647, (1990) b) I. Neubert and A. Dieter Schlüter. *Macromolecules.*, **31**, 9372-9378, (1998). c) Z.Bo, C. Zhang, N. Severin, J.P.Rabe and A. Dieter Schlüter. *Macromolecules.*, **33**, 2688-2694, (2000).
3. A. Zhang, L. Okrasa, T. Pakula and A. D. Schlüter. *J.Am.Chem.Soc.*, **126**, 6658-6666, (2004).
4. M.J.Sanchis, R. Díaz-Calleja, A. Hormazábal, L. Gargallo and D. Radic. *Macromolecules.*, **32**, 3457-3463, (1999).
5. R. Díaz-Calleja, M.J.Sanchis, E.Saiz, E. Riande, F. Martínez-Piña, L. Gargallo and D. Radic. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **38**, 2179-2188, (2000)

## ANALISES EM FIBRA DE RAION MODIFICADA

A.C.C. PERES<sup>†</sup>, L.L.Y. VISCONTE<sup>†</sup> e R.C.R. NUNES<sup>†</sup>

<sup>†</sup> Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – Universidade Federal do Rio de Janeiro – Ilha do Fundão  
Caixa Postal 68525, Cep 21945-970, Rio de Janeiro, RJ, Brasil  
[augusto@ima.ufrj.br](mailto:augusto@ima.ufrj.br) ; [lyv@ima.ufrj.br](mailto:lyv@ima.ufrj.br) ; [rcnunes@ima.ufrj.br](mailto:rcnunes@ima.ufrj.br)

### INTRODUÇÃO

As fibras de raion são fibras celulósicas industrialmente obtidas por fiação a úmido, num processo que data de 1904 e que se baseia na coagulação de xantato de celulose em meio ácido. Apesar disto continuam a atrair o interesse e a atenção industrial devido a três principais fatores: (a) a celulose é o polímero natural biodegradável mais abundante do planeta, (b) provem de fonte renovável via fotossíntese, o que contrasta diretamente com a maioria das fibras sintéticas que dependem da petroquímica e (c) tem excelente absorção de umidade, o que é um requisito básico para materiais têxteis e não tecidos, e pode ser modificada química e fisicamente (Taylor, 2000, Fourne, 1999).

A pesquisa e o desenvolvimento de fibras não se restringem ao descobrimento de novos polímeros, trabalha-se principalmente em modificações das estruturas, produção de microfibras, fibras bicomponente, grafitezado, aditivação e mudanças nas condições de processo (Vigo, 1997 e 1998, Northolt, 2001).

Neste trabalho são apresentados os efeitos do comportamento reológico da composição sobre as propriedades físico-mecânicas da fibra de raion modificada obtida através do processo de coprecipitação (Peres et al, 2001) do xantato de celulose com uma composição vulcanizável de látex de borracha natural (NR) que foi fiada em processo industrial convencional (Peres et al, 2001).

### MÉTODOS

#### 1. Preparação da composição vulcanizável de látex de borracha natural

As composições foram preparadas a partir da mistura do sistema de vulcanização ao látex de borracha natural na concentração de 6phr. A mistura foi mantida sob agitação por 16h a uma velocidade de 40rpm, com a finalidade de se garantir incorporação do sistema a micela do látex.

#### 2. Preparação da mistura de xantato de celulose com composição vulcanizável

As misturas foram feitas em um vaso de aço inox adicionando-se a composição vulcanizável ao xantato de celulose em teores de 5 a 40% e nas diluições de 0, 1:1 e 1:2, sob agitação de 10rpm. Após a homogeneização da mistura fez-se vácuo para eliminação de bolhas de ar.

#### 3. Fiação

A composição foi fiada utilizando-se processo industrial a úmido, com uma velocidade de fiação de

140m/min e uma taxa de estiramento de 10%.

#### 4. Comportamento reológico e propriedades físico-mecânicas

O comportamento reológico das misturas foi caracterizado no viscosímetro Brookfield a temperatura constante de 25°C em diferentes taxas de cisalhamento.

A tenacidade e o alongamento foram medidos conforme norma ASTM D 2101 e o título conforme ASTM D 1577 método B.

### Resultados e Discussão

O resultado do comportamento reológico mostrou que a adição da composição vulcanizável não diluída causa um aumento na viscosidade da mistura final, conforme Figura 1.

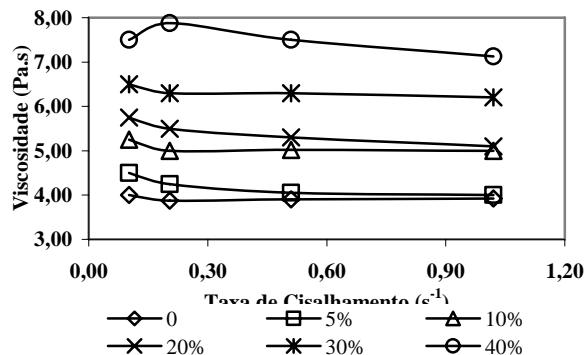


Figura 1: Comportamento reológico das misturas de xantato de celulose com diferentes teores de composição vulcanizável de látex de borracha natural sem diluição.

As Figuras 2 e 3 mostram a redução da viscosidade das misturas em função da diluição das composições vulcanizáveis de látex de borracha natural nas proporções de 1:1 e 1:2 respectivamente. Na diluição de 1:1, a mistura com 10% passou a apresentar o comportamento reológico semelhante ao do xantato de celulose, o mesmo ocorrendo com a de 20% na diluição de 1:2, enquanto que a de 10% tornou-se menos viscosa. As misturas com 30% e 40% não apresentaram comportamento reológico similar ao do xantato de celulose nas diluições estudadas.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq, FUJB e Vicunha Têxtil S.A.

Tabela 1: Propriedades físico-mecânicas dos fios obtidos a partir das misturas de xantato com diferentes teores de composição vulcanizável de látex de borracha natural em

O alongamento não foi afetado pelo teor da			
Teor	Diluição		
	0	1:1	1:2
5	1,27	1,29	1,25
10	1,1	1,25	1,14
20	0,98	1,11	1,21
30	0,85	0,90	1,00
40	0,81	0,85	0,92
Alongamento (%)			
5	9,7	9,6	9,7
10	9,6	9,6	8,8
20	9,2	13,3	9,5
30	9,6	8,9	7,0
40	9,7	9,3	7,8
Título (dTex)			
5	136,2	135,8	134,0
10	146,0	143,7	139,3
20	151,5	148,0	145,2
30	164,0	154,0	152,0
40	171,0	165,0	159,7

diferentes diluições.

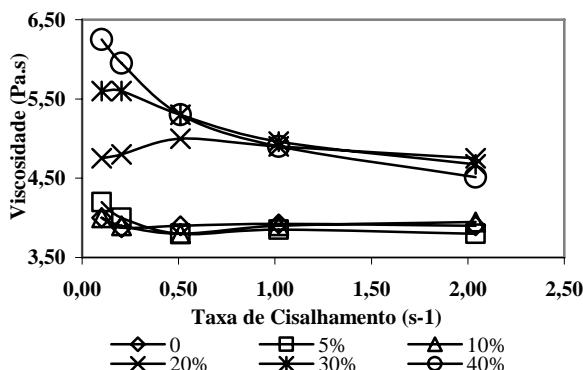


Figura 2: Comportamento reológico das misturas de xantato de celulose com diferentes teores de composição vulcanizável de látex de borracha natural na diluição de 1:1.

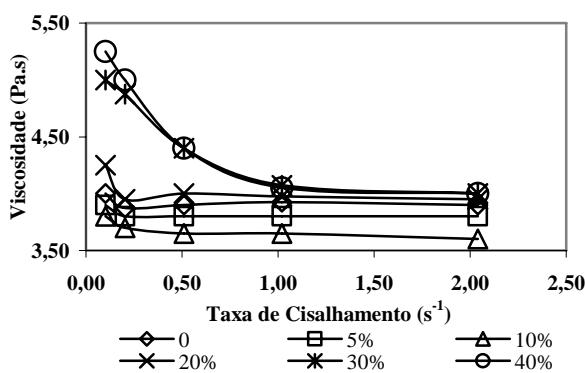


Figura 3: Comportamento reológico das misturas de xantato de celulose com diferentes teores de composição vulcanizável de látex de borracha natural na diluição de 1:2.

A Tabela 1 apresenta os resultados das propriedades físico-mecânicas dos fios obtidos a partir das misturas, onde se pode observar que a tenacidade do filamento diminui com o aumento do teor da composição vulcanizável. Considerando dentro de cada um dos teores, os maiores valores de tenacidade são alcançados nas diluições em que o comportamento reológico mais se aproxima do comportamento do xantato de celulose.

## CONCLUSÕES

O comportamento reológico das misturas é um fator fundamental no desempenho mecânico dos fios, visto que os melhores resultados de tenacidade estão diretamente relacionados aos perfis reológicos. O equipamento utilizado para fiação, por ser industrial, não permitiu a ajuste das variáveis de processo, o que provavelmente maximizariam as propriedades.

## REFERENCES

- Fourne, F. *Synthetic Fibers*, Carl Hanser Verlag Publisher, Munich (1999).
- Northolt, M.G., Boerstoel, H., Maatman, H., Huisman, R., Veurink, J. e Elzerman, H. "The structure and properties of cellulose fibers spun from an anisotropic phosphoric acid solution", *Polymer*, 42, 8249 (2001).
- Peres, A.C.C., Nunes, R.C.R. e Visconde, L.L.Y. Patente Brasileira Nº PI0105116-4 (2001).
- Peres, A.C.C., Nunes, R.C.R. e Visconde, L.L.Y. "Desenvolvimento de fibra elastomérica", *Revista Química Industrial*, 3, 21 (2001).
- Taylor, M.A., *Textile World*, Cambridge Universaty Press, Cambridge (2000).
- Vigo, T.L., "Intelligent fibrous substrates with thermal and dimensional memories", *Polymers for Advanced Technologies*, 8, 281-288 (1997).
- Vigo, T.L., "Interaction of Cellulose with others Polymers: Restropctives and Prospective", *Polymers for Advanced Technologies*, 9, 539-548 (1998).

# INFLUENCIA DE LOS TRATAMIENTOS SUPERFICIALES EN LA REACCIÓN DE INJERTO DE POLIPROPILENO SOBRE VIDRIO

M. ETCHEVERRY, M. L FERREIRA, S. E. BARBOSA, D. DAMIANI Y N. CAPIATI

PLAPIQUI (UNS - CONICET) - Camino La Carrindanga Km 7- 8000 Bahía Blanca - Argentina  
 metcheverry@plapiqui.edu.ar ; mlferreira@plapiqui.edu.ar ; sbarbosa@plapiqui.edu.ar,  
 ddamiani@plapiqui.edu.ar,ncapiati@plapiqui.edu.ar

## INTRODUCCIÓN

La ruta de preparación de materiales compuestos de base termoplástica por unión química directa matriz-vidrio consiste básicamente en la polimerización de propileno sobre vidrio. El sistema catalítico requiere la incorporación de metilaluminoxano (MAO) a la superficie del vidrio, para lo cual se emplean los grupos funcionales de ambos, OH (hidroxiolefina) y CH<sub>3</sub> (MAO) respectivamente. Luego se incorpora la hidroxiolefina al MAO a través de dichos grupos. Este macromonómero (adherido químicamente al vidrio) es copolimerizado con propileno en presencia de un catalizador metacénico y MAO adicional en solución (Barbosa y colab., 2001; Lee y colab., 1994).

Teniendo en cuenta que la superficie del vidrio no posee oxhidrilos superficiales la misma se modificará utilizando en secuencia un tratamiento de HF/NH<sub>4</sub>F y luego un tratamiento básico con hidróxido de potasio (KOH). El objetivo es generar una concentración de oxhidrilos suficiente para reaccionar con el MAO de tal forma que genere una monocapa de especies derivadas del MAO, disponibles para reaccionar con la hidroxiolefina.

## EXPERIMENTAL

Las muestras de vidrio a modificar son placas planas de 2cm x 2cm x 1mm de espesor de vidrio tipo A (Borosilicato). Se modificaron utilizando una solución buffer de HF/NH<sub>4</sub>F. Las variables analizadas son la temperatura y el tiempo de exposición al tratamiento, manteniéndose la concentración constante. Se estudió la influencia de las mismas en la generación de puntos de anclaje (OH) sin perjudicar las propiedades mecánicas del vidrio base. Las muestras fueron tratadas durante 5 min a 30°C (cond. suaves) y durante 10 min a 50°C (cond. fuertes), respectivamente. Finalizado el tratamiento, se lavaron con agua destilada y se secaron en estufa.

El segundo paso consistió en un tratamiento con KOH concentrado durante 5 horas a alta temperatura. Una vez realizado el tratamiento se lavaron con agua destilada.

Polimerización metacénica de polipropileno: Los vidrios se colocaron en un reactor Parr. Se purgó con propileno y se fijó la temperatura de la reacción en 85°C.

Se incorporó MAO y luego 9 decen-1 ol (hidroxialfaolefina). La rutina incluyó el agregado de un exceso de MAO junto con el catalizador EtInd<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>. El tiempo de reacción fue 1 hora. Finalizado el procedimiento se agregó una mezcla de etanol/HF para

precipitar el polímero. Los vidrios se secaron en estufa a 70 °C.

Para eliminar el polímero que no esté químicamente unido a la superficie, los vidrios se sometieron a una extracción severa con heptano. Las muestras extraídas se lavaron con una solución de etanol y se las secó en estufa.

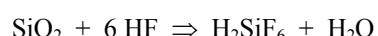
Caracterización: Las muestras se caracterizaron por microscopía electrónica de barrido (SEM), en un equipo JEOL-35 CF con sistema de microanálisis de rayos X dispersivo en Energía (EDX), EDAX DX-4. Previamente, se cubrieron con una capa fina de Au (300 Å) en una metalizadora por plasma de Ar (Pelco 91000).

Para analizar la posible variación del espesor del vidrio por el tratamiento superficial, las placas fueron medidas pre y post tratamiento con un micrómetro comercial. Se efectuaron 10 medidas por cada placa y se analizó estadísticamente.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La utilización de una solución buffer de HF/NH<sub>4</sub>F da una velocidad de decapado lenta y constante, debido a que modera el pH del baño (Parisi y colab., 1977).

La reacción de decapado es:



donde el H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> que se forma es soluble en agua.

El tratamiento más suave con HF/NH<sub>4</sub>F produjo sólo un micro-decapado de los vidrios. No se detectó variación en el espesor medido, pero sí microscópicamente. En tanto que con las condiciones más fuertes el decapado es notable aún macroscópicamente dado que el espesor de los vidrios decrece del orden del 3%.

La Fig. 1 muestra la morfología superficial de los vidrios post-tratamiento con HF/NH<sub>4</sub>F en ambas condiciones y KOH. Se debe tener en cuenta que la superficie del vidrio original se vio totalmente lisa en el SEM y que el KOH no alteró la superficie. La micrografías son análogas a las obtenidas después del tratamiento con el buffer.

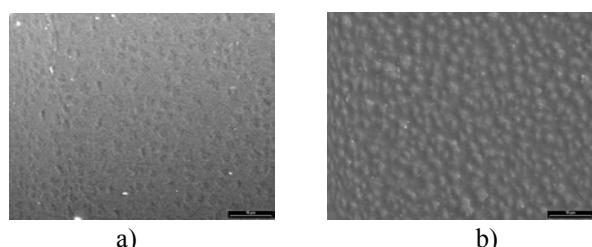


Figura 1: Micrografías de placas de vidrio después del tratamiento con HF/ NH<sub>4</sub>F en condiciones a) suaves, b) fuertes

Al efecto de observar si se produjo alguna variación en la composición elemental del vidrio por los tratamientos superficiales, se realizaron los espectros EDAX de las muestras correspondientes al vidrio base y al vidrio tratado con HF/ NH<sub>4</sub>F y KOH. La evidencia de que el tratamiento no modificó la estructura del vidrio se muestra en la Fig. 2, donde se ven que los espectros pre y post tratamiento son iguales.

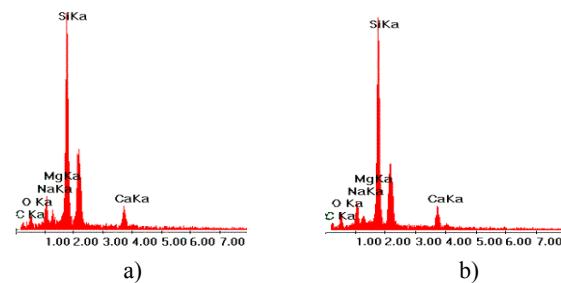


Figura 2: Espectros EDAX de: a) vidrio base b) vidrio tratado con HF/ NH<sub>4</sub>F y KOH.

Los resultados de las polimerizaciones sobre vidrio luego de la extracción se muestran en las Figs. 3 y 4 para las superficies modificadas en condiciones suaves y fuertes resp. En ambas figuras pueden observarse las señales correspondientes a C, O y Al verificando la efectividad de la polimerización metalocénica sobre el vidrio y la incorporación de MAO a la superficie. La señal de C, si bien es pequeña, es mayor que la del vidrio base y proviene de una muy delgada capa de polímero dado que las muestras fueron extraídas y sólo quedó el polímero químicamente pegado.

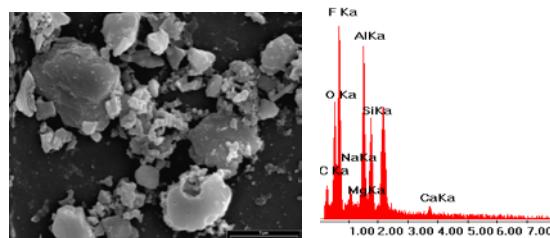


Figura 3: Micrografía y espectro EDAX de polimerización sobre vidrios tratados en cond. suaves.

El incremento del pico de O y la aparición del pico de Al muestran que el enlace Si-O-Al debido al MAO fue efectivo, en tanto que la aparición del pico de F se debe principalmente a restos de HF que fue agregado para detener la reacción. El F remanente puede ser removido mediante un adecuado lavado con etanol.

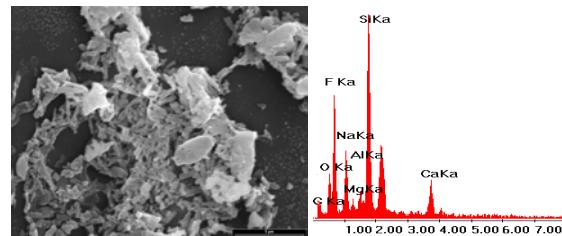


Figura 4: Micrografía y espectro EDAX de polimerización sobre vidrios tratados en cond. fuertes.

La influencia de los tratamientos superficiales quedó evidenciada (aunque las micrografías no se incluyen por razones de espacio) tanto en el número de puntos de anclaje obtenidos (se visualizan como puntos en micrografías menos ampliadas), como en el tipo de polímero que se obtuvo en solución. En el caso de las superficies tratadas en condiciones fuertes se obtuvo un mayor número de puntos de anclaje y el polímero es de mayor peso molecular.

Con estos resultados podemos concluir que los tratamientos preliminares fueron efectivos, permitiendo la polimerización sobre la superficie vidriada. El tratamiento fuerte es el más efectivo, por lo cual, a partir de aquí se continuará usando el mismo y optimizando la polimerización metalocénica, variando principalmente la concentración de hidroxialfaolefina, para obtener una mayor capa de polímero químicamente unido.

## REFERENCIAS

1. S. E. Barbosa, M. L. Ferreira, D. E. Damiani, N. J. Capiati; "Copolymerization of Polypropylene and Functionalized Linear  $\alpha$ -Olefin onto Glass Fibers". *Journal of Applied Polymer Science*, **81** 1266-1276. (2001)
2. S. H. Lee, C. L. Li, T. C. Chung; "Evaluation of poly (propylene-co-1-hexen-6-ol as an interfacial agent in polypropylene/glass laminates" *Polymer*, **35**, 2980 (1994)
3. G.I. Parisi, S. E. Hasko, and G. A. Rosgoniy. "Tapered windows in SiO<sub>2</sub>: the effect of NH<sub>4</sub>F:HF. Dilution and Etching Temperature" *Journal Electrochem. Soc.*, **124**, 917-921. (1977)

## FUNCIONALIZACIÓN DE POLIPROPILENO METALOCÉNICO CON ANHIDRIDO MALEICO Y MALEATO DE DIETILO

C.J.PEREZ<sup>1</sup>, N. VILLARREAL<sup>2</sup>, E.M. VALLÉS<sup>1</sup> y J.M. PASTOR<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup>PLAPIQUI (Universidad Nacional del Sur – Conicet) – Camino la Carrindanga km 7 – (8000) Bahía Blanca – Argentina. <sup>2</sup>Fundación para la Investigación y Desarrollo en Transporte y Energía (CIDAUT), Parque Tecnológico de Boecillo. P. 209.47151, Boecillo, Valladolid, España. <sup>3</sup>Departamento de Física de la Materia Condensada – E.T.S.I.I. – Universidad de Valladolid – 47011 Valladolid – España.

[cjperez@fi.mdp.edu.ar](mailto:cjperez@fi.mdp.edu.ar)

### INTRODUCCION

La modificación química del polipropileno (PP) mediante el injerto de grupos polares es un método de gran importancia industrial pues permite ampliar el rango de aplicaciones de esta poliolefina. Los materiales modificados por injerto pueden ser utilizados, entre otras aplicaciones, como agentes de acoplamiento, modificadores de impacto y como compatibilizantes en mezclas de polímeros [Bettini,1999]. A pesar del gran número de trabajos existentes en la literatura sobre modificación de PP con monómeros polares, la influencia del injerto sobre las propiedades térmicas y reológicas ha sido ampliamente estudiado, pero aún no ha sido completamente comprendida [Al-Malaika, 1999; Heinen, 1996; Shi, 2001].

En este trabajo se estudia la modificación de dos PP sintetizados mediante catalizadores metalocénicos con *Anhídrido Maleico* (MAH) y *Maleato de dietilo* (DEM). Debido a que la estrecha distribución de pesos moleculares que presentan los PP metalocénicos seleccionados, es factible observar con mayor grado de detalle los cambios que ocurren sobre la estructura molecular como consecuencia de las modificaciones inducidas por el proceso de injerto. La modificación de los PP se llevó a cabo mediante un proceso de extrusión reactiva en dos etapas con empleando *2,5 dimetil-2,5 diterbutil peroxihexano* (DBPH) como iniciador. Por su parte la caracterización de los materiales se realizó mediante la combinación de técnicas tales de FTIR, calorimetría diferencial de barrido (DSC) utilizando el tratamiento térmico de Autonucleación y Recocidos Sucesivos (SSA) y Reometría Dinámica.

### EXPERIMENTAL

Se utilizaron dos PP metalocénicos desarrollados por Basell Polyolefins, cuyas características principales se muestran en la tabla 1. Las reacciones de injerto se llevaron a cabo en una extrusora doble tornillo marca Leistritz 27 GL a través de un proceso de extrusión reactiva en dos etapas. Se empleó una concentración de DEM y MAH de 8% y 0.25% de peróxido. En la primera etapa se realizó una pre-mezcla de una parte del monómero a injertar con la resina virgen a 190°C, 75 rpm y 8kg/h de caudal. En la segunda etapa se agregó el monómero restante y el peróxido a la

misma temperatura y con una velocidad de rotación del tornillo de 35 rpm y 4.5kg/h. De esta manera el tiempo de residencia en el extrusor permitía asegurar la descomposición completa del peróxido. Una vez producida la extrusión, el monómero sin reaccionar fue extraído del producto de reacción mediante el lavado con acetona. Finalmente, las muestras fueron moldeadas en una prensa hidráulica a 190°C y 30 MPa de presión.

El polímero sin modificar y los materiales injertados fueron caracterizados mediante espectroscopía FTIR-ATR (BOMEM Hartmann & Braun), a 4 cm<sup>-1</sup> y 32 acumulaciones con la finalidad de verificar la presencia de los monómeros injertados y cuantificar el grado de injerto o de funcionalización. La caracterización térmica llevó a cabo en un equipo DSC Mettler Toledo 821/400, a través de ciclos de fusión-crystalización a velocidad controlada. Una vez borrada la historia térmica del material se aplicó la técnica SSA que consiste en someter al material a una temperatura de autonucleación y posteriormente diferentes temperaturas de recocido, logrando inducir la formación de varias poblaciones cristalinas (Müller, 2005).

Por su parte, las propiedades dinámicas, módulo elástico, G', y de pérdida, G'', fueron determinadas en un reómetro rotacional (RDA II de *Rheometrics*) empleando una geometría de platos paralelos en un rango de temperatura entre 180-230°C y a frecuencias entre 0.1-500s<sup>-1</sup>.

Tabla 1: Características de los PP sin modificar

Material	MFI (dg/min)	T <sub>m</sub> (°C)	T <sub>c</sub> (°C)	χ <sub>c</sub> (%)
mPP12	1.2	149.3	106.7	39.7
mPP18	1.8	150.9	118.7	41.5

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El grado de funcionalización (GF) expresado en porcentaje en peso, así como las propiedades térmicas de los materiales modificados, temperatura de fusión (T<sub>m</sub>), temperatura de cristalización (T<sub>c</sub>) y cristalinidad se presentan en la tabla 2.

Tabla 2: Grado de injerto y características térmicas de los materiales

Material	GF (% p/p)*	T <sub>m</sub> (°C)	T <sub>c</sub> (°C)	χ (%)
<b>mPP12<sub>f</sub>DEM</b>	1.05	145.2	102.1	37.6
<b>mPP12<sub>f</sub>MAH</b>	1.14	144.9	107	38.7
<b>mPP18<sub>f</sub>DEM</b>	0.41	148.8	117.7	37.5
<b>mPP18<sub>f</sub>MAH</b>	0.89	145.1	107	39.5

\*Determinada por una curva de calibrado titulación-FTIR-ATR.

Como puede observarse, el grado de funcionalización alcanzado es mayor en el mPP12. En ambos mPP, el grado de funcionalización alcanzado fue mayor con el MAH que con el DEM.

En comparación con las resinas originales, los mPP injertados muestran menores temperaturas de fusión y menores porcentajes de cristalinidad. Esto puede atribuirse principalmente a la presencia de los grupos polares injertados, los cuales modifican la regularidad de las cadenas del PP. Con la finalidad de observar de forma más clara la zona más afectada por la presencia de los grupos polares a modo de injerto, se realizó en los materiales modificados el tratamiento térmico de SSA. En la figura 1 se presenta el termograma de fusión obtenido una vez aplicado este tratamiento al mPP12 sin modificar y a los injertado con DEM y MAH.

En estos termogramas se observan los principales cambios al modificar el material en las regiones asociadas con los mayores espesores cristalinos. Es notable la disminución que sufre el ancho de endoterma ubicada a mayores temperaturas, lo cual podría indicar una homogenización de los espesores cristalinos en esta zona. Este cambio es acompañado por una mayor definición de la endoterma que la precede y que es asociada a espesores cristalinos menores. La reacción de funcionalización en el PP se encuentra fuertemente influenciada por reacciones de ruptura de cadenas, debido a la presencia de carbonos terciarios en la cadena principal. Por ello, es posible que este cambio en el ancho de la endoterma se deba a la cristalización de estas cadenas.

En la figura 2 se presentan los resultados de la viscosidad dinámica ( $\eta'$ ) y el módulo elástico ( $G'$ ) en función de la frecuencia para el PP12 y sus modificaciones con MAH y DEM. Los mPP-f-DEM y mPP-f-MAH muestran una viscosidad y un módulo elástico más bajo con respecto a la resina original. Esto indica que se han producido una cantidad apreciable de reacciones de escisión de cadenas en el proceso de injerto.

Las diferencias observadas en el grado de funcionalización obtenidos con DEM y con MAH, que revelan que con DEM se logran menores grados de funcionalización, son coherentes con los resultados reológicos.

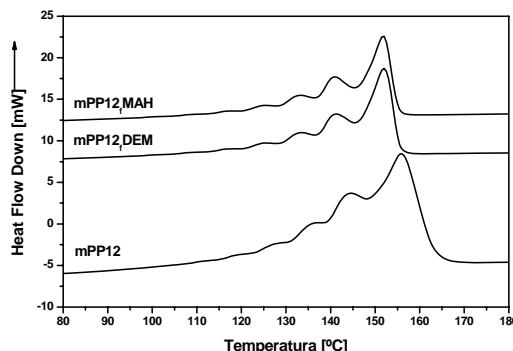


Fig. 1. Termogramas de fusión de los mPP12 modificados y sin modificar después del tratamiento térmico SSA.

Con este reactivo se obtienen menores viscosidades que con MAH debido a que la generación de macroradicales generada por la descomposición del DBPH se traduce en este caso en una mayor cantidad de reacciones de escisión. En base a esta observación podría concluirse que la reactividad del MAH con los macroradicales es superior al DEM, dado que, la reacción con el MAH estaría contribuyendo a impedir que una mayor parte de los macroradicales formados evolucionen hacia reacciones de escisión de cadenas.

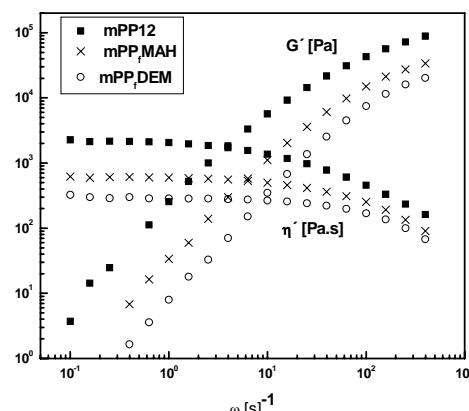


Fig. 2. Módulo de almacenamiento ( $G'$ ) y de pérdida del mPP12 y del material modificado con DEM y MAH.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la ayuda financiera del Proyecto CYTED VIII-11 y al CONICET.

## REFERENCIAS

- Al-Malaika S, *Reactive Modifiers for Polymers*, Chapman & Hall, London (1999).
- Bettini S, Agnelli J, *J. Appl. Pol. Sci.*, **74**, 247 (1999).
- Heinen W, Rosenmöller C., De Groot H, *Macromolecules*, **29**, 1151 (1996).
- Müller A., Arnal M.L., *Prog. Polym. Sci.*, **30**, 559, (2005).
- Shi D., Yang J., Yao Z., *Polymer*, **42**, 5549 (2001).

## POLIMONOMETILITACONATO MODIFICADO POR DENDRONIZACIÓN. OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN.

**M. CALDERÓN<sup>†</sup>, A. LEIVA<sup>‡</sup>, M. MARTINELLI<sup>†</sup>, L. GARGALLO<sup>‡</sup>, D. RADIC<sup>‡</sup> y M. STRUMIA<sup>†</sup>**

<sup>†</sup>*Depto. de Química Orgánica, Facultad de Ciencias Químicas, UNC, (5000) Córdoba, Argentina*

<sup>‡</sup>*Depto. de Química Física, Facultad de Química, Pontificia Universidad Católica de Chile*

[calderonm@dgo.fcq.unc.edu.ar](mailto:calderonm@dgo.fcq.unc.edu.ar) ; [aleivac@puc.cl](mailto:aleivac@puc.cl) ; [mcs@dgo.fcq.unc.edu.ar](mailto:mcs@dgo.fcq.unc.edu.ar)

### INTRODUCCION

En las últimas décadas, se han desarrollado numerosas estrategias de construcción dendrítica sobre la base de química orgánica e inorgánica.<sup>(1, 2)</sup> Esto ha tenido un particular impacto en la obtención de polímeros dendronizados con un riguroso control de su peso molecular, número de ramificaciones y tipo de grupos funcionales terminales. La posibilidad de manejar las diferentes estrategias sintéticas hacia la búsqueda de nuevos materiales en el campo de la química dendrítica, puede ser un óptimo punto de partida hacia el desarrollo de nuevos materiales con interesantes y novedosas propiedades de aplicación.<sup>(3, 4)</sup>

En este trabajo se reporta la síntesis, caracterización y el comportamiento interfacial de Poli(monometilitaconato) (PMMI) injertado con distintas unidades dendríticas. Las estructuras del polímero y de los dendrones utilizados se muestran en la Figura 1.

### EXPERIMENTAL

#### Preparación de monómero y polímero

Monometil itaconato fue preparado por reacción de ácido itaconíco con metanol en medio ácido y purificado por repetidas disolución y precipitación en metanol y dietileter. La polimerización se realizó en masa a 343 K, bajo atmósfera de nitrógeno y en presencia de 2,2-azobisisobutironitrilo AIBN como iniciador.<sup>(5)</sup>

El polímero obtenido fue fraccionado usando metanol como solvente y dietileter como no solvente.

#### Dendronización

Se utilizó la fracción de PMMI de 980000 g/mol Mv. La reacción del poliácido PMMI con las distintas unidades dendríticas se efectuó por activación de los grupos ácidos con diciclo hexil carbodiimida (DCC) en presencia de 1-hidroxibenzotriazol (HBT) por 48 horas a temperatura ambiente.

#### Caracterización

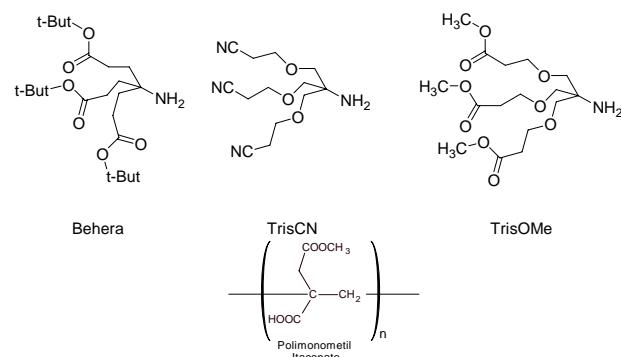
La caracterización de los polímeros modificados se realizó mediante espectroscopia FT-IR, RMN <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C y análisis termogravimétrico. El grado de dendronización fue determinado a partir de análisis elemental y RMN <sup>1</sup>H. Además, se realizó un estudio de solubilidad de las muestras dendronizadas en solventes de diferente polaridad.

#### Propiedades Interfaciales

La energía superficial fue determinada a través de mediciones de ángulo de contacto utilizando el método de Owens, Wendt y Kaeble.<sup>(6)</sup>

#### Isotermas de Langmuir

Monocapas de PMMI injertado en la interface aire/agua, fueron obtenidas por espacamiento desde el solvente binario cloroformo/etanol (75/25) y las respectivas isotermas de Langmuir fueron obtenidas por compresión a una velocidad de barrido de 30 cm<sup>2</sup>min<sup>-1</sup>.



**Fig. 1. Estructuras de Poli(monometilitaconato) y las unidades dendríticas utilizadas.**

### RESULTADOS

En la Tabla 1 se presentan los resultados de solubilidad de las muestras dendronizadas.

**Tabla 1.**

Muestra	DMSO	Agua	Metanol	MeOH/CHCl <sub>3</sub> 25/75	CHCl <sub>3</sub>
PMMI	Soluble	Soluble	Soluble	Insoluble	Insoluble
PMMI-Behera	Soluble	Insoluble	Soluble	Soluble	Insoluble
PMMI-TrisCN	Soluble	Soluble	Insoluble	Insoluble	Insoluble
PMMI-TrisOMe	Soluble	Soluble	Soluble	Insoluble	Insoluble

Por el comportamiento de solubilidad de las muestras dendronizadas se puede analizar el efecto de la dendronización con cada dendrón en particular. En el caso en que la dendronización se realizó con Behera, la solubilidad se incrementó en solventes de menor

polaridad; cuando el dendrón fue el TrisCN, la solubilidad se modificó hacia solventes de mayor polaridad; mientras que en el caso en que el dendrón fue el TrisOMe, la solubilidad no sufrió modificaciones respecto del PMMI. En la Tabla 2 se muestran los resultados obtenidos para la energía superficial  $\gamma$  de PMMI y PMMI-Behera con sus respectivas contribuciones de dispersión  $\gamma^d$  y polar  $\gamma^p$ . Se puede observar que la incorporación de Behera en el polímero trae asociado un ligero aumento de la energía superficial respecto al polímero precursor además de un aumento en la contribución polar a la energía superficial.

**Tabla. 2.**

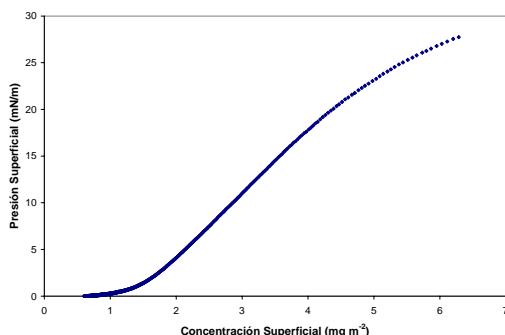
Muestra	Energía superficial mN/m		
	$\gamma$	$\gamma^d$	$\gamma^p$
PMMI	50,7	26,9	23,8
PMMI-Behera	51,9	22,8	29,1

En la Tabla 3 se resumen los tamaños de partícula (radio hidrodinámico) para PMMI y PMMI-Behera en metanol a una concentración de 0.3 g/dL. Se observa para PMMI un tamaño de partícula de las dimensiones esperadas para un polímero ovillado en solución; sin embargo para el polímero injertado el tamaño obtenido es bastante grande por lo cual se sospecha de una autoagregación del mismo en solución diluida.

**Tabla. 3.**

Muestra	$R_H$ (nm)
PMMI	30,4
PMMI-Behera	901,7

En la Figura 2 se muestra la isoterma de Langmuir obtenida para el polímero injertado PMMI-Behera. Se puede observar que la isoterma obtenida es del tipo condensada, lo cual indicaría una baja afinidad del polímero con la interface aire/agua.<sup>(7)</sup>



**Figura. 2**

## CONCLUSIONES

De los dendrones usados para la modificación del PMMI, se observó que la Behera es el dendrón que realizó una mayor contribución en el cambio de las propiedades del PMMI de partida.

La dendronización de PMMI con Behera trae como consecuencia un ligero aumento de la contribución polar a la energía interfacial del polímero, y del mismo modo le confiere a este un balance hidrofílico-hidrofóbico adecuado para la obtención de monocapas de Langmuir en la interface aire/agua.

## REFERENCIAS

- (1)- Newkome, G.R., Moorefield, C.N. Vögtle, F. *Dendritic Molecules: Concepts, Synthesis, Perspectives*, VCH: Weinheim (1996).
- (2)- Tomalia, D., Frechet, J. *J. Polym. Sci: Part A: Polym. Chem.*, 40, 16, 2719-2728, (2002).
- (3)- Robertus, J.M., Gebbink, K., Krvithof, C.A., Van Klink G.P.M., Van Koten G. *Rev. in Mol. Biotech.*, 90, 183-193, (2002).
- (4)- Dahan, A., Portnoy, M. *Org. Lett.*, 5, 1197-1200, (2000).
- (5)- Gargallo L., Radic D., Yazdani-Pedram M. and Horta A. "Properties of polyelectrolytes: Poly(mono-methyl itaconate). Conformational and Viscometric Behaviour in dilute solution.", *Eur. Polym.,* 25, 1059-1063 (1989).
- (6)- Owens, D.K. Wendt, R.C, *J. Appl. Polym. Sci.,* 13, 1741 (1969).
- (7)- Leiva A., Gargallo L., González A. and Radic D. "Poly(Itaconates) at the Air/Water Interface. Monolayers Behavior at Different Surface Concentration." *Eur. Polym. Journal,* 40, 10, 2349-2355, (2004).

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Proyecto ALFA II-0231-FI. ELAPNET Polymeric Materials por su apoyo económico. Marcelo Calderon agradece a CONICET por la beca de doctorado otorgada.

# PELÍCULAS DE POLIPROPILENO FUNCIONALIZADAS SUPERFICIALMENTE CON PROPIEDADES ANTIMICROBIANAS

V. COSTAMAGNA<sup>†</sup>, D. WUNDERLIN<sup>‡</sup>, y M. STRUMIA<sup>†</sup>

<sup>†</sup> Departamento de Química Orgánica – Facultad de Ciencias Químicas – Universidad Nacional de Córdoba Haya de la Torre y Medina Allende – Edificio de Ciencias II - Ciudad Universitaria – Córdoba (5000) – Argentina  
<sup>‡</sup> Centro de Química Aplicada (CEQUIMAP) - Facultad de Ciencias Químicas – Universidad Nacional de Córdoba Haya de la Torre y Medina Allende – Edificio de Ciencias I - Ciudad Universitaria – Córdoba (5000) – Argentina  
[vaninac@dgo.fcq.unc.edu.ar](mailto:vaninac@dgo.fcq.unc.edu.ar) ; [dwunder@mail.fcq.unc.edu.ar](mailto:dwunder@mail.fcq.unc.edu.ar) ; [mcs@dgo.fcq.unc.edu.ar](mailto:mcs@dgo.fcq.unc.edu.ar)

## INTRODUCCIÓN

Las poliolefinas son materiales relativamente inertes, por lo tanto es de interés científico y tecnológico lograr la funcionalización de las mismas, sobre todo a nivel de superficie. Este tipo de modificación química mejora la funcionalidad de dichos materiales y otorga a los mismos nuevas propiedades (Kato *et al*, 2003). Los materiales poliméricos funcionalizados han ganado mucha popularidad en el desarrollo tecnológico, y nuevas películas modificadas han sido introducidas en el mercado (Bhattacharya y Misra, 2004).

Gran parte de la investigación actual está focalizada en el avance tecnológico para controlar el desarrollo de microorganismos no deseados (Soares *et al*, 2002). En este sentido, la modificación química superficial de películas poliméricas con el objeto de conferirle a las mismas propiedades antimicrobianas tiene una serie de importantes aplicaciones en diferentes ámbitos, tales como medicina, agricultura y alimentos, específicamente en el diseño de "envases activos" (Han, 2000).

Por lo tanto, nuestro objetivo de trabajo se fundamentó en el desarrollo de películas de polipropileno (PP) con propiedades antimicrobianas, las cuales fueron previamente funcionalizadas por medio de la unión covalente de ácido acrílico (AA) sobre la superficie de las mismas a través de una reacción de injerto (grafting) con luz UV. Una vez optimizadas las condiciones de reacción, las películas de PP injertadas con AA fueron caracterizadas a los fines de definir y cuantificar la extensión de la reacción de injerto sobre su superficie. Esta modificación química permitió obtener una superficie con grupos –COOH pendientes, los cuales fueron utilizados posteriormente como "sitios de anclaje" para moléculas con propiedades antimicrobianas (cristal violeta y natamicina), por medio de una unión electrostática. La unión de compuestos antimicrobianos a estas películas modificadas fue comprobada mediante la capacidad de las mismas para inhibir el desarrollo de microorganismos en ensayos microbiológicos *in vitro*.

## EXPERIMENTAL

### Procedimiento para la reacción de grafting

La modificación química superficial de las películas de PP fue llevada a cabo mediante una reacción de injerto radicalaria iniciada por luz UV. (Rånby *et al*, 1988). El monómero de injerto utilizado fue ácido acrílico (AA). Las películas fueron colocadas en una cápsula de Petri, a la cual se le adicionaron 0,5 mL de una solución 0,2 M de benzofenona (iniciador) disuelta en el monómero (AA) y 0,5 mL del solvente (agua destilada). La cápsula conteniendo los reactivos se colocó en un fotorreactor construido en nuestro laboratorio y se irradió con luz UV bajo atmósfera de N<sub>2</sub>. Las reacciones se llevaron a cabo en diferentes condiciones y a distintos tiempos de reacción, a temperatura ambiente. Las muestras fueron lavadas para eliminar restos del monómero y del homopolímero formado, y finalmente fueron secadas a vacío.

### Análisis de las películas modificadas superficialmente

La reacción de injerto de ácido acrílico sobre la superficie de las películas de PP fue monitoreada mediante espectroscopía FT-IR, microscopía óptica (OM) y de fuerza atómica (AFM) (Costamagna *et al*, 2005). El porcentaje de grafting y la cantidad de grupos –COOH injertados sobre la superficie fueron cuantificados mediante técnicas gravimétricas y titulación volumétrica.

### Unión de compuestos antimicrobianos a las películas modificadas

La adsorción de cristal violeta sobre la superficie de las películas de PP modificadas con AA se llevó a cabo sumergiendo las películas en una solución acuosa de cristal violeta ( $2,5 \times 10^{-5}$  M, pH 4,6). Posteriormente las películas fueron retiradas y lavadas a los fines de eliminar restos de cristal violeta no unido iónicamente a las mismas, y finalmente fueron secadas a vacío.

La adsorción de natamicina se realizó bajo el mismo procedimiento especificado para el cristal violeta, pero sumergiendo las películas en una dispersión acuosa de una mezcla natamicina/lactosa 50/50 (pH 8,0).

### Análisis microbiológico *in vitro*

Para evaluar la actividad antimicrobiana de las películas de PP modificadas con cristal violeta y natamicina, discos de las mismas fueron situadas en una cápsula de Petri conteniendo medio de cultivo agar

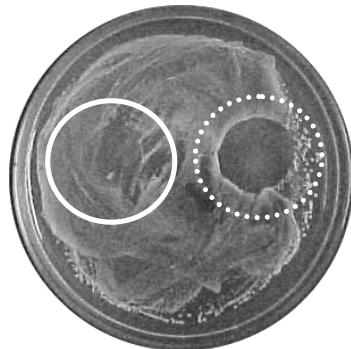
nutritivo, sobre una suspensión de levaduras previamente inoculada sobre el medio. Las cápsulas fueron posteriormente incubadas a temperatura ambiente, en oscuridad, durante 5 días.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El efecto del tiempo de exposición de las películas de PP a la luz UV fue estudiado por medio de espectroscopía FT-IR y por microscopía óptica (OM) y de fuerza atómica (AFM). Se observó un incremento en la extensión de la reacción de injerto de AA a medida que aumenta el tiempo de exposición. El mismo comportamiento fue corroborado cuando se realizó la cuantificación de los grupos  $-\text{COOH}$  por medio de titulación volumétrica y de medidas gravimétricas, lo que permitió confirmar un aumento del porcentaje de grafting (%) G sobre la superficie de las películas de PP con el aumento del tiempo de reacción.

La disponibilidad de los grupos  $-\text{COOH}$  injertados sobre la superficie fue además determinada por medio de espectroscopía UV, mediante la cuantificación de la unión del colorante cristal violeta a las películas de PP modificadas. La cantidad de colorante unido fue menor a la cantidad de grupos obtenidos por titulación volumétrica, lo que permite suponer que ocurriría un impedimento estérico para la unión del colorante y por lo tanto se podría inferir que estos grupos carboxílicos unidos al cristal violeta serían los que se encuentran realmente disponibles para la unión de diferentes moléculas con una aplicación específica, tales como los compuestos antimicrobianos.

De las películas modificadas con AA, aquellas que presentaron un porcentaje de grafting de 13% y 35%, fueron seleccionadas para la unión de los agentes antimicrobianos. Tanto el cristal violeta como la natamicina se unieron electrostáticamente a los grupos  $-\text{COOH}$  de las cadenas injertadas sobre PP. En la Fig. 1 se puede observar un ejemplo de la efectividad de estas películas para inhibir el desarrollo de levaduras, lo cual puede ser evidenciado por una clara zona de inhibición debajo de la película modificada, a diferencia del PP sin tratar, el cual no presenta inhibición alguna sobre los microorganismos. Estas películas de PP conteniendo agentes antimicrobianos mostraron un claro efecto inhibitorio sobre levaduras que se mantuvo por varios días. En ninguno de los casos se observó un halo de inhibición alrededor de los discos modificados debido a que todo el antimicrobiano no unido iónicamente fue removido de las películas a través de lavados exhaustivos en solventes adecuados. Se pudo observar por otro lado, que el porcentaje injerto de AA no influye significativamente en el efecto antimicrobiano de las películas, ya que con bajos porcentajes de injerto (13%) es posible lograr inhibición sobre las levaduras.



**Figura 1.** Análisis microbiológico *in vitro* de las películas de PP modificadas con natamicina. En la fotografía se observa: a) a la derecha, dentro de la línea continua, película de PP sin tratar; b) a la izquierda, dentro de la línea punteada, película de PP modificada con natamicina, evidenciando una clara zona de inhibición debajo de la misma.

## CONCLUSIONES

Se optimizaron las condiciones para el injerto de AA sobre la superficie de películas de PP y la extensión de la reacción de injerto fue estudiada.

La unión del colorante cristal violeta permitió cuantificar los grupos  $-\text{COOH}$  injertados sobre las películas de PP que se encontrarían disponibles para la unión de una molécula específica.

Las películas de PP modificadas con el antifúngico natamicina mostraron una clara inhibición (que se prolongó por más de 35 días) sobre el desarrollo de levaduras en experimentos microbiológicos *in vitro*.

## REFERENCIAS

- Bhattacharya, A. y Misra B.N., "Grafting: a versatile means to modify polymers. Techniques, factors and applications", *Prog. Polym. Sci.*, **29**, 767-814 (2004)
- Costamagna, V., Larrañaga, M., Marieta, C., Mondragon, I. and Strumia, M., "Chemical modification of polyolefin films with acrylic acid as grafting agent", Proceedings of 2nd Nanofun-poly Workshop, p.57, (2005)
- Han, J.H., "Antimicrobial food packaging", *Food technology*, **54**, 56-65, (2000)
- Kato K., Uchida E., Kang E-T., Uyama Y. y Ikada Y., "Polymer surface with graft chains", *Prog. Polym. Sci.*, **28**, 209-259 (2003)
- Rånby, B., Gao, Z.M., Hult, A. and Zhang, P.Y., in *Chemical reactions on polymers*, Ed. Benham, J.L. and Kinstle, J.F., ACS, Symposium Series, Vol. 364, Washington, DC (1988)
- Soares, N.F.F., Rutishauer, D.M., Melo, M., Cruz, R.S. y Andrade, N.J., "Inhibition of Microbial Growth in Bread Through Active Packaging", *Packaging Tech. and Sci.*, **15**, 129-132 (2002)

# INFLUENCE OF SURFACE MODIFICATIONS OF DENDRITIC POLYMERS IN THEIR INTERACTION WITH ALBUMIN.

L. FERNÁNDEZ†, V. ANGELLI†, M. CALDERÓN‡, M. MARTINELLI‡, M. STRUMIA‡ M.  
SANTO†, J.J. SILBER†

† Departamento de Química. Univ. Nacional de Río Cuarto. Agencia Postal Nro 3. X5804BYA. Río Cuarto. ‡ Departamento de Química Orgánica. Fac. Ciencias Químicas. Universidad Nacional de Córdoba. Argentina  
[msanto@exa.unrc.edu.ar](mailto:msanto@exa.unrc.edu.ar)

## INTRODUCTION

Dendrimers are highly branched three-dimensional polymers, with all bonds originating from a central core. Compared with conventional linear polymers, dendrimers have further precisely controlled structures, with a generally globular construct, a single molecular weight and a large number of controllable peripheral terminal groups. (Liu and Fréchet, 1999). Dendrimers have found a number of biomedical applications. (Estefan and Tomalia, 2001). Functional groups presented on the surface have been utilized for the conjugation of drugs. (Chen and Cooper, 2000). In addition, a dendrimer interior has been shown to be capable of encapsulating various molecules. (Morgan et al, 2003).

Since dendrimers have a symmetrical spherical topology the molecules described in this communication termed dendrons are asymmetrical. They have multiple aromatic head group couple to a lipophilic tail and different terminal groups. These dendrons will be utilized in the convergent synthesis of water-soluble dendrons to be evaluated as potential drug carriers.

In view of the use of these macromolecules for drug delivery, it is necessary to know their biological properties such as toxicity and biocompatibility. The circulation system seems to be the most convenient way of drug administration because an active compound within a relatively short time is able to reach distant tissues, which are unavailable directly. However, blood constituents can be the first and unwanted targets of drug action. Binding to plasma proteins and blood vessel walls may lead serious problems of toxicity or at least dramatically lower the amount of drug available for therapy.(Domanski el all, 2004)

In the present work we investigated the interaction between tris-dendrons and human serum albumin (HAS). Serum albumin is the most abundant soluble protein constituent of circulatory system, have many physiological functions as contribute to colloid osmotic blood pressure and be chiefly responsible for the maintenance of blood pH. These molecules are the principal carriers of fatty acids and have high affinity for negatively charged hydrophobic molecules.(Gao et all, 2004)

## MATERIALS

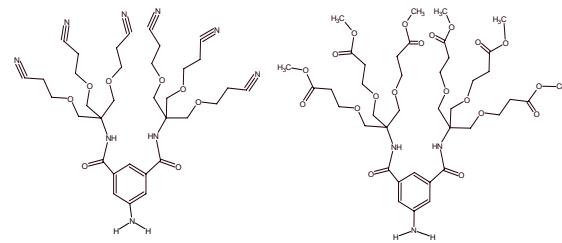
The tris-dendrons studied is presented in Scheme I

Their synthesis has been described in detail elsewhere (Martinelli et al. 2005).

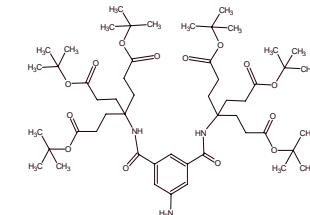
HSA (Sigma) was 99% fraction V, molecular mass about 66Kda. Phosphate buffer (pH=7) was purchased from Sigma. L-tryptophan and methanol HPLC grade were obtained from Aldrich. All these compounds were used without further purification.

## METHODS

HSA was dissolved in phosphate buffer at a concentration of 6  $\mu\text{mol/L}$ . Dendrons concentrations ranged from 3 to 200  $\mu\text{mol/L}$ . The increase of the concentrations of dendrimers was performed by addition from stocks solutions in methanol. Fluorescence spectra were taken with Fluoro Max spectrofluorometer using excitation wavelength of 285 nm and the emission range set between 290 to 500 nm.



## Dendron 1

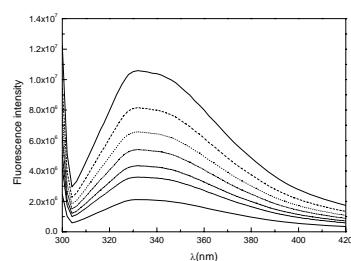


Scheme I

## RESULTS AND DISCUSSION

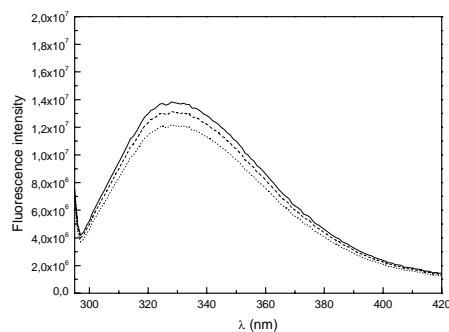
The impact of tris-dendrons in HAS was evaluated by the measurement of the intrinsic fluorescence intensity of protein L-tryptophan residues before and after addition of dendrons. HAS contains one tryptophan residue located in subdomain IIA. (He and Carter, 1992) Fluorescence measurements give information about the molecular environment in a vicinity of the chromophore molecule and allow to detect if some substance is added to HAS. This protein had a strong fluorescence emission band at

342 nm by fixing the excitation wavelength at 285 nm. The fluorescence intensity of HAS decreased regularly with increase of Dendron 1 concentration as shown in Figure 1.



**Fig. 1.** Fluorescence emission spectra of HAS-dendron 1 systems obtained in phosphate buffer pH= 7 at room temperature. [HAS]= 6  $\mu$ mol/l [Dendron 1] increase from 2 to 200  $\mu$ mol/L

The reduction in the fluorescence intensity of tryptophan residue was less pronounced for Dendron 2. Figure 2. The impact of dendron 3 in HAS could not be evaluated due to the low solubility of dendron 3 in water.



**Fig. 2.** Fluorescence emission spectra of HAS-dendron 2 systems obtained in phosphate buffer pH= 7 at room temperature. [HAS]= 6  $\mu$ mol/ L [Dendron 2] increase from 2 to 200  $\mu$ mol/l

Linear reduction in the fluorescence of HAS with the increase of Dendron 1 and 2 concentration indicated that a HAS-Dendron complex was formed. This behavior could be interpreted as fluorescence quenching of HAS and the data analyzed by Stern-Volmer equation

$$F_0 / F = 1 + K_{sv}[Q] \quad (1)$$

where  $F_0$  and  $F$  are, fluorescence intensities in absence and presence of quencher respectively.  $K_{sv}$  is the Stern-Volmer dynamic quenching constant and  $[Q]$  is the concentration of quencher. The Stern-Volmer constant,  $K_{sv}$ , express chromophore accessibility to the quencher. The  $K_{sv}$  constant calculated are  $3.39 \text{ mM}^{-1}$  and  $1.1 \text{ mM}^{-1}$

for Dendron 1 and Dendron 2 respectively. Probably the binding took place near Trp-214 and led to a conformational change with a local perturbation of IIA binding site in HAS.

We carried out control experiments to analyze dendrons impact on free L-tryptophan fluorescence.

## CONCLUSIONS

In conclusion, our experiment showed that there are interactions between tris-dendrons and HAS. It is probable that the interactions are electrostatic in nature and cause HAS conformational changes although more detailed analysis is needed to resolve this matter. HAS fluorescence was strongly quenched by cyano terminal dendrons, but was only poorly quenched by ester terminal dendrons, as it is reflected from the value of the  $K_{sv}$  constant. These results indicated that the extension of the impact depends strongly on their surface groups.

## REFERENCES

- Chen, C. Z. and S. L. Cooper "Recent advances in antimicrobial dendrimers". *Adv. Mater.* **12**, 11, 843-846. (2000).
- Domanski, D.M., B. Klajnert, M. Bryszewska. "Influence of PAMAM dendrimers on human red blood cells". *Bioelectrochemistry*, **63**, 189-191 (2004)
- Estefan, R. and D. Tomalia,. "Poly(amidoamine) (PAMAM) dendrimers: from biomimicry to drug delivery and biomedical applications". *Drug Discov. Today*, **6**, **8**, 427-436. (2001)
- Gao, H., L. Lei, J. Liu, Q. Kong, X. Chen, Z. Hu. "The study of the interaction between human serum albumin and a new reagent with antitumoral activity by spectrophotometric methods". *J. Photochem. Photobiol A*. **167**, 213-221 (2004).
- He, X. and Carter, D. "Atomic structure and chemistry of human serum albumin". *Nature*, **358**, 209-215. (1992).
- Liu, M. and J. Fréchet. "Designing dendrimers for drug delivery". *Pharm. Sci. Technol. Today*. **2**, **10**, 393-401. (1999).
- Martinelli, M. Calderón, M. Froimowicz, P. Strunia, M. *React. Funct. Polym.* In Press (2005).
- Morgan, M., M. Carnahan, Ch. Immoos, A. Ribeiro, S. Finkelstein, S. Lee, M. Grinstaff.. "Dendritic molecular capsules for hydrophobic compounds". *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 15485-15489.(2003)

# TERPOLÍMEROS DERIVADOS DEL POLIACRILONITRILo CON GRUPOS OXADIAZÓLICOS SUSTITUYENTES. INFLUENCIA DE LA POSICIÓN RELATIVA DE LOS HETEROÁTOMOS EN LA VISCOSIDAD DE LOS MATERIALES

I. N. VEGA<sup>†</sup>, N.B. D'ACCORSO<sup>†</sup>, L. SÁNCHEZ<sup>‡</sup>, M. CRIADO<sup>‡</sup>

<sup>†</sup>Departamento de Química Orgánica, CIHIDECAR (Conicet), Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires, Intendente Güiraldes 2160 Ciudad Universitaria C1428EG Buenos Aires- Argentina.

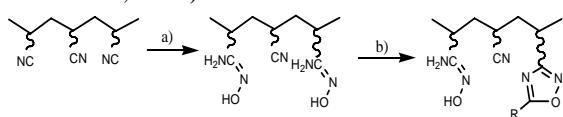
<sup>‡</sup> Ingeniería y Tecnología, San Antonio S.A., J. J. Lastra 5500 Q8301XAC- Neuquén-Argentina.

[ivega@qo.fcen.uba.ar](mailto:ivega@qo.fcen.uba.ar) ; [norma@qo.fcen.uba.ar](mailto:norma@qo.fcen.uba.ar) ; [mcriado@sanantonio.com.ar](mailto:mcriado@sanantonio.com.ar)

## RESUMEN

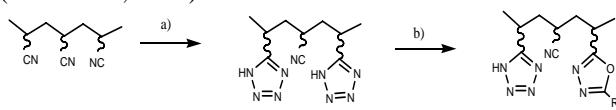
El objetivo del trabajo es la síntesis de nuevos materiales para ser utilizados en la industria petroquímica como fluidos de fractura o como transportadores de lodos.

Partiendo en este caso de un polímero comercial como el poliacrilonitrilo (PAN), se lo modificó sintéticamente para obtener nuevos terpolímeros que debían cumplir con ciertos requerimientos: elevada viscosidad y estabilidad térmica en solución. Se sintetizaron terpolímeros de amidoxima-nitrilo-3-hidroxifenil-1, 2, 4-oxadiazol (TANHO) y tetrazol-nitrilo-3-hidroxifenil-1, 3, 4-oxadiazol (TTNHO). En el caso del TANHO, el primer paso de síntesis fue la obtención del copolímero de nitrilo-amidoxima (Repke *et al.*, 1975) partiendo del PAN comercial con una técnica modificada. En un segundo paso se transformó el copolímero, tratándolo con cloruro de m-hidroxibenzoilo, para generar el TANHO por formación de heterociclos 1, 2,4-oxadiazólicos a partir de los sustituyentes amidoxima (Fascio y D'Accorso, 1995).



a) NH<sub>2</sub>OH; b) m-OH(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)COCl, calor.

En el caso del TTNHO, la primera transformación consistió en la conversión del grupo nitrilo en anillos tetrazólicos (Huang, 2003) por medio de una reacción de cicloadición 1,3-dipolar. Posteriormente, en un segundo paso de reacción, los tetrazoles formados fueron transformados en 1,3,4 oxadiazoles derivados, por tratamiento con un cloruro de ácido correspondiente (Klier *et al.*, 2000).



a) NH<sub>4</sub>N<sub>3</sub>, b) RCOCl

En este caso también se utilizó el cloruro de m-hidroxibenzoilo como derivado de ácido. Los nuevos materiales obtenidos fueron caracterizados por IR, RMN-<sup>1</sup>H y -<sup>13</sup>C.

El TANHO de tiempo de conversión 1 hora disuelto en hidróxido de sodio 1N desarrolló viscosidades elevadas al ser sometidos a grandes esfuerzos de corte y su estabilidad térmica sobre pasó los 140°C, condición que debía cumplir el material de acuerdo a su potencial aplicación. En la Fig. 1 se muestran las curvas de viscosidades obtenidas para este terpolímero.

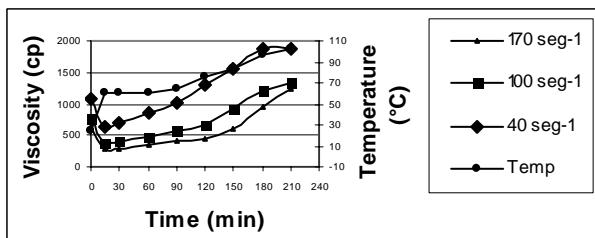


Fig. 1-Viscosidad vs tiempo del TANHO de tiempo de conversión 1 hora, a distintas velocidades de corte y temperaturas.

La determinación de la viscosidad de una solución de TTNHO disuelta en NaOH 1N de la mismas características que la anterior, resultó ser más de diez órdenes menor comparado con la solución de TANHO. Este hecho hizo suponer, que existía un comportamiento diferente en medio alcalino entre los terpolímeros. En nuestro laboratorio se observó que en medios básicos el anillo 1,3,4-oxadiazólico se abre, estableciéndose un equilibrio entre la estructura cíclica y abierta (Cannizzaro *et al.*, 1998), siendo posiblemente, este efecto el responsable de la modificación de la viscosidad.

Por lo tanto, a fin de determinar las causas de la diferencia de comportamiento reológico entre los dos terpolímeros, se determinaron las viscosidades de los mismos en los dos solventes (DMSO y solución acuosa de NaOH 1N). Así mismo, se realizaron los espectros de RMN-<sup>13</sup>C en ambos solventes para confirmar la apertura de los sustituyentes heterocíclicos en el TTNHO.

La viscosidad de una solución de TTNHO de 3.3% p/v en DMSO, medida a 300rpm, fue de 62 cp, bastante superior a la obtenida en NaOH 1N.

D2O/NaOH(ppm)	DMSO(ppm)
	28
	30
37	34

45	
116	116
120	120
123	122
130	130
139	
147	147
151	151
159	158
167	167,5
178	
185	

Tabla 1. RMN-<sup>13</sup>C del TANHO de tiempo de conversión 1 hora.

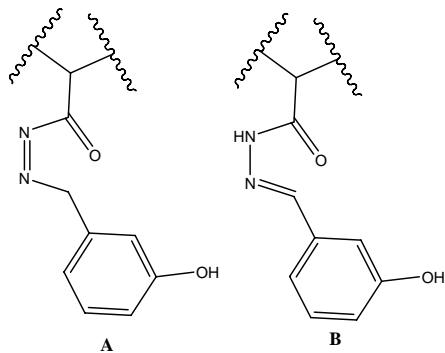
La Tabla 1. muestra las señales obtenidas en los espectros de RMN-<sup>13</sup>C del TANHO. No se observaron diferencias significativas en las señales correspondientes al heterociclo (147 a 166 ppm) en los solventes mencionados.

D <sub>2</sub> O/NaOH (ppm)	DMSO (ppm)
30	30
40	
41	
45	
116	116
119	119
122	122
	127
130	130
	132
137	
	150
	158
165	165
166	
	168
173	
178	
184	

Tabla 2. RMN-<sup>13</sup>C del TTNHO de tiempo de conversión 1 hora.

En la Tabla 2. se presentan las señales correspondientes a los carbonos del TTNHO en ambos solventes. El espectro realizado en D<sub>2</sub>O/NaOH no presentó las señales a 150 y 158 ppm, atribuidas al anillo 1,3, 4-oxadiazólico, y en cambio se observaron señales a campos bajos (mayores a 173 ppm) que corresponderían a la apertura del heterociclo.

En el siguiente esquema se plantean las posibles estructuras provenientes de la apertura del anillo 1,3, 4-oxadiazólico:



A

B

El espectro de RMN-<sup>1</sup>H de 500MHz, mostró un singulete a 7.95 ppm, que probablemente provenía del grupo amida correspondiente a la estructura B. Además, esta estructura presenta un doble enlace conjugado al anillo aromático que le confiere una mayor estabilidad, hechos que hicieron suponer que la estructura abierta B sería la más probable.

## CONCLUSIONES

Se pudo observar entonces, que la posición relativa de los heteroátomos en el anillo oxadiazólico confiere, en medios básicos fuertes, estabilidades marcadamente diferentes a los mismos.

Como se mencionó antes, la viscosidad en DMSO del TTNHO fue elevada, mostrando que la presencia de los anillos tetrazólicos en la estructura del terpolímero no serían los responsables del descenso de la viscosidad del mismo.

El descenso de la viscosidad en el TTNHO podría explicarse en función de la estructura del sustituyente (abierto o cerrado), su volumen (efecto estérico) y la interacción del mismo con las moléculas de solvente.

## REFERENCIAS

- Repke, D.B., "C-Glycosyl Nucleosides VII. Synthesis of Some 3- $\beta$ -D-Ribofuranosyl-1,2,4-oxadiazoles and 3- $\beta$ -D-Ribofuranosylpyrazoles." *J. Org. Chem.*, **40**, 2481 (1975).
- Fascio, M.L. and D'Accorso, N.B., "Synthesis of Some oxadiazole derivatives of D-Mannose". *J. Heterocyclic Chem.*, **32**, 815 (1995).
- Huang, M.R., "Resultful synthesis of polyvinyltetrazole from polyacrylonitrile". *Reactive & Functional Polym.*, **59**, 53, (2004).
- Klier, A.H., "Synthesis of new five membered Nitrogen containing Heterocycles bearing D-Galactose". *Synth. Commun.*, **30**, 4361 (2000).
- Cannizzaro, C.E., "Synthesis and Debenzoylation Products of Two Perbenzoylated 2-Substituted 5-D-Galactosyl-1,3,4-oxadiazoles". *J. Heterocyclic Chem.*, **35**, 481 (1998).

# MECHANICAL AND FRACTURE EVALUATION OF POLYOLEFIN FILMS CHEMICALLY MODIFIED WITH ACRYLIC ACID AS GRAFTING AGENT

F. CLEMENTE<sup>1</sup>, L. FASCE<sup>†</sup>, V. PETTARIN<sup>†</sup>, P. FRONTINI<sup>†</sup>, V. COSTAMAGNA<sup>‡</sup> y M. STRUMIA<sup>‡</sup>

Dipartimento di Ingegneria Chimica dei Processi e dei Materiali (Università di Palermo) Viale delle Scienze (90128) Palermo - Italia

† INTEMA (Univ Nac de Mar del Plata - Conicet) - Av Juan B Justo 4302 - (B7608FDQ) Mar del Plata - Argentina

‡ Departamento de Química Orgánica - Facultad de Ciencias Químicas - Universidad Nacional de Córdoba Haya de la Torre y Medina Allende - Edificio de Ciencias II - Ciudad Universitaria - Córdoba (5000) - Argentina

[dente\\_clem@hotmail.com](mailto:dente_clem@hotmail.com) ; [lfasce@fimdp.edu.ar](mailto:lfasce@fimdp.edu.ar) ; [pettarin@fimdp.edu.ar](mailto:pettarin@fimdp.edu.ar) ; [pmfronti@fimdp.edu.ar](mailto:pmfronti@fimdp.edu.ar) ;  
[yaninac@dgo.fcq.unc.edu.ar](mailto:yaninac@dgo.fcq.unc.edu.ar) ; [mcs@dgo.fcq.unc.edu.ar](mailto:mcs@dgo.fcq.unc.edu.ar)

## INTRODUCTION

In many applications it is necessary to change and/or to improve some of the polymeric surface properties without modifying the bulk properties of the material. Therefore, there is much interest in the surface modification of polyolefins to create different and new surface properties (Kato *et al*, 2003). Modified polymer surfaces have such a number of applications as adhesion, wettability, printability, antifogging, biocompatibility and dyeability.

Among the methods of modifications of polymers, graft co-polymerization is an attractive method to impart a variety of functional groups to a polymer (Bhattacharya and Misra, 2004).

Polypropylene (PP) is one of the most used plastics at present in a very wide range of applications (Moore, 1996). Owing to the hydrophobic nature of PP, and the absence of any reactive functional groups in its molecular structure, its use in certain applications faces some problems. Modification of PP through a grafting technique is considered to be one of the main routes to overcome these problems (Naguib *et al*, 2003)

The aim of this work is the evaluation of the effect of surface graft co-polymerization with acrylic acid previously presented (Costamagna *et al*, 2005) on the bulk mechanical properties of commercial PP films.

## EXPERIMENTAL

### Materials and Graft Copolymerization Procedure

Films of PP with a thickness about 32  $\mu\text{m}$  were kindly provided by Arcor Flexibles. The initiator, benzophenone (Fluka AG), was dissolved in the monomer acrylic acid (BASF) for all experiments.

The chemical modifications of the surface of polypropylene films were carried out by radical grafting polymerization initiated by UV light (Rånby *et al*, 1988). Acrylic acid was used as grafting co-monomer.

Films of PP (previously washed with distilled water and dried) were placed in glass Petri dishes, and then 0.5 mL of a solution of the initiator benzophenone (0.2 M) dissolved in the monomer acrylic acid and 0.5 mL of the solvent (distilled water) were added. The dish containing

the reactives was enclosed into a photoreactor designed and built in our laboratory and irradiated with UV light (medium pressure UV lamp Engenhard-Hanovia) under nitrogen atmosphere. This process was performed at 10 minutes of exposure time, at room temperature. All grafted samples were extensively washed before analysis with a NaOH solution (pH 8) in order to remove traces of unreacted monomer and the homopolymer formed as well as to extract rests of the initiator.

Samples were characterized by FT-IR in a Nicolet 5 SXC and the spectra were performed on films in the transmission mode using a resolution of 8  $\text{cm}^{-1}$  and 32 scans. The grafting percentage was obtained by weighing the films before and after the grafting reactions were carried out. Besides, the percentage of grafting was calculated from the  $-\text{COOH}$  groups grafted onto the surface of the films, which were determined by volumetric titration with a NaOH 0.1 N solution.

### Mechanical Characterization

Machined dumbbell-shaped specimens were used for uniaxial tensile tests, which were performed at room temperature at a crosshead speed of 5 mm/min in an Instron 4467 testing machine. Both longitudinal and transverse strains were measured with the aid of a video extensometer in which the deformation of the material is assessed from the current distortion of a close array of four ink dots printed onto the samples prior to deformation (Gemin *et al*, 2005).

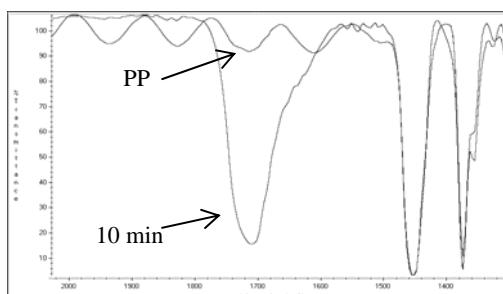
Impact testing was performed using a Fractovis Ceast falling weight machine at room temperature and at 3 m/s, using an instrumented high-speed dart with hemispherical end onto disk specimens. The thickness related perforation energy ( $U/t$ ) and the maximum strength ( $\sigma_d$ ) were evaluated from recorded force-deflection curves (Karger-Kocsis *et al*, 1999).

## RESULTS AND DISCUSSION

Representative FT-IR spectra are shown in Fig. 1. Typically, intense  $-\text{C=O}$  absorption (1718  $\text{cm}^{-1}$ ) characteristic of polyacrylic acid was seen in the spectrum of modified PP film.

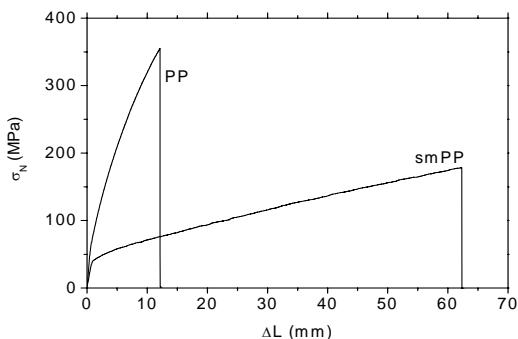
The percentage of grafting obtained through

gravimetric and titration methods was about 13 % for the films grafted with acrylic acid with an exposure time of 10 minutes.

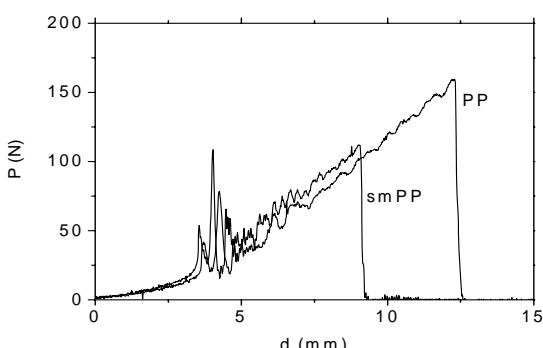


**Figure 1.** FT-IR spectra for PP and PP grafted with acrylic acid at 10 minutes of reaction time

Results arisen from mechanical and fracture evaluation of PP and surface modified PP (smPP) are shown in Fig. 2 and 3, and the derived mechanical properties are listed in Table 1. Differences in the mechanical and fracture behavior were observed between PP and smPP films. Under low rate uniaxial loading conditions the surface modification enlarged the elongation at break ( $\varepsilon_b$ ) but considerably reduced the stress at failure ( $\sigma_b$ ).



**Figure 2.** Uniaxial stress vs. elongation curves at 5mm/min.



**Figure 3.** Biaxial load vs. displacement curves at 3 m/s.

	Biaxial 3 m/s		Uniaxial 5 mm/min	
	U/t (J/mm)	$\sigma_d$ (Gpa)	$\sigma_b$ (MPa)	$\varepsilon_b$ (%)
PP	40	1021	350	1.5
smPP	15	430	180	9

**Table 1.** Mechanical properties for PP and smPP.

The mode of loading in the falling weight test is biaxial and known to be a more severe stress state than the uniaxial tensile test. Under such circumstances fracture behavior of PP and smPP were similar, but smPP broke at a lower stress and shorter times, resulting in a significant reduction in the consumed thickness related perforation energy (U/t) and also in the maximum strength ( $\sigma_d$ ).

## CONCLUSIONS

High levels of grafting were obtained on PP surface after a short reaction time at room temperature with a relatively simple method. Mechanical evaluation revealed that such surface modification affects overall behavior of PP films. Results demonstrated that this variation depends on loading rate and stress state. Further investigation is needed in order to elucidate this dependence.

## REFERENCES

- Bhattacharya, A. and Misra B.N., "Grafting: a versatile means to modify polymers. Techniques, factors and applications", *Prog. Polym. Sci.*, **29**, 767-814 (2004).
- Costamagna V, Larrañaga M, Marieta C, Mondragon I and Strumia M, "Chemical modification of polyolefin films with acrylic acid as grafting agent", *2<sup>nd</sup> Nanofun-poly Workshop*, p.57, (2005).
- Gemin W., Pettarin V., Fasce L., Tami A., Frontini P. "Medición del comportamiento mecánico de materiales con técnicas de video", *1 Taller Nacional sobre Propiedades Mecánicas*, Tandil, Arg (2005).
- Karger-Kocsis J, Mouzakis D, Ehrenstein G, Varga J, "Instrumented Tensile and Falling Weight Impact Response of Injection-Molded  $\alpha$ - and  $\beta$ -Phase PP Homopolymers with Various Melt Flow Indices", *J. of Applied Polymer Science*, **73** 1205-1214 (1999)
- Kato K., Uchida E., Kang E-T., Uyama Y. and Ikada Y., "Polymer surface with graft chains", *Prog. Polym. Sci.*, **28**, 209-259 (2003)
- Rånby, B., Gao, Z.M., Hult, A. and Zhang, P.Y., in *Chemical reactions on polymers*, Ed. Benham, J.L. and Kinstle, J.F., ACS, Symposium Series, Vol. 364, Washington, DC (1988)
- Moore EP. *Polypropylene handbook*. Munich: Hanser Publishers (1996)
- Naguib H.F., Aly R.O., Sabaa M.W., Mokhtar S.M., "Gamma radiation induced graft copolymerization of vinylimidazole-acrylic acid onto polypropylene films", *Polymer Testing* **22** 825-830 (2003)

## MODIFICACIÓN DE PROPIEDADES SUPERFICIALES DE SBS POR INJERTO DE ÁCIDO N-CARBAMIL MALEÁMICO

V.L. LASSALLE, E.M. VALLÉS, Y M.D.FAILLA

PLAPIQUI, UNS, CONICET, Camino Carrindanga Km 7, Bahía Blanca (8000) Buenos Aires-Argentina.  
 vllassalle@plapiqui.edu.ar; valles@plapiqui.edu.ar; mfailla@plapiqui.edu.ar

### INTRODUCCIÓN

Un método muy utilizado para promover cambios en las propiedades fisicoquímicas de polímeros es el injerto de monómeros polares a sus moléculas usando iniciadores radicalarios. (Moad, 1999).

Los cauchos estireno-butadieno-estireno (SBS) son termoplásticos de estructura en bloque que poseen baja energía superficial y capacidad de adhesión frente a adhesivos de formulaciones simples como poliuretanos. Para mejorar sus propiedades superficiales en aplicaciones específicas, como por ejemplo en suelas de calzado, se los somete a distintos tratamientos químicos o mecánicos (Iniesta-Jaén, *et al.*, 1999). En estudios previos hemos injertado distintas concentraciones de ácido N-carbamilo maleámico (ACM) a un SBS logrando una mejora sustancial en su capacidad de adhesión a adhesivos poliuretánicos (Lassalle, *et al.*, 2004). En este trabajo estudiamos el efecto del tipo y la concentración del peróxido sobre la eficiencia de la reacción de injerto de ACM a SBS, y, en particular, sobre las propiedades superficiales y de adhesión de estos copolímeros. En el estudio se han empleado dos peróxidos orgánicos, el 2,5 dimetil 2,5 diterbutil peroxy hexano (DBPH) y peróxido de benzoilo (BPO), que difieren en el tipo de radicales que generan y en velocidad de descomposición.

### MÉTODOS Y RESULTADOS

La concentración de ACM fue constante, 1% p/p, la cual proporciona un alto grado de injerto de acuerdo a trabajos previos (Lassalle, *et al.*, 2004). La concentración de peróxidos, expresada en mol de grupos peroxy por 100g de SBS (%mol), fueron:  $0.75 \times 10^{-4}$ ,  $1.5 \times 10^{-4}$ ,  $3 \times 10^{-4}$  y  $6 \times 10^{-4}$ . Las mezclas reactivas de los componentes se prepararon usando una mezcladora de termoplásticos. La temperatura de mezclado fue 140°C. Al utilizar BPO, la reacción química tuvo lugar durante el mezclado el cual se realizó por 7 min. En el caso del DBPH, la reacción se realizó fuera de la mezcladora en forma estática a 190°C durante 20 min. Las temperaturas de reacción fueron elegidas de manera que el tiempo de reacción fuera 14 veces el tiempo de vida media del peróxido para asegurar su completa descomposición.

Se utilizó espectroscopía FTIR para verificar el injerto. Los espectros se analizaron siguiendo la evolución de las bandas de absorción características de los grupos C=O, OH y NH. Como ejemplo, en las Fig. 1 y Fig. 2 se presentan regiones de los espectros FTIR de los SBS injertados con BPO y DBPH, respectivamente, donde aparecen las bandas asociadas a esos grupos

indicando el injerto. En estos casos se usó una concentración de grupos peroxy de  $3 \times 10^{-4}$  %mol. En dichas figuras el espectro *a* corresponde al SBS puro, el *b* a los materiales modificados sin purificar, y el *c* a los polímeros injertados obtenidos luego de remover de los materiales no purificados productos secundarios de reacción y la parte del ACM que no se injertó. En la fig. 1 las bandas de absorción de C=O aparecen alrededor de 1700 y 1720 cm<sup>-1</sup>. En la Fig. 2 las señales asociadas a estos grupos aparecen a 1715 y 1730 cm<sup>-1</sup>. Las diferencias entre los espectros de las muestras modificadas con ambos peróxidos, y purificadas, se acentúan en la región alrededor de 3400 cm<sup>-1</sup>. En la Fig. 1 se observa una banda de NH localizada 3430 cm<sup>-1</sup> mientras que en la Fig. 2 no aparece. Esto se puede asociar a un proceso de transformación química que sufre el ACM cuando se usa DBPH por efecto de la temperatura. Existe informes en la literatura que reportan la posibilidad que ocurra la transformación química del ACM cuando es sometido a temperaturas superiores a 150° que puede dar lugar a una variedad de productos (Coleman *et al.*, 1959).

En la Fig. 3 se observa la región de absorción de C=O de los FTIR espectros de los materiales purificados obtenidos con distintas concentraciones de BPO. Los espectros corresponden a: *a*: SBS puro; *b*, 0.75; *c*, 1.5; *d*, 3, y *e*,  $6 \times 10^{-4}$  mol de grupos peroxy. La aparición de la banda localizada alrededor de 1720 cm<sup>-1</sup> de C=O permite verificar que se produce la funcionalización de SBS al emplear BPO. Es de destacar que los grupos radicales generados a partir de BPO no se injertan al SBS.

La intensidad relativa de la banda de C=O respecto de una banda asociada a sobretones del anillo aromático ubicada a 1950 cm<sup>-1</sup> fue utilizado para determinar cualitativamente la cantidad de ACM injertado. La máxima cantidad injertada fue lograda cuando se agregan  $3 \times 10^{-4}$  mol de grupos peroxy tanto de BPO como del DBPH.

La caracterización superficial de los materiales funcionalizados se realizó a partir de medidas de ángulos de contacto con agua empleando la técnica de dimensiones de la gota (Chi- Ming Chan, 1994).

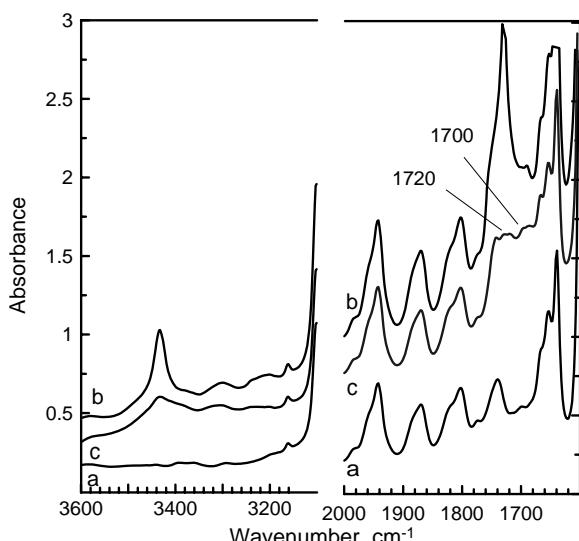


Fig. 1. Regiones del espectro FTIR del SBS modificado con BPO

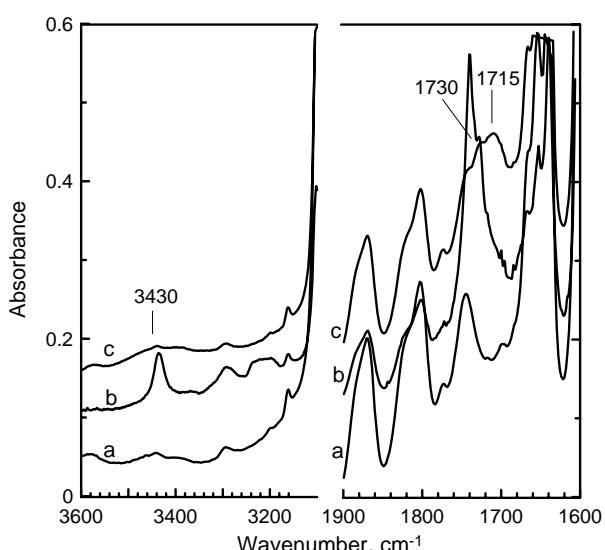


Fig. 2. Regiones del espectro FTIR del SBS modificado con DBPH

La Tabla 1 contiene los valores de los ángulos de contacto medidos sobre las muestras funcionalizadas con las concentraciones indicadas de peróxidos, luego del proceso de purificación. Al comparar estos valores con el correspondiente a SBS puro se evidencia una ligera disminución del ángulo de contacto, lo cual indica un cambio en el carácter hidrofóbico de la superficie de estos materiales.

Se realizaron test de adhesión mediante ensayos de fuerza de pelado en T, con el objeto de evaluar las propiedades adhesivas de los materiales frente a adhesivos de tipo poliuretánicos (American National Standard, 1978). En la Tabla 1 se observa que los materiales modificados presentan fuerza de pelado

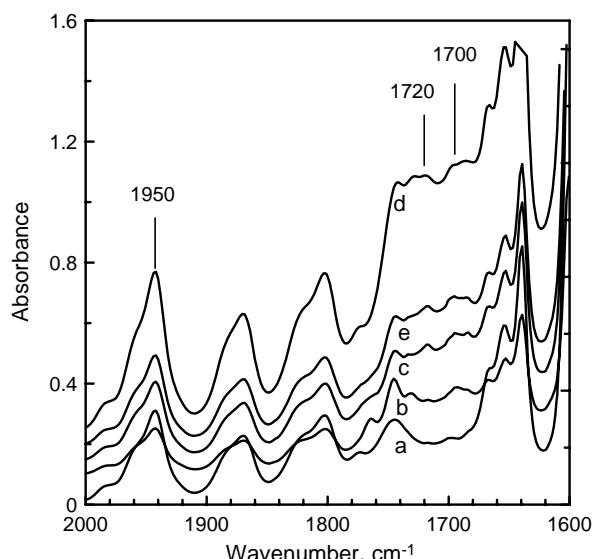


Figura 3. Regiones del espectro FTIR del SBS modificado con distintas concentraciones de BPO

Tabla 1. Fuerza de Pelado y ángulo de contacto

grupos peroxy Conc. x 10 <sup>-4</sup> %mol	Fuerza de Pelado N/m		ángulo de contacto grados	
	BPO	DBPH	BPO	DBPH
0	530	530	95	95
0.75	1080	980	85	89
1.5	2900	970	73	81
3	2600	1250	77	79
6	1520	990	82	81

superiores a la correspondiente al SBS puro. No obstante, los valores obtenidos para los cauchos modificados a partir de BPO duplican a los obtenidos a partir del DBPH, siendo este efecto más significativo para concentraciones de peróxidos de 1.5 y  $3 \times 10^{-4}$  % mol de peróxidos.

## REFERENCIAS

- American National Standard (ASTM),D903-49 (1978).  
 Coleman, L, A Bork, and H. Dunn, "Reaction of Primary Aliphatic Amines with MA" *J.Org.Chem.*,**24**, 135-136, (1959).  
 Chi-Ming Chan, in *Polymer Surface Modification and Characterisation*, Hanser Ed., (1994).  
 Lassalle,V.,Failla,M.,Vallés,E.and M.Martínez,J "Chemical Modification of SBS rubbers" *J. of Adh Sci and Tech*, **18**, 1849-1863 (2004).  
 Moad, G. "The synthesis of polyolefin graft copolymers by reactive extrusion" *Prog.Polym.Sci.*,**24**,41-81, (1999)  
 Romero-Sánchez, M.M.Pastor-Blas, and J.Martín-Martínez, "Adhesion Improvement of SBR by treatment with TRIS solutions in different esters " *Int. J.of. Adh and Adhesives*, **21**, 325-337 (2001).

## MODIFICACIONES EN COPOLIMEROS DE ETILENO – 1 –HEXENO TRATADOS CON RADIACIÓN GAMMA DE $^{60}\text{Co}$

A.J. SATTI\*, N.A. ANDREUCETTI†, R. QUIJADA‡, y E.M. VALLES\*

† Laboratorio de Radioisótopos, Dpto. de Química, Universidad Nacional del Sur (UNS) – 8000 Bahía Blanca – ARGENTINA

‡ Departamento de Ingeniería Química, Fac. Ciencias Físicas y Matemáticas, Universidad de Chile – 2777 Santiago, CHILE

\* Planta Piloto de Ingeniería Química, PLAPIQUI, (UNS-CONICET) Camino "La Carrindanga", Km 7 - CC 717- 8000 Bahía Blanca – ARGENTINA

[asatti@plapiqui.edu.ar](mailto:asatti@plapiqui.edu.ar); [andreuce@criba.edu.ar](mailto:andreuce@criba.edu.ar); [raquijad@ing.uchile.cl](mailto:raquijad@ing.uchile.cl); [valles@plapiqui.edu.ar](mailto:valles@plapiqui.edu.ar)

### INTRODUCCION

Los cambios radioinducidos en polímeros tratados con radiaciones ionizantes de alta energía ha permitido obtener materiales con propiedades adecuadas para diversos usos en la industria y en medicina. Los cambios promovidos por la irradiación provienen fundamentalmente de mecanismos de entrecruzamiento y/o escisión de cadenas, que modifican las propiedades físicas y químicas del polímero original.

El empleo de catalizadores metallocénicos para la síntesis de poliolefinas -a diferencia de aquellos sintetizados con los catalizadores Ziegler–Natta tradicionales- permite la síntesis de homopolímeros con baja polidispersión y copolímeros con distribución uniforme de comónómero. Existe poca información bibliográfica sobre los efectos de la irradiación en estos polímeros. En este trabajo se reportan resultados preliminares sobre los cambios radioinducidos en polietileno y en copo-límeros de etileno con 1-hexeno metallocénicos, tratados con varias dosis de radiación gamma de  $^{60}\text{Co}$ . La caracterización de los polímeros irradiados fue reelizada mediante ensayos de DSC y espectrometría FTIR.

### MATERIALES Y METODOS

**Materiales:** Se utilizaron polietileno y copolímeros de etileno–1-hexeno sintetizados en el Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Chile en un reactor Parr con catalizador de  $\text{EtInd}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$  a  $60^\circ\text{C}$ , 2 bar y 1000 RPM. Los valores de  $M_w$  (tabla 1) se obtuvieron por cromatografía por permeación de geles, GPC (Waters Alliance GPC 2000).

**Tabla 1:** Copolímeros de etileno–1-hexeno originales

NOMBRE	% hexeno incorporado	$M_w \times 10^{-3}$ [kg/mol]	$M_w/M_n$
A	0	298	2.2
B	3.3	199	1.9
C	9.2	167	1.9
D	13.9	142	1.9
E	16.1	131	2.0

**Irradiación:** se llevó a cabo en el Centro Atómico Ezeiza (CAE), usando fuentes de  $^{60}\text{Co}$  a temperatura ambiente. Para la irradiación los polímeros se colocaron en ampollas de vidrio selladas en vacío. El rango de dosis fue 7-100kGy y la velocidad de dosis de 10 kGy/h.

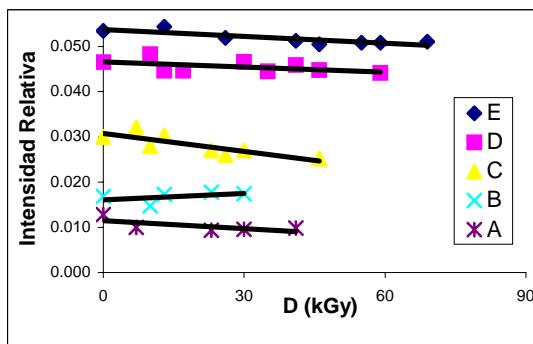
**Caracterización:** las muestras fueron caracterizadas por técnicas de FTIR (Nicolet 520) y Calorimetría

Diferencial de Barrido (Perkin Elmer Pyris 1 DSC).

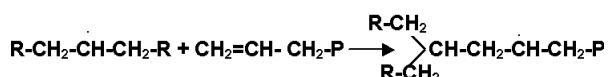
### DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Es sabido que la presencia de carbonos terciarios e insaturaciones en la estructura del polímero original, son factores importantes que influyen en los mecanismos de entrecruzamiento y/o escisión de cadenas promovidos durante la irradiación<sup>[4,7]</sup>. Por FTIR se analizó la evolución de las bandas relacionadas a estas insaturaciones, que se generan por mecanismos de síntesis de estos polímeros<sup>[1,5,6]</sup> y por efectos radioinductivos<sup>[2,3]</sup>.

Como se puede observar en la Fig. 1, la intensidad de la banda de  $908\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente a los grupos vinilo terminales ( $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}_2$ ), disminuye levemente en todos los materiales irradiados (excepto en el copolímero B). Mandelkern et al. (1971) y Randall et al. (1983) afirman que los vinilos terminales darían origen a entrecruzamientos tipo Y (Fig. 2), esto explicaría la disminución de los mismos con la dosis de irradiación.



**Fig. 1:** Disminución de dobles enlaces terminales



**Fig. 2:** Mecanismo de entrecruzamiento Y

Randall et. al. (1983) afirma que el entrecruzamiento tipo Y prevalece porque hay mayor concentración de grupos vinilos terminales, respecto a los dobles enlaces trans ubicados dentro de la cadena principal, para reaccionar con los radicales secundarios radioinducidos.

La banda a  $894\text{ cm}^{-1}$  corresponde a los grupos vinilideno ( $\text{CH}_2=\text{C}<$ ), producidos por la inserción más probable en estos copolímeros<sup>[1]</sup>. Esta banda no presenta cambios significativos por irradiación en los copolímeros irradiados y no se observa en PE o PE irradiado

La banda a  $966\text{ cm}^{-1}$  corresponde a los dobles enlaces

trans ( $\text{CH}=\text{CH}_2$ ). Esta banda está presente en PE irradiado a pesar de estar ausente en el PE, lo que indicaría que no hay formación de dobles enlaces trans en su síntesis, pero si se formarían por efecto de la irradiación (Fig.3)<sup>[2,3]</sup>. En los copolímeros el enlace trans radioinducido se incrementa con la dosis.

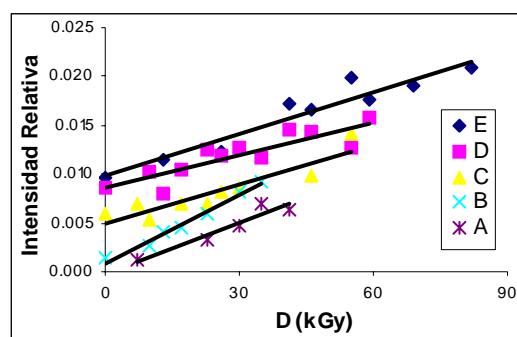


Fig. 3: Incremento de enlaces trans con la irradiación

Tabla 2: Cristalinidad y punto de fusión en PE y copolímeros irradiados

Muestra	Dosis (kGy)	T (°C)	Xc (%)
A	0	134.73	83.20
A20	23	134.13	72.45
A40	41	134.21	61.03
B	0	110.78	37.83
B20	23	107.93	41.39
B40	41	107.42	39.42
C	0	80.92	15.92
C20	23	78.28	12.65
C40	41	78.38	12.15
D	0	63.22	3.67
D80	82	59.53	3.29
D100	103	59.54	3.22
E	0	55.39	5.10
E80	82	50.87	4.56
E100	103	50.00	4.37

A ciertas dosis se pudo observar que la intensidad de la banda  $966\text{cm}^{-1}$  es similar a la banda de  $908\text{cm}^{-1}$ , debido a la formación de enlaces trans y la disminución de vinilos terminales respectivamente. Esto influenciaría los mecanismos de las reacciones radioinducidas, debido a que las mismas dependen de los tipos de insaturaciones que hay en los polímeros y sus concentraciones.

Por DSC se observó que el punto de fusión y la cristalinidad de los copolímeros disminuyen a medida que aumenta el porcentaje de comonomero ya que el promedio de etilenos consecutivos baja, disminuyendo la cristalinidad<sup>[8]</sup>. También hay disminución de estas propiedades por entrecruzamiento radioinducido en las muestras irradiadas. La temperatura de fusión disminuye muy poco en el PE y en los copolímeros irradiados. Hutzler et al. (2000) observó algo similar con HDPE, LDPE y LLDPE irradiados; el HDPE era el que menos cambio presentaba en este parámetro.

Se observó mayor disminución de la cristalinidad con el aumento de dosis en PE que en sus copolímeros (tabla 2). En las muestras D y E este efecto es menos notable debido a su baja cristalinidad inicial. En cambio, en el caso del copolímero B (3,3% de incorporación) se observó un leve aumento de la cristalinidad.

## CONCLUSIONES

Hay evidencia de desaparición de vinilos terminales tanto en PE como en sus copolímeros irradiados, los que darían lugar a entrecruzamientos tipo Y. La radioinducción de dobles enlaces trans introduce una importante variable en los mecanismos de reacción. Por DSC se concluyó que el mayor cambio en el orden cristalino lo presentó el polietileno. Por GPC y reometría se analizarán las propiedades estructurales de estos materiales y se profundizará en los rasgos particulares del polímero B.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas de la República Argentina (CONICET), la Universidad Nacional del Sur (UNS), la Universidad de Chile y el Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo: Funcionalización de Mezclas de Polímeros para Aplicaciones Industriales (CYTED VIII. 11) por el apoyo económico brindado para la realización de este trabajo.

## REFERENCIAS

1. Ciolino A. E., Galland G. B., Ferreira M. J., Villar M. A., *J. Polym. Sc. Part A Polym. Chem.* 42, 2462-2473 (2004)
2. Dole M., *The Radiation Chemistry of Macromolecules*, Academic Press, New York, 1972
3. Davenas J., Stevenson I., Celette N., Chambón S., Gardette J.L., Rivaton A., Vignoud L., *Nucl. Instr. and Meth. B* 191, 653-661 (2002)
4. Merelas J. V., *Tesis Doctoral*, Universidad de Valladolid (2002)
5. B.W. Hutzler, L.D.B. Machado, A.-L.C.H. Villavicencio, A.B. Lugao, *Rad. Phys. Chem.* 57 431-434 (2000)
6. Quijada R., Dupont J., Lacerda Miranda M. S., Scipioni R., Galland G. B., *Macr. Chem. Phys.*, 196, 3991-4000 (1995)
7. Silverman J., Zoepfl F. J., Randall J. C., Markovic V., *Rad. Phys. Chem.*, 22, 583-585 (1983)
8. Simanke A. G., Galland G. B., Freitas L., Alziro H. da Jornada J., Quijada R., Mauler R. S., *Polymer* 40, 5489-5495 (1999)
9. Mandelkern L., Rijke A. M., *Macromolecules*, Vol. 4, 5, 594 (1971)

# ESTUDIO DE ADSORCIÓN DE ALBÚMINA SOBRE SOPORTES POLIMÉRICOS DERIVATIZADOS CON ALQUILDIAMINAS

N. GONZALEZ<sup>†</sup>, J.I. PAEZ<sup>†</sup>, C.G. GOMEZ<sup>†</sup>, M.C. STRUMIA<sup>†</sup>

<sup>†</sup> Dpto. de Química Orgánica. Facultad de Ciencias Químicas. Universidad Nacional de Córdoba. Haya de la Torre y Medina Allende. Ed. de Cs. II - Cdad. Universitaria (5000) Córdoba - Argentina  
nataliag@dqo.fcq.unc.edu.ar, jpaez@dqo.fcq.unc.edu.ar, gom@dqo.fcq.unc.edu.ar, mcs@dqo.fcq.unc.edu.ar

## INTRODUCCIÓN

Matrices derivatizadas con alquilaminas son utilizadas en cromatografía de afinidad para la purificación de amino oxidadas y otras proteínas con afinidad por el grupo amino. Estos soportes además pueden funcionar como intercambiadores de aniones y/o para la fijación en un paso posterior de derivatización de un ligando para cromatografía de afinidad (Amersham Pharmacia Biotech, 1999; Zhou X. et al, 2001). Ejemplo de esto último es la fijación de heparina para la purificación de AT III o el ligando albúmina para bilirrubina. (Qi Y., 2001; Alvarez C. et al, 2001)

En la actualidad, la búsqueda de nuevos y más eficientes soportes para cromatografía de afinidad, es un tema de gran interés científico-tecnológico. Por ello, en éste trabajo, se utilizarán nuevos copolímeros de etilenglicol dimetacrilato-2-hidroxietil metacrilato [poli(EGDMA-co-HEMA)] activados con butanodiol diglicidil éter (BDGE) ó epiclorhidrina (Ech). (Gomez C., Strumia M., 2003).

Poli(EGDMA-co-HEMA) (R) fueron sintetizados mediante polimerización en suspensión, usando como monómero vinílico HEMA con diferentes porcentajes en mol de EGDMA (6%, 25% o 33%). El iniciador radicalario empleado fue peróxido de benzoilo, ciclohexano como porógeno y agua como fase dispersante. En todos los casos el tiempo de reacción fue de 2 horas, a 85°C con una velocidad de agitación de 450 ó 750 rpm. (Gomez C., Strumia M., 2003)

R-BDGE ó Ech (matriz activada) fueron modificadas en otro paso con etilendiamina (EDA) o hexametilendiamina (HMDA), usando condiciones previamente estudiadas (Gomez C., Strumia M., 2003). Estas matrices derivatizadas con alquildiaminas fueron empleadas luego como sorbentes para estudiar el efecto de la morfología de la red polimérica y estructura del brazo espaciador sobre la eficiencia de adsorción de albúmina (BSA). Esta última fue utilizada como modelo de sustrato biológico voluminoso en cromatografía de afinidad (Zhou X. et al, 2001).

## MÉTODOS

### Síntesis y derivatización de soportes poliméricos

Las matrices activadas de R-BDGE, fueron obtenidas utilizando una relación en mol de hidroxilo (matriz base), oxirano y base de 1:12:0,5, mientras que para R-Ech se usó una relación 1:2:3, a temperatura ambiente. Por otra

parte, para ambos tipos de matrices activadas, en el acoplamiento de diaminas se usó una relación molar 1:40:72 de oxirano, diamina y carbonato, a 60°C con agitación por un día.

### Efecto de la morfología de la red polimérica en la adsorción de BSA

Posteriormente, se llevó a cabo la retención de BSA en un sistema batch con 4,5 mL de BSA [1,12 g/ L] en buffer fosfato pH 7,4 por cada 0,1 g de adsorbente, la mezcla se mantuvo durante 80 minutos a temperatura ambiente con agitación (200 rpm). La concentración de BSA antes y después de estar en contacto con el polímero fue obtenida a partir de la medición de absorbancia ( $\lambda = 280$ ) en un espectrofotómetro UV-Vis Shimadzu UV-260, habiéndose realizado previamente la curva de calibración correspondiente ( $a: 0,615 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{g}^{-1}$ ). Cabe destacar que para éste análisis se utilizaron 4 tipos de matrices bases diferentes (Tabla 1), derivatizadas previamente con BDGE y diaminas.

**Tabla 1:** Adsorción de BSA con sorbentes de diferente morfología

Agitación	EGDMA	S <sub>s</sub> <sup>a</sup>	V <sub>p</sub> <sup>b</sup>	Brazo espaciador		Oxitano Amina (μmol/g)	Adsorción (mg/g)
				BDGE-HMDA	BDGE-EDA		
450 rpm	33%	9,6	1,6	76	53	4,62	1,05
	25%	5,3	1,3	44	42	0	0
	6%	3,4	0,9	127	113	0	0
750 rpm	25%	4,3	1,5	BDGE-EDA	107	0	0
				BDGE-HMDA	110	64	1,78
				BDGE-EDA	31	31	0,8

Matriz base [poli(EGDMA-co-HEMA)]: a. Área de superficie específica (m<sup>2</sup>/g) b. Volumen de poro (mL/g). a y b, Resultados de porosimetría de intrusión de mercurio, en la región comprendida entre 10 y 10000 nm de diámetro de poro.

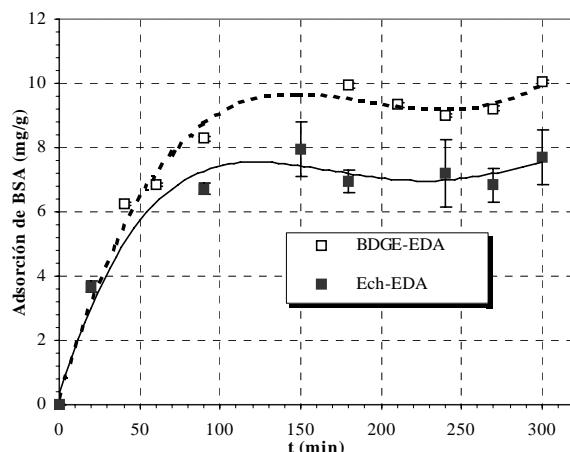
### Efecto del brazo espaciador en la adsorción de BSA

Los resultados encontrados (Tabla 1) permitieron seleccionar a la matriz R-BDGE sintetizada con 33% EGDMA y a 450 rpm, para analizar el efecto del brazo espaciador en la adsorción de BSA. Para este caso, fueron utilizados cuatro soportes poliméricos derivatizados en mayor escala con diferentes brazos espaciadores, a saber, BDGE-HMDA, BDGE-EDA, Ech-HMDA, Ech-EDA.

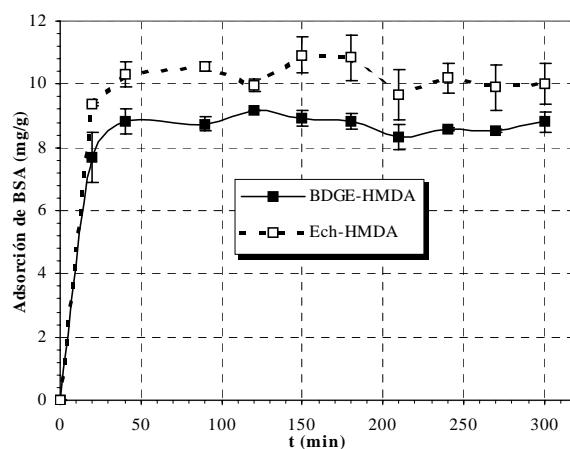
En general, las reacciones de acoplamiento de aminas a las diferentes matrices, se encontraron altos rendimiento en las diferentes condiciones de reacción usadas. Sin embargo, se encontró una mayor eficiencia de reacción por parte de HMDA tanto cuando fue acoplada a R-BDGE como a R-Ech. Este comportamiento estaría relacionado a la estructura molecular de las dos diaminas,

las cuales poseen una proporción hidrofóbica-hidrofílica y compatibilidad en el medio de reacción utilizado diferente.

La adsorción de albúmina en los cuatro soportes poliméricos derivatizadas con diaminas fue realizada colocando 0,2 g de polímero seco en un tubo de centrifuga (sistema batch) con 15 mL de solución de BSA [0,45 g/ L] en buffer pH 7,4 y con agitación (200 rpm) a temperatura ambiente.



**Figura 1:** Adsorción de BSA en soportes de R-oxirano-EDA



**Figura 2:** Retención de BSA con el uso de R-oxirano-HMDA

Como se puede observar en Fig. 1 y 2, los soportes con HMDA alcanzan el plateau aproximadamente a los 50 minutos de adsorción, mientras que los de EDA lo hacen en un tiempo mayor. Este comportamiento indicaría la existencia de un largo y composición química óptima de brazo espaciador para que cumpla una adecuada función, en este caso correspondería a los brazos espaciadores con valores intermedios de largo de los mismos, es decir, R-Ech-HMDA y R-BDGE-EDA.

## CONCLUSIONES

Los experimentos de adsorción de BSA demostraron que la cantidad de agente entrecruzante y la velocidad de agitación tienen influencias significantes en el área de superficie específica y en el volumen de poro (demonstrado por estudios de porosimetría de intrusión de mercurio) por lo que afectan la capacidad de retención de un sustrato a la matriz, que utiliza en este caso alquil

diaminas como “ligando”. Al analizar el efecto que posee la variación del porcentaje del agente entrecruzante (EGDMA) al sintetizar los soportes en la adsorción de BSA, se encontró en que la red sintetizada con 33% de EGDMA a 450 rpm presentó mayor retención, esta red posee en comparación con los demás, un mayor volumen de poro y una mayor área de superficie específica, facilitando así la difusión de la proteína y maximizando la capacidad de retención de la red.

Por otra parte, al analizar el efecto que tiene la variación de la velocidad de agitación al sintetizar los soportes en la adsorción de BSA se encontró, que la red sintetizada con 25% de EGDMA a 750 rpm presentó mayor retención, en este caso el volumen de poro y el área de superficie específica poseen tendencias no coincidentes, demostrándose de este modo que el volumen de poro es el factor determinante en la captación de la proteína y el mismo comienza a ser eficiente cuando su valor supera 1,4 mL/g.

Al analizar el efecto de la composición química de la matriz en la retención se encontró la siguiente tendencia respecto a mg de BSA adsorbida por gramo de polímero de R-Ech-HMDA > R-BDGE-EDA > R-BDGE-HMDA = R-Ech-EDA, advirtiéndose así la importancia de conocer la longitud apropiada del brazo espaciador para un determinado sistema, lo cual favoreció la unión de la proteína con el grupo  $-\text{NH}_3^+$ , en donde se observó que valores intermedios del espaciador y ligando favorecen la interacción.

## REFERENCIAS

- Amersham Pharmacia Biotech. *Protein purification-Handbook*. Snits and design AB, Sweden (1999).
- Zhou X., Xue B., Sun Y., *Biotechnol. Prog.*, **17**, 1093-1098 (2001).
- Qi Y., Yan Z., Huang J., *J. Biochem. Biophys. Methods*, **49**, 263-273 (2001).
- Alvarez C., Strumia M., Bertorello H., *J. Biochem. Biophys. Methods*, **49**, 649-656 (2001).
- Gomez C.G., Strumia M., Estudio de derivatización del soporte macroporoso de poli(EGDMA-co-HEMA) para su uso en cromat. de afinidad, *Archipol II*, 292 (2003).

# ACIDO ITACONICO INJERTADO EN POLIPROPILENO, ESTUDIO DEL % DE INJERTO Y SU USO COMO COMPATIBILIZANTE EN LA FORMACION DE NANOCOMPOSITOS

E. MONCADA †, R. QUIJADA †, M. YAZDANI-PEDRAM ‡

† *Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas y Centro para la Investigación Interdisciplinaria Avanzada en Ciencia de los Materiales (CIMAT), Universidad de Chile, Santiago, Chile*

‡ *Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas y Centro para la Investigación Interdisciplinaria Avanzada en Ciencia de los Materiales (CIMAT), Universidad de Chile, Santiago, Chile.*

[emoncada@ing.uchile.cl](mailto:emoncada@ing.uchile.cl) ; [raquijad@ing.uchile.cl](mailto:raquijad@ing.uchile.cl) ; [mypedram@gmail.com](mailto:mypedram@gmail.com)

## INTRODUCCION

El polipropileno es uno de los polímeros que actualmente tiene mayor importancia a nivel industrial y académico debido a las grandes ventajas que ofrece en cuanto a sus propiedades mecánicas, físicas, químicas y térmicas, además de su bajo costo de producción. Es por esto que se realizan numerosos estudios para ampliar el rango de aplicaciones que estos polímeros tienen.

Una manera de modificar las propiedades es mediante la catálisis, que ha tenido un gran desarrollo en los últimos años<sup>[1]</sup>, permitiendo obtener tanto homopolímeros como copolímeros, y dependiendo de la estructura del catalizador es la característica del polímero obtenido así, cuando se utilizan catalizadores Ziegler Natta, le confieren al Polipropileno alta polidispersidad ( $M_w/M_n \approx 4$ ) y alta isotacticidad, mientras que los catalizadores Metaceno confiere baja polidispersidad ( $M_w/M_n \approx 2$ ) y además ejercen un control de la tacticidad obteniendo polímeros, Isotácticos, Sindiotácticos o Atácticos. <sup>[2]</sup>. Otra forma es mediante la mezcla del polímero con diferentes compuestos obteniendo, blandas y compósitos.

Uno de los mas recientes desarrollos ha sido dispersar partículas de tamaño nanométrico (Nanopartículas) en el polímero, generando Nanocompósitos<sup>[3]</sup>, en los cuales con una pequeña cantidad de estas partículas (entre 1% y 5%) dispersas en el polímero, se modifican su propiedades en gran medida, comparado con el polímero sin carga. Parámetros como la dispersión de las nanopartículas, su tamaño, la cantidad de carga y la interfase generada polímero-arcilla son muy importante para la modificación de las propiedades del polímero. Con el fin de mejorar la interfase Polipropileno-Arcilla se usan agentes compatibilizantes, de los cuales uno de los más usados es el Polipropileno injertado con Anhídrido Maleíco (PP-g-AM) <sup>[4]</sup>.

En el presente trabajo se mostrará el efecto del uso de un nuevo compatibilizante como es el Polipropileno injertado con Ácido Itacónico (PP-g-AI), <sup>[5]</sup> con diferente porcentaje de injerto, al utilizarlo en la formación de nanocompositos con diferentes arcillas.

## METODOS

Las reacciones de Injerto del Ácido Itacónico en Polipropileno se realizaron en un equipo mezclador

discontinuo, Brabender Plasticorder a 190 °C 75rpm y 6 minutos. El seguimiento al porcentaje de injerto se realiza mediante análisis de FTIR y el peso molecular es obtenido mediante GPC. Estos valores son listados en la Tabla 1.

Los nanocompositos fueron obtenidos mezclando Polipropilenos de diferente peso molecular Ziegler Natta y Metaceno (Tabla 2), 1% de arcilla modificadas, Montmorillonita, Hectorita Natural y Hectorita Sintética, (Tabla 3) y el compatibilizante PP-g-AI, en un mezclador discontinuo, Brabender Plasticorder a 190°C 110rpm y 10 minutos.

Table 1. Características de PP-g-AI

Código	Grupo Funcional	% Injerto	Mw (Kg/mol)
A.I <sub>0.6</sub>	A.I	0.6	85
A.I <sub>1.0</sub>	A.I	1.0	90
A.I <sub>1.8</sub>	A.I	1.8	110
A.M <sub>0.6</sub>	A.M	0.6	83

A.I= Ácido Itacónico AM= Anhídrido Maleíco

Tabla 2. Características de los Polipropilenos

Código	MFI	Mw	Mw/Mn (kg/mol)
ZN 340	3	340	3.9
Zn 150	26	150	4.4
Met 315		315	1.8
Met 190		190	1.8

MFI = gramos de polímero/ 10 min

Tabla 3. Características de las Arcillas

Nombre	Estructura Química	CEC (meq/100g)
Montmorillonita	Na <sub>0.3</sub> (Al,Mg) <sub>2</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> .nH <sub>2</sub> O	95
Hectorita Natural	(Mg,Li) <sub>3</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> .nH <sub>2</sub> O	100
Hectorita Sintética	(Mg,Li) <sub>3</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> .nH <sub>2</sub> O	83

CEC: Capacidad de Intercambio Catiónico.

La dispersión de las nanoláminas de las arcillas en el polímero se determina mediante Difracción de Rayos X (DRX) y Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM). Además propiedades mecánicas serán presentadas. Así como una comparación con

nanocomposites obtenidos sustituyendo el PP-g-AI por un compatibilizante comercial (PP-g-AM)<sup>[6]</sup>.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el soporte financiero de CONICYT dentro del proyecto FONDAP 11980002. Los Polipropileno Ziegler Natta fueron suministrados por Petroquim S.A de Chile, y las arcillas por el Dr. Hartmut Fischer from the Netherland Organisation for Applied Scientific Research –TNO. Dr. Maria Teresa Garland de la Universidad de Chile por los análisis de DRX. Edwin Moncada agradece al Servicio de Intercambio Académico Alemán (DAAD) por beca para estudios doctorales.

## REFERENCIAS

[1] Mülhaupt, R., "Catalytic Polymerization and Post Polymerization Catalysis Fifty Year After the Discovery of Ziegler's Catalysts" *Macromol. Chem. Phys.* **204**, 289-327, (2003).

[2] Guevara, J.L., "Estudio del Comportamiento Catalítico de Diferentes Metalocenos en la Homo y

Copolimerización de Propeno" *Tesis Doctoral, Universidad de Chile, 2004*

[3] Shinha-Ray, S., and Okamoto, M., "Polymer/Layered Silicate Nanocomposites: a Review from Preparation to Processing" *Prog. Polym. Sci.* **28**, 1539-1641, (2003).

[4] Tidjani, A., and Wald, O., "Polypropylene-graft-maleic anhydride-nanocomposites. Characterization and Thermal Stability of Nanocomposites Produced under Nitrogen and in Air" *Polymer Degradation and Stability* **82**, 133-140, (2003)

[5] Bruna, J., Yazdani-Pedram M., and Quijada, R., "Melt Grafting of Itaconic Acid and its Derivatives onto an Ethylene-propylene copolymer" *Reactive and Functional Polymer, 2005 (in Press)*

[6] Moncada, E., Quijada, R., and Retuert, J., "Comparative effect of Metallocene and Ziegler Natta Polypropylene on the Exfoliation of Montmorillonite and Hectorite Clays to Obtain Nanocomposites" *Macromol. Chem. and Phys. 2005 (submitted)*

# INTERACCIONES ENTRE ACIDO HUMICO Y

## DETERGENTES CATIONICOS

C. GAMBOA, A. F. OLEA, V. TRUJILLO, J. RIQUELME

† *Facultad de Ciencias, Universidad de Chile las Palmeras 3425 santiago, Chile*  
*cgamboa@uchile.cl; olea@uchile.cl;*

### INTRODUCCION.

Los ácidos húmicos (HU) se definen operacionalmente como la fracción de las sustancias húmicas (HS) que es insoluble en agua a bajos pH (pH < 2) y soluble a mayores pH. Juegan un rol importante en los suelos y sedimentos y en los cuerpos de agua. Actúan como: i) estabilizadores del suelo, ii) son nutrientes y reservas de agua para las plantas, iii) adsorben iones de metales tóxicos, contaminantes orgánicos iv) tampones químicos con actividad catalítica. (1, 2, 3) Aún cuando su estructura no está claramente establecida, se señala que se les puede considerar como macromoléculas con grupos hidrofóbicos, grupos fenólicos y carboxilatos, por lo cual debería presentar un comportamiento tipo electrolito. (4, 5) Como tal deben presentar carga superficial, cambios en su conformación en función del pH y de la fuerza iónica del medio, creación de micro dominios, actividad superficial, entre otros.

En el presente trabajo se estudian las interacciones de ácido húmico con detergentes catiónicos del tipo Bromuro de alquiltrimetilamonio (CnTAB) a través de i) la actividad superficial de los componentes individuales y de las mezclas HU/CnTAB, ii) de las condiciones de separación de fases y iii) de los cambios viscosimétricos.

### METODOS.

Los detergentes catiónicos empleados son bromuro de: hexadeciltrimetilamonio ( $C_{16}$ TAB), tetradecil trimetil amonio ( $C_{14}$ TAB), dodeciltrimetilamonio ( $C_{12}$ TAB), y deciltrimetilamonio ( $C_{10}$ TAB) de Aldrich El HU es Aldrich.

#### Actividad superficial.

La tensión superficial de las soluciones acuosas de HA y de los sistemas HA/CnTAB se determina en un tensímetro Kruss D-8. Se midió la tensión superficial de una solución base de ácido humico de 1mg/mL a la cual se fueron adicionando alícuotas de agua bidestilada, las mediciones se hacen después de más de 19 hrs para lograr el equilibrio. Además, se midió la tensión superficial de soluciones de ácido humico 0,1mg/mL en presencia de diferentes alícuotas de solución de detergente catiónico.

#### Determinación del cambio de fases.

Se titularon soluciones de ácido húmico con un detergente catiónico dado hasta observar el cambio de fase, el cual consiste en la aparición de un precipitado fino.

Una titulación igual se realizó en presencia de un

electrolito fuerte (NaCl) en solución.

Las mediciones de viscosidad se realizaron en un viscosímetro del tipo Ubbelohde en que el tiempo de escurrimiento para el agua es de 315 s.

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En solución acuosa HA disminuye la tensión superficial del agua. La adición de detergentes catiónicos a soluciones de HA produce una marcada disminución en la actividad superficial como se muestra en la fig 1.

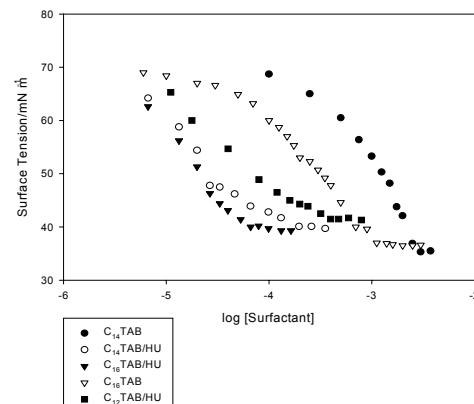


Fig. 1 Tensión superficial en función del log de la concentración de detergente para los sistemas:  $C_{14}$ TAB,  $C_{16}$ TAB,  $C_{16}$ TAB/HU,  $C_{14}$ TAB/HU y  $C_{12}$ TAB/HU

El sinergismo que presentan en la actividad superficial las mezclas de CnTAB/HU se debe a la formación de un complejo activo superficialmente entre los componentes del sistema a través de interacciones electrostáticas entre HU y el correspondiente detergente catiónico. Aplicando el modelo de Gibbs, se obtienen los valores para el área superficial, la energía libre de adsorción

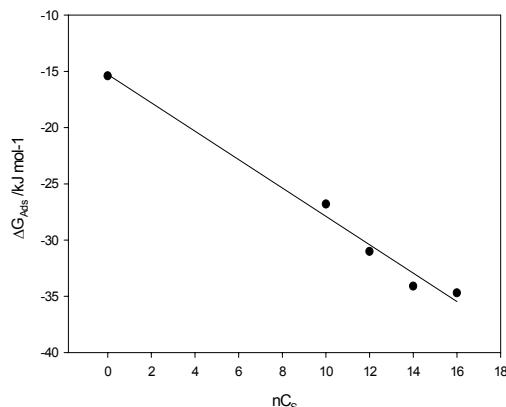
$\Delta G^\circ_{ads}$  y para el parámetro  $pC_{20}$

Los valores de  $\Delta G^\circ_{ad}$  son más negativos para los complejos que para los componentes individuales; el aumento del valor absoluto de  $\Delta G^\circ_{ad}$  con el aumento en el largo de la cadena alquílica del surfactante indica que la transferencia a la interfase es más favorable. Por lo tanto, el complejo se adsorbe en mayor grado que los componentes individuales.

$\Delta G^\circ_{ads}$  se puede dividir en diferentes contribuciones aditivas de los diferentes grupos en una familia

compuestos homólogos

En la fig 2 se muestran graficados los valores de  $\Delta G^\circ_{\text{ads}}$  en función del número de grupos metilenos de la cadena del surfactante



. A partir de la regresión lineal se obtiene una contribución de -15.2 kJ/mol para el intercepto en buen acuerdo con el valor correspondiente para HU solo; además la contribución por grupo metíleno resulta ser -1.3kJ/mol Estos valores son comparables los obtenidos anteriormente para el sinergismo entre monoésteres aniónicos de copolímeros de anhídrido maleico y estireno con surfactantes catiónicos en los cuales la contribución por grupo metilénico es de -1,8kJ/mol ( 6)

Posteriores adiciones de surfactantes catiónicos conducen a una separación de fases, de modo que se estudió las condiciones en que este fenómeno se presenta.

Del diagrama de separación de fases se detecta que la separación para una misma concentración de HU se produce a menores concentraciones para  $C_{16}\text{TAU}$  que para  $C_{12}\text{TAU}$

## CONCLUSIONES

En presencia de detergentes catiónicos del tipo  $C_n\text{TAB}$ , HU presenta una exaltada actividad superficial debida a la formación de complejos activos superficialmente.

El diagrama de separación de fases depende del número de grupos alquilos en la cadena del detergente.

La presencia de sal produce una leve disminución de la concentración de detergente necesaria para la separación

## REFERENCIAS.

1. MacCarthy P. The Principles of Humic substances. *Soil Sci.* **2001**, *166* 738-751.
2. Essington, M. E. *Soil and Water Chemistry. An Integrative Approach*; 1º ed.; CRC Press LLC: Boca Raton Florida, 2004.
3. Sparks, D. L. *Soil Physical Chemistry*; Second ed.; Donald L. Sparks: Boca Raton, Florida, 1999.
4. Chefetz B.; Myrna J. Salloum; Ashish P. Deshmukh; Hatcher, P. G. Structural Components of Humic Acid as determined by Chemical Modifications and carbon-13 NMR, pyrolysis and Thermochemolysis-Gas Chromatography/Mass Spectrometry. *Soil Sci Soc Am J.* **2002**, *66* 1159-1171.
5. Mamadou, S. D.; Simpson, A.; Gassman, P.; Faulon, J. L.; Johonson, J. H.; Goddard, E. D.; Hatcher, P. G. 3-D Structural Modeling of Humic Acids through Experimental Characterization, computer Assisted Structure Elucidation and Atomistic Simulations. 1. Chelsea Soli Humic Acid. *Environ. Sci. Technol.* **2003**, *37* 1783-1793.
6. Olea A.F.; Gamboa, C.; Acevedo, B.; Martinez, F. Synergism Effect of Cationic Surfactant on Surface Properties of Anionic Copolymers of maleic Acid and Styrene. *Langmuir* **2000**, *16* 6884-6890.

# SINTESIS DE POLIELECTROLITOS CATIONICOS ANFIPATICOS DERIVADOS DE POLI (N,N-DIMETIL PIPERIDINIO). ACTIVIDAD SUPERFICIAL

J. GONZALEZ<sup>†</sup>, D. BRIONES<sup>†</sup>, M.D. URZUA<sup>†</sup> y H.E. RIOS<sup>†</sup>

<sup>†</sup> Departamento de Química. Facultad de Ciencias. Universidad de Chile. Las Palmeras 3425. Ñuñoa.  
Casilla 653. Correo Central Santiago de Chile  
[hrios@uchile.cl](mailto:hrios@uchile.cl); [maurzua@uchile.cl](mailto:maurzua@uchile.cl)

## INTRODUCTION

El interés en la química de polielectrólitos ha venido creciendo sostenidamente durante los últimos 30 años debido a su aplicación en el tratamiento de aguas, en la industria del papel y textiles, en la recuperación secundaria del petróleo, etc. Se ha descrito que polielectrólitos que contienen subunidades anfíflicas son capaces de agregarse en solución acuosa de forma intra o interpolimérica. En casos favorables, esta agregación puede provocar la formación de micelas intramoleculares formadas por microdominios hidrofóbicos capaces de solubilizar moléculas orgánicas. Particularmente interesantes son sus propiedades interfaciales pues también se utilizan en numerosas aplicaciones donde están involucrados fenómenos de superficie. Un grupo interesante de polielectrólitos anfipáticos catiónicos son aquellos que contienen en su estructura, en la cadena principal o en la lateral, grupos amonio cuaternario. En el presente trabajo se describe la modificación hidrofóbica de un polielectrólito catiónico de unidad monomérica cíclica mediante monodemetilación nucleofílica selectiva y posterior recuaternización con haluros de alquilo (1). Adicionalmente, se estudian sus propiedades de superficie.

## METODOS

El polielectrólito catiónico denominado PCl fue un producto comercial de Nalco Productos Químicos Chile. Es utilizado como floculante en el tratamiento de aguas. De peso molecular 300.000, se expende comercialmente en disolución acuosa al 20%. La solución polimérica fue liofilizada en forma exhaustiva y el sólido resultante fue disuelto en etanolamina anhidra y reflujado durante 48 horas a 165°C. La disolución fue tratada con agua para disolver el exceso de etanolamina y la amina polimérica terciaria extraída con benceno. La amina polimérica terciaria fue disuelta en una mezcla de acetonitrilo/THF anhidro y tratada con el bromuro de alquilo respectivo mediante reflugio a 65°C durante 72 horas. En la figura 1 se muestra el esquema de las dos etapas de la modificación hidrofóbica. Los polielectrólitos fueron caracterizados por IR y las tensiones superficiales se midieron a 25±0.01°C de acuerdo al método de Du Noüy en un tensímetro interfacial Krüss Model K-8.

## RESULTADOS

En la Figura 1 se puede observar que la tensión superficial del polímero PCl es prácticamente independiente de la concentración polimérica consistente con su gran carácter hidrofílico. Sin embargo, el mismo comportamiento para PBrC<sub>10</sub> muestra un marcado descenso de la tensión superficial con Cp. Este resultado experimental está indicando que la recuaternización del polielectrólito fue exitosa dada la alta actividad superficial observada si se la compara con la PCl.

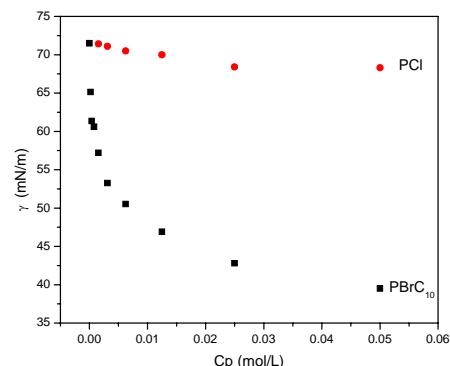


Fig. 1. Tensión superficial de PCl y de PBrC<sub>10</sub>.

## CONCLUSIONES

Los resultados experimentales permiten concluir que la técnica descrita para modificar polielectrólitos catiónicos lineales con los grupos amonio en la cadena principal, es aplicable a polielectrólitos catiónicos de unidad monomérica cíclica.

## REFERENCIAS

1. Frank H. Quina. II Simposio Binacional de Polímeros Argentino-Chileno. Archipol II Conferencia Plenaria IV. Viña del Mar. Noviembre de 2003. Página 10. Libro de Resúmenes.

Se agradece a Fondecyt, Proyecto 1040646.

## INTERACCION ENTRE POLIELECTROLITOS ANIONICOS CON GRUPOS AMINO TERMINAL EN SUPERFICIE SOLIDA.

M. URZÚA<sup>†</sup>, D.F.S. PETRI<sup>‡</sup>, C. ARAYA, A. LEIVA<sup>††</sup>, E. CLAVIJO<sup>†</sup>, H.E. RIÓS<sup>†</sup>,

<sup>†</sup>Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Chile.

<sup>‡</sup>Instituto de Química, Universidad de São Paulo, Brasil

<sup>††</sup>Facultad de Química, Pontificia Universidad Católica de Chile.

[maurzua@uchile.cl](mailto:maurzua@uchile.cl) ; [dfsp@qim.iq.uso.br](mailto:dfsp@qim.iq.uso.br) ; [aleivac@puc.cl](mailto:aleivac@puc.cl); [hrios@uchile.cl](mailto:hrios@uchile.cl)

### INTRODUCCION

Las monocapas auto-ensambladas (self-assamble), con aminos terminales (superficie hidrofílica) en  $\text{SiO}_2$ , son utilizadas como sustrato para muchas aplicaciones tecnológicas. Se utilizan también como superficies anclas para proteínas y polímeros<sup>1,2</sup>.

En este trabajo se estudió el comportamiento de adsorción de las sales disódica de poli(anhídrido maleico-alt-1-alqueno) contenido en sus cadenas laterales grupos alifáticos con  $n=5,7,9$  sobre superficies de silicon wafer ( $\text{SiO}_2$ ) modificadas hidrofílicamente con Aminopropilsilano (APS). Se analizó el efecto que produce el grupo lateral en el comportamiento de adsorción, también se estableció si el tipo de interacción que gobierna el proceso de adsorción en este tipo sustrato es de naturaleza electrostática o hidrofóbica. Además se analizó la influencia de la fuerza iónica y el pH en el comportamiento de adsorción del polielectrólito sobre la superficie modificada.

### METODOS

El poli(anhídrido maleico-alt-1-alqueno) ( $n=5,7,9$ )(PC6, PC8 y PC10) fue obtenido por polimerización radicalaria en benceno anhídrido utilizando como iniciador AIBN(0.3%). Posteriormente, el polímero obtenido se neutralizó con  $\text{NaHCO}_3$ , dializó y liofilizó, obteniéndose así las sales disódicas de poli(anhídrido maleico-alt-1-alqueno). La caracterización de los films obtenidos se realizó mediante Elipsometría, Microscopía de Fuerza Atómica (AFM), Ángulo de Contacto, Espectroscopía RAMAN. También se realizaron mediciones de viscosidad y difusión de luz lo que permitirá obtener información de las posibles agregaciones del polielectrólito ya que esto podría estar influyendo en el proceso de adsorción.

### RESULTADOS

En la Figura 1 se muestra la isoterma de adsorción para PC10 a distintas fuerzas iónicas (0.1 y 0.001M NaCl) a pH=4. Se observa una dependencia entre la cantidad adsorbida ( $\Gamma$ ) y la fuerza iónica, es decir hay un aumento de la adsorción del polielectrólito con el aumento de la fuerza iónica. Este comportamiento puede ser explicado basándose en “screening-enhanced adsorption regimen” donde la cantidad adsorbida aumenta con el aumento de la fuerza iónica. La cinética de adsorción obtenida por elipsometría muestra un comportamiento de adsorción en tres etapas: i) en la

parte inicial la cantidad de PC10 adsorbida incrementa linealmente con el tiempo, ii) hasta alcanzar un plateau y iii) una tercera etapa con un incremento continuo de  $\Gamma$ . Las imágenes de AFM muestran valores de rugosidad entre 2.20 y 3.00 nm, lo que podría estar indicando la formación de multicapas.

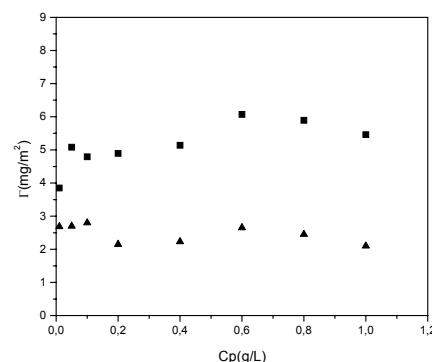


Figura 1. Isotermas de Adsorción obtenidas para PC10 a dos diferentes fuerza iónica (■) 0.1 M y (▲) 0.001M de NaCl a pH=4.

### CONCLUSIONES

La cantidad de polielectrólito adsorbida ( $\Gamma$ ) en estos tipos de sustratos depende fuertemente de la fuerza iónica y el pH. La cinética de adsorción de los sistemas estudiados sobre la superficie que contienen grupos amino terminal muestra diferentes etapas dependiendo de la longitud de la cadena lateral del polielectrólito. Por otro lado, el tipo de interacción que gobierna el proceso de adsorción en este tipo sustrato es de naturaleza electrostática.

### REFERENCIAS

1. Cooper, T., Campbell, A. L., Crane, R., “Formation of polipeptide-Dye Multilayer by an Electrostatic Self-Assembly Technique” *Langmuir* **11**, 2713-2718 (1995).
2. Chang, Y., Frank, C. “Vapor Deposition-Polymerization of  $\alpha$ -Amino Acid N-Carboxy Anhydride on the Silicon (100) Native Oxide Surface”. *Langmuir*, **14**, 326-334 (1998)

### AGRADECIMIENTOS

Se agradece: a Fundación Andes, PROYECTO C-14060/39, al Laboratorio de Films Finos do IFUSP, por facilitar la SPM(FAPESP proc.#95/5651-0) y al Laboratorio de Polímero e Interfaces de la Dra. Ligia Gargallo, Dr. Deodato Radic' y Dr. Angel Leiva del Departamento de Química de la Pontificia Universidad Católica de Chile.

# INFLUENCE OF THE ADDITION OF PS ON THERMALLY REVERSIBLE LIGHT SCATTERING MATERIALS BASED ON DP/EPOXY BLENDS

I. A. ZUCCHI, M.J. GALANTE, and R.J.J. WILLIAMS

INTEMA - Universidad Nacional de Mar del Plata - Facultad de Ingeniería - CONICET  
– J.B. Justo 4302 – (3600) Mar del Plata – Argentina  
[ileanazu@yahoo.com.ar](mailto:ileanazu@yahoo.com.ar)

## INTRODUCTION

Thermally reversible light scattering films (TRLS) are materials that can be repeatedly switched from transparent to opaque states by varying temperature. They have potential applications in privacy windows, thermal sensors, optical devices, recording media and several other applications (Dabisch et al., 1980; Hotta et al., 1995; Mucha, 2003). In most cases these materials are based on multiphase blends with one of the phases undergoing an order-disorder transition at a particular temperature (e.g. nematic-isotropic, crystalline-isotropic). In the isotropic (disordered) state every phase has the same refractive index and the material is transparent. In the ordered state there is a mismatching of refractive indices and the material is translucent or opaque. Polymer-dispersed liquid crystals (PDLC) can be employed as thermoreversible materials (Mucha, 2003; Hoppe et al., 2004a,b). However, the expensive liquid crystal can be replaced by a low-molar-mass organic molecule that crystallizes and melts at convenient temperatures. But there is also the need to generate reproducible morphologies in successive synthesis. And this is a main problem because of the several parameters affecting the crystallization process (impurities, cooling rate, presence of crystal seeds, etc.). For example, TRLS films based on dispersions of behenic acid in different polymer matrices showed that crystalline-phase morphologies and corresponding optical properties depended on the selected thermal cycles (Hotta et al., 1995).

In this work we show that it is possible to synthesize TRLS films exhibiting invariant morphologies and repeatable optical properties in the course of successive thermal cycles based on solutions of an organic molecule (diphenyl, DP) in epoxy precursors (diglycidyl ether of bisphenol A, DGEBA and m-xylylenediamine, MXDA). This was achieved using a similar principle that we developed for PDLC films (Hoppe et al., 2004a), consisting in adding a small amount of a linear polymer with a similar refractive index than the two other constituents to the initial solution (polystyrene, PS). Polymerization-induced phase separation led to a dispersion of PS/DP domains in the epoxy matrix. In this way melting and crystallization processes were confined to the interior of dispersed domains leading to an excellent reproducibility of the optical properties of TRLS films during successive heating-cooling cycles.

## Binary Blends

TRLS films were first synthesized from solutions of (DP) in epoxy precursors. Conversion vs. time curves at 80°C obtained by Near-Infrared Spectroscopy (NIR), enabled to determine the reaction time necessary to attain complete conversion (e.g., it was 4 h for a blend with 50 wt % DP and 10 h for a blend with 70 wt % DP). After curing to complete conversion DSC scans in the heating mode were used to obtain glass transition and melting temperatures. The resulting phase diagram is shown in Fig. 1.

For DP concentrations higher than 30 wt % a biphasic material was generated. The material was transparent when DP was melted (above 71 °C), due to the matching of refractive indices of both components, and translucent or opaque when it was crystallized.

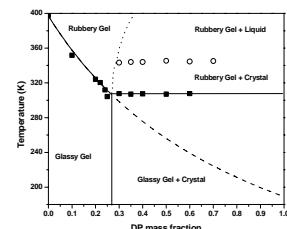


Fig. 1. Phase diagram of the DP/cured epoxy blend.

However, for the binary blends at DP concentrations in the range of 30-50 wt % TRLS films were not enough opaque in the crystalline state due to the relative small fraction of crystal dispersed in the epoxy matrix. In the range 50-70 wt % DP macroscopic phase separation was produced in the course of polymerization. At DP concentrations of 70 wt % phase separation led to two bicontinuous phases: a DP-rich phase and an epoxy-rich phase. This particular blend exhibited excellent properties as a TRLS film but the lack of encapsulation of crystalline domains in the epoxy matrix does not permit to keep invariant morphologies under any thermal cycle.

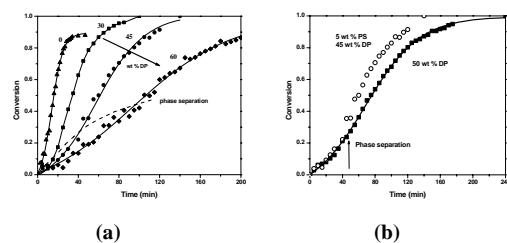
## Ternary Blends

To solve this difficulty a small amount of polystyrene (PS) was added to the initial solution. Blends of PS and DP in epoxy precursors should become phase separated in the course of polymerization at 353 K due to the low solubility of PS in the epoxy. A fractionation of DP should take place with part of it being phase separated with PS and the other fraction remaining dissolved in the epoxy-rich phase.

Phase separation in the course of polymerization was

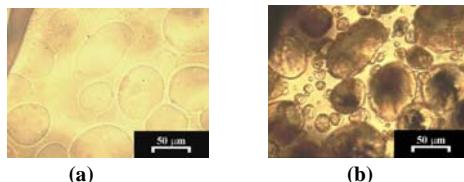
analyzed for blends containing 5 wt % PS and different amounts of DP (0, 30, 45 and 60 wt %). Fig. 2-a shows conversion vs. time curves obtained by NIR for these PS/DP/(DGEBA-MXDA) blends. The dashed line joins cloud-point times determined by Transmission Optical Microscopy (TOM). Adding increasing DP amounts shifted cloud-point conversions to higher values ( $x = 0.095, 0.25$  and  $0.43$ , for wt % DP = 30, 45 and 60, respectively). This reveals that DP is a very good solvent of PS and, conversely, indicates that a fraction of DP should be separated together with PS giving PS/DP-rich domains (contaminated by epoxy-amine monomers and oligomers).

Fig. 2-b shows the acceleration of the polymerization rate from the time where phase separation started due to the phase separation of part of the solvent and the resulting increase in the concentration of epoxy-amine species in the remaining solution.



**Fig. 2.** Conversion vs. time curves obtained by NIR for PS/DP/(DGEBA-MXDA) blends containing (a) 5 wt % PS and different amounts of DP: 0, 30, 45 and 60 wt %. (b) 5 wt % PS and 45 wt % DP, and 50 wt % DP.

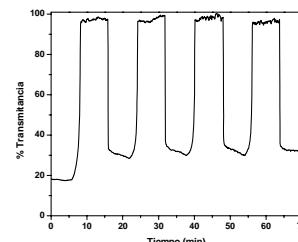
Morphologies generated after complete conversion are illustrated in Fig. 3 for a blend containing 5 wt % PS and 45 wt % DP. Large dispersed domains rich in a PS/DP blend were effectively encapsulated by the epoxy-rich matrix.



**Fig. 3.** TOM micrographs obtained after complete conversion for a blend containing 5 wt % PS and 45 wt % DP at: (a) 80 °C, (b) room temperature.

Dispersed domains appear black in the micrographs due to the light scattering produced by DP crystals. The epoxy matrix remains homogeneous and appears transparent. Heating above the DP melting point produced a transparent material due to the matching of refractive indices of the three components. The morphologies remained invariant in the course of successive heating-cooling cycles and crystallization and melting processes were confined to the interior of dispersed domains.

The behaviour of PS/DP/cured epoxy blends as TRLS films is illustrated in Fig. 4 for a 0.2 mm-film of a blend with 5 wt % PS and 45 % wt DP. An excellent reproducibility is observed among successive cycles giving evidence of the invariance of morphology. The selected blend exhibited a very good behaviour as a TRLS film. The contrast ratio between both states might still be improved by varying the initial amounts of PS and DP.



**Fig. 4.** Intensity of transmitted light by a 0.2-mm TRLS film of a PS/DP/cured epoxy blend with 5 wt % PS and 45 wt % DP. Heating and cooling rate: 5 °C/min.

## CONCLUSIONS

A dispersion of diphenyl (DP) crystals in an epoxy matrix based on DGEBA-MXDA might be used as a TRLS film due to the matching of refractive indices of both components above the melting point of DP and the mismatching produced when DP crystallizes. An attempt to synthesize these films by polymerization-induced phase separation of diphenyl solutions in epoxy precursors failed.

The desired properties could be obtained by adding a third component to the initial formulation. PS was selected because it has the same refractive index than the two other constituents, and it exhibits a poor compatibility with the epoxy precursors and a good compatibility with DP. Polymerization-induced phase separation generated a dispersion of PS/DP-rich domains in the epoxy matrix. Melting and crystallization of DP was confined to the interior of dispersed domains, a fact that led to a reproducible optical behaviour in the course of successive heating-cooling cycles.

**Acknowledgements.** The authors thank the financial support of CONICET, ANPCyT, and Fundación Antorchas.

## REFERENCES

- Dabisch, W.; Kuhn, P.; Muller, S.; Narayanan, K. DP 2907352 (1980).
- Hotta, Y.; Yamaoka, T.; Morohoshi, K.; Amano, T.; Tsutsui, K. *Chem. Mater.*, **7**, 1793 (1995)
- Mucha, M. *Prog. Polym. Sci.*, **28**, 837 (2003).
- Hoppe, C.E.; Galante, M.J.; Oyanguren, P.A.; Williams, R. J. J. *Macromolecules*, **37**, 5352 (2004a).
- Hoppe, C.E.; Galante, M.J.; Oyanguren, P.A.; Williams, R. J. J. *Mater. Sci. Eng. C*, **24**, 591, (2004b).

# PREPARACION DE FIBRAS DE VIDRIO ELECTRICAMENTE CONDUCTORAS PARA SER APLICADAS EN MATERIALES COMPUESTOS DE MATRIZ POLIESTER.

V. MISKOVSKI<sup>†</sup>, C.A. BARBERO<sup>‡</sup> Y M.C. MIRAS<sup>‡</sup>

<sup>†</sup> Facultad de Ingeniería, <sup>‡</sup> Departamento de Química – Facultad de Ciencias Exactas, Fisicoquímicas y Naturales  
Universidad Nacional de Río Cuarto, Ruta 36, km 601, 5800-Río Cuarto, Argentina.  
[vmisko@ing.unrc.edu.ar](mailto:vmisko@ing.unrc.edu.ar); [cbarbero@exa.unrc.edu.ar](mailto:cbarbero@exa.unrc.edu.ar), [mmiras@exa.unrc.edu.ar](mailto:mmiras@exa.unrc.edu.ar)

## INTRODUCCION

Los polímeros eléctricamente conductores son una clase de “metales sintéticos” que combinan propiedades químicas y mecánicas de los polímeros con propiedades electrónicas de los metales y semiconductores. La polianilina (PANI) es uno de los mas importantes y ampliamente estudiados (Stejskal y Sapurina, 2005). Existe en tres estados de oxidación: las formas completamente reducida y totalmente oxidada, la leucoemeraldina y la pernigranilina respectivamente (Gospodinova y Terlemezyan, 1998) y la forma semi-oxidada, emeraldina. La sal de emeraldina, color verde, protonada, tiene conductividad semejante a la de un semiconductor y puede convertirse a emeraldina base azul, no conductora (Fig. 1) (Stejskal, 2002).

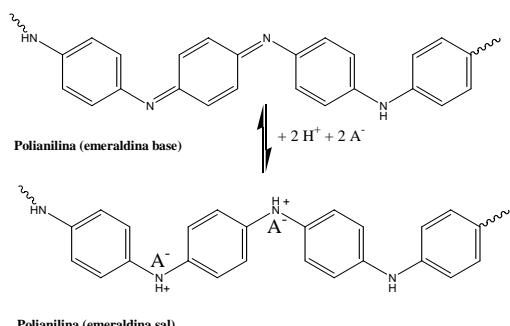


Fig. 1. Protonación/Depronación de emeraldina

La PANI puede ser depositada como películas fuertemente adheridas en una variedad de sustratos por polymerización oxidativa in-situ del monómero en medio ácido (Mac Diamid y Epstein, 1989). El espectro de sustratos que pueden cubrirse con películas de PANI va de superficies aislantes a conductoras, de hidrofóbicas a hidrofílicas, desde polímeros a sustratos inorgánicos como vidrios y fibras (Sapurina y otros, 2002). La deposición de polímeros conductores en distintos tipos de fibras conduce a nuevos materiales compuestos que se espera que tengan uso potencial en varios campos (Malinauskas, 2001). En este trabajo se depositan películas de PANI sobre fibras de vidrio, que se usan para obtener materiales compuestos con matriz poliéster. Estos materiales poseen conductividad suficiente para aplicaciones como aislamiento electromagnético y descarga de electricidad estática.

## METODOS

**Preparación de películas in-situ:** Se polymerizó químicamente anilina 0,1M en HCl 1M por oxidación con  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  0,1M, a 0°C. Se monitoreó el progreso de la reacción mediante el cambio de temperatura registrado con un termómetro digital.

Se colocaron en el reactor seis muestras de tela de fibra de vidrio (tipo E) y seis placas de vidrio con el objetivo de retirar cada una en distintas etapas de la polymerización para analizar las características de las películas obtenidas en función del tiempo (Sapurina y otros, 2001). Las fibras de vidrio se usaron para realizar las placas de material compuesto, y las placas de vidrio para determinar el espesor de la película.

Las muestras se lavaron con agua y se trataron con solución 0,1M de monómero en HCl para lograr la conversión de la pernigranilina intermedia inestable a emeraldina estable (Sapurina y otros, 2001). Luego se lavaron con HCl. Para estudiar el comportamiento en estado de protonado, cada fibra se cortó a la mitad y una de ellas de cada muestra se introdujo en  $\text{NH}_4\text{OH}$  1 M. Las muestras se secaron en estufa de vacío.

**Propiedades de las películas:** Se registraron los espectros de absorción UV/VIS de las películas depositadas sobre las placas de vidrio, con un espectrómetro Hewlett Packard Diode Array 8452A y se determinó el espesor de las películas ( $d_p$ ) por su absorción a  $\lambda=400$  nm. Se realizaron los espectros IR de las fibras de vidrio cubiertas con PANI con un espectrómetro Nicolet Impact 400. Se determinó la morfología superficial por microscopía óptica.

Se determinó la conductividad de las muestras de fibra de vidrio a temperatura ambiente por el método de las cuatro puntas. Los contactos en la muestra se hicieron con pintura de plata.

**Producción de placas de material compuesto:** Se usaron fibras de vidrio recubiertas con PANI como material de refuerzo en una matriz de resina poliéster comercial: se mezcló la resina con 10% v/v de estireno, 1% v/v de catalizador (MEEK) y 0,5% v/v de acelerador (sales de Co). La resina se aplicó con pincel sobre las fibras y las placas se secaron con aire forzado a 25 °C.

## RESULTADOS Y DISCUSION

**Polymerización de la anilina:** En la fig. 2 se muestra el perfil de temperatura logrado en la polymerización de la anilina. Al inicio (período de inducción) la temperatura prácticamente no varía y la solución cambia de incolora a azul claro. Al aumentar la temperatura, se observa la

polimerización de la anilina: la mezcla se colorea a un azul intenso por la formación de la pernigranilina. En el máximo de temperatura, la mezcla se vuelve verde por la formación de emeraldina, decreciendo luego mas lentamente. Las muestras se removieron en distintas etapas de la polimerización (números 1 al 6, fig. 2), observándose en todas ellas la formación de una película de PANI.

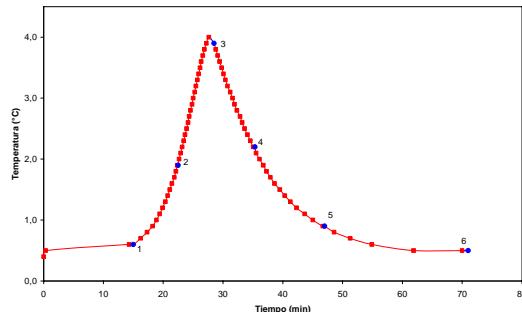


Fig. 2. Perfil de temperatura en la preparación de PANI.

**Formación de la película in-situ:** En los espectros UV/VIS de las placas de vidrio cubiertas con PANI base, la absorción aumenta con la reacción indicando que el espesor de la película ha crecido. Los espesores se calcularon con la absorbancia a  $\lambda=400$  nm, con la expresión  $A_{400} = (5,4 \pm 0,2) \times 10^{-3} d_f$ . (Stejskal y otros, 1999). Los resultados se muestran en la tabla 1.

Tabla 1: Espesor de películas de PANI

Muestra	1	2	3	4	5	6
Espesor (nm)	0	132	192	217	250	275

Por microscopía óptica se analizó el cubrimiento de las fibras de vidrio notándose claramente su aumento en función del tiempo de permanencia en el reactor.

**Placas de material compuesto:** Se observó el curado de la resina únicamente en las placas preparadas con fibras de vidrio recubiertas de PANI base. Se realizaron placas con fibras de vidrio embebidas en ácido toluensulfónico disuelto en alcohol, variando el porcentaje de monómero en la resina, no lográndose en ningún caso satisfactoriamente el curado de la resina, con lo que se deduciría que es indispensable la forma base para un adecuado entrecruzamiento.

**Medidas de conductividad:** Los mayores valores se obtuvieron en las fibras de vidrio lavadas con HCl y sin resina. Se observó conductividad en placas preparadas con fibras de vidrio cubiertas con PANI base debido a la protonación del polímero con componentes de la resina. En la fig. 3 se comparan las conductividades, expresadas por cm de espesor de película. En ambas se logran los valores máximos en la muestra N°3 extraída en el máximo de temperatura de la polimerización (Fig. 2). La correlación entre las curvas confirma que componentes

ácidos de la resina pueden dopar (por protonación) las películas de PANI sobre las fibras de refuerzo.

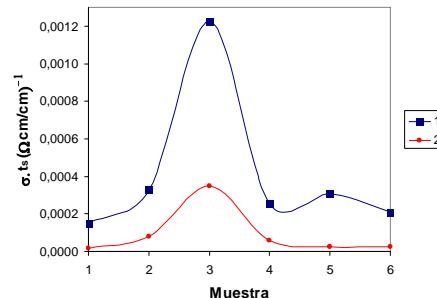


Fig. 3. Conductividad de la fibra de vidrio dopada sin resina (1) y fibra de vidrio no dopada con resina (2).

## CONCLUSIONES

Es posible depositar PANI sobre fibras de vidrio por polimerización in-situ y usarlas para reforzar matrices de resinas poliéster. Se observa que sólo las fibras recubiertas de polianilina no dopada (base) permiten un curado efectivo de la resina pues la presencia del ácido (en la forma dopada) inhibe el curado de la resina. Por otra parte, los componentes ácidos de la resina dopan las películas de polianilina obteniéndose resinas reforzadas con fibras conductoras. La conductividad de las probetas de resina depende de las condiciones de polimerización. El máximo de conductividad se obtiene cuando las fibras se extraen antes de que la conversión de anilina en polímero sea total. Así, es posible regular la conductividad del material compuesto.

## REFERENCIAS

- Stejskal, J. and I. Sapurina: Polyaniline: Thin films and colloidal dispersions, Pure & App. Chem., **77**, 815-826 (2005)
- Gospodinova, N.; L. Terlemezyan: Conducting polymers prepared by oxidative polymerization: polyaniline. Prog. Polym. Sci., **23**, 1443-1484 (1998)
- Stejskal, J.: Polyaniline. Preparation of a conducting polymer, Pure & App. Chem., **74**, 857-867 (2002).
- Mac Diarmid, A. and A. Epstein: Polyanilines: a novel class of conducting polymer; Farad. Discuss., **88**, 317-332 (1989).
- Sapurina, I., A. Osadchev, B. Volchek, M. Trchová, A. Riede and J. Stejskal: In-situ polymerized polyaniline films: 5. Brush-like chain ordering. Synth. Met., **129**, 29-37 (2002).
- Malinauskas, A.: Chemical deposition of conducting polymers. Polymer, **42**, 3957-3972 (2001).
- Sapurina, I., A. Riede and J. Stejskal: In-situ polymerized polyaniline films: 3. Film formation. Synth. Met., **123**, 503-507 (2001).
- Stejskal, J., I. Sapurina, J Prokes and J Zemek: In-situ polymerized polyaniline films. Synth. Met., **105**, 195-202 (1999).

## PREPARACIÓN DE PARTICULAS POLIMERICAS CORAZON-CASCARA ELECTRICAMENTE CONDUCTORAS.

M. ALCOBA<sup>a</sup>, M.L. DELFINO<sup>a</sup>, C.A. BARBERO<sup>b</sup>, M.C. MIRAS<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Facultad de Ingeniería, <sup>b</sup>Departamento de Química, Univ. Nacional de Río Cuarto, Rutas 8 y 36, Km. 601(5800) Río Cuarto. Argentina

[malcoba@ing.unrc.edu.ar](mailto:malcoba@ing.unrc.edu.ar), [mldelfino@hotmail.com](mailto:mldelfino@hotmail.com), [cbarbero@exa.unrc.edu.ar](mailto:cbarbero@exa.unrc.edu.ar), [mmiras@exa.unrc.edu.ar](mailto:mmiras@exa.unrc.edu.ar)

### INTRODUCCIÓN

Los polímeros conductores son materiales novedosos que presentan diversas propiedades de interés tecnológico. Sin embargo presentan limitaciones para su utilización debido a su baja procesabilidad (Chin y Janata, 1994). Para salvar este inconveniente pueden ser combinados con otros materiales o conformados como nanoestructuras. De los muchos polímeros intrínsecamente conductores, la polianilina (PANI) (Mac Diarmid y Epstein, 1989) es de gran importancia debido a que exhibe una adecuada estabilidad medioambiental y sus propiedades eléctricas pueden alterarse modificando el estado de oxidación. Para mejorar la estabilidad térmica y la procesabilidad de la PANI se han desarrolladas diferentes metodologías alternativas a la síntesis por polymerización oxidativa de anilina en medio acuoso reemplazado el HCl por otro tipo de dopantes. Utilizando el ácido dodecilbencensulfónico (DBSA) es posible sintetizar el polímero en una emulsión dentro de micelas, o en una microemulsión inversa para obtener nanopartículas de polianilina dopadas (Han et al, 2000).

En el presente trabajo se describe la síntesis, caracterización y aplicaciones de nanopartículas de PANI sintetizadas en microemulsiones- En estas el DBSA cual cumplirá tanto el rol de dopante como el de surfactante en solución acuosa de tal forma de incrementar la procesabilidad y estabilidad de las nanopartículas de PANI. De esta manera se simplifica el proceso de preparación sin necesidad de utilizar otro dopante. El método permite fabricar nanopartículas simples o híbridas con otros materiales.

Cuando una superficie (convenientemente tratada) es sumergida en el medio de reacción durante la polymerización oxidativa de anilina, esta se recubre con PANI, este proceso se utiliza para sintetizar partículas de un polímero recubiertas de otro, llamadas corazón-cáscara. En este trabajo se discuten los detalles del método de recubrimiento de esferas de poliestireno (PS) con nanopartículas de polianilina.

El poliestireno (PS), material termoplástico clásico, se caracteriza por su baja conductividad térmica y eléctrica con muy baja absorción de energía en el rango de las microondas. Por el contrario, los polímeros conductores absorben fuertemente la energía de microondas provocando el calentamiento del polímero. Así, es posible calentar la superficie de las partículas de PS recubiertas con nanopartículas de polianilina y soldarlas entre sí. El material resultante presenta cavidades definidas, de tipo ópalo, que son matrices macroporosas. En este trabajo se reporta la fabricación de matrices macroporosas mediante

soldado por calentamiento, utilizando microondas, de las partículas de PS recubiertas con nanopartículas de PANI.

Si en el medio de reacción se incluyen partículas de disulfuro de molibdeno (MoS<sub>2</sub>), es posible recubrirlas con nanopartículas y/o películas finas de PANI. Es conocido que las películas de PANI poseen propiedades anticorrosivas de metales ferrosos y no ferrosos (Elsenbaumer et al, 1995; Bernal et al, 2001). Sintetizando de esta forma un nanomaterial corazón-cáscara, se podrían producir películas que posean propiedades anticorrosivas y lubricantes simultáneamente (Lin et al, 1996). Este nanomaterial aplicado a uniones y roscas de materiales metálicos tendrá la capacidad de evitar la corrosión y el bloqueo de estos accesorios. Se evalúa esta propiedad estudiando su comportamiento sobre metales probándose su capacidad de disminuir la fricción entre placas metálicas bajo presión.

### METODOS

**Preparación de partículas de poliestireno recubiertas con nanopartículas PANI:** Se polimeriza oxidativamente anilina en medio ácido (DBSA), en presencia de partículas de poliestireno monodispersas. Se usan como reactivos: Anilina (Ani), agente dopante y emulsionante: ácido dodecilbencensulfónico (DBSA, [0,05M]), oxidante (persulfato de Amonio, APS) y partículas corazón de PS (500 μm, Dynospheres). En un reactor tanque agitado de 1 L de capacidad se colocó monómero de anilina [0,05M], DBSA [0,05M], 5 gramos de partículas de poliestireno y agua destilada hasta completar el volumen del reactor. Al estabilizarse las temperaturas del reactor y del baño en 20 °C se adiciona el APS [0,05M] y se monitorea la evolución de la polimerización a partir de los cambios de temperatura del reactor bajo agitación continua. Despues de 12 horas de agitación continua, se agrega a la mezcla metanol, se continúa la agitación por 1 hora más y las partículas precipitadas son filtradas y lavadas con agua destilada y metanol varias veces para remover impurezas tales como APS, DBSA libre y anilina no reaccionada. Por último las partículas son secadas en vacío.

**Preparación de ópalos de poliestireno:** Para la preparación de las matrices macroporosas a partir de las partículas de poliestireno recubiertas con PANI, se utilizó como elemento de contención una cápsula de porcelana de diámetro 20 mm. Tiempo de exposición a microondas: 30 seg. (Horno de 2.45 GHz, Marshall MTI de Potencia: máxima 700 Watt)

**Preparación de nanopartículas de sulfuro de molibdeno recubiertas con PANI para la obtención de películas lubricantes:** Se polimeriza oxidativamente

anilina en medio ácido (DBSA), en presencia de partículas de sulfuro de molibdeno. Se usan como reactivos: Anilina (Ani), agente dopante y emulsionante: ácido dodecilbencensulfónico (DBSA), partículas corazón ( $\text{MoS}_2$ ), oxidante (Persulfato de Amonio, APS). El proceso es similar al descripto para la preparación de partículas de poliestireno recubiertas con nanopartículas PANI en párrafos anteriores, reemplazando el poliestireno por  $\text{MoS}_2$ , 1 g..

**Películas lubricantes:** Las películas lubricantes se preparan dispersando las partículas PANI/ $\text{MoS}_2$  en distintos solventes según la siguiente relación: 1) Mezcla 1: 10 gramos de PANI/ $\text{MoS}_2$  en 100 mL NMP(N-metilpirrolidona) con 0,75 mL de TEA (Trietilamina); 2) Mezcla 2: 10 gramos de PANI/ $\text{MoS}_2$  en 50 mL NMP(N-metilpirrolidona) y 50 mL xileno con 0,75 mL de TEA (Trietilamina).

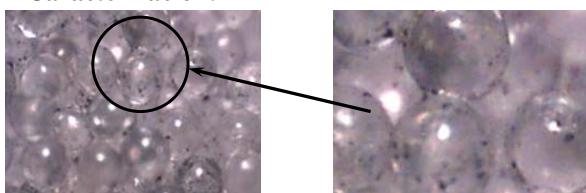
**Caracterización:** La caracterización estructural de los polímeros se realiza por: espectroscopia infrarroja (espectrómetro Nicolet Impact 400) por transmisión de muestras dispersas en pastillas de KBr y por microscopía óptica por transmisión o reflectancia en un microscopio Intel QX3 con almacenaje de imágenes en PC a través de una puerta USB. Para determinar los coeficientes de rozamiento cinético ( $\mu_k$ ) y estático ( $\mu_s$ ) de una superficie de acero mecanizada recubierta de una película de pintura se evalúa su comportamiento sobre un plano metálico con ángulo de inclinación variable con radar de sonido PASCO Motion Sensor II, Modelo CI 674, conectado a Interfase Science WorkShop.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Partículas de poliestireno recubiertas con PANI

**Polimerización:** Se mide la evolución de la polimerización a través de la evaluación de la temperatura en función del tiempo observándose un crecimiento exponencial hasta presentar un máximo a los cuarenta minutos con un incremento de 3 grados de la temperatura inicial continuado con un decrecimiento sostenido hasta alcanzar la temperatura del baño.

### Caracterización:



**Figura 1:** microfotografía de partículas corazón-coraza PANI-PS.(60 X).

La Figura 1 muestra la microfotografía de partículas de PS, recubiertas con nanopartículas de PANI, soldadas por aplicación de radiación de microondas para la formación de ópalos

Se realiza una caracterización de los productos por espectroscopia infrarroja antes y después del calentamiento con microondas. La presencia de bandas similares sugiere que no se observa un deterioro apreciable por acción de las microondas.

### Películas de PANI-DBSA con sulfuro de molibdeno

**Polimerización:** La curva de temperatura obtenida es similar a la que resulta de la preparación de partículas PS-PANI.

**Caracterización:** Los espectro obtenidos para las muestras de nanopartículas de PANI y nanopartículas de PANI sobre  $\text{MoS}_2$  son coincidentes.

## CONCLUSIONES

Es posible depositar nanopartículas de polianilina sobre micropartículas de poliestireno. La presencia de las partículas conductoras permite soldar las micropartículas, usando microondas, para formar ópalos de partículas de poliestireno. No se observan cambios estructurales en las partículas de PANI por aplicación de la energía de microondas.

Es posible depositar nanopartículas de polianilina sobre partículas de sulfuro de molibdeno. Las dispersiones de este material compuesto pueden ser aplicadas sobre materiales ferrosos para disminuir la fricción. Se observa que las partículas de PANI- $\text{MoS}_2$ , depositadas desde NMP-xileno, son las que producen un mayor efecto lubricante.

## REFERENCIAS

- Chinn, D.; Janata, J, "Spin-cast thin films of polyaniline, Thin Solid Films", **252**, 145-151 (1994)
- Mac Diarmid, A.G, Epstein, A.J. "Polyanilines: a novel class of conducting polymer", Farad. Discuss. **88**, 317-332 (1989).
- Han, M.G. Cho, S.K., Oh, S.G. Im, S.S. "Preparation and characterization of poly-aniline nanoparticles synthesized from DBSA micellar solution.", Synth. Met., **126**, 53-60 (2000).
- Elsenbaumer, L., Lu, W.; Wessling B., "Corrosion protection of mild steel by coatings containing polyaniline" Synth. Met., **71**, 2163-2166 (1995).
- Bernard, M.; Hugot -Le Goff, A.; Joiret, S.; Phong, P. "Polyaniline films for protection against corrosion", Synth. Met., **119**, 283-284 (2001).
- Lin, J.F.; Shih, M.G.; Chen, Y.W., "The tribological performance of 6061 aluminum alloy/graphite composite materials in oil lubrications with EP additives". Wear, **198**, 58-70 (1996).

# UTILIZACION DE LA ABSORCION DE MICROONDAS POR POLIMEROS CONDUCTORES PARA LA SOLDADURA DE POLIMEROS TERMOPLASTICOS

P. G. VARELA<sup>†</sup>, M. A. KUNUSCH MICONE<sup>†</sup>, M. C. MIRAS<sup>‡</sup>, C. A. BARBERO<sup>‡</sup>

<sup>†</sup> Universidad Nacional de Río Cuarto – Facultad de Ingeniería – (X5804BYA) Rio Cuarto – Argentina.

<sup>‡</sup> Universidad Nacional de Río Cuarto – Departamento de Química – (X5804BYA) Rio Cuarto – Argentina.  
[pvarela@ing.unrc.edu.ar](mailto:pvarela@ing.unrc.edu.ar) ; [mkunusch@ing.unrc.edu.ar](mailto:mkunusch@ing.unrc.edu.ar) ; [mmiras@exa.unrc.edu.ar](mailto:mmiras@exa.unrc.edu.ar) ; [cbarbero@exa.unrc.edu.ar](mailto:cbarbero@exa.unrc.edu.ar)

## INTRODUCCION

La unión de componentes termoplásticos por soldadura está menos desarrollada que la correspondiente aplicación de metales. De igual manera que en otros procesos industriales que requieren energía térmica, el calentamiento presenta problemas cuando se trata de materiales aislantes. Los termoplásticos clásicos tienen baja conductividad térmica y eléctrica, lo que impide usar técnicas de soldadura clásicas en metalurgia.

Una manera de resolver la deficiencia relacionada, es incorporar a los termoplásticos materiales conductores, tales como polímeros conductores, en la zona a unir. Si se somete el material conductor a una radiación electromagnética, se calienta por conversión de la radiación en energía térmica, consecuencia de los frotamientos que resultan del movimiento de las cargas eléctricas, bajo la influencia del campo eléctrico correspondiente (Astigarraga y Astigarraga, 1995). Dicho calentamiento localizado puede fundir el material, permitiendo la formación de la soldadura. El efecto puede ser usado a distancia sin requerir contacto entre el equipo de soldadura y el material permitiendo operar en ambiente estéril. En este contexto, en los últimos años se han desarrollado trabajos acerca de soldaduras por microondas de piezas de termoplásticos usando juntas de polímeros conductores (Kathirgamanathan, 1993; Epstein y MacDiarmid, 1991), y específicamente polietileno de alta densidad (HDPE) usando juntas de polianilina mezclada con HDPE (Wu y Benatar, 1997).

Por otra parte, durante los últimos 25 años, una clase nueva de polímeros eléctricamente conductores, tales como poliacetileno, politiofeno, polipirrol y polianilina, han sido intensivamente estudiados. Estos materiales tienen alta conductividad intrínseca, haciéndolos útiles como absorbentes de microondas en soldadura. Para este trabajo se optó por polianilina (PANI), debido a su costo bajo, fácil síntesis y adecuada estabilidad a temperatura ambiente. La conductividad eléctrica de polianilina puede ser variada de aquella de un aislante ( $10^{-10}$  S/cm) a aquella de un conductor ( $10^2$  S/cm), dependiendo de la técnica de procesamiento.

Varela et al (2003) realizaron pruebas de soldadura de termoplásticos utilizando polianilina y microondas, con junturas elaboradas con polianilina en polvo.

El presente trabajo continúa con los estudios de la soldadura por microondas de polímeros termoplásticos: Polietileno de alta densidad, y Polipropileno, empleando polianilina como aditivo absorbente de las microondas. El

objetivo es analizar diversas variables que afectan a la resistencia mecánica de la unión obtenida, particularmente en lo referente a distintas formas de introducir el polímero conductor en la juntura.

## METODOS

Se elaboró polianilina intrínsecamente conductora mediante un proceso de oxidación química. Se preparó una solución 0,1 M de anilina ( $C_6H_5NH_2$ ) en una solución 1 Molar de ácido Clorhídrico. Un volumen de ésta fue mezclado con una solución de 1 Molar de ácido Clorhídrico que contiene peroxidisulfato de amonio ( $(NH_4)_2S_2O_8$ ), en cantidad equimolar a la de anilina. La reacción se mantiene a una temperatura entre 0 y 5 °C. El polímero resultante se encuentra en su forma esmeraldina sal, que es conductora y estable. La polianilina fue separada mediante filtrado y transformada en su forma esmeraldina base por tratamiento con una solución 0,1 Molar de amoniaco. El sólido se filtra y seca en vacío. Se obtuvo un polímero en polvo en su forma base. El dopado posterior de la polianilina se realizó impregnando la esmeraldina base con el dopante por inmersión en una solución 1 M de ácido Clorhídrico (HCl) o una solución 1 M de ácido toluenosulfónico ( $CH_3C_6H_6SO_3H$ ), luego la misma fue lavada y seca al vacío durante 24 hs., resultando una PANI conductora.

Fueron ensayadas barras cilíndricas de  $\varnothing=10$  mm. de Polietileno de Alta Densidad (HDPE), y de Polipropileno (PP). Cada muestra a ensayar fue preparada de esta manera: dos tramos de barra de polímeros fueron aproximados interponiendo una junta que contiene polímero conductor. Ambas piezas fueron entonces aprisionadas con un sujetador de manera de tener una presión inicial en la zona a unir, que permita la soldadura luego de que se produzca la fusión de la zona, tras la exposición a microondas, que se realizó con un horno Marshall MTI-17M ( $P = 700$  W y  $\nu = 2,45$  GHz).

Se realizaron ensayos con distintos tipos de juntura: en polvo, con material en suspensión con cera, con material en suspensión con vaselina, con material soluble pintado y con polímero sintetizado in-situ en las superficies a unir. Las barras soldadas se ensayaron a tracción con una máquina Amsler 6PZD 1406.

Las pruebas de soldadura de polietileno de alta densidad con junturas elaboradas con Polianilina en polvo, dopada con ácido toluenosulfónico, fueron realizadas empleando un tiempo de exposición a microondas de 90 seg. Se observó una mejor resistencia mecánica con junturas

que contenían 0,08 g de polianilina. Se obtuvo una resistencia mecánica de la unión entre un 40 y 50 % de aquella intrínseca del HDPE ( $\sigma_{ET HDPE} = 21$  MPa).

Para las soldaduras realizadas con polianilina en suspensión con cera, fue preparado un material de juntura mezclando polvo de polianilina dopada con ácido clorhídrico, con cera parafina fundida a 62 °C. Se consiguió una muy satisfactoria resistencia mecánica promedio del 75 % de aquella intrínseca del polietileno.

Para las soldaduras realizadas con polianilina en suspensión con vaselina, se elaboró un material de juntura en pasta, con una mezcla de polianilina dopada con ácido clorhídrico, con vaselina. Los ensayos se realizaron en HDPE con una juntura de 0,25 gr. de pasta que contenía 29 % de polianilina y 71 % de vaselina, con un tiempo de exposición a microondas de 90 seg. Se logró una resistencia mecánica promedio de la juntura soldada del 20 % de aquella intrínseca del HDPE.

Para las Soldaduras realizadas depositando películas por pintado con soluciones de polianilina, se prepararon las superficies a unir de HDPE, pintándolas en varias capas con polianilina modificada formando la sal de diazonio, y disuelta en amoníaco o agua, y además, adecuadamente protonada. Los ensayos se efectuaron con un tiempo de exposición a microondas de 90 seg. Solamente se consiguieron junturas muy débiles.

Para las soldaduras realizadas con polímero sintetizado in-situ en ambas superficies a unir, se aprovechó una propiedad interesante de la PANI, que puede ser polimerizada in-situ sobre una superficie adecuadamente tratada, quedando adherida a la misma. Debido a que los termoplásticos presentan baja tensión superficial, previo a la polimerización in-situ, fue necesario la realización de un tratamiento oxidativo (mezcla sulfocromática en caliente) para oxidar la superficie, aumentando su hidrofilicidad y la adhesión de PANI.

Fueron preparadas dos series de muestras: la primera de ellas utilizando superficies de juntura de polietileno totalmente lisas; y otra serie, con una mayor rugosidad en la juntura, que se consiguió mediante el tallado de ranuras, para aumentar la superficie. Con exposición a microondas de 90 seg., fueron logradas las siguientes resistencias mecánicas promedio: para las barras con junturas de superficie lisa: 5,5 %; y para aquellas con junturas de superficie rugosa: 44 %; ambas resistencias respecto de la intrínseca del HDPE.

La Tabla 1 muestra un resumen de los resultados obtenidos en las experiencias realizadas con HDPE. Procediendo de manera similar a la expuesta, con junturas con polianilina en polvo, pero esta vez realizando la soldadura de barras de polipropileno, fueron observadas resistencias mecánicas que varían entre un 15 y un 20 % con respecto a la resistencia intrínseca del PP utilizado, obteniéndose en algunos casos excepcionales una resis-

tencia mecánica del 37 % del valor intrínseco.

**Tabla 1.** Resultados obtenidos de soldaduras de HDPE.

Tipo de Juntura	Resistencia mecánica (con relación a la intrínseca del material)	
	Promedio	Máximo
PANI en polvo	45 %	75 %
PANI con cera	75 %	95 %
PANI con vaselina	20 %	26 %
películas pintadas (PANI soluble)	< 5 %	< 5 %
PANI in-situ superficie lisa	5,5 %	6 %
PANI in-situ superficie rugosa	44 %	56 %

## CONCLUSIONES

Se ha avanzado en el estudio de factibilidad de utilización de un polímero conductor: Polianilina (PANI), para la soldadura de polímeros termoplásticos, empleando energía de microondas para el calentamiento localizado de la soldadura.

Ha sido analizado cómo afectan a la resistencia mecánica de la soldadura, diversas variantes del método, específicamente en lo referente a distintas formas de introducir el polímero conductor en la juntura; estableciéndose algunos valores de dichas variables que contribuyen a optimizar el procedimiento.

El presente trabajo demuestra que con la incorporación de una pequeña cantidad de polianilina, y en un tiempo muy reducido, se puede obtener una soldadura que puede ser satisfactoria, sin alterar al resto de la pieza y sin requerir contacto entre el equipo de soldadura y el material permitiendo operar en ambiente estéril.

## REFERENCIAS

- Astigarraga Urquiza y Astigarraga Aguirre, *Hornos de Alta Frecuencia y Microondas*, McGraw-Hill, Madrid (1995) Cap. 1 y 6.
- Kathirgamanathan P., "Microwave welding of thermoplastics using inherently conducting polymers", *Polymer*, **34**, 3105 - 3106 (1993).
- Epstein A. and MacDiarmid A., "The chemical control of processibility, electromagnetic response and other properties of polyanilines", *Proc. Soc. Plastics Eng., ANTEC*, Montreal, Canada, 755-759 (1991).
- Wu Chung-Yuan and Benatar Avraham, "Microwave welding of high density polyethylene using intrinsically conductive polyaniline", *Polymer Eng. and Science*, **37**, 738 – 743 (1997).
- Varela P. G., Kunusch Micone M. A., Miras M. C., Barbero C. A., "Soldadura de polímeros termoplásticos utilizando microondas", *Jornadas Sam/Conamet 2003*, Bariloche, Argentina (2003).

# RELATIONSHIP BETWEEN STRUCTURE AND PHOTOLUMINESCENCE OF BRIDGED SILSESQUIOXANES CONTAINING UREA OR URETHANE GROUPS

D. FASCE<sup>1</sup>, R.J.J. WILLIAMS<sup>1</sup>, L. MATEJK<sup>2</sup>, J. PLESTIL<sup>2</sup>, J. BRUS<sup>2</sup>, B. SERRANO PRIETO<sup>3</sup>  
and J.J. CABANELAS<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Intema (Univ. Nacional de Mar del Plata - Conicet) – J.B. Justo 4302 - (B7608FDQ) Mar del Plata – Argentina

<sup>2</sup>Institute of Macromolecular Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic,  
Heyrovský Sq. 2, 162 06 Prague 6, Czech Republic

<sup>3</sup>Depto de Ciencia e Ingeniería de Materiales e Ingeniería Química, Universidad Carlos III de Madrid, 28911 Leganés,  
España

[dfasce@fimdp.edu.ar](mailto:dfasce@fimdp.edu.ar); [williams@fimdp.edu.ar](mailto:williams@fimdp.edu.ar); [matejka@imc.cas.cz](mailto:matejka@imc.cas.cz); [berna@ing.uc3m.es](mailto:berna@ing.uc3m.es)

## INTRODUCTION

Bridged silsesquioxanes are a family of hybrid organic-inorganic materials prepared by the hydrolysis and condensation of monomers that contain two or more silyl groups joined by a variable organic bridging group. The organic group, covalently attached to the trialkoxysilyl groups, can be varied in functionality, length and rigidity. This determines its contribution to the properties of the crosslinked material.

A sub-class where the organic bridge contains urea or urethane functionalities is of special interest due to its ability of self-structuration through H-bonds and white light photoluminescence. Most of the cases reported in the literature are focused on the relation between chemical structure and length of the organic group, and photoluminescence spectra (Carlos et al, 2000; Brankova et al, 2003).

The aim of our work was to synthesize these so-called **ureasils** and **urethanesils**, varying experimental conditions, and to analyze the correlations between their luminescent spectra and the experimental conditions selected for the synthesis and, consequently, with their structures.

Both kind of bridged silsesquioxanes were synthesized in two steps: i) by reacting a diamine or a diol with isocyanatepropyltriethoxysilane (IPTS), that led to the urea and urethane precursors respectively, ii) by hydrolysis and condensation of the precursors synthesized in the first step.

## REAGENTS AND EXPERIMENTAL CONDITIONS

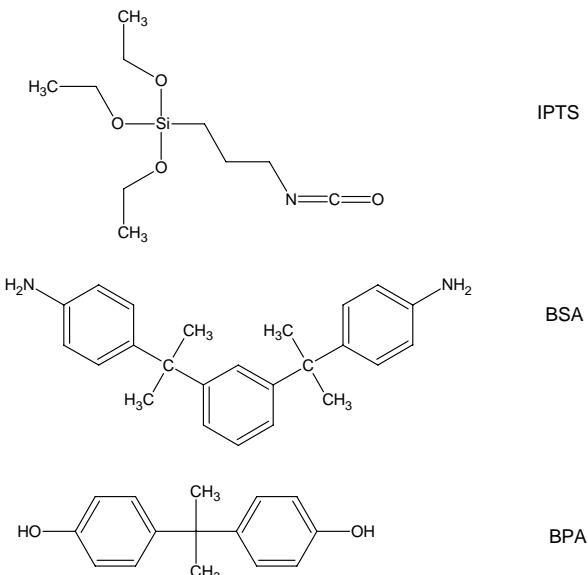
Diamine: 4,4'-[1,3phenylenebis-(1methylethylidene)] bis (aniline) (**BSA**, Ken Seika Corp., 99 % purity)

Diol: 4,4'-isopropylidenediphenol (**Bisphenol A**, Aldrich, 99 % purity).

Isocyanate: 3-isocyanatepropyltriethoxysilane (**IPTS**, Fluka, purity > 95 %) (see **Fig 1**).

Reactions were carried out in tetrahydrofuran (THF) that was distilled and stored over MgSO<sub>4</sub> before use. Dibutyltin dilaurate (DBTDL) was used as a catalyst for the synthesis of the urethane (1.6g DBTDL/100g BPA). Formic acid (98-100 %, Merck) and distilled water were

used for the hydrolysis and condensation of the reaction products of IPTS with BSA or BPA.



**Fig. 1. Reagents**

A 0.2 M solution of stoichiometric amounts of IPTS and BSA (or BPA) in THF, were reacted at 50 °C for 48 h. The absence of the NCO band at 2273 cm<sup>-1</sup> in infrared spectra indicated that the reaction was complete. The hydrolysis and condensation of urea and urethane precursors were performed using different formic acid, solvent, and water ratios, looking for a marked difference in hydrolysis and condensation rates that could be reflected in the ordering of resulting structures.

Solutions were cast in polyacetal recipients. Hydrolysis and condensation reactions took place at room temperature together with solvent evaporation. After about 2 weeks THF was completely evaporated and the resulting films could be easily detached from the plastic recipient. Films were transparent (the urea products exhibited a slight yellow colour), indicating that any structuration was confined to the nanometer range.

FTIR spectra, <sup>29</sup>Si - NMR and SAXS measurements were performed to characterize the films.

Photoluminescence spectra of bridged silsesquioxanes were obtained for excitation wavelengths in the range

## RESULTS AND DISCUSSION

FTIR spectra of films exhibited the disappearance of bands associated with  $\text{SiOCH}_2\text{CH}_3$  (956 and 1166  $\text{cm}^{-1}$ ) and the appearance of the band at 908  $\text{cm}^{-1}$  assigned to  $\text{SiOH}$  groups indicating that condensation was not complete. The amide I band at 1649  $\text{cm}^{-1}$  in the spectra of urea-bridged silsesquioxanes indicated the presence of H-bonded carbonyl groups, also present in urethane samples at 1704  $\text{cm}^{-1}$ .

$^{29}\text{Si-NMR}$  Spectra (Fig 2) allowed us to determine the fraction of each kind of silicon atoms ( $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_3$ ) and therefore the conversion of the polycondensation reaction, defined as:  $x = \sum (n/3) T_n$ .

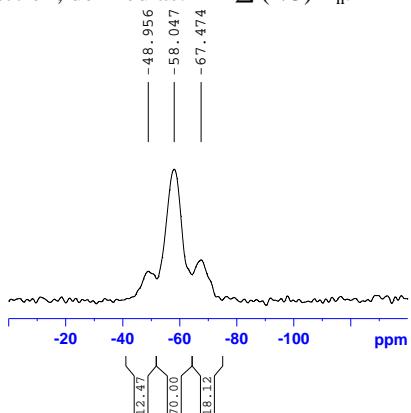


Fig 2.  $^{29}\text{Si-NMR}$  spectrum of a ureasil.

Results showed that the maximum conversions were attained using the greatest  $\text{HCOOH/Si}$  ratio.

SAXS intensity curves (Fig 3) revealed that ureasils are less sensitive than urethanesils to hydrolysis and condensation conditions. Urea-bridged silsesquioxanes seem to be structured as a homogeneous dispersion of small inorganic clusters in the organic matrix while SAXS curves of urethane-bridged could be interpreted as an association of small inorganic clusters into larger aggregates, dispersed in the organic matrix. In both cases the maximum in SAXS curves represents the length of the organic bridges.

Photoluminescence spectra (Fig 4) display broad light – emission bands in the visible region of the spectrum. A typical red-shift of the emission spectra was found when increasing the excitation wavelength. Intensity of emission bands is much lower for the family of urethane-bridge silsesquioxanes and decrease with the increase of excitation wavelength.

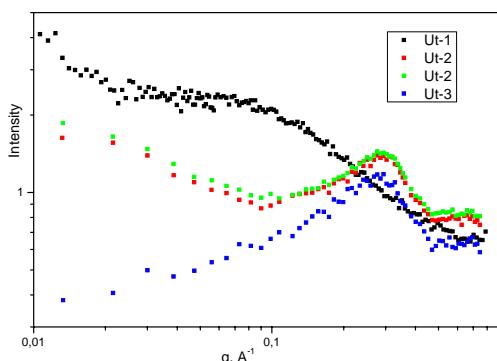


Fig 3. SAXS curves of the urethanesils.

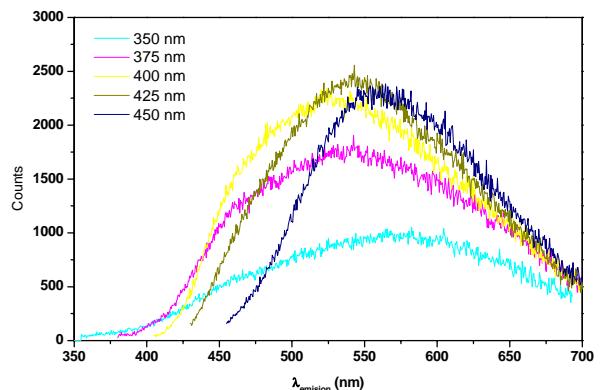


Fig 4. PL spectrum of a ureasil.

Two mechanisms have been identified as responsible of photoluminescence, one due to photoinduced proton transfer generating  $\text{NH}_2^+$  and  $\text{N}^-$  defects and the other one to radiative recombination within siliceous nanoclusters, associated with O-related defects (Carlos et al, 2004).

A requisite to produce broad and intense emission bands seems to be the formation of less ordered structures with a broad distribution of H-bonds, and this, in turn, depends on the competition between the formation of organic clusters by self-assembly of urea or urethane groups through H-bonds, and the inorganic polycondensation.

## REFERENCES

- Carlos L.D., Sá Ferreira R.A., Orion I., de Zea Bermudez V. and Rocha J., "Sol-gel derived nanocomposites hybrids for full colour displays", *J.Lumin.*, **87-89**, 702-705 (2000).
- Brankova T., Bekiari V. and Lianos P., "Photoluminescence from sol-gel organic/inorganic hybrid gels obtained through carboxylic acid solvolysis", *Chem. Mater.*, **15**, 1855-1859 (2003).
- Carlos L.D., Sá Ferreira R.A., Pereira R.N., Assunção M. and de Zea Bermudez V., "White-light emission of amine-functionalized organic/inorganic hybrids: emitting centers and recombination mechanisms", *J.Phys.Chem B*, **108**, 14924-14932.

# LOW SURFACE ENERGY EPOXY NETWORKS OBTAINED BY MODIFICATION WITH FLUORINATED THERMOPLASTICS

G. PAPAGNI, E. PENOFF, P. MONTEMARTINI, and P. OYANGUREN

INTEMA (Univ. of Nacional de Mar del Plata – Conicet) – Polymer Division

Juan B. Justo 4302 - (7600) Mar del Plata – Argentina

elisabeth\_penoff@yahoo.com.ar; pmontema@fimdp.edu.ar ; poyangur@fimdp.edu.ar

## INTRODUCTION

Fluoropolymers have been the focus of extensive research in the development of novel materials because of their low surface energy, low wettability, and chemical stability (Stansbury and Antonucci, 1999; Bondiavanni et al., 1997; Rixens et al, 2005). On the hand, modification of epoxy resins is a possible approach in order to fulfill particular application requirements. In order to create a low surface epoxy-based materials is, therefore, unnecessary to have the costly fluorine in the bulk. The use of smart additives, which could migrate at the right place, provides an excellent opportunity to serve such a purpose that both bulk and surface properties can be well balanced. In this respect, only a very small quantity of fluorinated species is needed to obtain a surface with low energy. The fluorinated species, in comparison with other components in a mixture, have the tendency to migrate towards the air/film interface to minimize the interfacial energy.

In this work we report a convenient way to synthesizing a thermally stable, thermoplastic, and hydrophobic polymer containing  $-CF_3$  groups. The fluorinated polymer (FP) was used to modify an epoxy matrix. The current work focuses on the temperature effects on the cross-linking between an epoxy resin and an aromatic diamine and on the wettability of the resulting materials. The associated thermal and electrical properties of the resulting materials are also discussed.

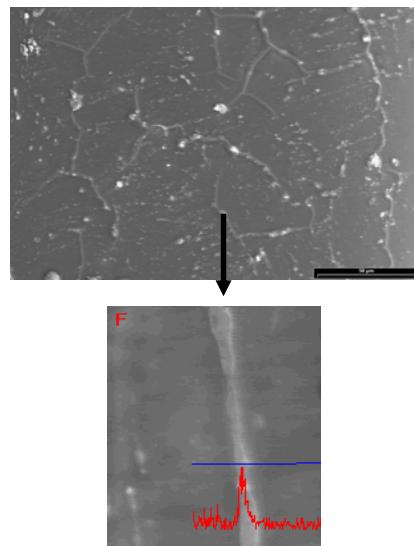
## METHODS

The epoxy resin, diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA 331, DOW) was reacted with: a) 3-(trifluoromethyl)aniline (Aldrich) using an epoxy-amino-hydrogen group stoichiometric ratio  $r > 1$  (epoxy excess); b) 4,4'-methylenebis(3-chloro-2,6-diethyl aniline) (MCDEA, Lonza) using  $r=1$ . FP was synthesized at 150°C for 4h. DSC analysis shows a  $T_g = 81$  °C. Modified epoxy resins containing FP were prepared by dissolving selected amounts of FP in the epoxy resin at 150°C. In a second step, MCDEA was added and dissolved at 90°C.

Blends of FP with DGEBA resin are transparent over the whole composition range. The system shows a single  $T_g$  that increases with FT concentration. The addition of MCDEA does not modify the miscibility of the reactive system at  $t = 0$  (no reaction. This behavior indicates complete miscibility.

The cross section features of the modified

materials were characterized by scanning electron microscopy coupled with X-ray (SEM-EDX). Although all the materials obtained have exceptionally high clarity and excellent optical properties, the morphologies generated showed the presence of different phases. As an example, Fig. 1 shows SEM and EDX spectra (line scan of F) of a DGEBA-MCDEA sample modified with 20 wt % FP and cured at 200°C. EDX analysis show that the content of fluorine increases when pointing the clearer phase. For this FP concentration, phase inversion took place leading to the formation of a cellular morphology.



**Fig. 1.** SEM of 10 wt % FP containing sample (above). Line scan of F through the fluorinated phase (below).

Contact angles of water on sample surfaces were measured. For comparison purposes the contact angles of the neat system and the FP were 67 and 92, respectively. The contact angle kept increasing when adding FP and a maximum at 5-10 wt % FP is observed. The effects of curing temperature on the material wettability were also investigated. For 10 wt% FP, samples cured at 200°C for 2h show contact angles of 80. However, at lower curing temperatures, e.g. 100°C (curing cycle: 4h 100°C, 2h 200°C), contact angle reaches a value of 91. These results are indicative that a more significant surface enrichment of fluorine is obtained at lower cure temperatures. Surface segregation of fluorinated species

during the material generation is a matter of competition between the diffusion of fluorinated species and the formation of cross-linked network. Although the diffusion of the FP would be slower at 100°C than at 200°C, there was apparently much more time allowed for the fluorinated polymer to migrate at the lower curing temperature. This is probably due to the fact that the reaction between epoxy and amine proceeds at a very slow rate at 100°C.

The measurements of the dielectric constants were performed between silver layers: a tin silver layer was vacuum-deposited on bath surfaces of the polymer plates. Experimental results revealed lower dielectric constants (4.9-5.5 at 10 kHz) for formulations with variable FP concentrations (2-20 wt %), compared to unmodified materials (6.1-6.3 at 10 kHz).

### CONCLUSIONS

A novel fluorinated thermoplastic based on an epoxy resin, was prepared and used as modifier of an epoxy-aromatic diamine matrix. The influence of the

initial concentration of FP on the morphologies generated and the associated properties were established. Low surface energy polymeric materials could be readily prepared. The curing temperature showed an important effect on the surface segregation of fluorinated species. Lower curing temperatures led to a slower curing but much more significant surface enrichment of fluorinated species. It was concluded that the final materials show a good combination of properties as well as high optical transparency.

### REFERENCES

- Stansbury JW, Antonucci JM, *Dent. Mater.* 15, 166 (1999).  
Bondiavanni R, Malucelli G, Pollicino A, Priola A, *J. Appl. Polym. Sci.* 63, 979 (1997).  
Rixens B, Severac R, Boutevin B, Lacroix-Desmazes P, *Polymer* 46, 3579 (2005)

## COMPARISON AMONG THERMALLY REVERSIBLE FILMS OBTAINED FROM DIFERENT ORGANIC SOLIDS.

I. A. ZUCCHI, T. RESNIK, P. A. OYANGUREN, M. J. GALANTE, and R. J. J. WILLIAMS

INTEMA (*Universidad Nacional de Mar del Plata - Facultad de Ingeniería - Conicet*)

J.B. Justo 4302 – (3600) Mar del Plata – Argentina

[ileanazu@yahoo.com.ar](mailto:ileanazu@yahoo.com.ar)

### INTRODUCTION

Thermally reversible light scattering (TRLS) films are materials that can be reversibly switched from opaque to transparent states by varying temperature. They have potential applications in thermal sensors, optical devices, recording media and several other applications (Dabisch et al., 1980; Hotta et al., 1995; Mucha, 2003). In most cases these materials are based on multiphase blends with one of the phases undergoing an order-disorder transition at a particular temperature. In the isotropic (disordered) state every phase has the same refractive index and the material is transparent. In the ordered state there is a mismatching of refractive indices and the material is opaque.

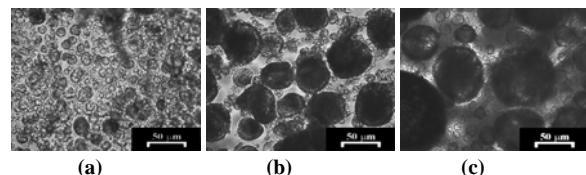
In recent papers we showed that TRLS films consisting in dispersions of a crystalline solid (diphenyl, DP) / polystyrene (PS) domains or a liquid crystal (N-4-ethoxybenzylidene-4'-n-butylaniline, EBBA) / PS domains in epoxy matrices, could be synthesized in one step by polymerization-induced phase separation (Hoppe et al., 2004a, b; Zucchi et al., 2005). As PS is slightly compatible with the epoxy precursors but miscible in all proportions with the organic crystal (DP) or the liquid crystal (EBBA), above their melting or nematic-isotropic transition temperatures, a small amount of PS added to the initial solution produced phase separation of DP/PS or EBBA/PS domains during the polymerization reaction. This enabled to generate dispersions with primary morphologies that remained stable in the course of successive heating-cooling cycles. The order-disorder transition was confined to the interior of the dispersed domains that act as light-scattering centers of the TRLS films. The refractive indices of DP and EBBA in the amorphous state were the same as those of PS and the cured epoxy matrix. Therefore, in spite of being optically heterogeneous TRLS films were transparent above the melting temperature of DP or the nematic-isotropic transition temperature of EBBA. The films became opaque when the DP crystallized or EBBA was transformed to the nematic state in the interior of dispersed domains, due to the mismatching of refractive indices.

Aims of this work are to analyze optical properties of materials based on naphthalene (NP) as organic crystal and to compare them with those of TRLS films based on EBBA.

### RESULTS

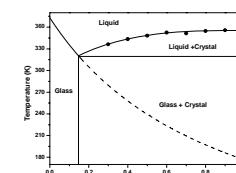
Morphologies generated in films synthesized using naphthalene (NP) are shown in Fig. 1 for different

compositions (55 wt % NP and 1, 3 and 5 wt % PS). They are similar to those that we have previously reported using diphenyl (DP) as organic crystal [Zucchi et al., 2005], or EBBA as liquid crystal [Hoppe et al., 2004a]. Dispersed domains are constituted by a NP/PS solution that is rich in naphthalene. At room temperature NP was crystallized inside dispersed domains; therefore, dispersed domains scattered light and appeared opaque. As it was expected, the domains size enlarges as the PS concentration in the blend increases. Heating above the NP melting point (81°C), rendered the films transparent.



**Fig. 1.** TOM micrographs obtained at room temperature for TRLS films synthesized using 55 wt % NP and: a) 1 wt % PS; b) 3 wt % PS; c) 5 wt % PS.

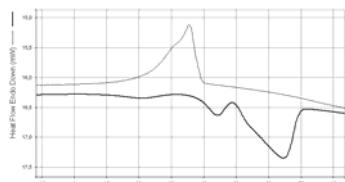
The phase diagram of the NP/PS binary system is shown in Fig. 2. NP does not crystallize from PS rich solutions (up to the intersection between glass transition and melting curves at about 15 wt % NP). However, up to 30 wt % NP crystallization was not observed in the cooling cycle. For solutions with NP amounts greater than 30 wt % a partial crystallization of NP occurred during cooling as revealed by the location of glass transition temperatures measured in a subsequent heating scan. These glass transitions are located above the extrapolation of the glass transition vs. composition curve, but are significantly lower than the equilibrium value (located at about 310 K).



**Fig. 2.** Phase diagram of the NP/PS binary blend.

Fig. 3 shows a DSC thermogram obtained for a NP/PS blend with 40 wt % NP. A crystallization peak is observed in the cooling cycle. In the subsequent heating devitrification of an NP/PS solution is followed by complex peaks that overlap melting and crystallization of NP, confirming that NP crystallization was not complete in the previous cooling cycle. The difficulty in producing complete crystallization of NP from its solution in PS constitutes an inconvenient to obtain reproducibility in

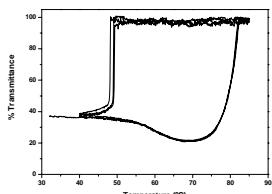
the optical properties of TRLS films when different cooling and heating rates are employed.



**Fig. 3.** DSC thermograms of an NP/PS blend with 40 wt % NP: 1) cooling step, 2) heating step.

Fig. 4 shows the variation of the intensity of transmitted light as a function of temperature for a 200  $\mu\text{m}$ -thickness TRLS film containing 55 wt % NP and 3 wt % PS. Successive heating/cooling cycles were performed at 5  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . During a heating cycle NP crystallization took place in the 50 – 70  $^{\circ}\text{C}$  temperature range, increasing the fraction of crystals in dispersed domains and the opacity of the TRLS film (decrease in the intensity of transmitted light). Melting of NP crystals began at about 70  $^{\circ}\text{C}$  and was completed at 81  $^{\circ}\text{C}$ , producing a transparent TRLS film. In the following cooling cycle NP crystallization took place at about 48  $^{\circ}\text{C}$  leading to a very sharp decrease in the intensity of transmitted light.

This behaviour was quite reproducible for the selected rate of temperature change.

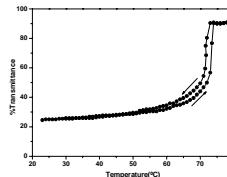


**Fig.4.** Intensity of transmitted light as a function of temperature in successive heating/cooling cycles, at 5  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , for a 200  $\mu\text{m}$ -thickness TRLS film containing 55 wt % NP and 3 wt % PS.

The crystallization temperature certainly depends on the cooling rate but may also depend on the previous thermal cycle (e.g., in the case that a small fraction of crystals remains from the previous heating cycle it could induce a seeded crystallization at higher temperatures). Therefore, for TRLS films based on organic crystals (NP in the present case), the opaque to transparent transition temperature may be assessed, but the inverse transition (transparent to opaque) depends on the cooling rate and the thermal history of the material. This is a clear disadvantage of using organic crystals in TRLS films.

A different situation is observed when NP was replaced by a liquid crystal (EBBA) in the TRLS films synthesis (Hoppe et al., 2004a-b). Fig. 5 shows the intensity of transmitted light as a function of temperature during heating and cooling cycles at 2  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , for a 270  $\mu\text{m}$ -thickness TRLS film containing 50 wt % EBBA and 1 wt % PS (Hoppe et al., 2004a). The thermal gap between transparent and opaque states is extremely

reduced with respect to the case of using an organic crystal. A low undercooling (2 - 3  $^{\circ}\text{C}$ ) is enough to produce nematic domains inside dispersed particles. Evidently, the change in orientation of EBBA molecules that leads to a bidimensional array occurs much more rapidly than the organization of tridimensional organic crystals.



**Fig. 5.** Intensity of transmitted light as a function of temperature during heating and cooling cycles at 2  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , for a 270  $\mu\text{m}$ -thickness TRLS film containing 50 wt % EBBA and 1 wt % PS.

## CONCLUSIONS

TRLS films based on NP/PS domains dispersed in an epoxy matrix were synthesized in a single step by polymerization-induced phase separation. NP melting and crystallization were confined to the interior of dispersed domains leading, respectively, to transparent and opaque states. A major disadvantage of TRLS films based on organic crystals is the fact that a relatively large undercooling is necessary to produce a crystallization that occurs at a temperature that depends on the cooling rate and the thermal history. Therefore, the gap between transparent and opaque states is large and variable. These disadvantages are removed when the organic crystal is replaced by a liquid crystal. As nematic ordering occurs at a much faster rate than crystallization, the temperature gap between transparent and opaque states is significantly reduced in TRLS films based on liquid crystals.

**Acknowledgements.** The authors thank the financial support of CONICET, ANPCyT, and Fundación Antorchas.

## REFERENCES

- Dabisch, W.; Kuhn, P.; Muller, S.; Narayanan, K. DP 2907352 (1980).
- Hotta, Y.; Yamaoka, T.; Morohoshi, K.; Amano, T.; Tsutsui, K. *Chem. Mater.*, **7**, 1793 (1995).
- Mucha, M. *Prog. Polym. Sci.*, **28**, 837 (2003).
- Millett, F. Brochure of Pleotint LLC [www.bleotint.com](http://www.bleotint.com) (2000).
- Hoppe, C.E., Galante, M.J., Oyanguren, P.A., Williams, R.J.J. *Macromolecules*, **37**, 5352 (2004a).
- Hoppe, C.E., Galante, M.J., Oyanguren, P.A., Williams, R.J.J. *Mater Sci Eng*, **24**, 591 (2004b).
- Zucchi, I.A., Galante, M.J., Williams, R.J.J. paper submitted for publication

# EFFECTO DE UN LIGANDO MULTIVALENTE EN LA RETENCIÓN DE IONES METÁLICOS

M. MARTINELLI, S. MODUGNO, C. ALVAREZ y M. STRUMIA

Departamento de Química Orgánica, Facultad de Ciencias Químicas

Universidad Nacional de Córdoba. Córdoba, Argentina

mmartinelli@fcq.unc.edu.ar ; cia@dgo.fcq.unc.edu.ar ; mcs@dgo.fcq.unc.edu.ar

## INTRODUCCIÓN

La síntesis y el diseño de moléculas multivalentes se ha transformado en un área de considerable interés en los últimos años. Desde un punto de vista químico, se define la multivalencia como la presencia de dos o más sitios activos que permiten fuertes interacciones en forma simultánea con más de un receptor sobre una misma matriz.

En los últimos años, los químicos han comenzado a diseñar ligandos multivalentes, siendo los polímeros hiperamificados y dendríticos de gran interés.

De este modo, la química de dendrímeros es particularmente importante. Estos compuestos son construidos a través de una secuencia iterativa de etapas de reacción, las cuales conducen a estructuras de generaciones superiores, con una cantidad creciente de grupos funcionales en la periferia.

Por otra parte, existe una gran necesidad por desarrollar procesos de recuperación de iones metálicos desde soluciones acuosas, nocivas para el medio ambiente. En este sentido, se ha publicado una gama extensa de diferentes soportes poliméricos funcionalizados, en la búsqueda de aumentar la eficiencia de los procesos de captación de metales.

Cabe destacar que las propiedades acomplejantes de una función ligante están determinadas por una variedad de características estructurales del entorno polimérico, como naturaleza de la cadena principal, separación de la función ligante de la cadena principal, grupos funcionales de la periferia, siendo los átomos coordinantes más comunes nitrógeno, oxígeno, fósforo y azufre. Si bien los antecedentes sobre el empleo de soportes usados en la retención de metales son numerosos, no existen datos bibliográficos que reporten el uso de polímeros dendríticos o ligandos dendríticos con este fin. Rether et al. estudiaron la captación de cationes metálicos bivalentes utilizando el dendrímero PAMAM de generación cinco, soluble en agua, el cual mostró excelentes resultados respecto de su capacidad para coordinar iones metálicos (poliquelatógeno).<sup>2</sup>

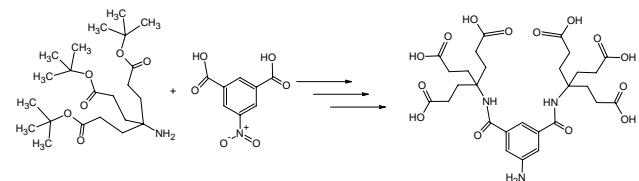
Gran parte de los estudios de remoción de metales pesados está relacionada al uso de polímeros o moléculas dendríticas solubles en agua con capacidad poliquelatógena, no existiendo antecedentes bibliográficos del empleo de polímeros insolubles modificados con ligandos dendríticos.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Inicialmente se llevó a cabo la síntesis del dendrón

siguiendo una metodología convergente, utilizando como corazón al ácido 5-nitro isoftálico, previa formación del cloruro de ácido correspondiente, para obtener, luego de varias etapas, como producto final un dendrón con grupos ácido en la periferia. En la Figura 1 se representa esquemáticamente la obtención de la molécula dendrítica.

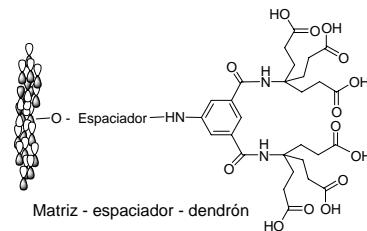
**Figura 1. Esquema de síntesis de la molécula dendrítica**



La purificación de los productos obtenidos en cada una de las etapas de síntesis se realizó empleando los métodos clásicos de la química orgánica. La correspondiente caracterización se realizó empleando técnicas espectroscópicas, RMN <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C y FT-IR.

El dendrón sintetizado fue unido a las matrices poliméricas, (agarosa y polibutadieno hidroxietil metacrilato PB-HEMA) las cuales debieron ser previamente activadas con grupos epóxido utilizando dos espaciadores con cadena carbonada de distinta longitud (epiclorhidrina y 1,4-butanodiol-diglicidil éter). Posteriormente, el dendrón fue unido a la matriz a través de una reacción de sustitución nucleofílica entre el grupo amino y el epóxido, Figura 2

**Figura 2. Unión de la molécula dendrítica a la matriz polimérica**



Para determinar el rendimiento de la reacción se cuantificaron los grupos ácidos del dendrón, mediante una titulación ácido-base, obteniéndose un promedio de aproximadamente 0,1 mmol de dendrón por gramo de matriz, independientemente del espaciador utilizado y del título de epóxido de la matriz.

Finalmente, se llevaron a cabo los ensayos de retención de iones metálicos, Ca<sup>+2</sup>, Cu<sup>+2</sup>, Fe<sup>+3</sup>, Zn<sup>+2</sup> y Li<sup>+</sup>,

en reacciones *Batch*, empleando tanto las matrices modificadas con el dendrón como las matrices sin modificar (blancos), a fin de determinar el efecto del ligando multivalente. Los resultados se muestran en las Tablas 1 y 2, de acuerdo a la cuantificación llevada a cabo por Absorción Atómica.

**Tabla 1. Metales retenidos empleando las matrices modificadas con el ligando dendrítico.**

MATRIZ	$Fe^{+3}$	$Ca^{+2}$	$Cu^{+2}$	$Zn^{+2}$	$K^{+}$
AGA ECH	2,61	3,21	2,98	1,05	0,00
AGA BDGE	1,15	2,70	2,59	0,30	0,00
PB HEMA BDGE	0,88	0,80	1,05	0,20	0,00
PB HEMA ECH	0,00	1,39	0,82	0,30	0,00

<sup>2</sup> Los resultados están expresados en mmol de catión/g de matriz x 10<sup>-2</sup>

**Tabla 2. Metales retenidos empleando las matrices sin modificada con el ligando dendrítico**

MATRIZ	$Fe^{+3}$	$Ca^{+2}$	$Cu^{+2}$	$Zn^{+2}$	$K^{+}$
AGA ECH	5,04	0,20	0,00	0,82	0,00
AGA BDGE	5,48	0,00	0,00	1,44	0,00
PB HEMA BDGE	1,23	0,00	0,00	0,00	0,00
PB HEMA ECH	0,60	0,00	0,00	0,12	0,00

<sup>2</sup> Los resultados están expresados en mmol de catión/g de matriz x 10<sup>-2</sup>

Si se comparan los resultados de la Tablas 1 y 2, se observa que las matrices sin modificar poseen una alta retención por los iones  $Fe^{+3}$  y  $Zn^{+2}$ , posiblemente adjudicado a la presencia de una cantidad importante de

grupos hidroxilos libres en su estructura química. Sin embargo, la presencia del ligando dendrítico, le confiere a las matrices de agarosa y PB-HEMA, una efectiva retención de  $Ca^{+2}$  y  $Cu^{+2}$ . Por otro lado, las matrices de agarosa por ser más hidrofílicas, poseen mayores retenciones que las de PB-HEMA.

De acuerdo a los resultados, podemos decir que la influencia del largo del espaciador no es importante en la retención de los cationes bivalentes,  $Ca^{+2}$  y  $Cu^{+2}$ .

Comparando estos datos con otros previamente reportados en bibliografía<sup>3,4</sup> se observa que la retención de los cationes metálicos utilizando las matrices modificadas con el ligando dendrítico fueron ligeramente menores, pudiendo deberse a un efecto de impedimento estérico ocasionado por el gran tamaño del ligando. Sin embargo, debe destacarse la alta preferencia que este ligando dendrítico evidenció en las captaciones de  $Ca^{+2}$  y  $Cu^{+2}$ .

## REFERENCIAS

- 1- W.H. Binder, W. Schmid. *Monatshefte für Chemie*, **1995**, 126, 923.
- 2- A. Rether, M. Schuster. *Reactive and Functional Polymers*, **2003**, 57, 13.
- 3- C. Alvarez, C. Gomez, M. C. Strumia. *J.Biochem. Biophys. Methods*, **2001**, 49, 141-151.
- 4- C. Alvarez, M. C. Strumia, H. Bertorello. *Polym*, **1997**, 34, 103-111.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a FONCYT, CONICET y SECYT (UNC) el aporte financiero.

# SOLUBILIZATION OF *N*-ALKYL-NITROIMIDAZOLIC AGENTS IN AGGREGATES FORMED BY POLY (MALEIC ACID-*CO*-OLEFINS)

**C. H. Salamanca, A. F. Olea and R. Barraza.**

*Laboratorio de Fisicoquímica, Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Chile, Las Palmeras 3425, Casilla 653, Santiago de Chile, CHILE.*

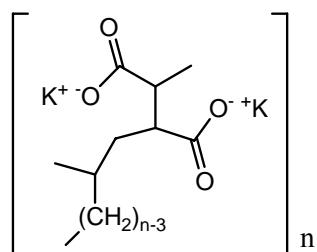
**Keywords:** Polyelectrolyte, PA-*n*K<sub>2</sub>, *N*-alkyl-nitroimidazoles, partition, solubilization.

## INTRODUCTION

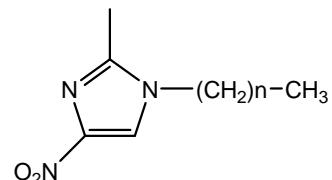
Polyelectrolytes with hydrophobic groups attached to the side chain may form hydrophobic micro-domains under specific conditions just as the pH or ionic force of solution<sup>1</sup>. Alternant copolymers of maleic acid and olefins or styrene, are known to perform a pH-induced conformational transition<sup>2</sup>. It has also been shown that polyelectrolytes carrying long alkyl chains adopt a compact form in the whole pH range<sup>3,4</sup>. It has been established too that in many respects they behave as micelles, including the ability to dissolve organic molecules. Our group has reported several studies about the solubilization of *p*-alkyl-substituted phenols by alternating copolymers of maleic acid and olefins<sup>4,5</sup>. In the present study, the solubilization of *n*-alkyl-nitroimidazoles, which are antiparasitic and antibacterial agents, on polyelectrolytes carrying alkyl side chains of different length has been investigated in aqueous solution of pH 7.0.

## METHODS

Potassium salts of poly (maleic acid-*co*-1-olefins), PA-*n*K<sub>2</sub> with *n* ranging from 8 to 18 (Fig. 1a), were synthesized as described previously<sup>4</sup>. A series of alkyl-substituted nitroimidazoles, see Fig 1b, with *n* ranging from 1 to 6, were obtained by *N*-substitution of nitroimidazole ring with alkyl-bromides in alkaline media in the presence of phase transfer catalyst like (TBAB).



**Fig. 1a.** PA-*n*K<sub>2</sub>

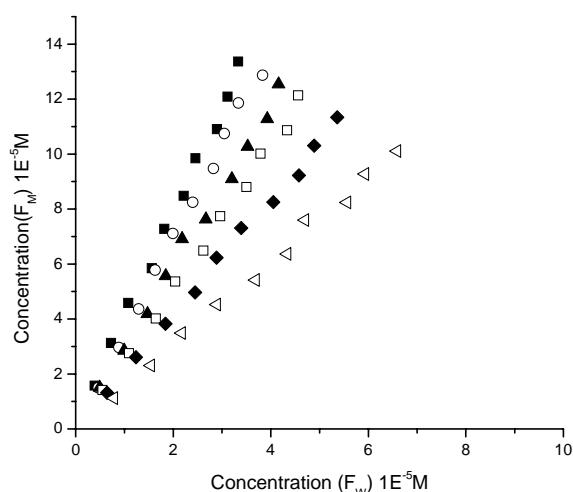


**Fig. 1b.** *N*-alkyl-2-methyl-4-nitroimidazole

The partition of nitroimidazoles between water and the polymer aggregates was measured by ultrafiltration. Application of the pseudo-phase model to the obtained data gives the distribution coefficients *K*<sub>s</sub>, and the standard free energy of transfer  $\Delta\mu^\circ_t$ .

## RESULTS

The results obtained for the solubilization of *N*-alkyl-2-methyl-4-nitroimidazoles into the hydrophobic aggregates formed by PA-18K<sub>2</sub> are shown in Fig. 2 and summarized in Table 1.

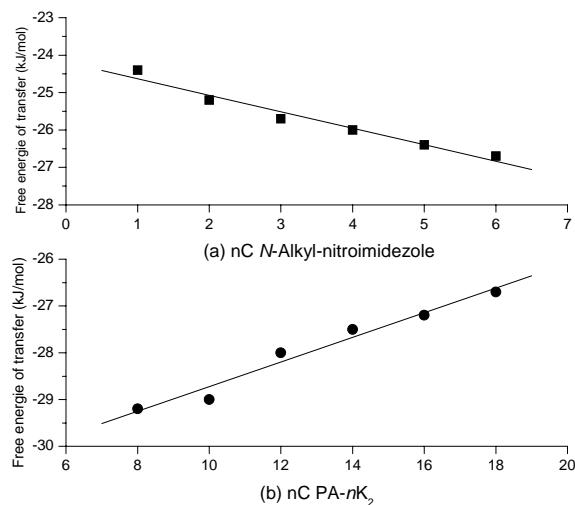


**Figure 2.** Partition of *n*-alkyl-nitroimidazoles between water and PA-18K<sub>2</sub> aggregates at pH 7.0. (!) *n* = 6, (–) *n* = 5, (7) *n* = 4, (#) *n* = 3, (Δ) *n* = 2, (Ξ) *n* = 1

**Table 1.** Distribution constants and standard free energies of transfer of *N*-alkyl-nitroimidazoles between water and PA-18K<sub>2</sub> aggregates at pH 7.0.

N- alkyl - nitroimidazoles	K <sub>S</sub>	-Δμ <sup>°</sup> , kJmol <sup>-1</sup>
methyl	341.7	24.4
ethyl	463.3	25.2
propyl	580.4	25.7
butyl	647.7	26.0
pentyl	767.8	26.4
hexyl	854.37	26.7

The data indicate that  $K_S$  increases with increasing the length of the alkyl chain. The corresponding free energies, given in Table 1, are plotted as a function of the number of carbon atoms in Figure 3a.



**Fig. 3.** Free energies of transfer of (!) *N*-alkyl-nitroimidazoles between water and polymer micelles formed by PA-18K<sub>2</sub>, (.) *N*-hexyl-nitroimidazole between water and PA-*n*K<sub>2</sub> aggregates at pH 7.0, as a function of the number of carbon atoms in the alkyl group.

From the slope a value of  $-0.44$  kJ/mol is obtained for the contribution of each methylene group. The intercept,  $-24.2$  kJ/mol gives the contribution of the parent nitroimidazole group. Thus, the distribution of the imidazole derivatives is determined mainly by the contribution of the parent group to the free energy of transfer.

The results obtained for the distribution of 1-hexyl-2-methyl-4-nitroimidazole between water and the aggregates formed by the PA-*n*K<sub>2</sub> show that the values of  $K_S$  increases with decreasing size of the side alkyl chain of the copolymer (Table 2). This effect is

opposed to that observed previously for phenol.

**Table 2.** Distribution constants and standard free energies of transfer of *N*-hexyl-nitroimidazole between water and PA-*n*K<sub>2</sub> aggregates at pH 7.0.

Copolymer	K <sub>S</sub>	-Δμ <sup>°</sup> (kJmol <sup>-1</sup> )
PA-8K <sub>2</sub>	2387.6	29.2
PA-10K <sub>2</sub>	2246.4	29.0
PA-12K <sub>2</sub>	1462.6	28.0
PA-14K <sub>2</sub>	1203.2	27.5
PA-16K <sub>2</sub>	1077.9	27.2
PA-18K <sub>2</sub>	854.4	26.7

A plot of  $\Delta\mu^\circ$  against the number of carbon atoms in the side alkyl chain of the copolymer is shown in Figure 3b.

The data indicate that the addition of a methylene group to the side alkyl chain increases the change of free energy by  $0.27$  kJ/mol. This result can be explained by the polar character of the parent imidazole group, mainly due to the presence of the nitro substituent. Therefore, an increase in the hydrophobic nature of the polymer micelle will induce a decrease in the solubilization of these compounds.

## CONCLUSIONS

The aggregates formed by PA-*n*K<sub>2</sub> are able to solubilize nitroimidazole compounds. The magnitude of the distribution coefficients, and therefore of the free energy of transfer, depends slightly on the size of the alkyl chain, and they are mainly determined by the heterocyclic group. In addition, the distribution also depends on the nature of the polymer micelle. The values of  $K_S$  decreases with increasing length of the side alkyl chain.

## REFERENCES

- (1) Olea, A. F. Thomas, J.K. *Macromolecules* **1989**, 22, 1165.
- (2) Strauss, U.P. Barbieri B.W. *Macromolecules* **1982**, 15, 1347.
- (3) D.Y. Chu, J.K. Thomas. *Macromolecules* **1987**, 20, 2133.
- (4) A.F. Olea, R. G. Barraza, I. Fuentes, B. Acevedo, F. Martinez, *Macromolecules* **2002**, 35, 1049.
- (5) R.G. Barraza, A. F. Olea, C.E. Valdebenito, V. Dougnac, and I. Fuentes. *Journal of colloidal and interface science*. **2004**, 275, 434.

## ACKNOWLEDGMENT

We thank DAAD-AGCI for the scholarship and FONDECYT support of this work via Grant 1030526.

# LAYER BY LAYER SELF-ASSEMBLED MULTILAYERS OF POLYMERIC NANOSTRUCTURES.

J. BALACH, D. ACEVEDO, P. GIANNI, M. MIRAS, C. BARBERO

*Programa de Materiales Avanzados. Departamento de Química,*

*Facultad de Ciencias Exactas Fco. Químicas y Naturales,*

*Universidad Nacional de Río Cuarto, Río Cuarto, (5800), Argentina.*

*[juanbalach@hotmail.com](mailto:juanbalach@hotmail.com) ; [dacevedo@exa.unrc.edu.ar](mailto:dacevedo@exa.unrc.edu.ar) ; [cbarbero@exa.unrc.edu.ar](mailto:cbarbero@exa.unrc.edu.ar) ; [mmiras@exa.unrc.edu.ar](mailto:mmiras@exa.unrc.edu.ar)*

## INTRODUCTION

Conjugated carbon based materials, such as carbon nanotubes and conducting polymers could be used to build electronic devices. It is likely that wet processing of carbon nanotubes will allow producing simple devices of technological interest. In that sense, they are closer to conjugated polymers which have been applied in low cost electronic devices "plastic electronics" (Blanchet, et al., 2003). The major inconvenience to use nanotubes in technological applications is its low solubility due to weak interaction with solvent molecules and strong  $\pi$ - $\pi$  and dispersive interaction between individual nanotubes. A quite similar effect exists in conjugated polymers due to similar interactions. Material processability could be achieved by attachment of functional groups which interact efficiently with solvents and, due to steric effects, decrease the interaction between neighbouring chains or nanotubes. Moreover, carbon nanotubes and conducting polymers could be combined to create materials with new properties.

Self assembly of multilayers is an interesting way to create nanostructures where at least one dimension, perpendicular to the multilayer assembly, is in the nanometric range. The formation of electrostatically self assembled multilayers (ESAMU) by layer-by-layer (LbL) procedure was introduced by Decher's group (Hong et al, 1993). The technique is based on the alternating adsorption of multiply charged cationic and anionic species from solutions (usually aqueous) of each species.

Conducting polymers are well known conducting materials (MacDiarmid, 2001) which as been used for a plethora of applications (Skotheim et al, 1998). Conducting polymers have been previously used to build ESAMUs (Paterno et al, 2001). An alternative way involves covalently link charged functional group to promote interaction with other polyelectrolytes in the multilayer. The presence of charges could also render the polymer soluble in aqueous media, because ion-dipole interaction will be present. Sulfonated polyanilines, suitable to build ESAMUs, could be produced by electrophilic sulfonation (Barbero et al, 1994), copolymerisation (Barbero & Koetz, 1994) or nucleophilic addition (Salavagione et al, 1999). The resulting polyanion was self-assembled with polycations (Fou et al, 1996). Altogether, the variety of groups which have been linked to polyaniline to build ESAMUs has been quite limited.

In the present communication we describe the

synthesis of soluble charged conjugated materials based on conducting polymers and carbon nanotubes. The materials are used to build electrostatic self assembled multilayers. The functionalised materials are characterised by FTIR spectroscopy, Dynamic Light Scattering, Ultraviolet-visible absorption and emission spectroscopy, Electrochemistry, Differential Electrochemical Mass Spectroscopy. The materials are used to build electrostatically self assembled multilayers (ESAMU) using a layer-by-layer deposition process. The charge transport and electrocatalytic behaviour of the assemblies, relevant to the application of the assemblies in nanostructured electrochemical biosensors, is evaluated using different redox molecules and/or its intrinsic electroactivity as probes.

## METHODS

**Reagents:** Aniline (Merck) was purified by distillation at reduced pressure. Multiwall carbon nanotubes (MWNT, Sun Natotech, China) were produced by CVD, using Ni as catalyst. The nanotubes are 10-30 nm in diameter and 200 nm long (TEM). Poly(diallyldimethylammonium chloride) (PDAMAC, Aldrich) has a Mw=400.000 g/mol. All aqueous solutions were prepared with twice distilled water. All other reagents were of analytical quality.

**Polyaniline synthesis:** Polyaniline (emeraldine form) was prepared by chemical oxidation of aniline (0.1 mol L-1) in 1 mol L-1 HCl with ammonium persulphate (equimolar) at temperatures below 5 oC. When the reaction was completed, after the maximum of temperature has occurred, the polymer was filtered out under suction and washed with 1 mol L-1 HCl solution (0.5 L) and water (1 L). The polymer was then converted into its base form by stirring for 24 hs in a 0.1 mol L-1 ammonia solution.

**Diazonium ion synthesis and coupling to PANI:** The amines were diazotized with sodium nitrite and concentrated HCl in an ice bath (Fourniss et al, 1989). PANI was suspended in TRIS® buffer (pH=8) and mixed with the diazonium salt solution in an ice bath. The solid was filtered under vacuum and washed first with 1 L of 1 mol L-1 HCl solution and then with 1 L distilled water. The products were filtered out of the mixture under vacuum and dried (dynamic vacuum for 48 hs)

Non covalent solubilization of carbon nanotubes: Carbon nanotubes were mixed with 0.5 % (w/v) solution of the soluble polyaniline in 1 M NaOH. The solution is stirred overnight and any precipitate present filtered out.

Self assembly procedure: The electrodes were immersed (15 min each) successively in solutions of the conjugated material (0.5 % w/v in 1 M NaOH) and PDAMAC (2 % w/v in water). Between immersions, the plates were washed by immersing 15 min in ultrapure water, without stirring. Since we used different electrode materials, we did not wanted to use different covalent modification procedures of the electrode surface for each material. However, it was found that it is enough to adsorb spontaneously PDAMAC on the electrode surface to produce a first charged layer on GC, ITO and Au. All operations were performed at room temperature.

Functionalised conjugated materials are produced using covalent modification and non covalent interactions. Soluble polyanilines, bearing charged groups, are produced by reaction of diazonium ions with polyaniline. Non covalent solubilization of carbon nanotubes is made by interaction of soluble polyanilines with pristine multiwalled carbon nanotubes. The redox couple:  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  is more reversible at ESAMUs built with FPANI-MWNT than at the base electrode.

The intrinsic electroactivity of FPANI and FPANI-MWNT containing ESAMUs also scale up with the number of layers. The amperometric signal scales with the number of layers, in both cases, suggesting that all layers are connected and there is three-dimensional access to the multilayer by the redox probes.

The ESAMUs maintain activity at pH values above those where the FPANI component loses electroactivity, suggesting a beneficial role of ionic con-

## CONCLUSIONS

Both conducting polymers chains and carbon nanotubes are effective nanowires. Self assembly them into multilayers is an easy way to produce practical devices. Moreover, the synthesis and functionalisation of the conjugated materials as well as the self assembly of the devices are bottom-up procedures which could be extended to practical applications more easily than top-down procedures.

## REFERENCES

- Barbero, C., Miras, M.C., Schnyder, B., Kötz, R.; "Sulphonated polyaniline (SPAN) films as Cation Insertion Electrodes for Battery Applications. Part I: Structural and Electrochemical Characterization." *J. Mater. Chem.*, **4**, 1775, (1994).
- Barbero, C.; Kötz, R., "Electrochemical Formation of a Self-Doped Conductive Polymer in Absence of a Supporting Electrolyte. The copolymerization of o-Aminobenzenesulfonic Acid and Aniline", *Adv. Mater.*, **6**, 577, (1994).
- Blanchet, G.B., Fincher, C.R., Gao, F. "Polyaniline nanotube composites: A high-resolution printable conductor", *Applied Physics Letters* **82**, 1290-1292, (2003).
- Fou, A.C., Onitsuka, O., Ferreira, M., Rubner, M.F. , "Fabrication and properties of light-emitting diodes based on self-assembled multilayers of poly(phenylene vinylene)", *Journal of Applied Physics* **79**, 7501-7509, (1996).
- Furniss, B.D., Hannaford, A.J., Smith, P.W.G. Tatchell, A.R., "Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry", 5<sup>th</sup> Ed., *Prentice Hall*, Harlow, (1989).
- Hong, J.D., Lowack, K., Schmitt, J., Decher, G., "Layer-by-layer deposited multilayer assemblies of polyelectrolytes and proteins: from ultra thin films to protein arrays", *Progress in Colloid & Polymer Science* **93**, 98-102 (1993).
- Komatsue, L. and J. Simand, "Simulation of reactive distillation by the inside-outside method", *Proc. 37th Chem. Eng. Conf.*, Montreal, Canada, 365-367 (1987).
- McDiarmid, A.G., "Synthetic metals: A novel role for organic polymers", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **40**, 2581, (2001).
- Paterno, L.G.; Mattoso, L.H.C.; Oliveira Jr., O.N; "Filmes Polimétricos Ultrafinos Produzidos pela Técnica de Automontagem: Preparação, Propriedades e Aplicações", *Quim. Nova*, **24**, 22, (2001).
- Salavagione, H.; Morales, G.M.; Miras, M.C.; Barbero, C., "Synthesis of a self-doped polyaniline by nucleophilic addition", *Acta Polymerica*, **50**, 40, (1999).
- Skotheim, T.A., Elsenbaumer, R.L.; Reynolds, J.R. *Handbook of Conducting Polymers* 2<sup>nd</sup> ed. Marcel Dekker: New York, 1998.

## POLI (3',4'-DIBROMO-2,2',5',2''-TRITIOFENO): APLICACIÓN EN DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS

F. R. DÍAZ<sup>1</sup>, M. A. DEL VALLE<sup>1</sup>, JORGE VÉLEZ<sup>1</sup> J. C. BERNÉDE<sup>2</sup>

1. Laboratorio de Polímeros. Facultad de Química. Pontificia Pontificia Universidad Católica de Chile. Vicuña Mackenna 4860, Macul. Santiago de Chile.  
fdiaz@puc.cl ; mdvalle@puc.cl ; jhvezel@puc.cl  
2. L.S.P.E. 2 rue de la Houssinière BP92208, 443220 Nantes Cedex 3. France.

### INTRODUCCIÓN

La posibilidad de usar el efecto fotovoltaico para la conversión de energía ha motivado la investigación en este campo, a lo largo de los últimos años. El mayor esfuerzo ha estado radicado en el uso de materiales inorgánicos. Recientemente, con el uso de la transferencia de carga fotoinducida a través del donante-aceptor interno o externo heterofunción (D/A), [1] los dispositivos fotovoltaicos orgánicos han demostrado ser altamente eficientes, concitando mucho interés. [1-3]

Materiales orgánicos en general, y polímeros orgánicos en particular, han sido ampliamente estudiados, debido a las ventajas que estos materiales presentan comparados con los semiconductores inorgánicos. Los polímeros pueden ser fácilmente depositados desde una disolución y no requieren de un ambiente ultra-limpio durante cualquier proceso de elaboración. Además, estos materiales pueden ser químicamente modelados, de modo que sus bandas de absorción y de emisión abarquen todo el espectro visible. [4]

Para construir las celdas solares se utilizó el polímero de 3',4'-dibromo-2,2',5',2''-tritiofeno como donante de electrones y dianhidrido períleno-3,4,9,10-tetracarboxílico (PTCDA), como acceptor, depositados sobre un soporte de vidrio cubierto con ZnO. La configuración de dispositivo es vidrio/ZnO/PTCDA/Polímero/LiF/Al, como se representa en la figura 1.

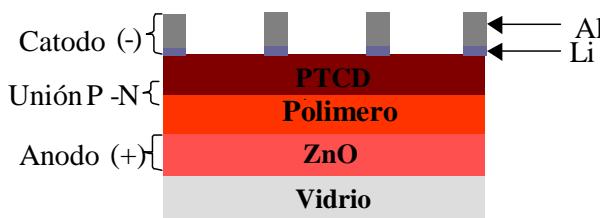


Figura 1. Estructura de una célula solar plástica. La capa activa consiste en un polímero derivado de tiofeno y un derivado de períleno, PTCDA, usado como capa de agujero-inyección.

### MÉTODOS

Para la preparación de las células solares se usó un soporte de vidrio recubierto con una capa de ZnO; sobre éste se depositó una capa de poli (3',4'-dibromo-

2,2',5',2''-tritiofeno), usando técnicas electroquímicas (ver figura 2) y previa síntesis del monómero precursor en el laboratorio. Luego, se depositaron PTCDA, LiF y Al usando equipamiento especial, en alto vacío y con control de espesor mediante una balanza de cuarzo acoplada a dichos equipos.

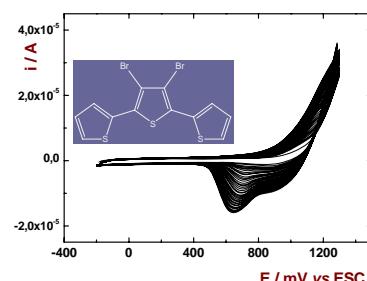


Figura 2. Respuesta voltamétrica durante el electro-depósito de poli (3',4'-dibromo-2,2',5',2''-tritiofeno)

Este dispositivo fue evaluado para determinar su efectividad en la fabricación de dispositivos fotovoltaicos.

Para ello, se hizo uso de un simulador, cuyo esquema de funcionamiento se presenta en el diagrama siguiente, Figura 3.

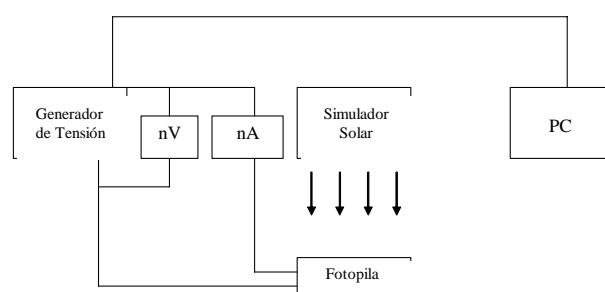
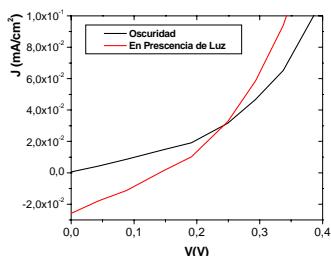


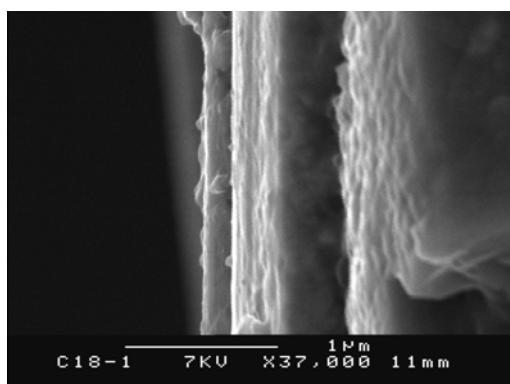
Figura 3. Dispositivo para la caracterización eléctrica

Como se observa en la figura 4, la célula preparada presenta efecto fotovoltaico, aunque el rendimiento es algo bajo.



**Figura 4.** Respuesta del dispositivo preparado: Vidrio/ZnO/PTCDA/Polímero/Li/Al. Característica  $J=F(V)$

Por último, en la *figura 5* se muestra el resultado de la caracterización mediante microscopía de barrido electrónico, MEB, que da cuenta de que el depósito polimérico corresponde a una capa no muy delgada, bastante ordenada, aunque con algunas imperfecciones.



**Figura 5.** Microfotografía (MEB) de una capa de depósito de poli(3',4'-dibromo-2,2':5',2''-trifluorofeno).

## CONCLUSIONES

Las capas delgadas del polímero estudiado absorben en el visible y son aceptores de electrones. Además, la celda preparada presentó efecto fotovoltaico, pero con un bajo rendimiento. Con vista a mejorar dicho rendimiento, se trabaja en la optimización de las condiciones de electro-depósito del polímero, de manera de obtener un depósito lo más uniforme posible, controlando el espesor, hasta obtener un máximo de aproximadamente 100 nm. De esta forma, será posible mejorar el rendimiento y, con ello el funcionamiento del dispositivo.

## AGRADECIMIENTOS

Se agradece el apoyo financiero de Fondecyt, a través de los proyectos 1050953 y 7020520.

## REFERENCIAS

- [1] G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, and A. J. Heeger, *Science* 270, 1789 (1995).
- [2] G. Yu, A. J. Heeger, *J. Appl. Phys.* 78, 4510 (1995).
- [3] J. J. M. Halls, C. A. Walsh, N. C. Greenham, E. A. Marseglia, R. H. Friend, S.
- [4] S.E. Shaheen, C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, E. Padinger, T. Framherz, J. C. Hummelen, *Appl. Phys. Lett.*, 78, 841 (2001).

# MODIFICACIÓN DE ELECTRODOS CON POLI(BIS-2-AMINOFENIL DISULFURO) Y PLATINO, CON VISTA A SU USO EN ELECTROCATÁLISIS Y/O COMO SENSOR DE FÁRMACOS

R. SANTANDER, G. M. SOTO, M. A. DEL VALLE, F. R. DÍAZ, F. LÓPEZ

Facultad de Química, Pontificia Universidad Católica de Chile,  
Av. Vicuña Mackenna 4860 - Macul, casilla 306 – correo 22, Santiago – Chile.  
[rsantand@puc.cl](mailto:rsantand@puc.cl) ; [gmsoto@puc.cl](mailto:gmsoto@puc.cl) ; [mdvalle@puc.cl](mailto:mdvalle@puc.cl) ; [fdiaz@puc.cl](mailto:fdiaz@puc.cl) ; [flopezs@uc.cl](mailto:flopezs@uc.cl)

## INTRODUCCIÓN

La obtención de polímeros conductores actualmente concita mucho interés, debido a su gran impacto en nuevas áreas del desarrollo tecnológico [1-4]. En este ámbito, trabajos realizados en nuestro grupo de investigación dicen relación, entre otros, con la obtención de electrodos modificados por dispersión de metales en materiales poliméricos, con la finalidad de utilizarlos en la electro-oxidación catalítica de ácido fórmico [5, 6], o la determinación analítica de ácido  $\gamma$ -aminobutírico, *GABA* [3]. En este último caso, se han preparado electrodos modificados con poli(*o*-fenilendiamina), en los cuales se ha dispersado cobre [7]. En los trabajos anteriores se ha demostrado que es posible incorporar partículas metálicas, que se insertan inicialmente como iones que luego se reducen, quedando el metal disperso en la matriz polimérica, siendo el objetivo principal conferir a ésta, propiedades electro-catalíticas, o de sensor analítico [8, 9].

En este trabajo se pretende aportar, por una parte, a la optimización del electrodo modificado a utilizar en la electro-catalisis de ácido fórmico y, por otra, considerando que la dispersión del metal en la matriz polimérica permite un significativo aumento de su área efectiva, se pretende ensayar este tipo de electrodo como sensor para la determinación analítica del fármaco nifedipino (*NFP*), el cual es una 1,4-dihidropiridina, potente bloqueador de los canales de calcio y que tiene relevantes aplicaciones en las enfermedades cardiovasculares [10], ya que debería haber un aumento de la sensibilidad. De esta manera, sería posible contribuir a la miniaturización del electrodo.

## PROCEDIMIENTO

Para fabricar el electrodo modificado, fue necesario optimizar, en primer lugar, las condiciones de electro-polymerización de bis-2-aminofenildisulfuro (2-AFDS) sobre platino, encontrándose que el depósito más adecuado se obtiene a partir de una disolución en una mezcla de acetonitrilo/agua = 60/40 en volumen, que contiene el monómero en concentración 50 mM y, como electrólito soporte, hexafluorofosfato de tetraetilamonio ( $(C_2H_5)_4NPF_6$ ; *TEAPF*<sub>6</sub>) 50mM.

El electrodo de platino macizo, de 0,07 cm<sup>2</sup> de área geométrica, se sumergió en la disolución anterior y se perturbó mediante 50 barridos potenciodinámicos

sucesivos entre 0,000 y 2,100 V vs ECS, a una velocidad de barrido de potencial de 100 mV·s<sup>-1</sup>, obteniéndose el electrodo modificado Pt/p(2-AFDS).

Para la inserción de partículas metálicas se aplicó sobre Pt/p(2-AFDS) el programa de perturbación electroquímica que se muestra en la Fig. 1, denominado “ciclos de platinización”, *cp*, consistiendo cada *cp* en un barrido lineal de potencial entre -0,500 y 1,500 V vs ECS, seguido de un escalón de potencial a -0,500 V durante 12 min. Estos *cp* se aplicaron a Pt/p(2-AFDS), sumergido en una disolución acuosa de hexacloro platino (IV), generado a partir de  $H_2PtCl_6$  1 mM, y hexafluorofosfato de potasio (*KPF*<sub>6</sub>) 0,1 M, obteniéndose el electrodo modificado con polímero y Pt, Pt/p(2-AFDS),Pt.

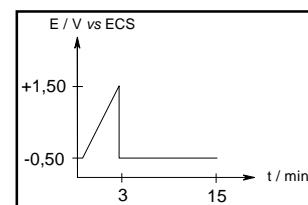


Fig. 1. Programa de perturbación electroquímica, “*cp*”, para la inserción de platino en la matriz polimérica.

El electrodo modificado Pt/p(2-AFDS),Pt se ensayó en la electro-catalisis de ácido fórmico, trabajando en condiciones idénticas a las que se reportaron previamente cuando se usó politiофeno, *pTh*, como matriz polimérica, es decir, Pt/p*Th*,Pt [4, 5].

La caracterización electroquímica para la medición del fármaco se realizó mediante 5 barridos potenciodinámicos sucesivos entre 0,000 V y 1,800 V, a una velocidad de 100 mV·s<sup>-1</sup>, utilizando el electrodo modificado Pt/p(2-AFDS),Pt en una disolución compuesta por el fármaco NFP 10 mM y el electrólito soporte TEAPF<sub>6</sub> 0,1 M en acetonitrilo anhídrico.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Fig. 2 se presenta la respuesta voltamétrica obtenida frente a ácido fórmico, usando los electrodos modificados Pt/p(2-AFDS),Pt y Pt/p(*Th*),Pt en idénticas condiciones de trabajo. Se puede ver que la nueva matriz polimérica permite un efecto catalítico significativamente mayor, tanto termodinámica como cinéticamente: el potencial de oxidación es mucho menor y la corriente de oxidación es mucho mayor. Ello daría cuenta de que p(2-AFDS) es una matriz más adecuada para la dispersión de

Pt. Cabe destacar, además, que este electrodo es mucho más estable que el de *pTh*, ya que es posible realizar numerosas medidas sucesivas, sin variación de su respuesta, lo cual puede atribuirse a la presencia de átomos de azufre, que permiten retener el metal en la matriz, mediante coordinación, cuando éste es oxidado durante el proceso de oxidación de ácido fórmico. Se justifica plenamente, por lo tanto, continuar con el estudio para proponer su uso en este proceso.

Con respecto al uso del electrodo modificado Pt/p(2-AFDS),Pt para la determinación analítica de *NFP*, es importante destacar que el electrodo con electro-depósito del polímero sólo presenta corriente residual, cuando se perturba electroquímicamente en disolución del fármaco, mientras que sobre platino macizo se obtiene un pico de oxidación a alrededor de 1,25 V *vs* ECS (Fig. 3a), lo cual permite proponer el ensayo del electrodo aquí preparado, Pt/p(2-AFDS),Pt, para la detección de *NFP*.

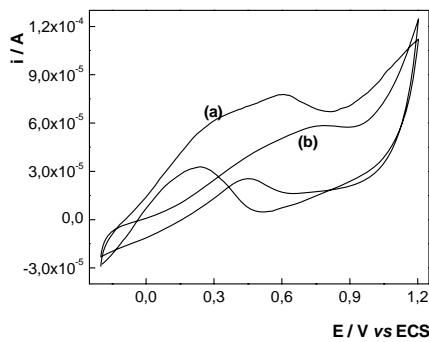


Fig. 2. Respuesta potenciodinámica de HCOOH sobre los electrodos: (a) Pt/p(2-AFDS),Pt; (b) Pt/p(*Th*),Pt.

En la Fig. 3 se muestran respuestas voltamétricas de los electrodos de Pt macizo y de Pt/p(2-AFDS),Pt, en disolución que contiene el fármaco. Tal como se mencionó, la Fig. 3a da cuenta de la respuesta en corriente de *NFP* sobre Pt a alrededor de 1,25 V *vs* ECS, sin embargo, sobre Pt/p(2-AFDS),Pt, a pesar de que se obtiene un pico en la misma zona de potencial, su corriente es bastante menor: alrededor de  $3 \cdot 10^{-5}$  A sobre Pt/p(2-AFDS),Pt, frente a unos  $5 \cdot 10^{-4}$  A sobre Pt macizo, es decir, sobre el electrodo sin modificar se obtiene una corriente que es aproximadamente un orden de magnitud mayor que sobre el electrodo modificado.

Lo anterior podría atribuirse a que no hay Pt disperso dentro de la matriz polimérica, sin embargo, los resultados de ácido fórmico sobre este mismo electrodo modificado, permiten descartar esa explicación. Lo que debe estar ocurriendo es que la molécula de *NFP*, por ser de mucho mayor tamaño que ácido fórmico, no puede difundir dentro de la matriz polimérica, donde se

encuentran los centros activos de Pt.

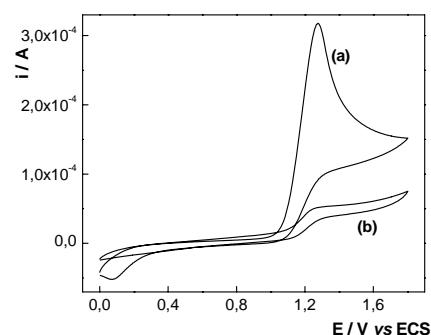


Fig. 3. Respuesta potenciodinámica del analito (*NFP*) sobre: (a) Pt; (b) Pt/p(2-AFDS),Pt.

## CONCLUSIONES

Se logró fabricar con éxito un electrodo modificado con 2-AFDS y Pt disperso. Este electrodo modificado es adecuado para proponer su uso en la electro-catalisis de ácido fórmico. Con respecto a su utilidad como sensor de fármacos, debe ensayarse frente a moléculas más pequeñas, o bien, modificar el electro-depósito polimérico, de manera de tener una porosidad adecuada para el tamaño de *NFP*. Para ello, se pueden modificar las condiciones de electro-obtención de p(2-AFDS) o, definitivamente, ensayar con otra matriz polimérica.

## AGRADECIMIENTOS

Se agradece el apoyo financiero de Fondecyt, a través de los proyectos 1020520 y 1050953 y G. M. Soto agradece a Conicyt por beca de doctorado.

## REFERENCIAS

1. A. J. Heeger, *Synth. Met.* 125 (2002) 23.
2. A. G. Mac Diarmid, *Synth. Met.* 125 (2002) 125.
3. G. Dian, G. Barbey, B. Decroix, *Synth. Met.* 13 (1986) 281.
4. M. -A. Sato, S. Tanaka, K. Kaeriyama, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1985) 713.
5. R. Schrebler, M. A. del Valle, H. Gómez, C. Vera, R. Córdova, *J. Electroanal. Chem.* 380 (1995) 219.
6. M. A. del Valle, F. R. Díaz, M. E. Bodini, T. Pizarro, *J. Appl. Electrochem.* 28 (1998) 943.
7. M. A. del Valle, T. Pizarro, *ACS, SS*, 832 (2003) 75.
8. A. Deronzier, J. C. Moutlet, *Coord. Chem. Rev.*, 147 (1996) 339.
9. J. Rishpon, S. Gottesfeld, *Biosensors Bioelectron.*, 6 (1991) 143.
10. T. Gorfraind, R. Muller, M. Wibo, *Pharmacol. Rev.*, 38 (1986) 321.

# RETENCIÓN DE ARSENIATOS MEDIANTE POLÍMEROS CATIÓNICOS, SOLUBLES EN AGUA

B.L.RIVAS<sup>†</sup>, M. DEL C.AGUILRE <sup>†</sup>, E.PEREIRA<sup>†</sup>.

<sup>†</sup> Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Concepción, Casilla 160-C, Concepción-Chile.

brivas@udec.cl; maagui127@hotmail.com ; epereira@udec.cl

## INTRODUCCIÓN

El desarrollo de polímeros como materiales intercambiadores aniónicos es de gran importancia en el tratamiento de aguas, como protección al medio ambiente. Por otro lado, es bien conocida la alta toxicidad del arsénico en agua con un límite máximo permisible de 0.05 ppm, creando potencialmente serios problemas a los organismos vivos (Jerome J.Nriagu, 1994). Las principales especies presentes en aguas naturales se encuentran como iones arseniatos (V) y arsenitos, (III).

En el presente trabajo se estudian las propiedades de remoción de arseniatos desde soluciones acuosas, con polímeros catiónicos solubles. El poli[cloruro de (3-metacriolilamino)propil)trimetil] amonio, P(CIMPTA); el poli[ácido acrílico], P(AA) y el copolímero poli[cloruro(3-metacriolilamino)propil) trimetilamonio-*co*-ácido acrílico], P(CIMPTA-*co*-AA) fueron sintetizados vía radicalaria. Los copolímeros se prepararon a diferentes razones molares, CIMPTA: AA = (1:1), (1:2), y (2:1). La composición polimérica fue evaluada por espectroscopia infrarroja (FT-IR), termogravimetría-análisis térmico diferencial, (TG-DSC) y análisis elemental con el método Kjeldahl. La técnica de *retención en fase líquida asistida por polímeros* (RFLP), consistió en la retención de aniones arseniatos por el grupo amonio cuaternario del polímero soluble en agua, contenido en una celda de ultrafiltración. Por este método se demuestra que los polímeros pueden enlazar especies  $H_2AsO_4^-$  desde soluciones acuosas mas selectivamente a pH 6 y 8, que a pH 4.

## MÉTODOS

Los homopolímeros son preparados vía polimerización radical como fue descrito por (B.Rivas, 2003). 5 g del monómero [cloruro de (3-metacriolilamino)propil)trimetil] amonio, (CIMPTA) (Aldrich, 99 %) y 1 % mol de peroxidisulfato de amonio, (AP) son disueltos en 40 ml de agua en atmósfera inerte. La reacción se deja a 70 °C por 24 h en  $N_2$ . Los productos, solubles en agua, son fraccionados en membranas de ultrafiltración con diferentes límites de exclusión molecular (10,000; 30,000; 50,000; y 100,000 g/mol). El rendimiento fue de un 97 % en peso. Las diferentes fracciones son caracterizadas por espectroscopías FT-IR y resonancia magnética nuclear, (RMN de  $H^1$ ) y TG-DSC. La misma vía de síntesis fue utilizada en la preparación del poli(ácido acrílico), obteniéndose un rendimiento del 96 %. Los copolímeros se prepararon utilizando al

iniciador peroxidisulfato de amonio en 1 % mol en cada caso, en la razón de comonomeros (CIMPTA:AA) (1:1), (1:2), (2:1).

Los espectros FT-IR son registrados en un espectrofotómetro Nexus Nexus Nicolet, y en un Magna Nicolet 550. Para el análisis cuantitativo se utilizó 1 mg de muestra por 100 mg de KBr. Los espectros RMN se registran en un espectrómetro multinuclear Bruker AC 250, a 250 MHz, temperatura ambiente y solvente  $D_2O$ . La conducta térmica se estudia bajo nitrógeno utilizando un equipo TGA 625 de Polymer Laboratories. La velocidad de calentamiento de 10 °C/min, y un peso de muestra en el rango de 0.5-3 mg. El método Kjeldahl se utiliza para la determinación de nitrógeno orgánico desde las muestras.

Los ensayos de retención mediante la técnica RFLP se llevaron a cabo en una celda de ultrafiltración empleando el *método de lavado y método de enriquecimiento*

Las concentraciones de arsénico fueron determinadas por espectrometría de absorción atómica en un Perkin Elmer 3100. La cantidad retenida se determinó por diferencia con la concentración inicial. El pH se controla por un pH-metro Jürgen and Co.

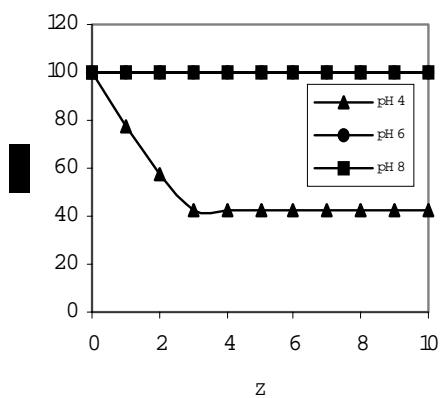
## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El análisis estructural del P(CIMPTA) por espectroscopía FT-IR, muestra las bandas de absorción características, en ( $cm^{-1}$ ): a 3437 por  $\nu(N-H)$ ; 1637 por  $\nu(C=O)$ ; 1482 por  $\delta(-N^+(CH_3))$ ; a 1532 debido a acoplamiento de  $\nu(C-N)$  y  $\delta(N-H)$ . Las bandas de absorción de los copolímeros muestran básicamente a: 3437  $\nu(N-H)$ ; 1708  $\nu(C=O)$  del grupo ácido, 1637  $\nu(C=O)$  del grupo amido; 1482  $\delta(-N^+(CH_3))$ , etc. La identificación de la banda de tensión del grupo  $C=O$  características de grupos ácidos como grupos amido en los copolímeros, fue un elemento distintivo para realizar una determinación cuantitativa del contenido real presente de los dos grupos monoméricos en el copolímero. Por otro lado, se utilizó la descomposición termogravimétrica de los homopolímeros y copolímeros en la evaluación de la composición copolimérica real. Comparativamente, se evaluó el contenido de nitrógeno orgánico en las muestras, por reducción del mismo en medio ácido a  $NH_3$ , (método Kjeldhal).

Los resultados de los diferentes métodos son resumidos en la tabla 1:

Polímero	Razón molar teórica	Composición molar copolimérica		
	P(CLIMPTA : AA)	FT-IR	TG-DSC	Método Kjeldahl
P(CLIMPTA -co-AA)	1:1	1,06:1	1,02:1	1:1,38
P(CLIMPTA -co-AA)	1:2	1:2,3	1:2,3	1:2,5
P(CLIMPTA -co-AA)	2:1	2,5:1	2,6:1	1,2:1

La figura 1, muestra el perfil de retención del As(V) en función del pH a distintos Z por el P(CLIMPTA).



El factor de filtración, (Z), se define como la razón del volumen de filtrado ( $V_f$ ) versus el volumen en la celda ( $V_0$ ). La relación de polímero: As(V) fue de 20:1 en contenidos de 0.2 mmol de polímero: 0.01 mmol de As(V). Experimentos con un aumento de la concentración de polímero demostró un incremento en la capacidad de remoción, pero no linealmente, observándose mejor la influencia del pH. Como se observa en la figura 1, el As(V), es retenido más fácilmente a pH altos que a pH 4, donde el número de sitios activos efectivos disminuye, predominando especies monovalentes aniónicas ( $H_2AsO_4^-$ ) en equilibrio con la sal no disociada. Se supone que la polaridad del grupo funcional sería uno de los factores que controlan la selectividad del intercambio. A pH 6, existe en solución un equilibrio entre aniones monovalentes ( $H_2AsO_4^-$ ) y divalentes ( $HAsO_4^{2-}$ ). Se sugiere, que el intercambiador aniónico prefiere aniones divalentes respecto a los monovalentes en las mismas condiciones del medio. Esto se corrobora por la mayor habilidad de retención del polímero a pH básico, donde las especies divalentes de arsénico predominan. La capacidad de retención del polímero catiónico se atribuye al intercambio entre el anión cloruro y arseniato, y al enlace de estos con el grupo catiónico amonio. La interacción, aparentemente no es puramente electrostática, presumiblemente por la formación de pares de iones (R Barron et al, 1984).

El espectro infrarrojo del P(CLIMPTA) antes y después de la reacción de intercambio con As(V) demuestra que hay participación de los grupos amonio con las especies aniónicas de arsenico(V).

Estudios con los copolímeros P(CLIMPTA-co-AA),

demuestran la acción concertada del polication y polianión sobre la habilidad de retención de arsénico. A pH 4, es notable el rol de la fuerza iónica del medio, independientemente de la composición copolimérica. A pH 6 el efecto de la composición copolimérica influye, siendo la razón polication/polianión (2:1), la de mayor selectividad. A pH 8, las composiciones no equimolares (1:2) y (2:1) demostraron la misma eficiencia para remover iones arseniatos, como se observó a Z=10. Para la composición (1:1) el copolímero perdió su habilidad de retención, independientemente del pH. Se sugiere que la interacción del grupo aniónico  $COO^-$  del P(AA) con el grupo catiónico  $-N^+(R_3)$  del P(CLIMPTA) por transferencia de carga, bloquearía la función de ambos. A razones molares (4:1) el copolímero comienza a comportarse como el homopolímero catiónico, P(CLIMPTA) con altos rendimientos. Por otro lado, El P(AA) puro no demuestra capacidad de remoción de arseniatos desde un sistema acuoso.

## CONCLUSIONES

La técnica de *retención en fase líquida asistida por polímeros* demostró ser un método adecuado para la remoción de arsénico de una solución acuosa. La habilidad para la captura de aniones arseniatos del polímero se debe a los grupos amonio cuaternarios. La conducta de la retención depende del pH del medio, de la concentración del polímero y de la composición copolimérica.

**Agradecimientos:** los autores agradecen a proyecto FONDECYT Nº 3050057, por el apoyo financiero.

## REFERENCIAS

- J. Nriagu , *Arsenic in the environment Part I: Cycling and Characterization* , John Wiley and Sons Inc., (1994).
- B.L.Rivas , E. Pereira, M.Mondaca, “Biostatic behavior of side chain charged polycations and polymer-Ag complexes” *Polym Bull.*, **50**(2003) 327.
- R.Barron, J.Fritz, “Effect of functional group structure and exchange capacity on the selectivity of anion exchangers for divalent anions”, *J.Chromatograph*, **284** (1984)13.

# ISOTHERMAL STUDY OF COMPLEXING PROCESS OF LEAD(II) AND COPPER(II) BY POLYMALONIC ACID FILM MODIFIED CARBON ELECTRODE

E.D. PEREIRA<sup>†</sup>, M. HEITZMANN<sup>‡</sup>, J.-C. MOUTET<sup>‡</sup>, B. RIVAS<sup>†</sup>, G. ROYAL<sup>‡</sup>

<sup>†</sup> Faculty of Chemistry, University of Concepción, Casilla 160-C, Concepción,

<sup>‡</sup> Laboratoire d'Electrochimie Organique et de Photochimie Redox, UMR CNRS 5630, ICMG-FR CNRS 2607, Université Joseph Fourier, BP 53, 38041 Grenoble Cedex 9, France.

epereira@udec.cl

## INTRODUCTION

Most of the heavy metals which are generally persistent in the environment are hazardous for any aquatic ecosystem as well as for human health. The hazardousness of heavy metals is increased from their accumulation in some organisms of the food chain. It means that even at very low concentration, it is, in trace level, the heavy metals are dangerous. It results in an ever-increasing demand for the determination of metal contaminants in environmental matrices.

Electrochemical stripping analysis has long been recognized as one of the most sensitive methods for the determination of trace metals and is very suitable for the task of real time and *in situ* analysis (Achterberg et al., Wang et al.). The method is based preconcentration by electrodeposition followed by anodic stripping of an analyte in the sample solution. The use of electrodes modified with polymer complexing materials is particularly attractive for trace metals analysis. Because the metal complex formation is used in the preconcentration step at open circuit, an appropriate ligand with high affinity for a given metal cation will ensure highly sensitive and selective measurements.

The most investigated ligand groups present in the polymers are amines, carboxylic acids, amides, alcohols, aminoacids, pyridines, thioureas, iminos, etc. (Rivas B.L, et al.) Much of the current effort on such extended hybrid metal-organic complexes is directed toward synthesizing interesting frameworks using polycarboxylates due to greater thermal stability and magnetic properties. One of these ligand groups is malonate (dianion of propanedioic acid). It can give rise to different coordination modes with the metal ions it binds.

In a previous paper, we reported the synthesis and ability of poly(pyrrole-malonic acid) film modified electrodes to chemical preconcentration-anodic stripping of metal ions. Our findings demonstrate that the modification of carbon electrodes by electropolymerization of a pyrrole-malonic acid monomer offers a very simple and reproducible way for the determination of trace metals. This method was applied for the analysis of Cu, Pb, Cd, and Hg ions by square wave voltammetry.

In the present work, we focussed our view in the chemical preconcentration process, thus, in the complex formation between the malonic acid polymer ligands of

the film surface with two divalent metal ions, copper and lead. For this aim, the research included isothermal studies conducted at different temperatures, using the Langmuir isotherm model. Then, it was obtained the thermodynamics parameters, including the binding constants.

## METHODS

### Preparation of modified electrodes

Poly1 films were grown on vitreous glassy carbon disc electrodes (3 mm diameter, from CH Instruments) in solutions of  $3 \times 10^{-3}$  M 1 in CH<sub>3</sub>CN containing 0.1 M TBAP, by oxidative electropolymerization at 0.85 V vs. Ag/Ag+ $10^{-2}$  M in CH<sub>3</sub>CN + 0.1 M TBAP. The modified electrodes exhibit upon transfer into pure CH<sub>3</sub>CN + 0.1 M TBAP electrolyte the regular electroactivity of n-substituted polypyrroles. Apparent surface coverage of complexing sites  $\Gamma_L$  (mol cm<sup>-2</sup>) was determined from the charge under the polypyrrole oxidation wave (recorded by cyclic voltammetry at the scan rate of 2 mV cm<sup>-1</sup>), taking into account that one malonic group is attached to each pyrrole ring and assuming that one in three pyrrole units is oxidized. Typically films of  $\Gamma_L \approx 2.5 \times 10^{-8}$  mol cm<sup>-2</sup> were obtained using polymerization charges of 0.5 mC. Modified electrodes were stored in acetate buffer solution or in air.

### Analytical procedure

Accumulation of metal ions at the C|poly1 modified electrode was carried out at open circuit by dipping the electrode for 48 h into 25 mL of a stirred buffered solutions (pH 4.4) of metal salts kept at a constant temperature. To that, four different temperatures (20, 25, 30, and 35°C) were studied. Each isotherm curve was done with ten modified electrodes at ten different concentrations. The electrodes were removed from the accumulation cell and washed thoroughly with purified water. It was then transferred to the electrochemical cell containing acetate buffer solution (pH 4.4). Cyclic voltammetry experiments were conducted immediately under quiescent conditions. The accumulated metal ions were reduced at -0.9 V for 40 sec and the potential was scanned from the reduction potential to 0.4 V. Cyclic voltammetry was applied at the scan rate of 25mV/sec.

After each metal determination, regeneration of metal-free electrode involved the elimination of metal ions by soaking the electrode for 20 min in 0.1 M EDTA.

## RESULTS AND DISCUSSION

The results are shown in table 1. The K values, which were calculated by using the Langmuir theory from isothermal data generated at the same temperature, decreased when the temperature was increased from 20 to 35°C.

**Table 1:** Langmuir model constants and thermodynamic data for Cu(II) and Pb(II) adsorption on C|poly1 ( $\Gamma = 3 \times 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2}$ ) modified glassy carbon electrode at different temperatures.

Metal cation	T (K)	$\theta_{\max}$	K (L/mol)	$\Delta H_a^\circ$ (kJ/mol)
Cu(II)	293	0.460	72406	- 29.2
	298	0.432	33031	
	303	0.401	29919	
	308	0.350	14294	
Pb(II)	293	0.201	73525	- 17.2
	298	0.168	64101	
	303	0.072	55746	
	308	0.108	52601	

It can be seen that in general,  $\theta_{\max}$ , the maximal ratio of complexing cation per malonic acid function, decreased also with increasing temperature. For lead adsorption, we noted that the behaviour of  $\theta_{\max}$  is not perfect as the value of  $\theta_{\max}(30^\circ\text{C})$  is weaker than the value of  $\theta_{\max}(35^\circ\text{C})$ . The stability constant  $\beta$  at 25°C for ML complexes (M = metal, L = malonate or its 2-alkyl derivatives) in homogeneous systems, is higher for CuL ( $\log\beta = 4.6$ ) than for PbL ( $\log\beta = 2.6$ ). In the polymeric film, the complexation of Pb(II) is deeply improved compared to the behaviour in solution ( $\log K = 4.8$ ). It can be explained by the fact that in the polymer film the density of complexing ligands is greatly improved and ordered and then, the complexation of lead cation is easier than in solution. For Cu(II), the value of K at 25°C is near the same ( $\log K = 4.5$ ), which confirmed the high affinity of the malonic acid groups for copper cation. The variation of K with the temperature is stronger for Cu(II) than Pb(II), yielding a higher value of sorption enthalpy. The value of the enthalpy of absorption,  $\Delta H^\circ$ , for the sorption of Cu(II) by poly1 was -29.2 kJ/mol on the range of temperature 20 to 35°C, and for Pb(II), -17.2 kJ/mol. As it is expected, the negative values of adsorption enthalpy,  $\Delta H^\circ$ , suggest that the adsorption process is exothermic for both metal cations. The higher value of  $\Delta H^\circ$  for copper sorption indicates that this process is enthalpically favored. This fact is reflected in the higher values of  $\theta_{\max}$  for copper than for lead at all studied temperatures. However, if it is compared the value of K at 25°C, for both ions, it is observed a higher value for lead than for copper although  $\theta_{\max}$  is lower for lead than for copper. These apparently contradictory results, could be explained by considering that the carboxylic acid ligand groups can act as mono and bidentate ligands, and the coordination number for copper and lead is usually different. At a pH value equal to 4.4 the poly1 is able to coordinate 2-4 carboxylic acid groups.

According to the results, it can assume that in the copper complex formation process are participating two malonic acid groups, meanwhile in the lead complex formation process are involved four malonic acid groups.

Then, the former process should be entropically non-favored due to the formation of a more ordered and rigid structure. This is in agree with the higher entropy for the lead-poly1 complex process (+8.19 e.u.) than for copper-poly1 complex process (-2.75 e.u.).

## CONCLUSIONS

By using electrochemical procedure, we were capable to determine accurately the amount of binding cation on the poly1 and we plotted four isotherms for both two di- valent metal cations, Pb(II) and Cu(II). The Langmuir model predicted that the adsorption process was due to chemisorption, and the Langmuir isotherm equation was able to describe the binding behaviour of the system at different temperatures. It is a very important contribution to this research field.

Finally, the two calculated values of adsorption enthalpy showed that the binding process is stronger for Cu(II) than that for Pb(II).

## ACKNOWLEDGEMENTS

This work was financially supported by FONDECYT (Grant No 1030669) and ECOS-CONICYT (Grant No CO2EO2).

## REFERENCES

- Achterberg, E.P. et al., Stripping voltammetry for the determination of trace metal speciation and in-situ measurements of trace metal distributions in marine waters. *Anal. Chim. Acta*, **400**, 381-397 (1999)
- Wang, J. et al., Remote stripping electrode for in situ monitoring of labile copper in the marine environment. *Anal. Chim. Acta*, **310**, 223-231 (1995)
- Rivas BL, Pereira, ED, Moreno-Villoslada I. Water Soluble Metal Ion Interaction. *Prog. Polym. Sci.* **28**, 173, (2003)

# UN COMPLEJO INTERPOLIELECTROLITO PARA SOPORTAR LA ULTRAFILTRACION DEL 2,4,6-TRICLOROFENOL .

R.G. BARRAZA, F. A .OLEA, V. N. DOUGNAC y C. E. VALDEBENITO

Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Chile, Santiago de Chile.

[rbarraza@uchile.cl](mailto:rbarraza@uchile.cl); [olea@uchile.cl](mailto:olea@uchile.cl); [vivianne.dougnac@gmail.com](mailto:vivianne.dougnac@gmail.com); [valdebenito.calabran@gmail.com](mailto:valdebenito.calabran@gmail.com)

## INTRODUCCION

El estudio de los sistemas que se autoorganizan en disolución acuosa es de relevancia, tanto práctica como teórica. Es sabido que para que exista esta autoorganización el soluto debe presentar anfifilicidad en sus interacciones con el disolvente (Kotz, 2001). En el caso de los polielectrólitos, ésta se introduce usualmente mediante dos vías: polimerizando en bloque dos monómeros de polaridad muy diferente o introduciendo residuos hidrofóbicos en la cadena principal de un políion. Así, se obtienen los polielectrólitos en bloque y los hidrofóbicamente modificados, respectivamente.

Una tercera vía para introducir anfifilicidad en las interacciones polielectrólito-disolvente, consiste en generar segmentos hidrofóbicos sobre poliiones, neutralizando parte de sus grupos ionizados por combinación con otros de carga opuesta y de pesos moleculares significativamente menores. Así, de un modo bastante simple se obtienen complejos interpolielectrólitos, CIPE, que se autoorganizan en disolución acuosa (Dautzenberg, 1997). Tal es el caso del CIPE cloruro de poli(dialildimetil amonio) /poli(ácido maléico-co-propeno) (Buchhammer et al, 2003). La autoorganización resultante lleva a la formación de un núcleo hidrofóbico, unido a una corona de cadenas con grupos ionizados del polielectrólito catiónico.

En este trabajo se combina el cloruro de poli(dialildimetil amonio), CPDADMA, con la sal de potasio de poli(ácido maléico-co-octadeceno), PA-18K2. Así, se obtiene un complejo soluble en agua, con distintos grados de neutralización,  $\theta$ . La existencia de microentornos hidrofóbicos en estos sistemas se evidenció usando una sonda fluorescente de polaridad. El CIPE formado se presenta con capacidad para abatir una amplia variedad de sustratos orgánicos, mediante la técnica de ultrafiltración soportada en polielectrólitos. Especialmente compuestos fenólicos, CF. En efecto, los grupos catiónicos de la corona podrán asociar electrostáticamente la forma ionizada de CF tipo electrolito débil y a los que sean electrolitos fuertes. Además, podrán solubilizar tanto CF del primer tipo, que se encuentren en su forma neutra, y a los CF que se comporten como no electrolitos.

## METODO

Mezclando disoluciones diluidas de PA-18K2 ( $M_w = 10.000$ ) con una de CPDADMA ( $M_w = 200.000$ ) se obtuvo el complejo CPDADMA/PA-18K2 soluble en

agua a los valores preestablecidos de  $\theta$ : 15%, 25% y 50%. Como sustrato modelo de CF tipo electrolito débil se eligió al 2,4,6-triclorofenol, TCIF.

Los experimentos de ultrafiltración se realizaron en una celda Amicon, usando una membrana de polietersulfona de peso molecular de corte de 10.000Dt. El análisis de los respectivos ultrafiltrados se realizó en un espectrofotómetro Shimadzu UV-160.

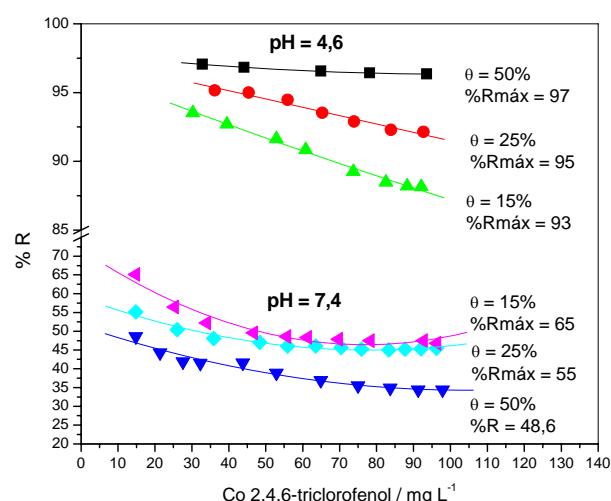
Los resultados obtenidos se expresan en términos del coeficiente de retención, definido por:

$$R = (Co - Cp/Co) \times 100$$

donde  $Co$  y  $Cp$  representan a la concentración del sustrato inicial y en el ultrafiltrado, respectivamente.

## RESULTADOS Y DISCUSION

La figura 1 muestra los resultados de retención del 2,4,6-triclorofenol en función  $\theta$ , a pH 4,6 y pH 7,4.



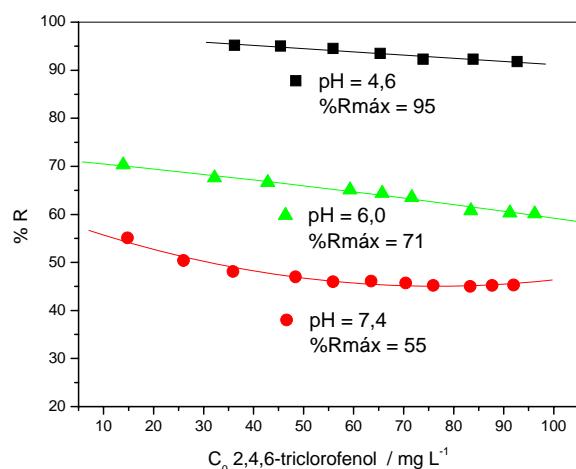
En la Fig. 1 se observa que cuando predomina la forma neutra del TCIF (pH 4,6) R aumenta con  $\theta$  y adopta valores mayores que cuando el sustrato está mayoritariamente ionizado (pH 7,4). También, se ve que en este caso el comportamiento R vs  $\theta$  es inverso.

Con el incremento de  $\theta$  se deben generar núcleos más hidrofóbicos, como consecuencia de dos efectos cooperativos. El aumento de la longitud del segmento neutralizado sobre el polication y el mayor número de cadenas laterales que aporta el PA-18K2. Por consiguiente, cuando la forma neutra del TCIF es la mayoritaria (pH 4,6) predomina la solubilización como

proceso de retención, alcanzándose una retención máxima del sustrato de un 97% a  $\theta = 50\%$ . Por el contrario, con la disminución de este parámetro estructural se incrementa el número de grupos catiónicos en la corona. Esto explica el comportamiento inverso de R vs  $\theta$  y que se alcanza la mayor retención del TCIF a  $\theta = 15\%$ , cuando el equilibrio del sustrato está desplazado hacia la forma ionizada (pH 7,4). Esto es, al predominar la asociación electrostática territorial en el proceso de retención. De acuerdo a estas explicaciones, a  $\theta = 25\%$  el complejo debería presentar una capacidad de retención intermedia a ambos valores de pH, lo que se evidencia en la Fig. 1.

De los resultados anteriores se desprende que la solubilización es más efectiva que la asociación electrostática territorial como vía de retención.

En la figura 2 se representan los valores obtenidos para el parámetro de retención a pH 6,0 y  $\theta = 25\%$



A pH 6,0 no debería predominar ninguna vía de retención por sobre la otra, ya que en la cofase acuosa coexisten las dos formas del TCIF en concentraciones comparables. No obstante, la respectiva curva de retención aparece a valores intermedios, con respecto a

las obtenidas a los otros dos valores de pH. Por consiguiente, del conjunto de resultados se infiere que el complejo CPDADMA/PA-18K2 tiene mayor capacidad para solubilizar al TCIF neutro que para asociar al TCIF ionizado. Siendo esta capacidad mucho mayor, comparada con la del polielectrolito PA-18K2 para solubilizar p-nitrofenol en sus micelas intramoleculares (Barraza et al, 2004).

## CONCLUSIONES

El complejo CPDADMA/PA-18K2 puede soportar la ultrafiltración del 2,4,6-triclorofenol en forma neutra e ionizada.

La retención del TCIF depende del grado de neutralización del complejo y es mayor a pH ácido.

## REFERENCIAS

- Barraza, R.G; Olea, A.F; Valdebenito, C.E; Dougnac, V; Fuentes, I. "Solubilization of p-nitrophenol in aggregates formed by hydrophobically modified polyelectrolytes", *Journal of colloid and interface Science*, **275**, 434-438 (2004).
- Buchhammer, H.M; Mende, M; Oelmann, M. "Formation of mono-sized polyelectrolyte complex dispersions: effects of polymer structure, concentration and mixing conditions", *Colloid and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects*, **218**, 151-159 (2003).
- Dautzenberg, H. "Polyelectrolyte complex formation in highly aggregating systems. 1. Effect of salt: Polyelectrolyte complex formation in the presence of NaCl", *Macromolecules*, **30**, 7810-7815 (1997).
- Kotz, J; Kossmella, S; Tauer, K; "Self-assembled Polyelectrolyte Systems" *Prog. Polym. Sci.*, **26**, 1199-1232 (2001).

# SÍNTESIS DE MATERIALES HÍBRIDOS ORGÁNICO – INORGÁNICOS CONTENIENDO ÁCIDO ACETIL SALICÍLICO

H. E. ROMEO, R. J.J. WILLIAMS, Y M. A. FANOVICH

*Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA)*

*Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Mar del Plata (UNMdP)*

*Av. J. B. Justo 4302- (7600) Mar del Plata – Pcia. Buenos Aires - ARGENTINA*

*hromeo@fimdp.edu.ar; williams@fimdp.edu.ar; mafanovi@fimdp.edu.ar*

## INTRODUCCION

En la última década, las investigaciones en el área de biomateriales han adquirido una orientación particular dirigida al desarrollo de nuevos materiales para aplicaciones como sistemas de liberación controlada de fármacos o agentes específicos. En esta área, diversos materiales han sido propuestos como soportes de los principios activos, destacándose materiales de distinta naturaleza (polímeros sintéticos o naturales, fosfatos de calcio, entre otros). En particular, los cementos de fosfatos de calcio (CPC), utilizados para la regeneración de tejido óseo, presentan inconvenientes asociados al control de la velocidad de liberación de agentes activos. Por ello, con el fin de mejorar el comportamiento de estos sistemas se propone el desarrollo de micropartículas híbridas que constituyan una segunda fase en sistemas de CPC. La función primaria de las micropartículas sería la de proveer al CPC de núcleos de mayor resistencia mecánica y de alta localización de principios activos que podrían ir incorporándose a la mezcla de fosfatos de calcio a medida que el proceso de endurecimiento va desarrollándose, evitándose de esta manera la pérdida del fármaco durante las primeras horas del período de fraguado. La naturaleza híbrida de las micropartículas surge dado que las mismas se preparan por el método sol-gel a partir de monómeros que contienen un grupo puente variable y dos o más grupos de silicio trifuncionalizados (por ej.  $(RO)_3Si$  – (Puente) –  $Si(OR)_3$ ). La naturaleza del grupo puente (rígido o flexible) permite diseñar materiales con diferentes características y grados de porosidad. La síntesis de estos materiales por el método sol-gel ofrece la posibilidad de introducir distintos tipos de compuestos orgánicos en la matriz resultante.

En este trabajo se propone la síntesis de dos monómeros precursores del tipo  $(RO)_3Si$  – (Puente) –  $Si(OR)_3$ , para la preparación de los materiales híbridos orgánico-inorgánicos, a partir de glicidoxipropil-trimetoxisilano (GPMS) y dos aminas primarias como ciclohexilamina y dodecilamina. Estas aminas son las que darán rigidez o flexibilidad al grupo puente entre los átomos de silicio en la estructura final del precursor. Asimismo, se estudian los procesos de condensación hidrolítica de estos precursores con y sin agregado de ácido acetil salicílico, utilizado como fármaco antiinflamatorio modelo.

## EXPERIMENTAL

*Materiales:* Se utilizaron Ciclohexilamina, C

(Merck), Dodecilamina, D (Fluka), Glicidoxipropil-trimetoxisilano, GPMS (Dow Corning) y ácido acetil salicílico, AS (Parafarm) como reactivos de partida.

*Métodos:* Se efectuó la síntesis de los monómeros precursores entre GPMS y las aminas C y D utilizando una relación molar GPMS / Amina = 2, bajo atmósfera inerte, durante diferentes períodos (30 min, 1, 3, 6, 24 y 48 h) a una temperatura constante de 70 °C. Los productos de reacción (serie GPMS-C y serie GPMS-D) fueron analizados mediante cromatografía GPC y espectroscopía FTIR.

La condensación hidrolítica de los monómeros puenteados fue realizada, a partir de las muestras reaccionadas 48 h a 70 °C, utilizando ácido fórmico como catalizador ( $HCOOH/GPMS = 3$  y  $H_2O/GPMS = 1$ ), durante 24 horas a 50 °C. La reacción se llevó a cabo en masa y utilizando alcohol isopropílico y tetrahidrofurano (THF) como solventes. El proceso de condensación también fue llevado a cabo en presencia de AS, utilizando una relación molar GPMS/AS = 1 y THF como solvente (sistemas GPMS-C + AS y GPMS-D + AS). Los productos de la condensación fueron sometidos a dos tratamientos térmicos diferentes: a) 3 h bajo vacío a temperatura ambiente y b) 3 h en estufa a 110 °C. Los materiales obtenidos fueron analizados por espectroscopía FTIR.

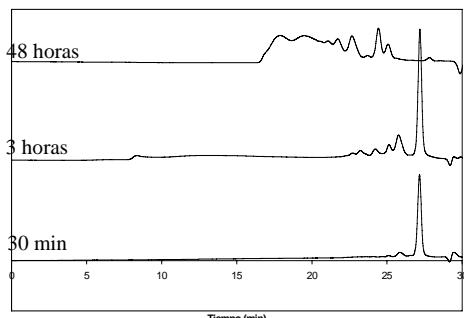
*Técnicas:* cromatografía de permeación de geles (GPC) utilizando un equipo Knauer con detector de índice de refracción y espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) con un equipo Mattson Génesis II.

## RESULTADOS Y CONCLUSIONES

### Síntesis de monómeros precursores

La Fig. 1 muestra los cromatogramas de GPC correspondientes a los productos de reacción del sistema GPMS-C tratados a 70 °C, durante 30 min, 3 h y 48 h.

Luego de 30 minutos de reacción, además del pico del GPMS (27 min), se observa una pequeña banda a tiempo de elución menor (26 min), asignada a la presencia del derivado monosustituido (ciclohexilamina con un sustituyente GPMS) por ser la especie con peso molecular más próximo al GPMS.

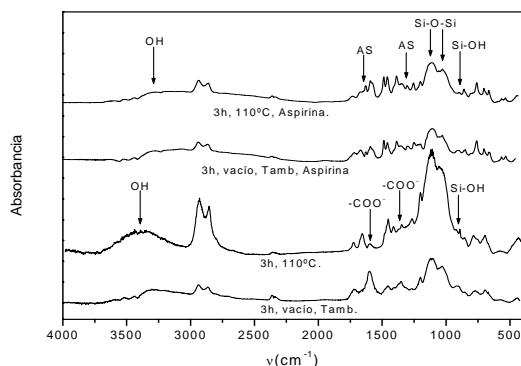


**Fig. 1-** Cromatogramas GPC correspondientes a la serie GPMS-C reaccionada 30 min, 3 h y 48 h a 70 °C.

Luego de 3 horas de reacción, continúa observándose el pico correspondiente al GPMS no reaccionado, visualizándose además picos a menores tiempos de elución asignados a los productos monosustituidos (26 min) y disustituidos (25 min). Las otras bandas observadas condujeron a proponer que ocurre una reacción de sustitución intermolecular que involucra los OH generados en la reacción epoxi-amina por apertura del anillo epóxido del GPMS y los grupos metoxisilano (intercambio de alcoholes), conduciendo a la formación de oligómeros, con la consecuente eliminación de metanol. A las 48 horas de reacción, es notable la disminución del área del pico del GPMS, indicando un importante grado de avance del sistema reaccionante.

#### *Condensación hidrolítica de los monómeros*

La Fig. 2 muestra los espectros FTIR de los productos de la condensación hidrolítica para los sistemas GPMS-C y GPMS-C + AS utilizando THF como solvente.



**Fig. 2-** Espectros FTIR de los productos de la condensación para las series GPMS-C y GPMS-C + AS

En el espectro de la muestra tratada 3 h bajo vacío a T ambiente, se observan bandas a 1108 y 1025  $\text{cm}^{-1}$  asignadas a uniones Si-O-Si, indicando la condensación de los grupos metoxisilano hidrolizados. Puede deducirse, a partir de la banda en 909  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente a grupos Si-OH, que dicha condensación no es completa. La banda ancha en 3300  $\text{cm}^{-1}$  es asignada a los grupos OH de los silanoles sin reaccionar así como también a los grupos OH presentes en el puente de los monómeros de partida. En este espectro se observan además, dos bandas localizadas a 1590 y 1350  $\text{cm}^{-1}$  correspondientes a sales de carboxilatos (-COO<sup>-</sup>) con aminas.

Por otro lado, el producto obtenido luego del

tratamiento térmico a 110° C, muestra un mayor grado de condensación evidenciado por la disminución en la intensidad de la banda a 909  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente a grupos silanoles. Otra diferencia adjudicada al efecto de la temperatura radica en la casi completa desaparición de las bandas correspondientes a los -COO<sup>-</sup>, lo que condujo a proponer la eliminación del catalizador (HCOOH) remanente.

La presencia de AS, durante el proceso de condensación, pareciera no alterar el grado de condensación de los sistemas estudiados. En los espectros FTIR del sistema GPMS-C + AS (Fig.2), pueden observarse bandas a 1300 y 1670  $\text{cm}^{-1}$  asignadas a grupos funcionales de AS como así también aquellas correspondientes a enlaces Si-O-Si y Si-OH.

Resultados cualitativos análogos han sido obtenidos con las demás condiciones experimentales ensayadas (en masa y alcohol isopropílico) y con las series GPMS-D y GPMS-D + AS.

#### *Conclusiones*

Este trabajo permitió estudiar la síntesis de monómeros precursores para la obtención de materiales híbridos orgánico-inorgánicos conteniendo ácido acetil salicílico por el método sol-gel. Se logró evaluar cualitativamente el efecto de la temperatura sobre el grado de condensación de los monómeros precursores. La versatilidad del método sol-gel permitió la incorporación de ácido acetil salicílico, sobre los sistemas estudiados, durante el proceso de condensación.

#### **AGRADECIMIENTOS**

Los autores agradecen a la Fundación Antorchas (Proy. 14248/132) y al CONICET los subsidios recibidos para efectuar este trabajo.

#### **REFERENCIAS**

- Bohner, M., Gbureck, U. and Barralet, J.E., "Technological issues for the development of more efficient calcium phosphate bone cements: A critical assessment", *Biomaterials*, 26, 6423-6429 (2005).
- Shea, K.J., Moreau, D.A., Loy, D. A., Corriu, R.J.P., Boury, B., Chapter III: "Bridged Poly-silsesquioxanes. Molecular-Engineered Hybrid organic-inorganic Materials", ed. by P. Gómez-Romero, C. Sanchez, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA, Weinheim, 2004.
- Gill, I., "Bio-doped Nanocomposite Polymers: Sol-gel Bioencapsulates", *Chem.Mater.*, 13, 3404-3421 (2001).

# SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE POLIÉSTERES TIPO ESTRELLA PRECURSORES DE POLIURETANOS BIODEGRADABLES

P.C. CARACCIOLLO, F. BUFFA, T.R. CUADRADO y G.A. ABRAHAM

INTEMA (Univ. Nacional de Mar del Plata - CONICET) - Av. Juan B. Justo 4302, B7608FDQ Mar del Plata, Argentina. Email: [pcaracciolo@fimdp.edu.ar](mailto:pcaracciolo@fimdp.edu.ar)

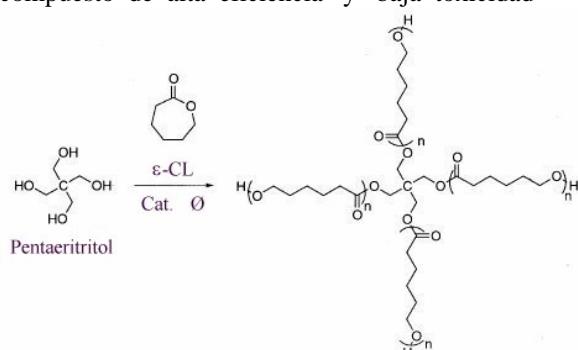
## INTRODUCCIÓN

La polimerización de lactonas de interés biomédico comúnmente se lleva a cabo mediante polimerización por apertura de anillo (ROP) involucrando un mecanismo aniónico o de coordinación-inscripción. Este último mecanismo presenta la ventaja de un mejor control de la estructura y arquitectura de los poliésteres sintetizados. Si bien los carboxilatos metálicos (como por ejemplo 2-ethylhexanoato de estaño) actúan como iniciadores según el mecanismo de coordinación-inscripción, estos compuestos organometálicos son nucleófilos débiles y se emplean junto con compuestos con hidrógenos activos (como por ejemplo alcoholes) que se comportan como los principales iniciadores (Albertsson y Varma, 2003) frente a los compuestos organometálicos que actúan como catalizadores. El empleo de iniciadores multifuncionales permite de esta manera la síntesis de homo y copolímeros tipo estrella.

Los poliésteres sintetizados en este trabajo están siendo empleados actualmente como prepolímeros en la síntesis de poli(éster-uretanos) biorreabsorbibles con aplicación biomédica. La caracterización de la estructura química presentada resulta de suma importancia para la formulación de poliuretanos.

## MATERIALES Y MÉTODOS

En este trabajo se efectuó la polimerización de  $\epsilon$ -caprolactona ( $\epsilon$ -CL) utilizando dos alcoholes de distinta funcionalidad: glicerol (funcionalidad 3) y pentaeritritol (funcionalidad 4) (Fig. 1). Como catalizador se empleó 2-ethylhexanoato de estaño (0,1 % p/p con respecto a  $\epsilon$ -CL), compuesto de alta eficiencia y baja toxicidad



**Figura 1.** Polimerización de  $\epsilon$ -CL iniciada por pentaeritritol.  
(Kricheldorf y col., 1995), condiciones que se requieren para la síntesis de polímeros biomédicos.

*Síntesis en masa:* Las reacciones se llevaron a cabo en

baño de aceite de siliconas a 130 °C con agitación, a reflujo y con burbujeo de nitrógeno durante 24 hs.

*Síntesis en vacío:* Debido a la baja solubilidad de pentaeritritol en  $\epsilon$ -caprolactona, las mezclas de reacción se sonicaron para suspenderlo o solubilizarlo (según la relación  $\epsilon$ -CL:OH) y así permitir que la reacción se lleve a cabo de manera homogénea. Se evacuó la ampolla bajo vacío y las mezclas de reacción se calentaron a 140 °C durante 24 hs.

En ambas condiciones de síntesis el producto obtenido se dejó enfriar, se disolvió en diclorometano, y se precipitó sobre éter etílico o hexano, con agitación continua en baño de hielo. Los polímeros sintetizados se separaron por filtración, obteniendo productos sólidos finos y blancos que se secaron bajo vacío.

Los poliésteres sintetizados se caracterizaron mediante espectroscopía de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  RMN, titulación de grupos finales por medio de dos técnicas (esterificación con anhídridos acético (Dee y col., 1980) y ftálico (ASTM D4274-99)), cromatografía de permeación en geles (GPC) y calorimetría diferencial de barrido (DSC).

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En todos los casos se obtuvieron productos con alto rendimiento (mayor a 90 %).

El análisis mediante espectroscopía de RMN permitió calcular el número efectivo de ramificaciones en función del tipo de iniciador, así como también la longitud promedio de cadenas y el peso molecular promedio en número ( $M_n$ ) (Lang y col., 2002; Maglio y col., 2004).

En ambos casos se observó que la abundancia de las especies más ramificadas tiende a incrementarse al aumentar la relación  $\epsilon$ -CL:OH.

La funcionalidad efectiva de los polioles (ver Tablas 1 y 2) determinada por RMN ( $f$ ) fue menor a la teórica, tanto para los iniciados por glicerol como por pentaeritritol. Para los primeros,  $f$  disminuyó con la disminución de la relación  $\epsilon$ -CL:OH. En el caso de polímeros iniciados por pentaeritritol no se observó una relación entre la funcionalidad y la alimentación de la reacción.

La longitud de cadena efectiva ( $L_{PCL}$ ) resultó mayor a la teórica para los polímeros iniciados por glicerol, siendo más notoria la desviación a medida que se disminuye la relación  $\epsilon$ -CL:OH (Tablas 1 y 2). Por lo contrario, los polímeros iniciados por pentaeritritol mostraron valores de  $f$  menores a los teóricos, aumentando la desviación con el incremento de la relación  $\epsilon$ -CL:OH.

La comparación de los valores de  $M_n$  obtenidos a

partir de los espectros de RMN con los calculados mediante titulación, muestra que estos valores son más próximos cuando se disminuye la relación  $\epsilon$ -CL:OH (glicerol). Para ambos iniciadores los valores obtenidos por RMN mostraron diferentes desviaciones que dependen de la relación  $\epsilon$ -CL:OH.

**Tabla 1.** Porcentaje de especies en función del número de ramificaciones, funcionalidad del iniciador (f) y longitud de cadena de PCL ( $L_{PCL}$ ) efectivas, determinados por espectroscopía de  $^1\text{H}$ -RMN (Iniciador: glicerol).

$\epsilon$ -CL:OH	número de ramificaciones			f	$L_{PCL}$
	1	2	3		
2:1	20,1	46,4	33,5	2,1	4,5
3:1	5,2	39,2	55,6	2,5	6,3
8:1	0	31,2	68,8	2,7	13,1

**Tabla 2.** Idem Tabla 1 (Iniciador: pentaeritritol).

$\epsilon$ -CL:OH	número de ramificaciones			f	$L_{PCL}$
	2	3	4		
8:1	5,4	43,2	51,3	3,5	8,7
15:1	10,2	39,2	50,6	3,4	13,6
30:1	4,9	23,6	71,6	3,7	20,4

Las dos técnicas de titulación de grupos finales proporcionaron valores de Mn muy próximos. Los resultados obtenidos fueron muy cercanos a los esperados en base a la relación  $\epsilon$ -CL:OH, lo que indica la alta eficiencia de la síntesis. El empleo de la técnica recomendada por la norma ASTM D4274-99 mostró algunas ventajas con respecto a la que emplea anhídrido acético, dado que resultó más sencilla de implementar, la titulación se llevó a cabo en una única fase y con mayor rapidez, y el punto final se determinó de una manera más precisa.

Los datos obtenidos por GPC mostraron que la polidispersidad aumentó al incrementar la relación  $\epsilon$ -CL:OH por encima de 8:1, independientemente de la técnica de síntesis empleada, debido a la existencia de reacciones de transesterificación que se favorecen con el uso de este tipo de catalizador y las condiciones de reacción (Albertsson y Varma, 2003).

En todos los casos, los valores de Mn obtenidos por GPC para los derivados de glicerol son mayores a los calculados (más de un 60%) en base a las titulaciones. Esta desviación es debida a que los valores están comparados con patrones de poliestireno, el cual presenta una estructura muy diferente a los polímeros ramificados que se analizaron.

El análisis térmico mediante DSC mostró que todos los polímeros sintetizados son semicristalinos. Cuando se aumentó la relación  $\epsilon$ -CL:OH, aumentó también la temperatura de fusión ( $T_m$ ) y el porcentaje de cristalinidad (% crist.). A igual relación  $\epsilon$ -CL:OH los polímeros iniciados por glicerol presentaron  $T_m$  y % crist. mayores que los iniciados por pentaeritritol.

## CONCLUSIONES

Se sintetizaron satisfactoriamente una serie de poliésteres tipo estrella iniciados por alcoholes de funcionalidad 3 y 4. El análisis de los polímeros obtenidos muestra la presencia de especies con diferente número de ramificaciones, aún en el caso de emplear pentaeritritol, que posee grupos hidroxilo equivalentes. La abundancia relativa de dichas especies depende de la alimentación de la reacción.

La técnica de titulación de grupos finales con anhídrido ftálico proporcionó valores de Mn más precisos que los calculados mediante RMN y GPC, los que se emplearán para la formulación de poliuretanos.

Todos los polímeros sintetizados fueron semicristalinos, con  $T_m$  entre 48 y 60 °C.

## REFERENCIAS

- Albertsson, A.C. and Varma, I.K., "Recent Developments in Ring Opening Polymerization of Lactones for Biomedical Applications", *Biomacromolecules*, **4**, 1466-1486 (2003).
- Kricheldorf, H.R.; Kreiser-Saunders, I.; Boettcher, C., "Polilactones 31: Sn(II)octoate-initiated polymerization of L-lactide: a mechanistic study", *Polymer*, **36**, 1253-1259 (1995).
- Dee, L.A.; Biggers, B.L.; Fiske, M.E., "N-methylimidazole as a Catalyst for Acetylation of Hydroxyl Terminated Polymers", *Anal. Chem.*, **52**, 573-575 (1980).
- ASTM D4274-99.
- Maglio, G.; Nese, G.; Unzo, M.; Palumbo, R., "Synthesis and Characterization of Star-Shaped Diblock Poly( $\epsilon$ -caprolactone)/Poly(ethylene oxide) Copolymers", *Macromolecular Rapid Communications*, **25**, 1139-1144 (2004).
- Lang, M.; Wong, R.P.; Chu, C.C., "Synthesis and Structural Analysis of Functionalized Poly( $\epsilon$ -caprolactone)-Based Three-Arm Star Polymers", *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, **40**, 1127-1141 (2002).

## PNIPAM CROSSLINKED WITH A BIODEGRADABLE PSEUDOTRIPEPTIDE

A. GALLARDO, P. PÉREZ, and J. SAN ROMÁN

*Polymer Institute, CSIC. Juan de la Cierva 3, 28006 Madrid, Spain.  
gallardo@ictp.csic.es ; paloma@ictp.csic.es; jsroman@ictp.csic.es*

### INTRODUCTION

Hydrogels are very attractive materials in the biomedical field and particularly in controlled release [1,2]. "Smart" thermosensitive polymeric hydrogels are systems that change their dimensions when temperature changes, as for instance when we move from room to physiological conditions [3]. The dimensional change is associated with the polymer-polymer and polymer-hydrated medium interactions, and controlled by the so-called lower critical solution temperature. The most characteristic system are based on hydrogels of poly-(N-isopropylacrylamide) chains randomly crosslinked with bisacrylamide. However, these systems are not resorbable because of the non biodegradable character of the crosslinking comonomer. We are working in the preparation of slightly crosslinked hydrogels based on N-isopropylacrylamide and a new multifunctional and biodegradable pseudopeptide as crosslinker (Figure 1).

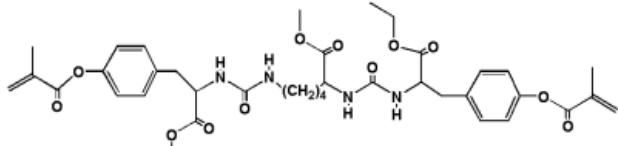


Figure 1.

### EXPERIMENTAL

The dimethacrylic pseudopeptide crosslinking monomer was obtained by the previous preparation of a pseudopeptide of tyrosine-lysine-tyrosine (TLT), through the reaction of tyrosine ethyl ester with lysine diisocyanate. The reaction is selective and gives the product with high purity and good yield if the reaction is carried out in dried dimethylacetamide and 80 °C. The purified pseudopeptide TLT is functionalised to the corresponding dimethacrylate crosslinking monomer DMTLT (Figure 1) by the reaction of methacryloyl chloride with TLT at low temperature (0 °C) and dried tetrahydrofuran as solvent.

Free radical polymerizations of N-isopropyl acrylamide NIPAAm, with small amounts of DMTLT (1-5 mol %), were performed in dioxane solution using benzoyl peroxide as initiator. The obtained gels were washed with water and acetone and vacuum dried.

In vitro swelling and release measurements were performed at 37 °C and pH 7.4 and 2. The swelling degree at appropriate times was determined gravimetrically according to the following expression:

$$\% S = \frac{W_t - W_0}{W_0} \times 100$$

Where %S is the swelling percentage, and W<sub>t</sub> and W<sub>0</sub> are the weights of the swollen (at time t) and

dried simple respectively.

Benzoic acid and diflunisal were used as model drugs. The release was monitored by UV spectroscopy using a Perkin Elmer Lambda 3.5.

### RESULTS AND DISCUSSION

The equilibrium swelling degree at 37 °C was mainly dependent on the crosslinking degree. As it should be expected, the higher is the amount of crosslinker, the lower is the swelling degree (from 35-37% to 19% for 1 and 5% of crosslinker molar percentage, respectively). The release experiments at this temperature have shown a slow rate-during several months, -see Figure 2 as an example-, and the profiles were dependent on the pH, the crosslinking degree and the type of drug. The release rate was higher at pH 7.4 than at pH 2, and also was higher for the less crosslinked materials, which is in agreement with the above mentioned swelling pattern. Besides, the benzoic acid, a smaller and more hydrophilic drug compared with diflunisal, has exhibited higher release rates.

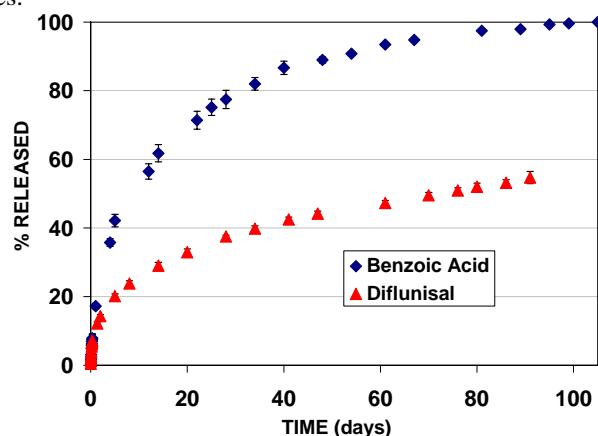


Figure 2. Release patterns of benzoic acid and diflunisal from NIPA DMTLT 1% at 37°C and pH 7.4.

On the other hand, the hydrogels have shown a pulsatile behaviour in swelling and drug release in response to on-off temperature changes (Figure 3).

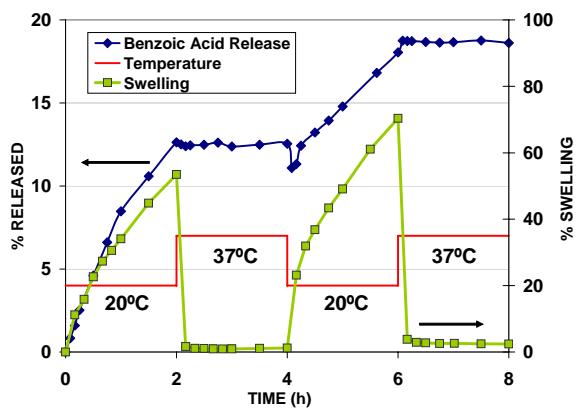


Figure 3. Pulsatile behaviour in swelling and release of benzoic acid from NIPA DMTLT 1%.

## REFERENCES

1. Hoffman, A.S., *Hydrogels for biomedical applications*. Advanced Drug Delivery Reviews, 2002. **43**: p. 3-12.
2. Lowman, A.M. and N.A. Peppas, *Hydrogels*, in *Encyclopedia of Controlled Drug Delivery*, E. Mathiowitz, Editor. 1999, John Wiley & Sons, Inc. p. 397-418.
3. Okano, T., *Biorelated polymers and gels. Controlled release and applications in biomedical engineering*. Polymers, interfaces and biomaterials, ed. and T. Tanaka. 1998: Academic Press.

# SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MATRICES POLIMÉRICAS POROSAS DEL TIPO RODS Y SU APLICACIÓN EN LA LIBERACIÓN CONTROLADA DE MEDICAMENTOS

D. ARRUA<sup>†</sup>, ALBERTO GALLARDO<sup>‡</sup>, JULIO SAN ROMAN<sup>‡</sup> Y C. I. ALVAREZ I. <sup>†</sup>

<sup>†</sup>Dpto. de Química Orgánica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba,  
Edificio de Ciencias II, Ciudad Universitaria - (5000) Córdoba – Argentina

<sup>‡</sup>Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros, c/Juan De La Cierva 3 - (28006) Madrid – España  
†[cia@dgo.fcq.unc.edu.ar](mailto:cia@dgo.fcq.unc.edu.ar) ; ‡[gallardo@ictp.csic.es](mailto:gallardo@ictp.csic.es)

## INTRODUCCION

Los materiales poliméricos hidrofílicos porosos atraen un interés considerable por sus potenciales aplicaciones, por ejemplo, en el uso como: carriers en liberación controlada de drogas, materiales biomédicos o matrices para ser utilizadas en diferentes procesos cromatográficos. La presencia de poros en las estructuras confiere ventajas en las áreas de aplicación mencionadas ya que se basan en gran medida en procesos de difusión y migración de moléculas a través de dichos poros. Para ello, se suelen usar matrices poliméricas naturales como la agarosa, celulosa, etc., así como también matrices sintéticas, como las que se obtienen por copolimerización de monómeros funcionales, en general por polimerización en suspensión.

Las matrices sintéticas, en general, tienen mayor resistencia química, sufren menor colapsamiento y soportan mayor presión que los geles naturales. Comercialmente, existen matrices (en forma de partículas) sintetizadas con derivados de la acrilamida, metacrilatos y del poliestireno. Por otro lado, también existen matrices del tipo "barras macroporosas"; estas últimas consisten en discos rígidos porosos continuos ("rods ó barras") altamente entrecruzados (y no en forma de partículas como las demás). La síntesis de estas matrices se lleva a cabo dentro de un molde sin agitación y la mezcla de reacción consiste en una sola fase (a diferencia de la polimerización en suspensión) la cual contiene los monómeros, el solvente porogénico (agente porógeno) y el iniciador radicalario. Estos tipos de materiales, poseen la mayoría de las ventajas de los polímeros macroporosos tradicionales, ya que los mismos son por lo general rígidos y poseen una estructura porosa bien definida. A diferencia de las partículas poliméricas obtenidas por polimerización en suspensión, las barras poliméricas se caracterizan por poseer tamaños de poros de mayor diámetro lo cual se podría deber a la falta de tensión interfacial entre las fases acuosa y orgánica en el proceso de síntesis, así como a las fuerzas dinámicas típicas de sistemas dispersos con agitación.

Tanto el diámetro de poro como la superficie específica de estos materiales pueden ser variados modificando diferentes parámetros en el sistema de reacción como ser cambios en la composición del solvente porogénico, el porcentaje de agente entrecruzante, la temperatura de reacción, y el porcentaje

de iniciador.

En este trabajo se estudiaron tres sistemas de barras poliméricas utilizando para su síntesis diferentes monómeros y composiciones de agente porógeno, para posteriormente determinar si esta modificación genera cambios en la morfología de los polímeros. Para ello, se realizaron estudios de microscopía electrónica de barrido (SEM) y porosimetría por intrusión de mercurio.

También se realizaron ensayos de comparación del comportamiento de hinchamiento de las matrices sintetizadas tanto en agua como etanol y se llevaron a cabo estudios de liberación de Diflunisal (Dif) desde las matrices, el cual fue utilizado como fármaco modelo.

## MÉTODOS

Las nuevas matrices poliméricas se obtuvieron por polimerización radical en solución a partir de diferentes monómeros de origen comercial como: N – acriloil –tris (hidroximetil) aminometano (NAT)  $[\text{CH}_2=\text{CHCONHC}(\text{CH}_2\text{OH})_3]$ , glicidil metacrilato (GMA) ó una combinación de ambos. Como agentes entrecruzantes se usaron: N,N metilen bis acrilamida (BIS)  $[(\text{CH}_2=\text{CHCONH-})_2\text{CH}_2]$  ó etilen glicol dimetacrilato (EGDMA)  $[(\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{CH}_2)_2]$ . De esta manera, se sintetizaron las matrices poliméricas, modificando además en cada caso el agente porógeno: dodecanol ó tetradecanol. Las diferentes matrices sintetizadas y los respectivos porógenos utilizados se representan en la siguiente tabla:

Matriz	Porógeno
poli(GMA-co-BIS)-1	Dodecanol
poli(GMA-co-BIS)-2	Tetradecanol
poli(GMA-co-NAT-co-BIS)-1	Dodecanol
poli(GMA-co-NAT-co-BIS)-2	Tetradecanol
poli(NAT-co-EGDMA)-1	Dodecanol
poli(NAT-co-EGDMA)-2	Tetradecanol

Las reacciones se llevaron a cabo disolviendo los reactivos (usando un 40% en mol de agente entrecruzante) en DMSO:alcohol porógeno (7.2:2.8), usando azobisisobutironitrilo (AIBN) como iniciador, durante 24 hs a 70°C y en un tubo de vidrio. Las matrices obtenidas en forma de "barras" fueron cortadas y purificadas por Soxhlet con etanol por 24 hs y secadas al

vacío hasta peso constante. Posteriormente se llevaron a cabo estudios de la cinética de hinchamiento en agua y etanol (graficando el porcentaje en masa de hinchamiento en función del tiempo) y luego se realizaron ensayos de incorporación de Dif, por inclusión física en las matrices (impregnando el polímero con soluciones del principio activo) para realizar los ensayos de liberación del fármaco por difusión a través del polímero. Por otro lado, la morfología superficial de los polímeros fue observada por SEM y la distribución de las poblaciones de diámetros de poros de los productos analizadas por porosimetría por intrusión de mercurio.

## RESULTADOS

Los rendimientos alcanzados en las síntesis de los diferentes polímeros fueron altos, ya que por lo general en casi todos los casos, los mismos se encontraron alrededor del 100%.

A partir de los análisis obtenidos por SEM se puede concluir que los diferentes polímeros presentan una morfología superficial porosa similar a las de barras poliméricas obtenidas para otros monómeros. Sin embargo, en los polímeros sintetizados en este trabajo, los clusters formados son de menor tamaño y por lo tanto los espacios entre ellos (lo cual forma los diferentes poros), también son menores. A partir de los datos obtenidos por porosimetría por intrusión de mercurio, se puede concluir que las matrices correspondientes al sistema poli(GMA-co-BIS) presentan una porosidad muy baja independientemente del agente porógeno utilizado, mientras que los sistemas poli(GMA-co-NAT-co-BIS) y poli(NAT-co-EGDMA) sintetizados con dodecanol y tetradecanol presentan porosidades mayores (superiores al 35 %) y diámetros de poro medio que oscilan entre los 30-45 nm. En general, se observa que cuando mayor es el largo de la cadena del alcohol porógeno, mayor es la porosidad del material sintetizado, lo que podría deberse a una transición de fase más temprana.

En los análisis de las cinéticas de hinchamiento en agua de los tres sistemas estudiados, se pudo observar en general que aquellos polímeros que fueron sintetizados con tetradecanol como agente porógeno se hinchan en mayor grado que aquellos en los que se utilizó dodecanol, excepto en el caso del sistema poli(GMA-co-NAT-co-BIS) en donde esta diferencia no es tan apreciable. Ahora bien, si se comparan los tres sistemas entre sí, se puede decir que los sistemas poli(GMA-co-NAT-co-BIS) y poli(NAT-co-EGDMA) son los que mayor cantidad de agua absorbieron (alrededor del 200% de su peso seco), mientras que las matrices derivadas de poli(GMA-co-BIS) presentaron menor hinchamiento (alrededor del 30%

de su peso seco). Estas diferencias se podrían explicar teniendo en cuenta la diferencia de porosidades mencionadas anteriormente y por la presencia de grupos funcionales hidrofílicos presentes en las matrices que contienen el monómero NAT. Por otro lado, las cinéticas de hinchamiento realizadas para etanol, presentan un comportamiento similar a las realizadas en agua, aunque las cantidades de etanol absorbido es levemente menor.

En cuanto a los ensayos de liberación de Dif, si se analiza cada sistema individualmente, las matrices poli(GMA-co-NAT-co-BIS)-2 y poli(GMA-co-BIS)-2 liberan un mayor porcentaje de Dif que con respecto a poli(GMA-co-NAT-co-BIS)-1 y poli(GMA-co-BIS)-1 respectivamente. Para las matrices de poli(NAT-co-EGDMA) sintetizadas con dodecanol y tetradecanol no se observaron diferencias apreciables en la cantidad de Dif liberado. Estos comportamientos estarían de acuerdo con los comportamientos en las cinéticas de hinchamiento tanto en agua como en etanol.

Por otro lado, si se comparan los tres sistemas poliméricos entre sí, las matrices constituidas por poli(GMA-co-NAT-co-BIS) liberan un porcentaje de Dif alrededor del 100%, seguido por los polímeros de poli(NAT-co-EGDMA) que liberan alrededor del 60% de fármaco y por último, las matrices formadas por poli(GMA-co-BIS) liberan sólo alrededor del 20% de Dif. Estas diferencias se podrían deber a que en los últimos dos sistemas podrían tener cierta interacción física con el fármaco analizado.

## REFERENCIAS

- Peters E., Svec F., Fréchet J. (1999) *Adv. Materials* 11, nº 14, 1169-1181.  
Vicklund C., Svec F., Fréchet J. (1996) *Chem. Materials* 8, 744-750.  
Santora B., Gagné M., Moloy K., Radu N. (2001) *Macromolecules* 34, 658-661.  
Xie S., Svec F., Fréchet J. (1997) *J. Polym. Sc., Polym. Chem.* 35, 1013-1021.  
Xie S., Svec F., Fréchet J. (1997) *J. Chromatography A* 775, 65-72.  
Arvidson P., Plieva F., Lozinsky V., Galaev I., Mattiasson B. (2003) *J. Chromatography A* 986, 275-290

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a David Gómez por su colaboración en este trabajo. D. Arrua también agradece a CONICET por la beca de doctorado otorgada y al Proyecto ALFA II-0231-FI. ELAPNET Polymeric Materials por su apoyo económico.

# PROPIEDADES INTERFAZIALES DE NUEVOS POLIMEROS BIODEGRADABLES I: DEXTRANO MODIFICADO CON $\epsilon$ -CAPROLACTONA.

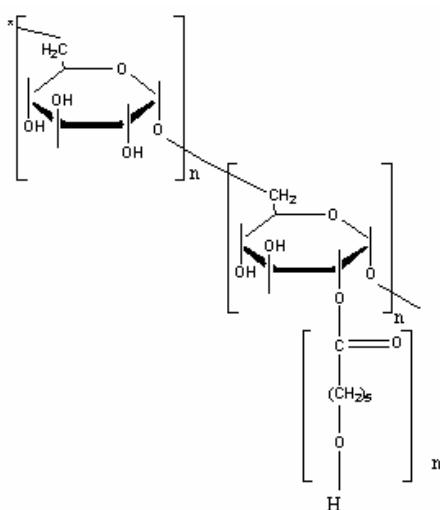
N. MUÑOZ, A. LEIVA C., L. GARGALLO Y D.RADIC'.

† Depto. de Química Física, Facultad de Química, Pontificia Universidad Católica de Chile  
[aleivac@puc.cl](mailto:aleivac@puc.cl)

## INTRODUCCION

En este trabajo se reporta la síntesis y comportamiento interfacial de nuevos polímeros biodegradables, obtenidos por injerto de  $\epsilon$ -caprolactona sobre Dextrano de distinto peso molecular. El objetivo principal es modificar las propiedades interfaciales de Dextrano por incorporación de grupos hidrofóbicos ( $\epsilon$ -CL) sin alterar mayormente su biodegradabilidad. La estructura base de los polímeros obtenidos se muestra en el esquema 1.

## Esquema 1



## PARTE EXPERIMENTAL

La obtención de Dextrano modificado (injertado con  $\epsilon$ -caprolactona) se realizó mediante las siguientes tres etapas consecutivas: sililación de los grupos hidroxílicos, polymerización de  $\epsilon$ -caprolactona y des-sililación de los grupos no injertados.

Sililación: Se realizó sobre dextrano en DMSO 10% peso, en presencia de HMDS y trietilamina, bajo atmósfera de N<sub>2</sub>. El producto se purificó por precipitación en heptano y se secó por destilación azeotrópica de tolueno.

Injerto de  $\epsilon$ -caprolactona: Se realizó sobre solución 10 % en peso de Dextrano sililado en tolueno, en presencia de Sn(Oct)<sub>2</sub> como catalizador. El tiempo de reacción fue de 44 horas a 100°C. El producto fue precipitado en heptano, filtrado y secado a vacío.

Desprotección de dextrano injertado: El producto injertado fue disuelto en THF (10% en peso) y se adicionó HCl ac en exceso.

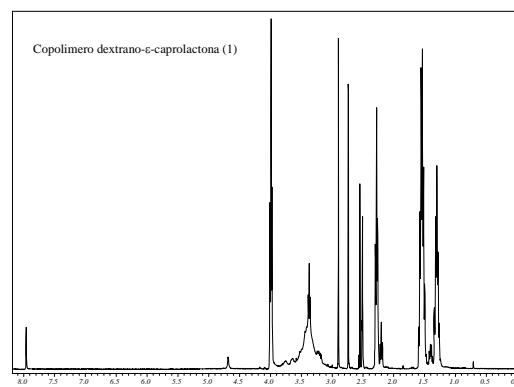
## Caracterización de los Polímeros

El producto final y los intermediarios fueron caracterizados por espectroscopía FTIR y H<sup>1</sup>-NMR.

## RESULTADOS

En la figura 1 se muestra a manera de ejemplo el espectro H<sup>1</sup>-NMR para Dextrano de 40.000 g/mol injertado con  $\epsilon$ -caprolactona.

Fig.1.1



El grado de sustitución de los polímeros injertados determinó por H<sup>1</sup>-NMR de acuerdo al método reportado por Ydens et al. 2000 y Nouvel et al. 2002.

El comportamiento interfacial de los polímeros fue determinado mediante el estudio de monocapas de Langmuir en la interface aire/agua y medición de ángulos de contacto sobre films poliméricos. Los resultados se discuten en términos del efecto producido por el injerto de  $\epsilon$ -caprolactona sobre las propiedades superficiales de Dextrano de distinto peso molecular.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a FONDECYT proyecto 1040550 por el aporte financiero.

## REFERENCIAS

- Ydens I., Rutot D., Degée P., Six Jean-Luc, Dellacherie E. And Dubois P. *Macromolecules* 2000, 33, 6713-6721.  
 Nouvel C., Ydens I., Degée P., Dubois P., Dellacherie E., Six J.L. *Polymer* 43 (2002) 1735-1743.

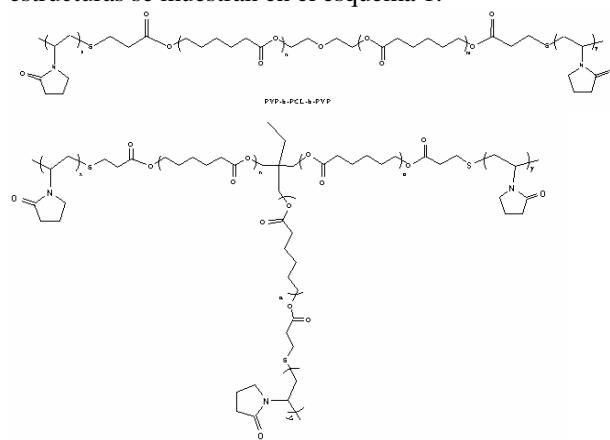
# PROPIEDADES INTERFAZIALES DE NUEVOS POLIMEROS BIODEGRADABLES II: POLI(2-VINILPIRROLIDONA)-POLI( $\epsilon$ -CAPROLACTONA)-POLI(2-VINILPIRROLIDONA)

E.ARANEDA, A. LEIVA C., L. GARGALLO Y D.RADIC'.

† Depto. de Química Física, Facultad de Química, Pontificia Universidad Católica de Chile  
[aleivac@puc.cl](mailto:aleivac@puc.cl)

## INTRODUCCION

El estudio de las propiedades interfaciales de polímeros biodegradables es un área muy interesante tanto bajo la perspectiva científica como tecnológica y ambiental. Debido a que algunas propiedades de polímeros biodegradables restringen sus aplicaciones, copolimerización y procesos de mezclado han sido utilizados como herramientas para reforzar propiedades como biodegradabilidad, permeabilidad y propiedades mecánicas. En este trabajo se reporta la síntesis y el comportamiento interfacial de copolímeros en bloque del tipo A-B-A y AB<sub>3</sub> donde el bloque central corresponde a  $\epsilon$ -caprolactona y los laterales a vinil pirrolidona. Las estructuras se muestran en el esquema 1.



Esquema 1

## PARTE EXPERIMENTAL

La obtención de los polímeros en bloque se realizó a través de las siguientes etapas consecutivas basado en lo reportado por Lele et al. 2002 y Kang et al. 2004 :

Síntesis del polímero-DTPA (3,3 - Ditiobis ácido propanoico), síntesis del tiol respectivo, polimerización de unidades de vinil pirrolidona.

### Preparación de Polímero-DTPA

Poli( $\epsilon$ -caprolactona) tiol, DTPA, Diciclohexilcarbodiimida (DCC) y 4-Dimetilamino piridina (DMAP) se hicieron reaccionar en THF a temperatura ambiente por 2 días. Posteriormente diclorometano fue agregado para precipitar diciclohexilurea. Se realizó la extracción de la fase acuosa con NaCl al 5%, la fase orgánica se secó con sulfato de Magnesio. El diclorometano fue evaporado a presión reducida y el producto se secó a vacío hasta peso constante.

### Preparación de PCL-tiol

Si hizo reaccionar polímero-DTPA con 1,4 ditiotreital DTT en dimetilformamida por 24 horas a temperatura ambiente, el producto se precipitó en agua fría.

### Preparación de PVP-PCL-PVP

Se hizo reaccionar PCL-tiol con vinil pirrolidona en dimetil formamida, en presencia de AIBN como catalizador. La reacción se efectuó en atmósfera de nitrógeno, por 16 horas a 80°C. El producto fue precipitado en dietil éter y se secó a vacío.

### Caracterización de los Polímeros

Los polímeros fueron caracterizados por espectroscopia FTIR y H<sup>1</sup>-NMR.

## RESULTADOS

En la Figura 1 se muestra el espectro H<sup>1</sup>-NMR para el copolímero PCL(PVP)<sub>3</sub>.

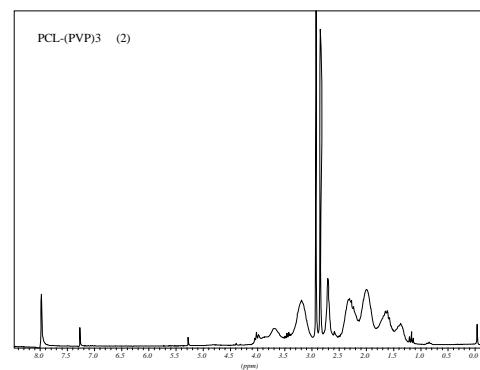


Fig. 1. Espectro H<sup>1</sup>-NMR para el copolímero PCL(PVP)<sub>3</sub>

El comportamiento interfacial de los copolímeros fue determinado mediante el estudio de monocapas de Langmuir en la interface aire/agua y medición de ángulos de contacto sobre films poliméricos. Los resultados se discuten en términos del comportamiento interfacial de los copolímeros respecto al de los homopolímeros por separado.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a FONDECYT proyecto 1040550 por el aporte financiero.

## REFERENCIAS

- Lele B.S. and Leroux J.C. Macromolecules 2002, 35, 6714-6723.  
 Kang N. and Leroux J.C. Polymer 45 (2004), 8967-8980.

# BIOMATERIALES PARA LA REPARACIÓN DE TEJIDO ÓSEO: CARACTERIZACIÓN, BIOCOMPATIBILIDAD Y BIODEGRADACIÓN DE POLIFUMARATO DE DIISOPROPILIO Y POLI- $\beta$ -PROPIOLACTONA

**M.S.CORTIZO<sup>†</sup>, J.L. ALESSANDRINI<sup>††</sup>, M.S. MOLINUEVO<sup>‡</sup> y A.M.CORTIZO<sup>‡</sup>**

<sup>†</sup> *Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata-CONICET. CC 16, Suc 4. (1900) La Plata*

<sup>††</sup> *Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP y CICPBA.*

<sup>‡</sup> *Bioquímica Patológica, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP.*

*gcortizo@inifta.unlp.edu.ar; cortizo@biol.unlp.edu.ar*

## INTRODUCCIÓN

La estimulación de producción ósea requerida para tratar la pérdida de hueso puede alcanzarse a través de técnicas de ingeniería de tejidos. Es importante seleccionar materiales capaces de biodegradarse a una velocidad adecuada para funcionar como soportes (matrices o scaffolds) para el desarrollo óseo (Salgado, 2004).

Entre las propiedades que debe cumplir un biomaterial para ser utilizado en ingeniería de tejido óseo, podemos mencionar: biocompatibilidad, adhesión celular, biodegradabilidad, osteoinductividad.

El objetivo del presente trabajo es desarrollar matrices basadas en polímeros sintéticos, caracterizarlos y analizar sus propiedades de biocompatibilidad y biodegradación en sistemas de cultivos celulares.

## MATERIALES Y MÉTODOS

Los polímeros utilizados son polifumaratos de diisopropilo (PFIP), obtenidos mediante polimerización radical empleando un iniciador redox (Cortizo, 1999) o peróxido de m-fenilazobenzoilo y poli- $\beta$ -propiolactona (P $\beta$ PL) obtenida mediante polimerización aniónica por apertura de anillo (Rosenvasser *et al*, 1982). La Tabla 1 presenta la caracterización fisicoquímica de los mismos realizada por cromatografía de exclusión molecular.

**Tabla 1.** Caracterización fisicoquímica de los polímeros utilizados

Muestra	$M_w \times 10^3$ (g/mol)	$M_w/M_n$
P $\beta$ PL105	105	2,0
PFIP87	87,0	1,9
PFIP82	82,6	2,1
PFIP153	153	1,6

Los estudios de biodegradación se realizaron *in vitro* en buffer fosfato (PBS, pH=7,4) a 37 °C durante un período de 7 días. Se tomaron muestras a diferentes intervalos de tiempo para el análisis del peso molecular promedio e índice de polidispersidad. También se realizaron estudios de biodegradación de un PFIP “marcado” con un grupo fluorescente, por macrófagos

(Raw 264.7) en cultivo durante 20 días.

Los cultivos de macrófagos y osteoblastos (UMR106) se realizaron según técnicas habituales de laboratorio (Molinuevo, 2005; Cortizo and Etcheverry, 1995).

La adhesión celular se evaluó después de 1 hora de incubación mediante el recuento de células coloreadas con Giemsa (McCarthy *et al*, 2004). La proliferación se analizó usando el bioensayo de cristal violeta (Cortizo and Etcheverry, 1995).

## RESULTADOS

Se analizó la degradación de P $\beta$ PL en PBS durante una semana, encontrando que no hay cambios significativos en la distribución de pesos moleculares durante los 2 primeros días. Al cabo de 7 días de incubación,  $M_w$  disminuye (40 %) y el índice de polidispersidad aumenta (de 2,0 a 2,3) de acuerdo a un mecanismo de degradación hidrolítico aleatorio. Por otro lado, los PFIP no se degradan bajo las mismas condiciones experimentales.

Con el fin de analizar la posible degradación de PFIP mediada por macrófagos, se realizaron experimentos de biodegradación utilizando dos polímeros, de distinto  $M_w$ , marcados con un grupo fluorescente. Al cabo de 20 días de cultivo, los macrófagos fueron separados de la matriz polimérica y observados por microscopía de fluorescencia.

La Fig.1 muestra que las células fagocitaron el polímero encontrándose la fluorescencia asociada con el citoplasma celular. Los resultados observados son independientes del  $M_w$  del polímero ensayado. Estos estudios sugieren que los PFIP podrían ser degradados *in vivo* mediante este tipo de procesos, como se ha demostrado para otros polímeros de cadena C-C (Mabilieu, 2004).

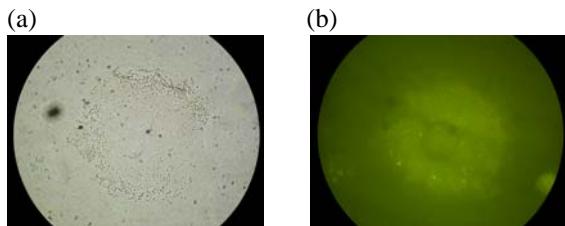


Fig.1. Macrófagos Raw 264.1 después de 20 días de cultivo sobre PFIP19-marcado. (a) microscopía de luz, (b) microscopía de fluorescencia. Obj. 40x.

La biocompatibilidad de los polímeros con células osteoblásticas se analizó a través de la adhesión y proliferación celular. Después de 1 hora de incubación las células se adhirieron más eficientemente al film de P $\beta$ PL (60% respecto a la adhesión a un plato de poliestireno) mientras que la adhesión a las matrices de PFIP fue muy pobre (5-10%). Respecto al crecimiento celular después de 24 horas de cultivo, se encontraron resultados similares: los osteoblastos crecieron mejor sobre una matriz de P $\beta$ PL que sobre las de PFIP, sugiriendo una mejor biocompatibilidad de los polímeros más polares y biodegradables.

## CONCLUSIONES

Los polímeros sintéticos seleccionados podrían ser utilizados en ingeniería de tejidos dado que: a) ni P $\beta$ PL ni PFIP mostraron efectos citotóxicos, b) los filmes de P $\beta$ PL presentan mayor biocompatibilidad con las células osteoblásticas, c) se diferencian en sus mecanismos y tiempos de biodegradación, lo que permite su selección dependiendo de su posible aplicación en la reparación del tejido óseo.

## REFERENCIAS

- Cortizo, A.M. and S.B. Etcheverry, "Vanadium derivatives act as growth factor-mimetic compounds upon differentiation and proliferation of osteoblast-like UMR106 cells". *Mol Cell Biochem.* **145**(2):97-102 (1995).
- Cortizo, M.S., L.B. Scaffardi, J.O. Tocho and R.V. Figini, "Emulsion-precipitation polymerization of diisopropylfumarate". *Die Ang. Makromol. Chem.* **271**, 1-7 (1999).
- Mabilleau, G., M.F. Moreau, R. Filmon, M.F. Baslé and D. Chappard, "Biodegradability of poly(2-hydroxyethyl methacrylate) in the presence of the J774.2 macrophage cell line". *Biomaterials* **25**: 5155-5162 (2004).
- McCarthy, A.D., T. Uemura, S.B. Etcheverry and A.M. Cortizo, "Advanced glycation endproducts interfere with integrin-mediated osteoblastic attachment to a type-I collagen matrix". *Int J Biochem Cell Biol.* **36**(5):840-8 (2004).
- Molinuevo, M.S., S.B. Etcheverry and A.M. Cortizo, "Macrophage activation by a vanadyl-aspirin complex is dependent on L-type calcium channel and the generation of nitric oxide". *Toxicology*. **210**(2-3), 205-12 (2005).
- Rosenvasser, D., A. Sagrario Casas and R.V. Figini, *Makromol. Chem.* **183**, 3067 (1985).
- Salgado, A.J., O.P. Coutinho and R.L. Reis, "Bone tissue engineering: state of the art and future trends". *Macromol Biosci* **4**, 743-65, (2004).

# CINÉTICA DE POLIMERIZACIÓN DE ISOBORNIL-METACRILATO EN PRESENCIA DE POLI-ISOBUTILENOS DE DIFERENTES MASAS MOLARES Y DE UN MONÓMERO POLIFUNCIONAL

E. R. SOULÉ, J. BORRAJO, y R. J. J. WILLIAMS

*Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), CONICET – UNMdP, Av. J. B. Justo 4302, 7600 Mar del Plata, Argentina.*

*ersoule@fimdp.edu.ar; jborrajo@fimdp.edu.ar; williams@fimdp.edu.ar*

## INTRODUCCIÓN

Una mezcla inicialmente homogénea de un polímero y un monómero usualmente separa en fases en el transcurso de la reacción. La causa principal de este comportamiento es la disminución en valor absoluto de la entropía configuracional de la mezcla. En bibliografía se han descrito sistemas que polimerizan por radicales libres y separan en fases en el curso de la reacción (Lazár, 1996; Goznes, 1998). En general estos trabajos se centran en el proceso de separación de fases, las morfologías generadas y las propiedades de los materiales finales. Éstas dependen de la competencia entre la cinética de polimerización y la de separación de fases, por lo que la cinética de la reacción, y como ésta es afectada por la presencia del modificador, es de suma importancia. Sin embargo, estos aspectos no han sido tratados en detalle, debido a la complejidad que presentan.

El objetivo de este trabajo es llevar a cabo un modelado mecanístico de una cinética de polimerización por radicales libres, teniendo en cuenta el agregado de un polímero lineal. En el sistema utilizado, poli-isobutileno (PIB) disuelto en isobornil metacrilato (IBoMA), la conversión de separación de fases puede variarse en un amplio rango modificando la cantidad y la masa molar del PIB. Se discute la influencia del agregado de diferentes cantidades de PIB sobre el efecto gel, sumando argumentos a la discusión sobre la naturaleza y el origen de este fenómeno (O'Neil, 1996).

En una última etapa, se analiza el agregado de dimetacrilato de dietilenglicol (DMADEG), un monómero tetrafuncional que actúa como agente entrecruzante.

## MATERIALES Y METODOS

Se utilizaron 4.54 g. de peróxido de benzoílo (iniciador) por cada mol de insaturaciones. La cinética a 80°C se siguió por calorimetría diferencial dinámica (DSC), con cápsulas selladas en atmósfera de nitrógeno.

Las masas molares de los PIBs se determinaron por cromatografía de exclusión por tamaños (SEC), utilizando una curva de calibración universal. La tabla 1 muestra los resultados.

**Tabla 1.** Masas molares de los PIBs

PIB	PIB025	PIB5	PIB10	PIB30
Mn	720	916	1180	1557

El modelo cinético tiene en cuenta las reacciones de iniciación, propagación y terminación bimolecular, en el que se considera la contracción volumétrica. Los valores de los parámetros cinéticos se obtuvieron de bibliografía, y la constante de terminación, controlada por difusión trascional, se modela en base a la teoría de volumen libre de Fujita - Doolittle (ver Soulé, 2004). El volumen libre de la mezcla es la suma de los volúmenes libres de cada componente. La expresión para la constante de terminación es:

$$\log(k_t) = \beta_1 + \frac{1 - x + \beta_2 \phi}{\beta_3(1 + \varepsilon x + \phi) + \beta_4(1 - x) + \beta_2 \beta_4 \phi} \quad (1)$$

Donde x es la conversión, φ es la relación inicial de volúmenes de PIB respecto a IBoMA, ε = (ρ<sub>m</sub> - ρ<sub>p</sub>)/ρ<sub>p</sub>, y los β son 4 parámetros de ajuste. β<sub>1</sub>, β<sub>3</sub> y β<sub>4</sub> se relacionan con parámetros difusionales y de volumen libre del IBoMA y el PIBoMA. Por otro lado β<sub>2</sub>, depende del volumen libre del PIB:

$$\beta_2 = \frac{V_{l,PIB} - V_{l,PIBoMA}}{V_{l,IBoMA} - V_{l,PIBoMA}} \quad (2)$$

Si el volumen libre del PIB es función de su masa molar, β<sub>2</sub> también lo será.

Se considera la eficiencia del iniciador constante hasta el máximo de la velocidad, a partir de este punto se propone una función decreciente para la eficiencia que permita ajustar los datos. Es necesario incluir este efecto para extender el ajuste más allá del máximo.

La cinética de polimerización de mezclas IBoMA – PIB025 se muestran en la Fig. 1. Para este PIB la separación de fases ocurre únicamente en la mezcla de 50% a conversiones altas.

Puede observarse que desde el comienzo de la reacción, la velocidad aumenta continuamente hasta alcanzar un máximo (efecto gel), debido a la disminución del volumen libre. Este aumento es menos marcado al agregar PIB, debido a que la variación del volumen libre de la mezcla será menor pues el aporte debido al PIB es un término constante. También se observa que la conversión máxima es menor a uno (debido a la vitrificación), y que ésta aumenta al agregar PIB (pues la temperatura de vitrificación del PIB es muy baja y por lo tanto tiene un efecto plastificante sobre el PIBoMA).

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

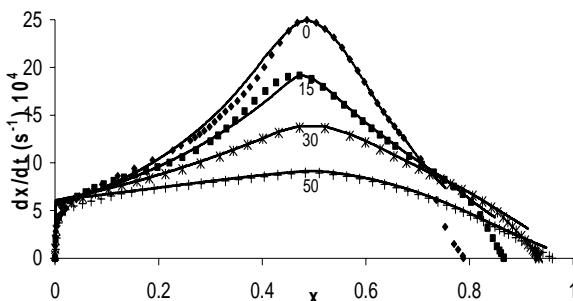


Fig. 1. Velocidad de reacción a 80°C en función de la conversión para mezclas de IBoMA con PIB025. Los puntos indican valores experimentales, la línea continua el ajuste del modelo. Sobre cada curva figura el porcentaje místico de PIB

Las cinéticas para mezclas PIB5, 10 y 30, que separan en fases a conversiones intermedias o bajas muestran en general tendencias similares. En general, para una misma concentración, se ve un aumento de la velocidad inicial al aumentar la masa molar del PIB, efecto que se atribuye a la disminución del volumen libre del PIB al aumentar su masa molar. El modelo se aplicó hasta la conversión de separación de fases. Los mismos valores de  $\beta_1$ ,  $\beta_3$  y  $\beta_4$  hallados con el PIB025 se utilizaron para los demás PIBs, quedando  $\beta_2$  como parámetro de ajuste.

Puede definirse un volumen libre adimensional para el PIB en función de los parámetros del modelo cinético:

$$V_{t,PIB} = \frac{\beta_4}{2.303} \left( 1 + \frac{\beta_2 \beta_4}{\beta_3} \right) \quad (4)$$

El volumen libre adimensional debe ser una función creciente de la concentración de grupos extremos de cadena, que es proporcional a  $\rho/M_n$ . En la figura 2 puede verse que se obtiene una correlación aproximadamente lineal, consistente con el significado físico de los parámetros del modelo cinético.

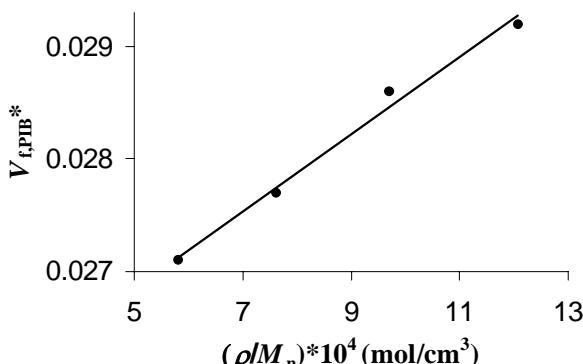


Fig. 2. Volumen libre adimensional del PIB en función de  $\rho/M_n$ .

Para 50% de PIB30, muestra que separa a conversión muy baja (0,055), se observó un efecto particular: la presencia de dos máximos en la velocidad, uno a conversión muy baja y otro cerca del final de la reacción. La descripción completa de la cinética del sistema separado en fases es compleja, ya que la velocidad observada es la suma de la velocidad en cada fase, cuyas composiciones y cantidades relativas pueden variar con el tiempo. El primer máximo podría ser el máximo en la fase pobre en PIB (ocurre a conversión global baja aunque la conversión en esa fase puede ser más alta), y el segundo máximo correspondería a la fase rica en PIB.

Se estudió el efecto del agregado de distintas

cantidades de DMADEG en la polimerización de IBoMA. Se observó que la reacción se aceleraba y que disminuía la conversión final alcanzada.

Se eligió una concentración de 5% de DMADEG en masa para estudiar la polimerización en presencia de los PIB. Las conversiones de separación de fases disminuyen notablemente para 50 y 30% de PIB, mientras que con 15% de PIB ésta no se observó (para ningún PIB). Esto se atribuye a dificultades difusionales, ya que se está formando una red entrecruzada, y no a la estabilidad termodinámica de la solución homogénea.

La Fig. 3 muestra las cinéticas obtenidas por DSC para mezclas con PIB025. Puede verse que la velocidad de reacción es bastante superior a las muestras sin entrecruzante. Para la muestra de 50%, aparecen nuevamente los dos máximos (esto ocurrió en todas las muestras que separan en fases a conversiones muy bajas).

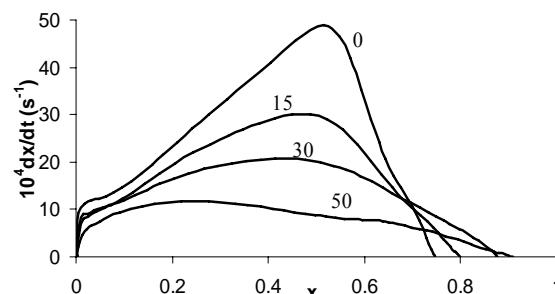


Fig. 3. Velocidad de reacción a 80°C en función de la conversión para mezclas de IBoMA con 5% de DMADEG y PIB025. Sobre cada curva se indica el porcentaje místico de PIB.

## CONCLUSIONES

Se analizó la influencia del agregado PIB en la cinética de polimerización de IBoMA, con y sin entrecruzante. Los resultados pudieron ajustarse adecuadamente con un modelo simple basado en la teoría de volumen libre. Se observó que el agregado de PIB disminuía la intensidad del efecto gel, y que el volumen libre del mismo disminuía al aumentar su masa molar. Por otro lado, en sistemas separados en fases se observaron dos máximos en la velocidad. Cada máximo correspondería al máximo de cada fase.

## REFERENCIAS

- Lazár, M; Hrčková, L; Schulze, U; Pionteck, J; Borsig, E. *J. Macrom. Sci., Pure Appl. Chem. A33*, 261. (1996)
- Goosens, J. G. P.; Rastogi, S.; Meijer, H. E. H.; Lemstra, P. J. *Polymer*, **39**, 6577 (1998)
- O'Neil, G. A.; Wisnudel, M. B.; Torkelson, J. M. *Macromolecules*, **29**, 7477 (1996)
- Soulé, E. R.; Borrado, J.; Williams, R. J. J. *Macromolecules*, **37**, 1551 (2004)

## ESTUDIO DE LA REACCIÓN DE COPOLIMERIZACIÓN ESTIRENO/VINIL-ÉSTER

W.F. SCHROEDER, M.I. ARANGUREN, J. BORRAJO

Intema (Univ. Nac. de Mar del Plata - CONICET) - Av. Juan B. Justo 4302 - (B7608FDQ) Mar del Plata - Argentina.  
 wschroeder@fimdp.edu.ar ; marangur@fimdp.edu.ar ; jborrajo@fimdp.edu.ar

### INTRODUCCIÓN

Las mezclas viniléster (VE)-estireno(St) constituyen resinas de uso corriente en la producción de compuestos de matriz termorrígida, con muy buenas propiedades finales y bajo costo, Zawke (1986). Los dobles enlaces terminales en la molécula de la VE confieren capacidad de entrecruzamiento y puntos de ramificación para la formación de una estructura de tipo "network"; mientras que el St produce la extensión de cadenas lineales entre puntos de entrecruzamiento. El curado de las resinas VE/St transcurre mediante una reacción de copolimerización por radicales libres. Si bien el uso industrial de las resinas VE/St ha ido en incremento, aún persisten aspectos poco conocidos sobre la relación entre las condiciones de procesamiento y las propiedades finales desarrolladas. En este sentido, la comprensión de la cinética de copolimerización de los comonomeros VE-St es muy importante para evaluar la evolución de las conversiones de ambas especies durante su procesamiento industrial.

Durante el avance de la copolimerización, las reacciones entre los radicales libres y las insaturaciones son afectadas por una variada distribución de restricciones difusionales y topológicas (DTR), que modifican la reactividad de las insaturaciones con la conversión. Se espera que para conversiones crecientes, la reactividad del St aumente y la de la VE disminuya marcadamente. Para describir este comportamiento se propone un modelo simple que permite explicar adecuadamente la evolución de las concentraciones de los comonomeros en este sistema.

En este trabajo se estudia mediante FTIR el efecto de la composición de la mezcla reactiva inicial (St-VE) sobre la conversión de los comonomeros durante el proceso de curado.

### MÉTODOS

#### Materiales y preparación de las mezclas

Se utilizó un oligómero VE de bajo peso molecular ( $M_n=730$  g/mol) sintetizado en nuestro laboratorio mediante la reacción de una resina epoxi, diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA, DER 332 Dow Chem. Co.) con ácido metacrílico (Norent Plast S.A.), utilizando trifenilfosfina (Fluka A.G.) como catalizador. El producto de síntesis fue caracterizado mediante técnicas de  $^1\text{H-NMR}$ , FTIR y cromatografía SEC.

Se utilizó un monómero estireno de grado técnico (Poliresinas San Luis S.A.) tal como fue recibido.

Se prepararon mezclas con distinta proporción VE-St, con 2 %p/p de peróxido de benzoílo (Lucidol 75%, Akzo

Chem. S.A.) como iniciador de la reacción.

#### Estudio de la reacción de copolimerización

Para el estudio de la reacción de copolimerización de las distintas mezclas se utilizó un equipo FTIR Mattson Genesis II, en modo de transmisión. Se utilizó un accesorio de calefacción y control de temperatura en el que se colocó una pequeña cantidad de la muestra entre dos ventanas circulares de KBr, con un espaciador de 50 $\mu\text{m}$  para regular el espesor de la muestra y prevenir la evaporación de estireno. La temperatura de curado en todo los casos fue 80°C, controlada dentro de  $\pm 1^\circ\text{C}$ .

En la Fig. 1 se muestran espectros obtenidos a distintos tiempos para la mezcla St/VE = 25/75 p/p de St. La señal de absorción a 945  $\text{cm}^{-1}$  corresponde al modo de flexión fuera del plano del enlace carbono-hidrógeno de los grupos vinilo de la VE; mientras que el pico a 910  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a la flexión del  $\text{CH}_2$  en el grupo vinilo del monómero estireno, (Brill y Palmese, 2000).

Para corregir los errores asociados a efectos de evaporación de monómeros y cambios en el espesor de la muestra, se utilizaron como referencia interna las señales correspondientes a la flexión del enlace carbono aromático-hidrógeno a 830  $\text{cm}^{-1}$  en la VE y a 700  $\text{cm}^{-1}$  en el estireno, como se detalla en la Fig. 1.

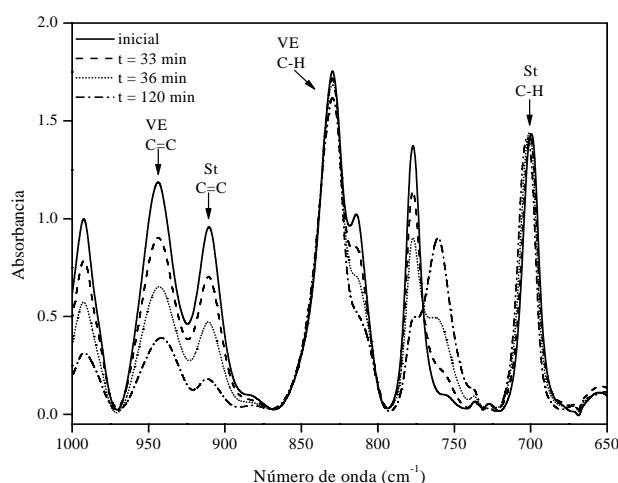


Fig. 1. Espectros FTIR durante la copolimerización de la mezcla St/VE = 25/75 p/p, a 80°C.

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se utilizaron las ecuaciones (1) y (2) para calcular las conversiones fraccionales normalizadas de los dobles enlaces de la VE y el estireno, a partir de los datos de absorción FTIR registrados

$$\alpha_{VE}(t) = 1 - \left( \frac{Abs(t)_{945cm^{-1}}}{Abs(t=0)_{945cm^{-1}}} \right)^S \left( \frac{Abs(t=0)_{830cm^{-1}}}{Abs(t)_{830cm^{-1}}} \right)^R \quad (1)$$

$$\alpha_{St}(t) = 1 - \left( \frac{Abs(t)_{910cm^{-1}}}{Abs(t=0)_{910cm^{-1}}} \right)^S \left( \frac{Abs(t=0)_{700cm^{-1}}}{Abs(t)_{700cm^{-1}}} \right)^R \quad (2)$$

donde  $\alpha$  es la conversión fraccional de dobles enlaces asociados con cada monómero en el tiempo  $t$ , y  $Abs$  es la intensidad de absorción de las señales en el tiempo  $t$ .

En la Fig. 2 se muestran las conversiones de insaturaciones en función del tiempo de reacción para los dos comonomeros, medidas a 80°C en las muestras de concentración inicial 25 y 45 % p/p de St.

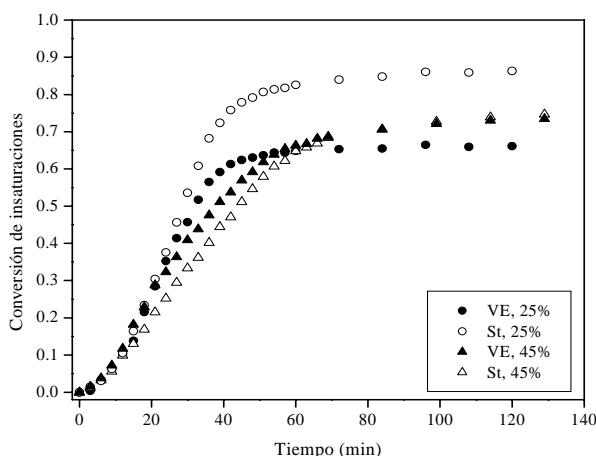


Fig. 2. Conversión de insaturaciones de VE y St en función del tiempo, para las mezclas con 25 y 45% St.

En la Fig. 3 se muestran los resultados obtenidos para la conversión de insaturaciones de VE versus St, durante la copolimerización de las mezclas anteriores.

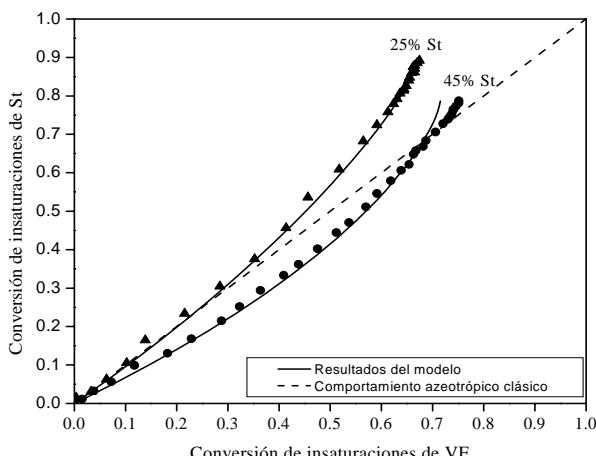


Fig. 3. Conversión de insaturaciones de VE vs St, para las mezclas con 25 y 45% de St, curadas a 80°C.

Como se observa en la Fig. 2, para la mezcla con 25% de St la velocidad inicial de consumo de insaturaciones de VE y St es aproximadamente la misma; mientras que para la mezcla con 45% de St, es mayor la velocidad inicial de consumo de dobles enlaces de VE.

Los datos experimentales obtenidos fueron analizados con el modelo simple de copolimerización terminal de Lewis y Mayo, modificado en las expresiones para las reactividades, debido a las restricciones difusionales y topológicas durante el progreso de la reacción. Se supuso que las insaturaciones de la VE poseen la misma

reactividad instantánea, que disminuyen con la conversión global y que reaccionan independientemente. Se propuso que los cambios en las reactividades responden a las siguientes funciones de la conversión global,

$$r_1 = r_{1,0} \left( 1 - \frac{\alpha}{\alpha_f} \right)^S \quad ; \quad r_0 = r_{0,0} \left( 1 - \frac{\alpha}{\alpha_f} \right)^{-R} \quad (3)$$

donde  $r_1$  y  $r_0$  son las reactividades de las insaturaciones de VE y St, respectivamente;  $r_{1,0}$  y  $r_{0,0}$  son las reactividades a conversión cero, consideradas igual a 0,4 y 0,39, Ivin (1975);  $\alpha$  y  $\alpha_f$  son las conversiones globales en un instante dado y al final de la reacción;  $S$  y  $R$  son constantes de ajuste empíricas, consideradas en este trabajo igual a 1 y 0,75 respectivamente.

Como se puede observar en la Fig. 3, la mezcla inicial con 25% de St presenta comportamiento inicial azeotrópico (línea punteada diagonal), y luego se desvía mostrando el comportamiento "up bending" característico, causado por el efecto de las DTR sobre las reactividades. Al incrementar el contenido de St en la mezcla inicial, la curva de conversión de insaturaciones de VE versus St, comienza por debajo del comportamiento azeotrópico, y luego lo cruza por el efecto antes descrito.

Como se observa en la Fig. 3, el modelo propuesto reproduce satisfactoriamente el comportamiento medido experimentalmente en este sistema.

## CONCLUSIONES

Se utilizó satisfactoriamente la técnica de FTIR para obtener información de la reacción de copolimerización de sistemas VE-St, mediante el monitoreo del consumo de las insaturaciones de VE y St, independientemente.

Se aplicó el modelo de Lewis-Mayo modificado para predecir el comportamiento de la reacción de copolimerización en el sistema VE-St, obteniéndose resultados satisfactorios. Se propuso que los cambios causados por las DTR sobre las reactividades, son una función de la conversión global de la reacción.

## REFERENCIAS

- Brill, R.P., and G.R. Palmese, *J. Appl. Polym. Sci.*, **76**, 1572-1582 (2000).
- Ivin, K.J., in *Polymer Handbook*, Braandrup and Immergut Eds. New York: Wiley (1975).
- Zawke, S.H., in *Handbook of Thermosetting*, Goodman, Ed. New Jersey: Noyes Publications (1986).

## MECHANICAL PROPERTIES OF VINYL ESTER RESINS

E.S. RODRÍGUEZ and A. VÁZQUEZ

INTEMA (Univ. Nacional de Mar del Plata - Conicet) - Juan B. Justo 4302 - (B7608FDQ) Mar del Plata – Argentina  
erodriguez@fimdp.edu.ar ; anvazque@fimdp.edu.ar

### INTRODUCTION

The most used resins in Resin Transfer Molding (RTM) process are unsaturated polyesters and vinylesters. The last ones have better mechanical properties and especially they have low viscosity for injection at low pressure (Selley, 1988).

Mechanical properties of vinyl ester resins change with the formulation and cure temperature due to the building up of the network microstructure (Ziaee and palmese, 1999; Ganglani et al., 2002; Rey et al., 2002). This microstructure is formed by microgels, which are domains of high crosslinking density, connected by linear polystyrene chains. The connected microgels form clusters which lead to the formation of a nodular structure (Scott et al., 2002). How variables like styrene content, cure temperature or resin molar mass affect the final microstructure is not well understood. How this microstructure affects the mechanical properties of the cured resin is not clear either.

The aim of this work is to characterize some mechanical properties of two commercial vinyl ester resins and relate their behavior with their microstructure.

### METHODS

Commercial vinyl ester resins Derakane 411-350 (resin **D**) and Derakane 411-350 Momentum (resin **M**) were used. Cylindrical specimens were molded in order to carry out compression test. The cure formulation was: 2% MEKP, 0.5% DMA (10% in styrene) and 0.5% Co Naphtenate. The specimens were cured in an oven 120 min at 50°C and 90 min at 80°C and post-cured 120 min at 160°C. The styrene content used was 30, 40, 50 and 60% by weight. Compression tests were performed using an Instron 4467 dynamometer at a crosshead speed of 2 mm/min (ASTM D695-00). An average value of at least five cylindrical specimens was determined. The dimensions of the specimens were 6 mm in diameter and 11 mm in height.

Impact test (ASTM D256-84) was also performed, by means of a falling weight Fractovis Ceast. The speed of the test was set as 1 m/s, and the striker minimum mass (3.6 kg) was used. Atomic Force Microscopy (AFM) was employed to examine samples fracture surface.

### RESULTS AND DISCUSSION

The results of compression tests for different styrene contents are summarized in Tab. 1. All the specimens showed softening by deformation and then a step of hardening by chain orientation. The yield stress was taken as the maximum of the curve stress-strain and we found

that it decrease with the increase of styrene content. This fact can be related to the development of a network with higher length of styrene-styrene copolymer chains and less free volume as the styrene fraction is increased. This molecular-scale structure could be responsible for the slightly decrease in the modulus too.

Resin	Styrene (%)	Yield Stress (MPa)	Modulus (GPa)
<b>D</b>	30	105.8 ± 2.4	2.54 ± 0.12
	40	103.8 ± 2.5	2.42 ± 0.04
	50	103.2 ± 4.4	2.38 ± 0.15
	60	99.3 ± 2.6	2.25 ± 0.12
<b>M</b>	30	110.5 ± 1.4	2.61 ± 0.05
	40	108.1 ± 1.5	2.48 ± 0.13
	50	105.7 ± 1.5	2.35 ± 0.07
	60	104.7 ± 1.3	2.31 ± 0.01

Tab. 1. Compression tests results

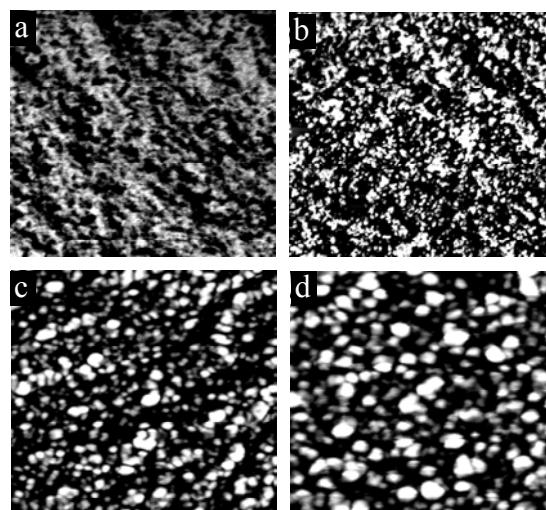


Fig.1. AFM images for: a) resin D, 30% styrene; b) resin D, 60% st.; c) resin M, 30% st.; d) resin M, 60% st. Area = 1  $\mu\text{m}^2$ .

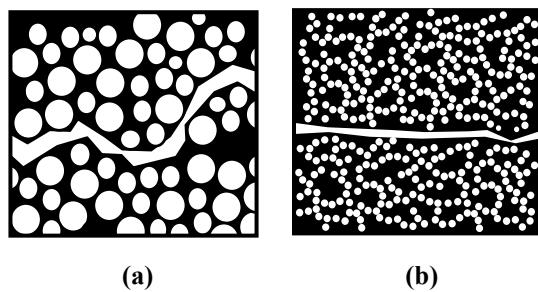
The AFM observations can be seen in Fig. 1. In the final morphology both resins presented heterogeneity on the network due to the formation of microgels. The nodules formed in resin **M** were bigger than those formed in resin **D**. Resin **M** appears to have a closer microstructure than resin **D**. As the styrene content is raised, the size of the nodules in the **M** resin increases, and the crosslinking density into the nodules decreases due to the reactions between styrene-styrene inside the

nodules. For the case of the **D** resin, the styrene-styrene chains length grows in the matrix of a “coralline structure”, giving a more open structure between nodules.

Impact test also was performed for samples with 30% of styrene. The impact energy of resin **M** was almost two times the energy obtained for resin D (Tab. 2). This can be explained as follows: during the impact test, the cracks can propagate easier through the weak loosely crosslinked region among the microgels (Rey et al., 2002), hence an open microstructure (like in resin D) offers a less intricate pathway for crack propagation, with less energy consumption. This process is represented in Fig. 2. Similar results on toughening and morphology were found for vinyl ester with different cure temperatures (Ziaeef and Palmese, 1999). At low cure temperatures, the network formed is tougher because of the incorporation of vinyl ester chains to microgels is faster than styrene chains. That also happens when the accelerator is avoided.

Resin	Energy (kJ/m <sup>2</sup> )
<b>D</b>	0.25±0.04
<b>M</b>	0.45±0.05

**Tab.2.** Impact tests results



**Fig.2.** Crack propagation scheme for resin **M** (a) and **D** (b)

## CONCLUSIONS

The increase in styrene content produced a slight decrease either in compression modulus or yield stress. The difference in these properties between the two resins studied was very slight.

The AFM analysis showed different microstructures for the resins D and M. The first one exhibited a more open structure with smaller nodules formed by microgels agglomeration. This network allows to easier crack propagation with less energy consumption. In resin **M**, the cracks can not break through the highly crosslinked microgels and have to surround them generating more surface. This process leads to high toughness.

## REFERENCES

- Ganglani, M., S. H. Carr, and J. M. Torkelson, “Influence of cure via network structure on mechanical properties of a free-radical polymerizing thermoset”, *Polymer*, **43**, 2747 (2002).
- Rey, L., J. Duchet, J. Galy, H. Sautereau, D. Vouagner and L. Carrion, “Structural heterogeneities and mechanical properties of vinyl/dimethacrylate networks synthesized by thermal free radical polymerization”, *Polymer*, **43**, 4375 (2002).
- Scott, T.F., W. D. Cook and J.S. Forsythe, “Kinetics and network structure of thermally cured vinylester resins”, *European Polymer Journal*, **38**, 705 (2002).
- Selley, J. in *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, vol 12, 2nd Edit. Mark Bikales Overberger-Menges, John Wiley and Sons, Inc. New York, 1988.
- Ziaeef, S. and G.R. Palmese, “Effects of temperature on cure kinetics and mechanical properties of vinyl-ester resins”, *Journal of Polymer Science, Part B: Polym Physic*, **37**, 725 (1999).

## SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF WATERBORNE POLYURETHANE-ACRYLATE HYBRIDS DISPERSIONS

P.J. Peruzzo<sup>a,b,1</sup>, O.R. Pardini<sup>a,b,2</sup> and J.I. Amalvy<sup>a,b,c,2,\*</sup>

<sup>a</sup>CIDEPINT, Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas, Av. 52 entre 121 y 122.

<sup>b</sup>Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, Diag. 113 y 64 CC 16 Suc. 4.

<sup>c</sup>Facultad Regional La Plata (Universidad Tecnológica Nacional) 60 esq. 124.  
(1900), La Plata, Argentina, [jamalvy@quimica.unlp.edu.ar](mailto:jamalvy@quimica.unlp.edu.ar)

Polyurethane-based coating systems have an established place in the coatings industry. The main reason for this is because of the high gloss. They also combine outstanding resistance to solvents and chemicals with good weather stability. Due to new developments in urethane chemistry and efforts to reduce emissions there is increasing interest in the development of environmentally-friendly water-borne coatings. Despite there are water-borne polyurethane-based products, the industry is still looking for low-cost products. Incorporation of acrylic monomers lead to cost reduction and properties are affected depending on the amount and on the way of incorporation. Physical blends of preformed acrylic and polyurethane dispersions were prepared [1], but film-forming properties are not satisfactory [2]. The polymerization of acrylic monomers in the presence of preformed polyurethane chains with polymerizable terminal vinyl groups is a useful synthetic method to achieve better film-forming properties [3] and products are known as polyurethane-acrylate or acrylic-polyurethane hybrids. These hybrid systems should produce binders with better technological properties than those obtainable from physical mixtures. In this work, the characterization of hybrids acrylic-polyurethane with different acrylic content is presented and discussed.

### Experimental

Polyurethane (PU) resin was synthesized following a prepolymer mixing process, by polyaddition of isophorone diisocyanate, poly(propylene glycol), 2-hydroxyethyl methacrylate and 2,2-bis(hydroxymethyl)propionic acid. The PU anionomer having 2-ethoxymethacrylate terminal groups was dispersed in water by prior neutralization of carboxylic acid groups with triethylamine, chain extended with hydrazine in water and a dispersion polymerization with methyl methacrylate/*n*-butyl acrylate/methacrylic acid mixture was performed. The polymerization lead to the formation of polyurethane-acrylic hybrids having a chemical bond between polyurethane and acrylic moieties. Dispersions containing different amounts of acrylic content with and without emulsifier (sodium dodecyl sulfate, SDS) were prepared. Serum-replacement was used for cleaning selected latex particles. Dispersions as well as film after water evaporation were characterized by several techniques. The table shows the composition, particle size (by DLS) and the zeta potential of systems prepared in this work. Particle sizes are ranging from 150 to 230 nm and zeta potential are around -42 mV.

Acrylic content (wt. %)	Diameter (nm)	Zeta potential (mV)
10	233	-40.96
30	199	-45.51
50	219	-40.62
10 SDS	154	-41.02
30 SDS	187	-
50 SDS	186	-41.23
90 SDS	180	-41.78

The FTIR spectrum of pure PU shows typical bands corresponding to the hard segments and to soft segments. The spectra of hybrid systems as expected show additional bands mainly in the 3500 - 3350  $\text{cm}^{-1}$  and in the C=O stretching regions, arising from hydrogen bonding interactions. Increasing acrylic content above 90 % (70 % with curing) leads to a new domains or phase separation as judged by small angle X-ray scattering (SAXS). The observed scattering intensity  $I(q)$  ( $q=(4\pi/\lambda)\sin(\theta/2)$ ;  $\theta$ : scattering angle;  $\lambda$ : wavelength) shows a broad maximum centered around  $q = 0.15$ . This type of SAXS curve attributes to a two-phase system with sharp boundaries, comprising of a soft one and a hard segment or due to crystalline and amorphous regions with an electron density contrast [4]. When the acrylic content was about 30 - 50 wt. % the resulting material possess low scattering intensity indicating a high degree of phase mixing or a very homogeneous matrix. Water-sorption decreases as acrylic content increases, reaching a minimum absorption value at ca. 30 wt. %. The mechanical properties investigated by measuring tensile strength indicates a maximum elongation at break at 70 - 90 wt.% of acrylic content.

### ACKNOWLEDGEMENTS

CICPBA (Grant 694/04), ANPCYT (PICT 14-08709), Brazilian Synchrotron Light Laboratory (LNLS), Campinas, Brasil, proposal D11A-SAXS # 3443/04) and CONICET (PIP 02808) are thanked by financial assistance. G. Guzmán for technical assistance.

### REFERENCES

- (1) Bechara I and Brown T. American Paint & Coat J 1994;(October):59, Tennebroek R, Geurts J, Overbeek A and Harmsen A. Eur Coat J 1997;11:1016,
- (2) M.E.Vela, G.A. Guzman, A.C. Aznar, O.R. Pardini and J.I. Amalvy XIII Congreso Argentino de Fisicoquímica y Química Inorgánica, April 7 - 10, 2003, Bahía Blanca, Argentina. "AFM studies on film-forming properties of water-borne polyurethane-acrylates dispersions".
- (3) Kim JY and Suh KD. Coll Polym Sci 1996; 274:920. Kim BK and Lee JC. J Appl Polym Sci 1995;58:1117
- (4) Bolze, J. Ballauff M. Rische T. Rudhardt D. Meixner J. Macromol. Chem. Phys. 2004;205:165.

<sup>1</sup>Doctoral fellow of CONICET <sup>2</sup>Member of CICPBA

## SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND PROPERTIES OF FLUORINATED POLYMERIC NETWORKS

E. PENOFF, P. OYANGUREN, and P. MONTEMARTINI

INTEMA (Univ. Nacional de Mar del Plata – Conicet) – Polymer Division

Juan B. Justo 4302 - (7600) Mar del Plata – Argentina

elisabeth\_penoff@yahoo.com.ar ; pmontema@fimdp.edu.ar ; poyangur@fimdp.edu.ar

Incorporation of fluorine into polymeric materials leads to attractive changes of its properties, such as dielectric constant, modulus of elasticity, contact angle, etc. The way the curing process is performed and the use of different contents of fluorine, give rise to singular morphologies influencing those properties (Yu-Seung et al, 2002; Bondiovanni et al, 1997).

In order to understand the mechanisms which yield different morphologies and properties, an epoxy-diamine matrix modified with a fluorinated monoamine was studied. The epoxy resin employed was a monomer of diglycidilether of bisfenol A (DGEBA, DER331, Dow). 4,4'-methylenebis(3-chloro-2,6-diethylaniline) (MCDEA, Lonza) and 3-trifluoromethylaniline (MAF, Aldrich) were used as curing agents.

With the aim of analyzing the behavior of fluorinated amine, methylaniline (MA, Aldrich) was studied and compared with MAF. Polymerization was followed at 150°C using FTIR. The reaction rate of DGEBA/MAF system was verified to be lower than the rate of DGEBA/MA, as it was expected owing to the monoamine nucleophilicity attenuation caused by  $-CF_3$  groups.

Several formulations were prepared and the epoxy resin was reacted with both amines. MAF and DGEBA were reacted after incorporating MCDEA at 90°C in a stoichiometric ratio  $r = \text{eq. amine (MAF + MCDEA)} / \text{eq. epoxy} = 1$  for different MAF/MCDEA relations, at 150°C. The resultant conversion of epoxy is plotted as a function of time in Fig. 1.

Besides, selected amounts of MAF and DGEBA were reacted at 150°C during 4 h. Then, the MCDEA was added at 90°C and reacted at 200°C for 2 h. This system was also studied with  $r=1$ . Thermal properties and heat of reaction for these systems were determined.

Fig. 2 shows a scanning electronic microscopy of the air/film surface of an epoxy/MAF/MCDEA (20 % MAF, 80 % MCDEA) sample, after an etching experiment with an oxidative reagent. The image illustrates a composition transition, probably due to the rate of oxidation of both epoxy-amine linking is different and, consequently, one of them is preferentially etched.

Contact angle of water on a film surface for samples with different percentages of MAF was measured. As expected, contact angles kept increasing as MAF concentration increased.

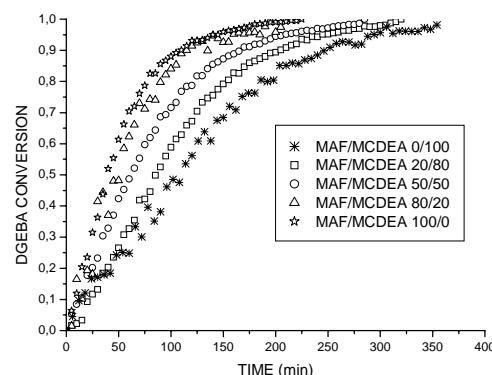


Fig. 1. DGEBA conversion evolution in time for a DEGEBA/MAF/MCDEA system, at 150°C.

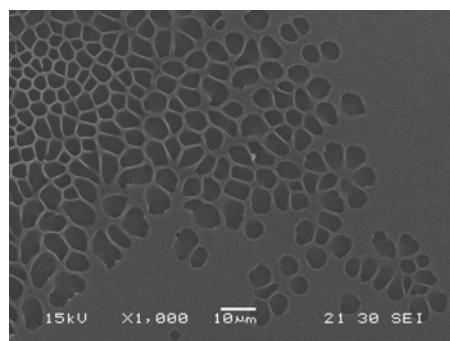


Fig. 2. SEM micrograph of an epoxy/MAF/MCDEA (20 % MAF, 80 % MCDEA) formulation.

## REFERENCES

- Yu-Seung K, Jae-Suk L, Qing J, McGrath J, *Polymer* 43, 7161 (2002).  
 Bondiovanni R, Malucelli G, Pollicino A, Priola A, *J. Appl. Polym. Sci.* 63, 979 (1997).

## ACELERACION DEL CURADO DE RESINAS EPOXI POR EFECTO DE MICROONDAS

**P. G. VARELA<sup>†</sup>, M. A. KUNUSCH MICONE<sup>†</sup>, C. A. BARBERO<sup>‡</sup>**

<sup>†</sup> Universidad Nacional de Río Cuarto – Facultad de Ingeniería – (X5804BYA) Rio Cuarto – Argentina.

<sup>‡</sup> Universidad Nacional de Río Cuarto – Departamento de Química – (X5804BYA) Rio Cuarto – Argentina.

[pvarela@ing.unrc.edu.ar](mailto:pvarela@ing.unrc.edu.ar) ; [mkunusch@ing.unrc.edu.ar](mailto:mkunusch@ing.unrc.edu.ar) ; [cbarbero@exa.unrc.edu.ar](mailto:cbarbero@exa.unrc.edu.ar)

### INTRODUCCION

Las resinas epoxi son ampliamente utilizadas para la confección de elementos de formas muy variadas, como adhesivo para unir distinto tipo de materiales, y como componente principal de pinturas muy resistentes a todo tipo de condiciones ambientales. Para lograr alta resistencia mecánica, las resinas epoxi necesitan el uso de elevadas temperaturas durante el curado (120 a 185 °C), y tiempos prolongados para el mismo. La mayoría de las resinas epoxi disponibles en el mercado industrial consisten de varios tipos, grados y formulaciones, cuyos procedimientos de curado son variables y pueden incluir hornos de radiación ultravioleta, hornos infrarrojos, u hornos convencionales de convección.

Recientemente, y con el objeto de obtener procesamientos rápidos de adhesivos epoxi, y cortos tiempos de curado, se ha experimentado con técnicas de curado que utilizan energía de microondas, específicamente para el caso de adhesivos epoxi (Soesatyo et al, 2000).

El uso de microondas para el procesamiento de materiales se ha visto como una alternativa por sus ventajas sobre procesos de calentamiento convencional (National Research Council, 1994). Esto se debe a que el calentamiento por microondas es básicamente volumétrico, lo que significa que se calienta el material por rápida reorientación de sus dipolos, dando una misma distribución de temperatura en el material. Muchos trabajos han sido realizados en el campo de procesamiento de materiales por microondas, tales como procesamiento de compuestos poliméricos, secado de materiales sólidos, curado de adhesivos y muchas otras aplicaciones industriales, además de calentar comestibles (Clark et al, 1997; Boey, 1997). Sin embargo, no todos los materiales pueden ser calentados con microondas.

Para subsanar este impedimento, se ha extendido el uso de aditivos para modificar las características del material, con el objeto de acoplarse bien con la energía de microondas. Ello ha recibido importante atención, puesto que los aditivos pueden ampliar el alcance de las aplicaciones de microondas. Por ejemplo, Soesatyo et al (2000) estudiaron el efecto del agregado de carbón negro como aditivo a mezclas adhesivas epoxicas, comprobándose una disminución en los tiempos de curado por la exposición a microondas, para unir piezas de policarbonato. Otra aplicación de carbón negro fue reportada por Tchoudakov et al (1997) quien estudió el efecto del mismo en dos polímeros no conductores para el desarrollo de poliestireno de alto impacto (HIPS) y un polímero mezcla de estireno isopreno estireno (SIS) para obtener polímeros

con alta conductividad.

Por otra parte, las Polianilinas están entre los polímeros orgánicos sintéticos más antiguamente conocidos, aunque recién desde la década de 1980 se ha incrementando el estudio de estos polímeros que tienen buenas propiedades de conductividad eléctrica, haciéndolos muy útiles como aditivo conductor.

Para este trabajo se optó por polianilina conductora, debido a su costo relativamente bajo, a que es fácilmente sintetizada y procesada, y además es estable a temperatura ambiente. Como en semiconductores, la conducción eléctrica de la polianilina depende del dopado, que crea bandas parcialmente llenas por medio del cual los electrones libres conducen la electricidad. Las propiedades eléctricas de polianilina son una función de frecuencia, temperatura, morfología y nivel de dopado. La conductividad eléctrica de polianilina puede ser variada de aquella de un aislador ( $10^{-10}$  S/cm) a aquella de un conductor ( $10^2$  S/cm), dependiendo de la técnica de procesamiento (Wu y Benatar, 1997).

El presente trabajo discute la utilización de energía de microondas para acelerar el proceso de curado de un tipo específico de resina epoxica. Además, se experimentó con agregados de polímeros conductores, específicamente polianilina, a los efectos de acelerar el calentamiento en la exposición a las microondas.

### METODOS

Para este trabajo fue utilizada la resina epoxica marca Prodyser modelo PL-301, y el endurecedor de la misma marca modelo EL-201/1. Es una resina de propósito general, la que fue preparada de acuerdo con las instrucciones del fabricante, mezclando en proporción 5:1 en masa entre resina y endurecedor.

Se preparó polianilina intrínsecamente conductora mediante un proceso de oxidación química. Se preparó una solución 0,1 M de anilina ( $C_6H_5NH_2$ ) en una solución 1 Molar de ácido clorhídrico. Un volumen de esta fue mezclado con una solución de 1 Molar de ácido clorhídrico que contiene peroxidisulfato de amonio ( $(NH_4)_2S_2O_8$ ), en cantidad equimolar a la de anilina. La reacción se mantiene a una temperatura entre 0 y 5°C hasta la finalización de la polimerización. El polímero resultante se encuentra en su forma esmeraldina sal, que es la forma conductora y estable. La polianilina da fue separada mediante filtrado; posteriormente fue lavada con una solución 1 Molar de ácido Clorhídrico; seguidamente fue transformada en base con una solución 0,1 Molar de Hidróxido de amonio ( $NH_4OH$ ), secándose luego en vacío. Se obtuvo un polí-

mero, en polvo, en su forma esmeraldina base. La polianilina fue caracterizada por espectroscopía infrarroja (espectrómetro Nicolet Impact 400) por transmisión de muestras dispersas en pastillas de KBr. El dopado posterior de la polianilina se realizó con una solución 1 Molar de ácido clorhídrico (HCl) o una solución 1 Molar de ácido toluensulfónico ( $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$ ), impregnando la polianilina en el dopante respectivo, luego la misma fue lavada y secada bajo vacío durante 24 hs., resultando una polianilina conductora totalmente dopada.

Se procedió a la evaluación de diferentes formas de curado de las resinas: al aire, en horno común de convección, con microondas sin dopante, y con microondas con el agregado de polianilina. El horno de convección utilizado fue uno de resistencia eléctrica con control de temperatura. El horno de microondas empleado fu un Marshall MTI-17M ( $P = 700 \text{ W}$  y  $v = 2,45 \text{ GHz}$ ).

Fueron preparadas muestras de sección circular ( $\varnothing=28 \text{ mm.}$  y  $h=12 \text{ mm.}$ ) para la determinación de dureza, cuyos valores se obtuvieron con un durómetro Shore Tipo D (REX 1600). Otras muestras de sección rectangular ( $16 \times 6,5 \times 140 \text{ mm.}$ ), fueron utilizadas para determinar resistencia a la tracción, cuyos ensayos se realizaron con una máquina Amsler 6PZD 1406.

Para el caso de curado al aire, se estableció que los tiempos necesarios para el curado total (entendiéndose por tal cuando superado el mismo ya no hay diferencia en los valores de dureza), fueron de 3900 minutos. La durezas medias alcanzadas fueron de 79 Shore escala D, y la resistencia a la tracción fue de 47,9 MPa.

Utilizando el horno de convección, los tiempos necesarios para el curado total fueron de 100 minutos. La durezas medias alcanzadas fueron de 84 Shore escala D, y la resistencia a la tracción fue de 50 MPa.

Sin la utilización de elementos dopantes, y con una exposición a energía de microondas durante 10 segundos y luego al aire tranquilo, los tiempos necesarios para el curado total fueron de 80 minutos. La durezas medias alcanzadas fueron de 83 Shore escala D, y la resistencia a la tracción fue de 45,6 MPa.

Utilizando polianilina como elemento dopante, en muy pequeñas concentraciones, se comprobó que con tiempos de exposición a microondas de unos pocos segundos, se formaba un producto espumado de muy baja densidad. Desde el punto de vista de la resistencia mecánica el producto obtenido es más débil que los anteriores. Sin embargo podemos estar ante un método alternativo de producción de espumas. El método es muy rápido por cuanto la espuma se produce por el rápido calentamiento debido a la absorción de microondas por la polianilina, lo que conjuntamente con la exposición a microondas de la resina y el consecuente calentamiento, dan un producto que se elabora en pocos segundos. Al cabo de dicho tiempo se obtiene una robustez suficiente de la espuma que le permite autosostenerse, aunque alcanza la máxima resis-

tencia luego de un curado en aire tranquilo durante 80 min.

**Tabla 1:** Resumen de los resultados obtenidos.

Tipo de curado	Tiempo de curado	Dureza Shore D	Resistencia mecánica
Al aire	3900 min.	79	47,9 MPa
En horno de convección	100 min.	84	50 MPa
En microondas sin dopante	10 seg. + 80 min. al aire tranquilo	83	45,6 MPa

## CONCLUSIONES

Han sido evaluados diversos métodos para el curado de un tipo de resina epóxica para uso industrial disponible en el mercado Argentino.

Las propiedades analizadas han sido: tiempo de curado, dureza, y resistencia mecánica, concluyéndose la conveniencia de la utilización de microondas por cuanto disminuye los tiempos de curado sin afectar sustancialmente las propiedades mecánicas del producto final, a la vez que ofrece una alternativa más económica que el curado en horno de convección.

Adicionalmente, la producción de espuma utilizando polianilina como dopante de resinas epoxi, puede redundar en un nuevo método de elaboración de espumas, que presenta la ventaja de ser económico.

## REFERENCIAS

- Soesaty B. Blichlau A. S. Siories E., "Effects of microwave curing carbon doped epoxy adhesive-polycarbonate joints", *Int. Journal of Adhesion & Adhesives*, **20**, 489-495 (2000).
- National Research Council, *Microwave Processing of Materials*, Publication NMAB-473, National Academic Press, Washington, DC (1994).
- Clark D.E. Sutton W. Lewis D.A., "Microwave processing of materials", *Proc. First World Congress on Microwave Processing*, Orlando, Fl. (1997).
- Boey F.Y.C., "Application of microwave curing for the production of structural fiber reinforced composite components", *Proc. First World Congress On Microwave Processing*, Orlando, Fl., (1997).
- Tchoudakov R. Breuer O. Narkis M. Siegmann A., "Conductive polymer blends with low carbon black loading: high impact polystyrene/ thermoplastic elastomer", *J. Polymer Eng. and Science*, **37**, 1928 (1997).
- Wu Chung-Yuan and Benatar Avraham, "Microwave welding of high density polyethylene using intrinsically conductive polyaniline", *J. Polymer Eng. and Science*, **37**, 738 – 743 (1997).

## MISCIBILIDAD Y SEPARACION DE FASES DE COPOLIMEROS AL AZAR Y EN BLOQUES EN UN SOLVENTE REACTIVO

S. MAIEZ-TRIBUT<sup>1</sup>, E. R. SOULÉ<sup>2</sup>, J. P. PASCAULT<sup>1</sup>, D. BERTIN<sup>3</sup>, T. PHANG<sup>3</sup>, A. BONET<sup>4</sup>, P. GERARD<sup>5</sup>, O. GUERRET<sup>5</sup>, J. BORRAJO<sup>2</sup>, R. J. J. WILLIAMS<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Institut National des Sciences Appliquées de Lyon (INSA), Laboratoire des Matériaux Macromoléculaires/IMP, Bât. Jules Verne, 20 Av. A. Einstein, 69621 Villeurbanne Cedex, France.

<sup>2</sup> Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), CONICET – UNMdP, Av. J. B. Justo 4302, 7600 Mar del Plata, Argentina.

<sup>3</sup> Université de Provence, Avenuer Escadrille Normandie-Niemen 13397 Marseille Cedex, France

<sup>4</sup> ARKEMA (CERDATO) 27470 Sequigny (France), <sup>5</sup> ARKEMA (GRL) BP13 64 170 Lacq (France)  
[ersoule@fimdp.edu.ar](mailto:ersoule@fimdp.edu.ar) ; [jborrajo@fimdp.edu.ar](mailto:jborrajo@fimdp.edu.ar) ; [williams@fimdp.edu.ar](mailto:williams@fimdp.edu.ar)

### INTRODUCCION

Los materiales poliméricos nanoestructurados tienen interés desde el punto de vista científico y tecnológico (Hedrick y col, 1997; Karger-Kocsis y col, 2004). Estos pueden obtenerse utilizando copolímeros en bloques, cuyos bloques tengan diferente naturaleza química. Al disolverse en un monómero o mezcla de monómeros, un bloque debe ser inicialmente miscible, y el otro inmiscible o parcialmente miscible. De este modo se forma una estructura de fases micelar con un núcleo formado por el bloque inmiscible, estabilizada por el bloque miscible (Lipic y col, 1998; Ritzenthaler y col, 2002).

Es importante conocer los parámetros termodinámicos que gobiernan la miscibilidad del sistema para comprender y predecir su comportamiento. Para esto, el estudio de las soluciones de cada bloque por separado con el monómero y el de las mezclas de los mismos, puede brindar información termodinámica muy provechosa.

En este trabajo, se estudia el comportamiento de un copolímero formado por un bloque de polibutilacrilato (PBA), y otro de un copolímero al azar entre metilmetacrilato y diacrilamida (P(MMA-co-DMA)), en un solvente constituido por la mezcla estequiométrica reactiva de una resina epoxi [diglicidileter de bisfenol A (DGEBA)] y una diamina [4-4'diaminodifenilsulfona (DDS)]. El bloque PBA es parcialmente miscible con la mezcla DGEBA-DDS, mientras el otro bloque es inicialmente miscible pero separa en fases durante la polimerización. Primeramente, se analiza el comportamiento de P(MMA-co-DMA) en mezclas reactivas de DGEBA-DDS.

### MATERIALES Y MÉTODOS

Los copolímeros al azar y en bloques fueron sintetizados mediante una polimerización por radicales libres controlada. Ésta fue llevada a cabo utilizando alcoxiaminas basadas en nitroxido de N-terbutil-N-(1-dietilfosfona-2,2-dimetilpropil) (DENP). Primero, se prepararon macroiniciadores de polibutilacrilato (PBA) por una polimerización en masa de butil acrilato y las alcoxiaminas MAMA-SG1 o DIAMS a 120°C. Luego estos macroiniciadores se utilizaron para iniciar la copolimerización al azar entre MMA y DMA.

La mezcla entre los copolímeros y el solvente (los

monómeros epoxi-amina) se llevó a cabo en un baño de aceite a 135°C. Primero se mezcló el copolímero con la DGEBA y luego se agregó la DDS.

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los datos experimentales fueron analizados mediante el modelo termodinámico Flory – Huggins. El P(MMA-co-DMA) fue considerado monodisperso (con masa molar igual a la promedio en número). A la red epoxi-amina en formación se la consideró como un único compuesto químico con una distribución de masas molares (es decir, no se hizo diferencia entre las estructuras químicas de cada especie, solo entre su tamaño). La energía libre de Gibbs de mezcla en la etapa pre-gel será:

$$\frac{\Delta G}{MRT} = \sum \frac{\phi_i}{r_i} \ln \phi_i + \frac{\phi_2}{r_2} \ln \phi_2 + \chi \phi_1 \phi_2 \quad (1)$$

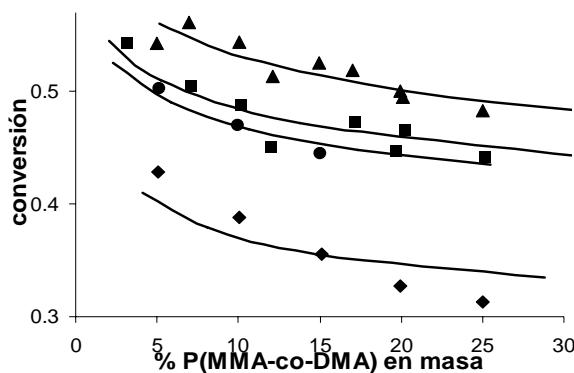
donde el parámetro de interacción  $\chi$  fué considerado sólo dependiente de la temperatura.

A partir de la Ec. (1) puede deducirse la expresión para los potenciales químicos de cada componente. La condición de equilibrio de fases se establece imponiendo la igualdad del potencial químico de cada especie química en cada fase.

La Fig. 1 muestra la conversión de separación de fases para mezclas DGEBA-DDS con copolímeros P(MMA-co-DMA) de diferentes composiciones, a 135°C. Se observa que la miscibilidad aumenta al aumentar la cantidad de DMA en el copolímero, ya que a esa temperatura el PDMA es miscible en todo el rango de conversión. Para cada composición del copolímero, se buscó el valor de  $\chi$  que mejor ajustara los datos. Los resultados se ven en la misma figura. Los valores de cada  $\chi$  se muestran en la tabla 1.

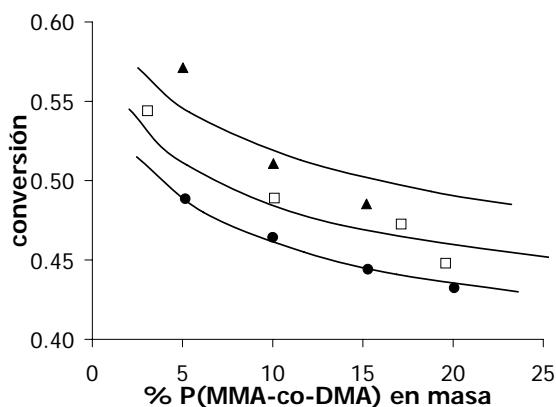
**Tabla 1.** Valores de  $\chi$  a 135°C

% DMA	0	3.5	3.9	5.7
$\chi$	0.1617	0.09274	0.08490	0.06723



**Fig. 1.** Conversión de separación de fases para mezclas de DGEBA-DDS con P(MMA-co-DMA). Porcentajes de DMA en el copolímero: ▲: 5,7, ■:3,9, ●: 3,5, ◆:0. Líneas llenas: ajuste del modelo.

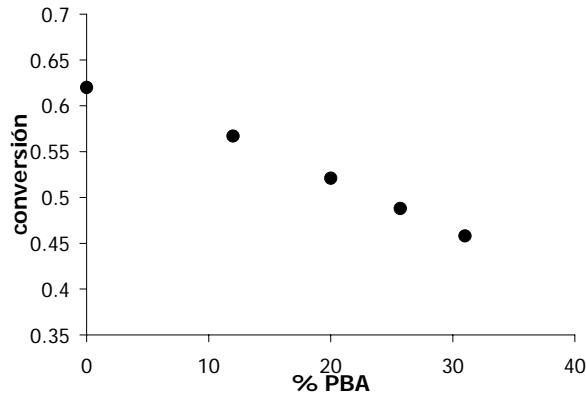
Para caracterizar mejor el comportamiento del sistema, se midieron las conversiones de separación de fases para un copolímero de composición fija a diferentes temperaturas, como se muestra en la Fig. 2. Se observa que la conversión de separación de fases disminuye al aumentar la temperatura, lo que indica un comportamiento de temperatura crítica de codisolución inferior.



**Fig. 2.** Conversión de separación de fases para mezclas DGEBA-DDS con P(MMA-co-DMA) 3,9% DMA. ▲: 110 °C, □: 135°C, ●: 160°C. Las líneas son el ajuste del modelo

La conversión de separación de fases se determinó también para un copolímero en bloques, donde un bloque era el copolímero al azar P(MMA-co-DMA), y el otro bloque PBA. El PBA es inicialmente inmiscible con el sistema DGEBA-DDS, por lo que la mezcla inicial del copolímero con el solvente epoxi-diamina forma micelas, con el núcleo inmiscible formado por los bloques de PBA y “colas” miscibles del bloque P(MMA-co-DMA). La Fig. 3 muestra la conversión de separación de fases de la parte homogénea para distintos porcentajes en masa del bloque de PBA en el copolímero. El porcentaje del copolímero P(BA-co-(MMA-co-DMA)) en la mezcla con DGEBA-DDS es de 5% en masa y la masa molar del copolímero es alrededor de 80000 en todos los casos. Se observa que al aumentar el porcentaje del bloque PBA, la

conversión de separación de fases disminuye. Esto puede explicarse en el marco del modelo considerando que al existir las micelas, las posibles configuraciones que pueden tomar las cadenas del bloque miscible P(MMA-co-DMA) están limitadas, ya que varias cadenas están unidas por un extremo al núcleo de la micela, por lo que el bloque P(MMA-co-DMA) se comporta como si su masa molar fuera mayor. Este efecto disminuye la entropía configuracional de la mezcla, lo que conduce a una menor miscibilidad del copolímero.



**Fig. 3.** Conversión de separación de fases para el copolímero en bloque a 135°C, para distintas composiciones del copolímero

## CONCLUSIONES

Se analizó la separación de fases inducida por polimerización de mezclas DGEBA-DDS con P(MMA-co-DMA), obteniéndose un buen ajuste con el modelo de Flory Huggins. Al aumentar el porcentaje de DMA en el copolímero, aumenta la miscibilidad. El sistema presenta temperatura crítica de codisolución inferior.

En el caso del copolímero en bloques P(BA-co-(MMA-co-DMA)), el sistema inicialmente forma micelas, ya que el bloque BA es inmiscible en DGEBA-DDS. La conversión de separación de fases de la parte soluble disminuye al aumentar la cantidad de BA en el copolímero, lo que se atribuye a las restricciones configuracionales impuestas a las cadenas de P(MMA-co-DMA).

## REFERENCIAS

- Karger-Kocsis, J.; Fröhlich, J.; Gryshchuk, O.; Kautz, H.; Frey, H.; Mülhaupt, R.; *Polymer*, **45**, 1185-1195, (2004)
- Hedrick, J. L.; Miller R. D.; Craig J. H.; Kenneth R.; C.; Volksen W.; Do, Y. Y.; Trollsas, M.; *Advanced Materials*, **10**, 1049-1053 (1998)
- Lipic, P. M.; Bates, F. S.; Hillmyer, M. A.; *J. Am. Chem. Soc.*; **120**; 8963-8970; (1998)
- Ritzenthaler, S.; Court, F.; David, L.; Girard-Reydet, E.; Leibler, L.; Pascault, J. P.; *Macromolecules*; **35**; 6245-6254 (2002)

## SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND MODELING OF ENVIRONMENTALLY BENIGN THYMINE POLYMERS

D. MARTINO<sup>†</sup>, F. GARCÍA<sup>†</sup>, D. ESTENOZ<sup>†</sup>, and J. WARNER<sup>‡</sup>

<sup>†</sup> INTEC (Univ. Nacional del Litoral – CONICET) - Güemes 3450 - (S3000GLN) Santa Fe – Argentina

<sup>‡</sup> School of Health and Environment (UMass Lowell), 3 Solomon Way, (01854) Lowell MA, USA

[dmartino@mit.edu](mailto:dmartino@mit.edu) ; [destenoz@ceride.gov.ar](mailto:destenoz@ceride.gov.ar); [john\\_warner@uml.edu](mailto:john_warner@uml.edu)

### Introduction

The synthesis of “*bioinspired*” polymers based on styrene containing thymine is studied. These polymers are similar to polystyrene (PS) except that thymine and charged functional groups are chemically bonded to the structure of the PS. These environmentally benign, water-soluble and non-toxic polymers undergo a  $2\pi + 2\pi$  photodimerization reaction of the pendant thymine units when exposed to UV radiation (~254 nm). The polymers create crosslinked networks in regions of UV exposure, rendering the polymer insoluble in those areas.

These new environmentally benign materials have numerous applications (adhesives and lubricants, controlled drug release, antibacterial coatings, hair styling, photoresist, microelectronic, solar cells, chromatography). The highlights are: (i) handled using water as solvent, (ii) curing process is based on the crosslinking of non toxic polymers; (iii) the cured material is biodegradable by enzymatic processes.

The molecular structure (molecular weight distribution and chemical composition) and the physical properties (solubility and photoreactivity) of the thymine-containing polymers are determined by the synthesis and curing conditions.

### Synthesis of the Copolymers

Vinylbenzyl thymine (VBT) was synthesized from thymine and vinylbenzyl chloride, while vinylbenzyl triethylammonium chloride (TEQ) was obtained from vinylbenzyl chloride and triethylamine. Vinylphenyl sulfonate (VPS) and 2,2'-azobisisobutyronitrile (AIBN) were purchased from Sigma and used as received.

In order to produce water-soluble polymers, VBT is copolymerized in a free radical process with ionically charged monomers such as TEQ or VPS.

Eight batches of VBT-TEQ and VBT-VPS copolymerizations were carried out (see Table 1). The experiments involve the comonomer dissolution in isopropanol/water mixtures. The solution was heated to 65°C while stirring, and AIBN as initiator was added to the flask. The solution was held at 65°C and stirred for 16-20 hours until approximately 80% conversion. The reaction mixture was cooled to room temperature and then rotary evaporated to concentrate the solution. The polymer was precipitated with acetone.

### Characterization of Biopolymers

The final product was analyzed as follows: (a) Unreacted monomer contents were determined by Nuclear Magnetic Resonance ( $H^1$  NMR), on a Bruker

300Mhz spectrometer; (b) C/N/S mass ratios were measured by elemental analysis, using the classical modified Prell/Dumas technique on an Exeter Analytical 240 analyzer; (c) Average molecular weights ( $M_n$  and  $M_w$ ) were measured by Size Exclusion Chromatography (SEC) coupled to multi-angle laser light, using TSK PW 2500&4000 columns and a mobile phase containing  $Na_2SO_4$  and  $Na_2HPO_4$ .

**Table 1.** Experimental Conditions.

Exp .	Molar Monomer Ratio	[VBT] (mol/L )	[VPS] or [TEQ] (mol/L )	[AIBN] (mol/L )	[Isop.] (mol/L )
1	VBT-TEQ 1:4	0.206	0.824	0.015	13.06
2	VBT-TEQ 1:8	0.082	0.659	0.011	10.45
3	VBT-VPS 1:1	0.165	0.167	0.012	6.53
4	VBT-VPS 1:2	0.138	0.279	0.020	6.53
5	VBT-VPS 1:4	0.083	0.335	0.011	6.53
6	VBT-VPS 1:8	0.047	0.380	0.013	6.53
7	VBT-VPS 1:16	0.025	0.406	0.011	2.61
8	VBT-VPS 1:32	0.013	0.406	0.011	1.58

For all the experiments the  $H^1$  NMR spectra confirmed the absence of monomers. The elemental analysis results revealed C/N/S mass ratios that are consistent with comonomer ratio used in the synthesis, indicating that the reactivity of both monomer radicals is nearly the same. SEC results are presented in Table 2.

**Table 2.** Molecular Weights for samples at 80% conversion. Predicted values are indicated in parenthesis

Exp	$M_n$ (g/mol)	$M_w$ (g/mol)
1	--- (5,11.10 <sup>4</sup> )	--- (8,98.10 <sup>4</sup> )
2	--- (5,83.10 <sup>4</sup> )	--- (1,01.10 <sup>5</sup> )
3	--- (2,2.10 <sup>4</sup> )	--- (3,85.10 <sup>4</sup> )
4	--- (1,63.10 <sup>4</sup> )	4,3.10 <sup>4</sup> (2,89.10 <sup>4</sup> )
5	--- (2,8.10 <sup>4</sup> )	3,5.10 <sup>4</sup> (4,84.10 <sup>4</sup> )
6	--- (2,38.10 <sup>4</sup> )	4,7.10 <sup>4</sup> (4,26.10 <sup>4</sup> )
7	--- (2,83.10 <sup>4</sup> )	--- (4,9.10 <sup>4</sup> )
8	--- (2,73.10 <sup>4</sup> )	--- (4,73.10 <sup>4</sup> )

**Figure 1: Effect of irradiation dose on UV absorption**

### Curing of the Biopolymers

Aqueous solutions of copolymers were distributed homogeneously on the hydrophilic side of a solid support of PET-X4C1 film base (Dupont). The films were dried to give a uniform thickness of about 600 nm according to the coating rod specifications. This was consistent with FTIR ATR measurements.

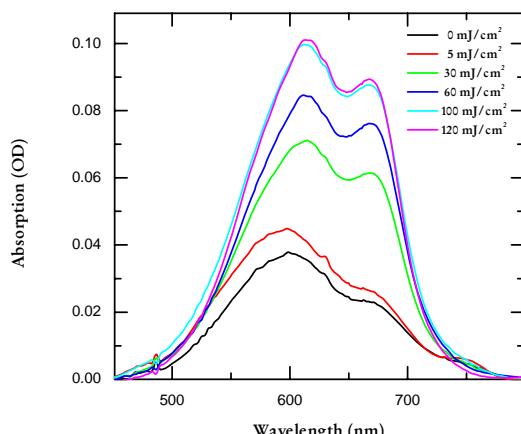
The films were irradiated with a UV hand lamp at 254 nm through a patterned UV-opaque mask, from a distance of 1.5 cm for times 15sec - 30min. This process leads to an immobilization of the polymer, allowing removal of the unexposed regions by aqueous wash. The films were then rinsed with hot water and hand soap and then cold water in order to remove the noncrosslinked polymer. In order to visualize the UV crosslinked material, the solid support is submerged into a dye solution (5% w/w) generating the final image.

In order to extend the photopolymer applications, photosensitizers molecules which absorb light in the long UV or in the visible range were used to induce the polymer crosslinking: (a) anthraquinone-2,6-disulfonic acid disodium salt (AQ,  $\lambda_{\text{max}} = 325$  nm) at 10 - 100 mM, and (b) Eosin Y (EY,  $\lambda_{\text{max}} = 520$  nm) at 10 - 100 mM. The sensitizers were added to the aqueous solutions of the polymers before coating on PET. The films were irradiated with a UV hand lamp at 365 nm and 1.5 cm distance for AQ, and with a halogen lamp using a 520nm filter at 10 cm distance for EY.

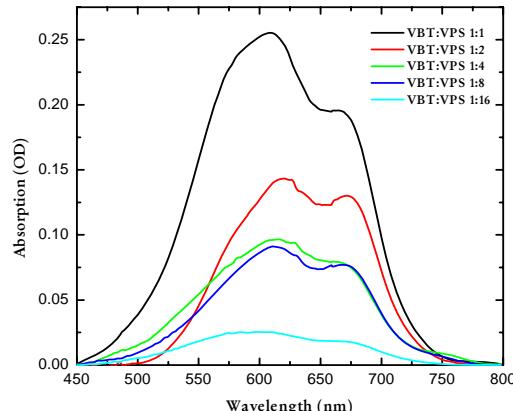
### Cured Material Properties

To quantitatively assess the effects of polymer composition and irradiation dose on the photodimerization reaction, the UV-vis spectra of toned VBT:VPS polymers was monitored. Changes in the absorption peak around 600nm correspond to adsorbed dye onto the polymer surface.

It can be clearly seen from the spectra in figure 1 that the total amount of adsorbed dye increases with irradiation dose. These observations are consistent with a situation where an increased amount of irradiation increases the number of crosslinking events and therefore increases the amount of adsorbed dye. It was also observed that when the irradiation dose is increased above certain level ( $100 \text{ mJ/cm}^2$ ) the amount of adsorbed dye reaches saturation.



The spectra of dye adsorbed on VBT:VPS polymers (exp 3-7) exposed to the irradiation dose of  $80 \text{ mJ/cm}^2$ , which is enough for saturation, are presented on Figure 2. It can clearly be seen that an increase in VPS content, onto which the dye adsorbs, does not lead to an increase in dye adsorption as would be expected, in contrast the amount of adsorbed dye is decreasing. This is an evidence of the role of thymine photocrosslinking in the formation of the polymer layer. The polymers with lower VPS content have more thymine groups and as a result undergo more efficient crosslinking at the given irradiation dose forming thicker polymer coatings.



**Figure 2: Effect of polymer composition on UV absorption**

### AQ and EY Photosensitizer

Coatings containing AQ sensitizer were irradiated with UV light at 365 nm during exposition times of 5s - 30 min, while coatings containing EY sensitizer were irradiated at 520 nm for times ranging from 15s - 15min.

Crosslinking was observed for different comonomers ratios and different sensitizer concentrations. Thymine does not absorb light at wavelengths greater than 300nm and consequently cannot undergo dimerization. On the other hand, the sensitizers have a high absorbance at 365nm (AQ) and 520nm (EY), suggesting that they absorb light and induce the crosslinking on the thymine polymer. Measurements clearly show that the crosslinking is more efficient when less VPS is present, giving an additional evidence of the role of thymine in the photodimerization process.

### Mathematical Modeling

The batch solution copolymerization process at low temperature was modeled (assuming the standard styrene) in order to predict the evolution of the global variables and the molecular structure of the polymers. The mathematical model is not shown for space limitations. A reasonable agreement was observed between the predictions and the experimental data (see Table 2).

### References

- Blackburn, G. M.; Davies, R. J., *J. Chem. Soc. C*, 2239 (1996).  
Lloyd-Kindstrand, L; Warner, JC "Thymine Containing Polymers as Environmentally Benign Photoresists" *Biopolymers*, 8, 165. (2002)

## SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF AN EPOXY MATERIAL CONTAINING AZOBENZENE GROUPS

R.FERNÁNDEZ<sup>†</sup>, I.MONDRAGON<sup>†</sup>, P.A.OYANGUREN<sup>‡</sup> and M.J.GALANTE<sup>‡</sup>

<sup>†</sup> Materials + Technologies Group, Escuela Ingeniería Técnica Industrial, Universidad País Vasco/Euskal Herriko Unibertsitatea, Avda. Felipe IV, 1 B. 20011 San Sebastián – Donostia, España.

<sup>‡</sup> INTEMA (Univ. Nac. de Mar del Plata-CONICET) - J.B. Justo 4302 - (7600) Mar del Plata - Argentina.  
galant@fimdp.edu.ar

### INTRODUCTION

Todorov et al. (1984) have demonstrated that azo dyes in polymeric matrices could give rise to optical birefringence when excited by polarized light. The mechanism of this process involves repeated trans-cis photoisomerization of azobenzene groups and thermal cis-trans relaxation, resulting in the alignment of azobenzene groups in the direction perpendicular to the polarization of the incident light. The photoinduced trans-cis isomerization of azobenzene and its derivative has been studied in solution and in doped and functionalized glassy polymers (Song et al., 1997) in order to produce materials that could be used for electrooptical devices, polarization holographic grating, and nonlinear optics (Eich and Wendorff, 1990; Sekkat and Dumont, 1992). This type of photoinduced isomerization process is also of particular interest because the induced changes in molecular orientation can be transferred to the surrounding molecules (Gibbs et al., 1991). Then, the induced birefringence and dichroism that result from molecular reorientation could potentially be used to probe the polymer environment in the vicinity of the azobenzene molecules (Schonhoff et al., 1996). The large polarity in azo molecules with electron donor and acceptor substituents (push-pull type) leads to materials with large second-order nonlinear optical susceptibilities.

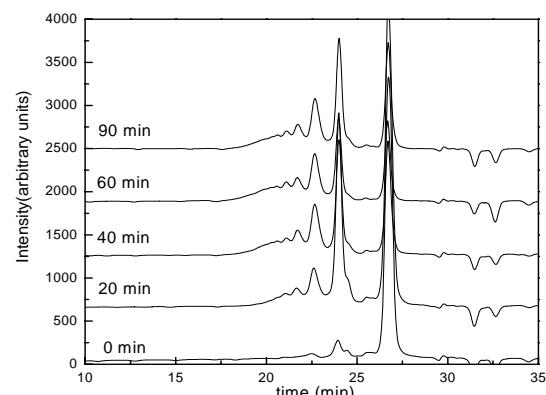
The aim of this work is to develop materials based on epoxy resins that show optical birefringence when are excited using polarized light.

A push-pull azo dye,  $\text{NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-N}=\text{NC}_6\text{H}_4\text{-NH}_2$  (Disperse Orange 3, DO3) (AZ), was selected as photosensitive molecule. An azo prepolymer (TAZ) was synthesized by reaction between DO3 and diglycidilether of bisfenol A (DGEBA). It was prepared in a stoichiometric relation  $r = \text{eq AZ} / \text{eq DGEBA} = 0.5$ , to generate reaction products with epoxy groups in the extreme of chains.

Polymerization was carried out at 180 °C and followed using Size Exclusion Chromatography (SEC). The evolution of the chromatograms with reaction time is shown in Fig.1.

The prepolymer obtained was then reacted with two different amines: an aliphatic monoamine (benzylamine, BA) and an aromatic one (m-toluidine, MT). The stoichiometric relation utilized was  $r = \text{eq amine} / \text{eq}$

epoxy (TAZ+DGEBA) = 1 for different TAZ / DGEBA proportions.



**Fig.1.** SEC as function of reaction time for an AZ/DGEBA blend,  $r=0.5$ , polymerized at  $T=180$  °C.

The total reaction heat determined by Differential Scanning Calorimetry (DSC) was in the order of 100 KJ/eq in both cases. This is the reported value for this kind of reaction and indicated that the epoxy-amine reaction was completed.

At this time, the obtained oligomers are been used to modify epoxy-amine networks. After that, the optical behaviour of the resulting materials will be analyzed.

### CONCLUSIONS

Epoxy polymers containing azo groups were satisfactorily synthesized. These polymers will be used to modify epoxy networks with the aim of developing materials presenting optical anisotropy.

### REFERENCES

- Torodov, T., Nikolova, L., Tomova, N., *Appl. Opt.*, **23**, 4309 (1984).
- Song, O.K., Wang, C.H., Pauley, M.A., *Macromolecules*, **30**, 6913 (1997).
- Eich, M, Wendorff, J, *J. Opt. Soc. Am. B.*, **7**, 1428 (1990).
- Sekkat, Z., Dumont, M., *Appl. Phys., B*, **54**, 486 (1992).
- Gibbs, W.M., Shanon, P.T., Sun, S.T., Swetlin, B.J., *Nature*, **352**, 47 (1991).
- Schonhoff, M., Mertesdorf, M., Losche, M., *J. Phys. Chem.*, **100**, 7558 (1996).

# MODELADO DE LA SÍNTESIS DE POLIURETANOS EN BASE ACUOSA

ROMINA C. A. AMIN FERRIL, ADRIANA BRANDOLIN y CLAUDIA SARMORIA

Planta Piloto de Ingeniería Química (PLAPIQUI). Universidad Nacional del Sur-Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas de la República Argentina (UNS-CONICET).

Camino "La Carrindanga", Km 7-CC 717. (8000) Bahía Blanca-ARGENTINA

[cferril@plapiqui.edu.ar](mailto:cferril@plapiqui.edu.ar) ; [a.brandolin@plapiqui.edu.ar](mailto:a.brandolin@plapiqui.edu.ar) ; [csarmoria@plapiqui.edu.ar](mailto:csarmoria@plapiqui.edu.ar)

## INTRODUCCIÓN

Debido al interés tecnológico de los poliuretanos se ha generado una extensa bibliografía sobre sus numerosas aplicaciones, poniendo énfasis mayormente en aspectos experimentales. En particular, las pinturas en base a poliuretanos presentan diversos usos motivados por sus destacadas propiedades, tales como sus acabados de alta calidad, su resistencia a solventes, químicos y a la abrasión. Además, su formulación y las condiciones de operación pueden alterarse a fin de producir películas con determinado brillo y dureza, obteniendo un producto con propiedades mecánicas adecuadas a cada aplicación. En este trabajo se realiza un estudio teórico de la síntesis de pinturas en base a poliuretanos.

Tradicionalmente estas formulaciones se realizaron en base solvente. Sin embargo, la creciente necesidad de reducir los componentes orgánicos volátiles (VOCs) y las emisiones que fomentan la polución del aire, motivaron el estudio de formulaciones en base acuosa para la producción de pinturas (Mechiors *et al.*, 2002). Para sintetizar poliuretanos en estas condiciones deben incorporarse a la formulación compuestos que favorezcan la afinidad del polímero con agua, así como otros que inhiban la reacción entre isocianato y agua. Por ejemplo se agrega ácido propiónico para aumentar la afinidad con el agua, y exceso de diisocianato o glicoles con cadenas muy hidrofóbicas para proteger estéricamente al isocianato y así evitar su reacción con agua.

El objetivo de optimizar formulaciones del tipo descripto puede lograrse de forma totalmente experimental, tratando de obtener formulaciones óptimas por prueba y error, o combinando el trabajo experimental con un modelo teórico que facilite la tarea de optimización una vez definidos los compuestos extra a incorporar. En este trabajo seguimos este segundo enfoque.

Se presenta un modelo matemático de la reacción de síntesis de un poliuretano adecuado para una formulación de recubrimiento en base acuosa. Posteriormente se realiza un análisis de las predicciones obtenidas.

## MODELADO

Para modelar el sistema se empleó el método cinético-recursivo (Macosko y Miller, 1976). En una primera etapa se definieron los reactivos necesarios y se identificaron todas las reacciones factibles (Li *et al.*, 2004) con el fin reconocer las especies conceptuales que intervienen en el modelo.

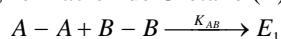
Básicamente una formulación de pintura de poliuretano en base acuosa consiste en la preparación de un

prepolímero y posterior estabilización y extensión de cadena. El prepolímero consta de (A) diisocianato, (B) diol y (C) diol con grupo polar. Como estabilizante se emplean aminas terciarias y como (D) extensor de cadena un compuesto de bajo peso molecular de tipo diol o diamina. Como ejemplo se presentan formulaciones propuestas en bibliografía (Chen *et al.*, 2001): -prepolímero: (A) diisocianato de tolueno *TDI*, (B) políoxido de tetrametileno *PTMO*, (C) ácido (2,2 metilol) propiónico *DMPA*. Como agente estabilizante trietilenamina *TEA* y como extensor de cadena (D) etilendiamina *EDA*. También Zang *et al.* (2003) proponen para la formación del prepolímero: (A) diisocianato de isoforona *HDI*, (B)  $\alpha,\omega$  dihidroxi poli(hexil neopentil) adipato *HNA* y (C) ácido (2,2 metilol) propiónico *DMPA*.

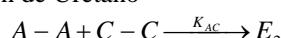
Una vez que se identificaron los reactivos y las reacciones factibles (Tabla 1) se plantearon ecuaciones cinéticas para las especies conceptuales que describen el sistema. En una segunda etapa se aplicó el modelo recursivo (Macosko y Miller, 1976) para la determinación del peso molecular medio másico y otros parámetros del sistema.

**Tabla 1.** Reacciones factibles

Diisocianato (A-A) y Diol (B-B) (cadena larga o corta), formación de Uretano (E)



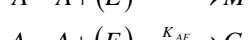
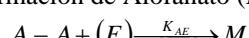
Diisocianato y Diol con grupo polar (C-C), formación de Uretano



Diisocianato y Diamina (D-D), formación de Urea (F)

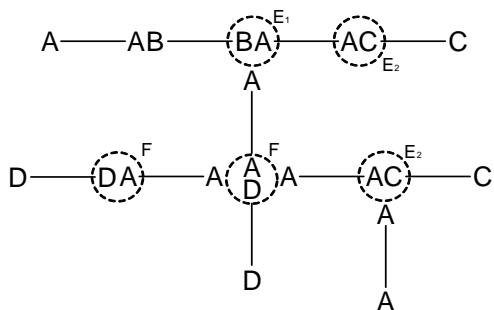


Formación de Alofanato (M) y Biuret (G)



Para el modelado se consideraron las siguientes hipótesis: a- Reacciones intramoleculares despreciables, b- Efectos de sustitución inexistentes, c- Idéntica reactividad intrínseca, d- Sistema isotérmico.

Si bien los reactivos que intervienen en formulaciones de este tipo son por lo general bifuncionales, el sistema resultante no es lineal puesto que al reaccionar diisocianato con diol o diamina se generan sitios extra capaces de reaccionar y generar una ramificación, según se muestra en la Fig. 1. En dicha figura también se observa el esquema de polimerización del poliuretano.



**Fig. 1.** Esquema de Polimerización

El modelo requiere como datos de entrada el peso molecular de los reactivos, la composición de la mezcla inicial, y la temperatura de operación.

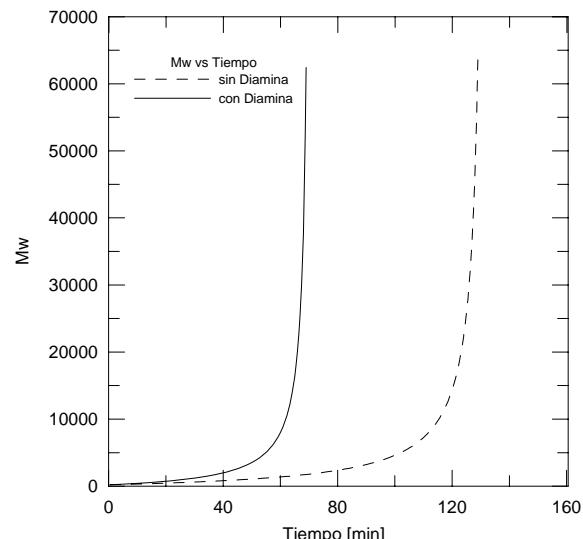
Los datos de salida son, conversiones de todos los reactivos, peso molecular medio mísico, punto de gel y algunas características del sistema post gel.

## DISCUSIÓN Y RESULTADOS

Se analizó la influencia del imbalance estequiométrico de los reactivos alimentados sobre el peso molecular medio mísico del polímero y el punto de gel del sistema. Las tendencias obtenidas resultaron coherentes con datos experimentales publicados en la literatura para otros sistemas poliuretánicos (Vivaldo-Lima *et al.*, 2002). También se analizó el efecto de alimentar diamina sobre el punto de gel, para las condiciones reportadas en la Tabla 2, los resultados obtenidos se presentan en la Fig. 2. Las curvas muestran, según lo esperado, que se alcanza antes el punto de gel al aumentar la funcionalidad del sistema por el agregado de diamina.

**Tabla 2.** Condiciones de reacción

Temperatura	303 K
Relaciones molares respecto de diisocianato	
Diol	0.8
Diol (polar)	0.2
Diamina	0.3
Pesos moleculares	
Diisocianato	250
Diol	90
Diol (polar)	142
Diamina	158



**Fig. 2.** Peso molecular medio mísico vs. tiempo

## REFERENCIAS

- Chen, H., Q. Fan, D. Chen and X. Yu, "Synthesis and Properties of Polyurethane Modified with an Aminoethylaminopropyl-Substituted Polydimethylsiloxane. II. Waterborne Polyurethanes", *Journal of Applied Polymer Science*, **79**, 295-301 (2001).
- Li, F., Z. Lu, H. Qian, J. Rui, S. Chen, P. Jiang, Y. An and H. Mi, "Preparation and Size Determination of Soluble Cross-Linked Macromolecule of Polyurethane", *Macromolecules*, **37**, 764-768 (2004).
- Macosko, C. and D. Miller, "A New Derivation of Average Molecular Weights of Nonlinear Polymers", *Macromolecules*, **9**, 199-205 (1976).
- Melchior, M., M. Sonntag, C. Kobusch and E. Jürgens, "Recent Developments in Aqueous Two-Component Polyurethane (2K-PUR) Coating", *Progress in Organic Coatings*, **40**, 99-109 (2000).
- Vivaldo-Lima, E., G. Luna-Báccenas, A. Flores-Tlacuahuac, M.A. Cruz and O. Manero, "Modeling of Nonlinear Polyurethane Production in Batch Reactors Using a Kinetic-Probabilistic Approach", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **41**, 5207-5219 (2002).
- Wicks, Z. Jr, D. Wicks and J. Rosthauser, "Two Package Waterborne Urethane Systems", *Progress in Organic Coatings*, **44**, 161-184 (2002).
- Zhang S., W. Miao and Y. Zhou, "Reaction Study of Water-Borne Polyurethanes Based on Isophorone Diisocyanate, Dimethylol Propionic Acid, and Poly(hexane neopentyl adipate glycol)", *Journal of Applied Polymer Science*, **92**, 161-164 (2004).

# PERMEABILIDAD DE FILMS DE ALGINATO DE SODIO, PECTINA DE BAJO CONTENIDO DE METOXILO Y SUS MEZCLAS

M.V. PÉREZ, M.A. VILLAR y J.E. LOZANO

Planta Piloto de Ingeniería Química (PLAPIQUI). Universidad Nacional del Sur–Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas de la República Argentina (UNS-CONICET).  
Camino "La Carrindanga", Km 7-CC 717. (8000) Bahía Blanca–ARGENTINA

*mvperez@plapiqui.edu.ar; mvillar@plapiqui.edu.ar; jlozano@plapiqui.edu.ar*

## INTRODUCCIÓN

La elaboración de películas para envasado utilizando biopolímeros resulta un atractivo desafío en estos días, por un lado puesto que provienen de recursos renovables en tanto que se prevé el agotamiento de reservas de petróleo para la manufactura de films de plásticos sintéticos, y por otro, debido a la inocuidad que presentan los mismos para el medioambiente, en el cual se degradan naturalmente (Mali et al., 2004).

Los alginatos tienen un interés potencial como films o compuestos para recubrimiento dadas sus propiedades coloidales únicas, como espesantes, estabilizantes, formadores de films y geles (Rhim, 2004). Las pectinas de bajo contenido de metoxilo tienen características similares a los alginatos en su estructura química, y pueden presentar efectos sinérgicos importantes en la obtención de estos productos.

Los alginatos son polisacáridos que pueden obtenerse a partir de algas pardas. Químicamente son copolímeros naturales de los ácidos  $\beta$ -D-manurónico (M) y  $\alpha$ -L-gulurónico (G) y sus sales de sodio, potasio y magnesio (Sime, 1990). Las pectinas son polisacáridos naturales que forman parte de las paredes celulares de diversos vegetales. Están constituidas por monómeros de ácido  $\alpha$ -D-galacturónico que presentan algunos azúcares como sustituyentes, tales como ramnosa, galactosa, entre otras. De acuerdo al grado de esterificación (DE) se las clasifica en pectinas de bajo (LMP, DE < 50%) o alto (HMP) contenido de metoxilo (Grosso y Rao, 1998).

## MATERIALES Y MÉTODOS

Para la preparación de films de biopolímeros se utilizó alginato de sodio (NaAlg), Fluka y pectina cítrica de bajo contenido de metoxilo (LMP) estandarizada tipo LM 104 AS, GENU PECTIN. Para el estudio de permeabilidad se utilizó cloruro de calcio anhídrico (Anedra), glicerina (Ciccarelli) y agua destilada. Para el cálculo de la densidad de los mismos se utilizó polidimetsiloxano (PDMS, 5 cSt, 0,918 g/mL) (Petrarch Systems Inc.).

Se prepararon soluciones 2% en peso de NaAlg, LMP y una mezcla física (50/50) de los mismos, disolviendo con agua destilada mediante agitación por ultrasonido durante 4 horas. Las soluciones fueron vertidas en cajas de Petri de 9 cm de diámetro y secadas en un ambiente abierto a temperatura, para permitir la

evaporación del agua. Los films obtenidos fueron removidos de las cajas de Petri y cortados en discos de 3,75 cm de diámetro. El espesor de los mismos fue medido con un micrómetro promediando 5 valores por cada film.

La velocidad de transferencia de vapor de agua fue estudiada siguiendo el método ASTM E96, con algunas modificaciones. Para ello los films fueron montados sobre celdas cilíndricas de 3,2 mm de diámetro y almacenados a 23 °C en desecadores a diferentes humedades relativas. Para mantener la humedad relativa a 35 y 75% a través del film, se colocó cloruro de calcio anhídrico (HR 0%) dentro de las celdas y se prepararon en los desecadores mezclas de agua y glicerina para obtener la humedad relativa deseada. La HR en el interior de las celdas fue siempre menor que en la parte externa y la transmisión del vapor de agua a través de los films fue determinada entonces mediante el aumento de peso de la celda. Se tomaron medidas en un período de 16 días y a partir de éstas se obtuvo la pendiente peso-tiempo, a partir de la cual se calculó la permeabilidad siguiendo la metodología descripta por Hernández (1997).

Los films utilizados en las medidas de permeabilidad a HR de 35%, fueron embebidos en PDMS durante una noche y luego se calculó su densidad mediante diferencia de peso respecto de la muestra seca y mediciones volumétricas.

La estructura de los films fue analizada por microscopía de barrido (SEM) en un equipo EVO 40 XVP, a 5,8 kV. Los films fueron previamente metalizados con una lámina de oro de 200 Å.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Tabla 1 se presentan los valores de espesor de los films, la permeabilidad al vapor de agua y densidad de los mismos para humedades relativas de 35 y 75%.

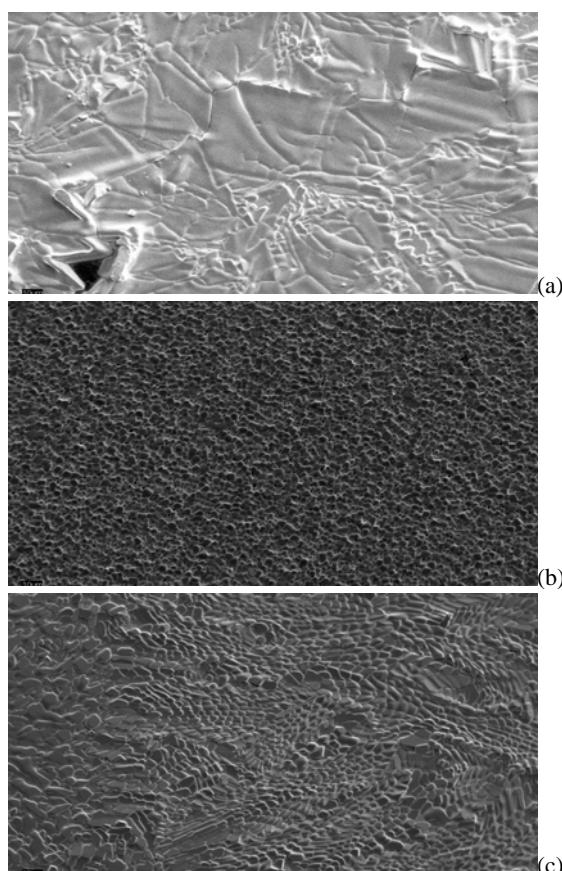
En ambos casos se observa que la permeabilidad al agua disminuye en el film de la mezcla física de ambos biopolímeros. Éste es un indicio importante del sinergismo entre NaAlg y LMP a estos efectos, y podría estar relacionado con la capacidad difusiva de los films, inherentemente ligada a la estructura morfológica de los mismos, tal como se observa en la Figura 1.

**Tabla 1.** Espesor, permeabilidad al vapor de agua y densidad de films de NaAlg, LMP y su mezcla física (50/50)

HR (%)	Film	Espesor <sup>a</sup> (μm)	$P \cdot 10^{11}$ <sup>b</sup> (g m <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> Pa <sup>-1</sup> )	$\rho$ <sup>b</sup> (g mL <sup>-1</sup> )
35	NaAlg	38,8 ± 0,4	4,94 ± 1,10	0,752 ± 0,126
	50/50	29,1 ± 0,9	2,77 ± 0,28	0,900
75	LMP	51,5 ± 3,1	4,30 ± 0,07	0,868 ± 0,099
	NaAlg	39,4 ± 2,6	5,87 ± 1,48	
75	50/50	33,7 ± 0,1	4,90 ± 0,20	
	LMP	34,9 ± 1,0	5,15 ± 0,81	

<sup>a</sup> Corresponde al promedio del promedio de 5 medidas de espesor de 2 films y la desviación estándar del promedio.

<sup>b</sup> Corresponde al promedio de 2 films.



**Fig. 1.** Microscopía SEM de alginato de sodio (a), pectina de bajo contenido de metoxilo (b) y su mezcla 50/50% (c)

Las micrografías (a) y (b) corresponden a la superficie de los films de alginato y pectina puros, respectivamente. Mientras el alginato se muestra como una superficie en láminas superpuestas, la pectina tiene una estructura de bloques al azar. Una vez realizada la mezcla (Fig. 1c) todo parece indicar que el alginato cubre los espacios inter-bloque de la pectina, resultando una estructura más densa. Este mejor empaquetamiento en estado sólido podría asociarse a una barrera difusiva más efectiva lo cual coincide con una disminución en los valores de permeabilidad al vapor de agua.

En la Tabla 2 se presentan valores de permeabilidad del film de la mezcla (50/50) NaAlg/LMP (HR75%) junto con valores de otros films de polímeros sintéticos y naturales. El orden de magnitud de la permeabilidad en el film de la mezcla estudiada es el mismo al de films de quitosano, almidón y polietileno

de alta densidad, siendo aún menor y por lo tanto indicando una mejora respecto a los materiales antes mencionados.

**Tabla 2.** Comparación de permeabilidad al vapor de agua de films de polímeros sintéticos y naturales.

Film	P (g m <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> Pa <sup>-1</sup> )	Referencia
NaAlg/LMP (50/50)	$4,90 \cdot 10^{-11}$	
Quitosano 2%	$7,24 \cdot 10^{-11}$	García et al. (2004)
Almidón 3,3%	$9,60 \cdot 10^{-11}$	Mali et al. (2002)
HDPE	$8,70 \cdot 10^{-11}$	Hernández (1997)

No obstante, la formulación de los films de alginato de sodio, pectinas y sus mezclas, al ser solubles en agua deben reformularse con el agregado de aditivos que reduzcan su solubilidad y mejoren sus propiedades mecánicas. También se debe profundizar el estudio del desarrollo de films de alginato de calcio, los cuales son insolubles en agua pero presentan muy pobres propiedades mecánicas, siendo muy frágiles.

## CONCLUSIONES

Los films de alginato de sodio, pectina de bajo contenido de metoxilo y su mezcla 50/50, presentan valores de permeabilidad comparables a otros biopolímeros y polímeros sintéticos. La mezcla de estos biopolímeros en cantidades equivalentes provoca un efecto sinérgico favorable en cuanto a su permeabilidad. No obstante, la formulación estudiada representa un paso preliminar al estudio de formulaciones en las que los films presenten buenas propiedades mecánicas y no sean solubles en agua.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas de la República Argentina (CONICET) y la Universidad Nacional del Sur (UNS) por el apoyo económico brindado para la realización de este trabajo.

## REFERENCIAS

- García M.A., Pinotti A., Martino M.N. y Zaritzky N.E “Characterization of composite hydrocolloid films”, *Carbohyd. Polym.*, **56**, 339-345 (2004).
- Grosso C. R. F., Rao M. A. “Dynamic rheology of structure development in low-methoxyl pectin +  $\text{Ca}^{2+}$  + sugar gels”, *Food Hydrocol.*, **12**, 357-363 (1998).
- Hernández R.J., in *Handbook of Food Engineering Practice*, Eds. Valentas, Rotstein y Singh. N.Y., CRC Press (1997).
- Mali S., Grossmann M.V.E., García M.A., Martino M.N. y Zaritzky N.E, “Microstructural characterization of yam starch films”, *Carbohyd. Pol.*, **50**, 379-386 (2002).
- Rhim J.W., “Physical and mechanical properties of water resistant sodium alginate films”, *Lebensm.-Wiss. U.-Technol.*, **37**, 323-330 (2004).
- Sime Wilma J., in *Food Gels*, Ed. Harris, Elsevier Science Publishers LTD, Inglaterra (1990).

# RELACION ENTRE LA ESTRUCTURA Y LAS PROPIEDADES DE PELÍCULAS DE ALMIDÓN QUÍMICAMENTE MODIFICADO

V. P. CYRAS and A. VAZQUEZ

INTEMA (CONICET) -Facultad de Ingeniería- Universidad Nacional de Mar del Plata.

Juan B. Justo 4302- (B7608FDQ) Mar del Plata- Argentina.

[vpcyras@fimdp.edu.ar](mailto:vpcyras@fimdp.edu.ar); [anvazque@fimdp.edu.ar](mailto:anvazque@fimdp.edu.ar)

## INTRODUCCION

El desarrollo de polímeros biodegradables es una de las alternativas para reducir el problema de acumulación de plásticos en los basureros. En países donde la producción de grano (trigo, maíz, mandioca) es grande es importante la utilización de polímeros basados en almidón, para las bolsas de supermercado, embalaje de alimentos y pañales. El almidón, es probablemente, el polímero natural disponible más abundante y de menor costo. Además su uso reduce la demanda de la petroquímica y el impacto negativo sobre el medio causado por los residuos de plásticos no biodegradables <sup>(1)</sup>.

En su forma nativa, el almidón se encuentra en gránulos insolubles en agua fría, pero si es calentado por encima de una temperatura crítica (alrededor de 60°C), llamada temperatura de gelatinización, los gránulos de almidón absorben agua, se hinchan, y finalmente se rompen los gránulos difundiendo las cadenas fuera del gránulo, obteniéndose partículas agregadas de menor tamaño <sup>(1,2)</sup>.

El almidón sin plastificantes es soluble en agua, difícil de procesar y frágil. La adición de agua u otros plastificantes (generalmente polioles, como glicerol, sorbitol, etc.) permite su procesamiento por extrusión, inyección o moldeo, ya que permite que el almidón fluya, reduce la temperatura de transición vítrea y disminuye considerablemente la degradación <sup>(1,2)</sup>.

La naturaleza hidrofílica del almidón es el factor más limitante a la hora de desarrollar materiales basados en este polisacárido. En efecto, se han realizado numerosos estudios para modificar químicamente el almidón y así mejorar sus propiedades <sup>(1,2,3)</sup>. La modificación química del almidón implica principalmente reacciones asociadas con los grupos hidroxilos, modificándolo vía éter o éster, oxidando a grupo carbonilo o carboxilo o hidrolizando las uniones glicosídicas. Por ejemplo los almidones adhesivos se tratan con ácidos y se modifican con oxidantes, sales y alcoholes<sup>(3)</sup>.

En este trabajo se estudia la modificación de la estructura química del almidón para obtener una película biodegradable más hidrofóbico. Se estudian dos tipos de tratamientos la acetilación y la maleinización. Las películas fueron obtenidas con glicerol y en agua.

## MÉTODOS

**Preparación de las películas:** se dispersaron 2g de

almidón de papa (AVEBE) en 30 ml de agua destilada con 32% en peso de glicerol. Se agitó 1 h a temperatura ambiente. Luego se calentó 15 min a 90°C, agitando continuamente, para gelatinizar los gránulos de almidón. La solución fue dispersa en un molde rectangular y secada hasta peso constante a 50°C. Las películas fueron almacenadas en un desecador.

**Tratamientos químicos:** Acetilación: el almidón fue inmerso en una solución de ácido acético, tolueno y ácido perclórico a 25°C durante 4 hs. Luego fue lavado con una mezcla agua destilada/etanol (50/50) y secado hasta peso constante a 50°C. Maleinización: el almidón fue inmerso en una solución de anhídrido maleico (8% en peso/almidón) en acetona a 25°C durante 24 hs. Luego fue lavado con una mezcla agua destilada/etanol (50/50) y secado hasta peso constante a 50°C.

Se realizaron ensayos de: Rayos X (Philips Model PW 1830 X-Ray), a Tamb. Los ensayos termogravimétricos se realizaron a 10°C/min, bajo corriente de nitrógeno (Shimazu). Los ensayos infrarrojos se realizaron en modo ATR de las películas (Bruker IFS25). Los ensayos para determinar las isotermas de absorción de humedad se realizaron en un ambiente con 75% de humedad relativa (en una solución acuosa saturada de NaCl). El porcentaje de aumento de peso fue calculado a partir de la siguiente ecuación:

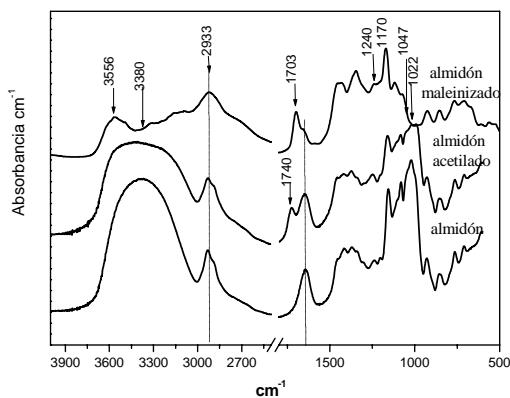
$$m\% = \frac{m_t - m_0}{m_0} \cdot 100$$

donde  $m_0$  es la masa de almidón inicial seco y  $m_t$  es la masa del almidón a cada tiempo.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Caracterización de las películas por FTIR

En la Figura 1 se muestran los espectros de FTIR de las películas. A partir de estos espectros se analizó la eficiencia de los tratamientos químicos. Los espectros muestran los picos típicos para el almidón y el glicerol. Para el almidón acetilado aparece un pico en 1240  $\text{cm}^{-1}$  (normalizado con el pico de 2933  $\text{cm}^{-1}$ ), que confirma la acetilación. Para el almidón maleinizado aparece un pico en 1703  $\text{cm}^{-1}$ , que indica la presencia del grupo de éster maleíco (esto confirma la maleinización).



**Fig. 1.** FTIR de las películas de almidón/glicerol. Normalizado con el pico de  $2933\text{ cm}^{-1}$

### Cristalinidad

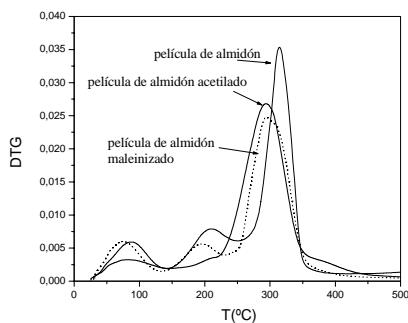
Por medio de difracción de RX y por FTIR se estudió la cristalinidad relativa de las películas. Las películas muestran un difractograma tipo B (propio de los almidones de tubérculo). Las bandas en  $1047$  y  $1022\text{ cm}^{-1}$  en FTIR, están asociadas al orden y desorden del almidón, respectivamente. La relación entre las absorbancia a  $1047/1022$  es utilizada para cuantificar la cristalinidad. A partir de los espectros de RX se calcula la cristalinidad como el área de la parte cristalina dividida el área total. En la Tabla 1 se muestra la cristalinidad de las distintas películas. Los tratamientos introducen grupos más voluminosos en las cadenas de almidón, lo que provoca impedimentos en el movimiento de las mismas y por lo tanto menor cristalinidad.

**Tabla 1.** Relación de absorbancia por FTIR y  $X_c$  por RX de las películas.

Almidón	Abs $1047/1022$	$X_c$ (XR)
sin tratar	0.93	0.37
acetilado	0.80	0.35
maleinizado	----	0.34

### Caracterización de las películas por TGA

En la Figura 2 se observan los resultados de la derivada de la pérdida de peso en función de la temperatura.



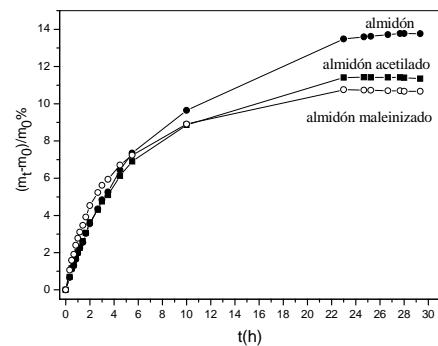
**Fig. 2.** TGA de películas almidón tratado.

Las curvas de TGA muestran un pico inicial entre  $30$ - $150^\circ\text{C}$ , que representa la evaporación de agua y componentes de bajo peso molecular. Las curvas presentan un pico, alrededor de  $300^\circ\text{C}$ , que representa la descomposición del almidón. La esterificación produce una disminución en la estabilidad térmica del almidón, ya que el pico de degradación aparece a menor temperatura. Esto se debe a la disminución en la interacción de las

cadenas de almidón debido a la menor cantidad de grupos O-H en las cadenas y a la menor cristalinidad que presentan.

### Humedad relativa

Se determinaron las isotermas de absorción para conocer el contenido de agua de los distintos almidones. En la Fig. 3 se muestra el valor del aumento del peso ( $\text{m}\%$ ) a  $25^\circ\text{C}$  de los almidones en un ambiente con 75 % de humedad relativa. Los tratamientos químicos producen una menor absorción de humedad, ya que reducen la cantidad de O-H, produciendo un almidón más hidrofóbico.



**Fig. 3.** Aumento de peso ( $\text{m}\%$ ) del almidón tratado químicamente.

## CONCLUSIONES

La cristalinidad relativa de las películas de almidón tratado es menor al tratar el almidón, debido a la incorporación de grupos más voluminosos en las cadenas y a la menor interacción entre las cadenas de almidón.

La descomposición térmica ocurre a menor temperatura al tratar el almidón, debido a su menor cristalinidad.

La esterificación produce menor absorción de humedad debido a la menor cantidad de grupos O-H en las cadenas de almidón esterificado.

## REFERENCIAS

1. Rindalv-Westling, A.; Stading, M.; Hermansson, A. y Gatengholm, P. *Carbohydrate Polymers*. **36**, 217-224 (1998),
2. Jouppila, K.; Kansikas, J. y Roos, Y. *Carbohydrate Polymers*. **36**, 143-149 (1998)
3. Frignant, C.; Desbrieres, J.; Rinaudo, M. *Polymer*. **37**, 2663-2670 (1996)

**AGRADECIMIENTOS:** Los autores agradecen a CONICET por el aporte económico brindado.

# PROPIEDADES MECÁNICAS DE PELICULAS COMESTIBLES DE BASE ALMIDON DE MANDIOCA. INFLUENCIA DEL CONTENIDO DE SORBATO.

L. M. FAMÁ<sup>1,2,3</sup>, L. N. GERSCHENSON<sup>2,3</sup>, S. N. GOYANES<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>LP&MC, Dep. de Física, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, UBA, Argentina.

<sup>2</sup>Dep. de Industrias, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de Buenos Aires, Argentina

<sup>3</sup>Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Argentina.

*lfama@df.uba.ar ; goyanes@df.uba.ar ; lia@df.uba.ar*

## INTRODUCCION

Durante los últimos años se ha trabajado intensamente en la mejora de la calidad de los productos alimenticios. Las películas comestibles fabricadas en base a polisacáridos, proteínas y/o lípidos a fin de incorporar aditivos a los alimentos, atienden a dicha finalidad. Estas películas también pueden mejorar las propiedades mecánicas de los alimentos permitiendo un manejo más seguro de los mismos.

El objetivo de este trabajo fue estudiar la influencia del contenido del antimicrobiano sorbato de potasio en las propiedades mecánicas dinámicas, a temperatura ambiente, de películas compuestas por suspensión de almidón de mandioca y glicerol.

## METODO

Se prepararon películas basadas en almidón de mandioca (5 % p/p), glicerol como plastificante (2,5 % p/p) y los siguientes porcentajes de sorbato de potasio: 0 % (p/p), 0,1 % (p/p), 0,2 % (p/p) y de 0,3 % (p/p). En todos los casos se agregó la cantidad de agua necesaria para completar el 100 % del sistema. El material fue fabricado mediante un proceso de gelatinización, calentando la suspensión en una platina de temperatura controlada (velocidad de calentamiento  $\approx 1,6^\circ\text{C}/\text{min}$ ), hasta 73°C. El secado se efectuó en una estufa a 52°C, durante 2 horas y en una cámara a 25°C durante siete días. Las películas resultantes fueron equilibradas a una actividad de agua ( $a_w$ ) de  $\geq 0,575$  (25°C).

Se evaluó el contenido de humedad de las películas, mediante calentamiento de la muestra ( $\approx 0,5$  g) a 70°C, en estufa de vacío, hasta peso constante.

Mediante un difractómetro con goniómetro vertical (PW1510; rCu K $\alpha$ ,  $\lambda=1542$  Å, velocidad 1°/m), se obtuvieron los espectros de rayos X de las películas estudiadas. Se estimó la fracción cristalina entre 12° y 25° (2 $\theta$ ) como el área encerrada entre una curva envolvente dibujada sobre la base de los picos cristalinos.

Para la caracterización mecánica se utilizó un analizador mecánico dinámico (Rheometric, DMTA IV) en el modo tensión, a 1 Hz y a temperatura ambiente (25°C). Los ensayos dinámicos se realizaron a una deformación de 0,04 % obteniendo el módulo de almacenamiento ( $E'$ ) y la tangente de pérdida ( $\tan \delta$ ) para cada uno de los casos estudiados. Los ensayos cuasi estáticos se efectuaron a una velocidad de  $5 \cdot 10^{-3}$  1/seg., evaluando la tensión ( $\sigma$ ) al 80 % de deformación ( $\varepsilon$ ).

## RESULTADOS Y DISCUSION

En la Figura 1 se muestra la dependencia del contenido de humedad y fracción cristalina con la concentración de sorbato de potasio. Se puede observar que con el incremento del antimicrobiano, disminuye la fracción cristalina y aumenta el contenido de humedad de las películas.

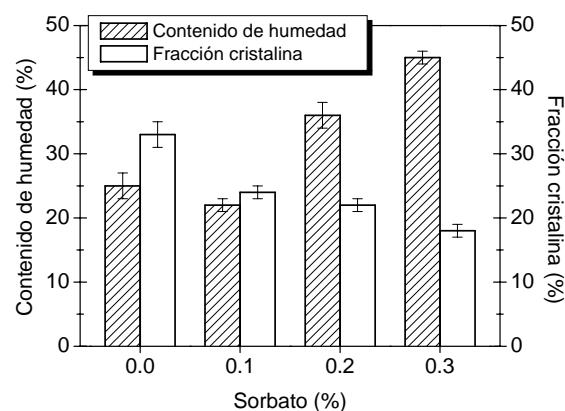
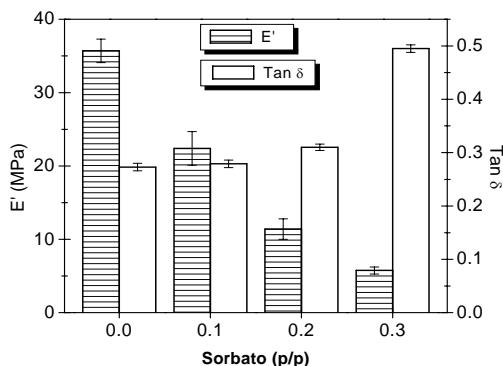


Fig. 1. Dependencia del contenido de humedad y fracción cristalina con la concentración de sorbato.

En la Figura 2 se muestra la dependencia con el contenido de sorbato que presentan  $E'$  y  $\tan \delta$ , para todos los casos estudiados.

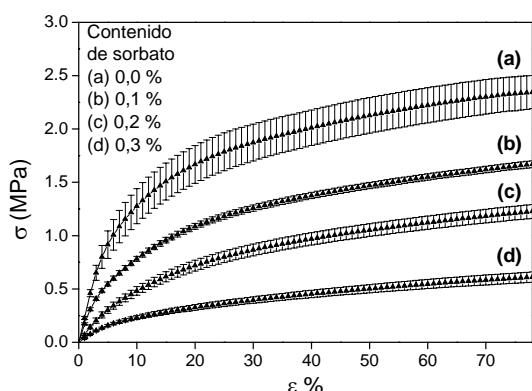
La incorporación del antimicrobiano, disminuye el módulo de almacenamiento e incrementa la tangente de pérdida a temperatura ambiente. Este comportamiento, parece indicar que el agregado de sorbato de potasio en las películas, aumentaría la flexibilidad de las cadenas del polímero. Es conocido que los compuestos de bajo peso molecular actúan como plastificantes de sistemas poliméricos, aumentando la flexibilidad y la fricción de los sistemas (Fanta y col., 2002). Por lo tanto, los resultados de Fig. 2, están mostrando que el sorbato de potasio, agregado como agente antimicrobiano en las películas comestibles, ejercería funciones de plastificante.



**Fig. 2.** Dependencia de  $E'$  y  $\tan \delta$  con la concentración de sorbato de potasio.

Como se mencionó previamente, la incorporación de sorbato genera una disminución en la fracción cristalina de las películas y un aumento en la retención de agua de las películas comestibles (Fig. 1), siendo el agua un conocido plastificante. El aumento de la fase cristalina de un material semicristalino está altamente vinculado con la disminución del contenido de humedad del mismo. Es conocido que al disminuir la fracción cristalina disminuye el módulo de almacenamiento y aumenta el módulo de pérdida debido a las interfasas cristal-amorfo (Valle y col., 1998; Fanta y col., 2002). Por lo tanto, el análisis de los resultados de Rayos X y de humedad con el contenido de sorbato hacen totalmente predecible el comportamiento observado en Fig. 2 (Famá y col., 2004).

La Figura 3 muestra la dependencia de las curvas  $\sigma$ - $\epsilon$ , con la concentración de sorbato para las diferentes películas estudiadas.



**Figura 3.** Curvas  $\sigma$ - $\epsilon$  de las diferentes películas estudiadas.

Como puede observarse en Fig. 3, con el agregado de sorbato de potasio, disminuye la tensión para una deformación fija. Dadas las limitaciones del instrumento de medición, no pudo observarse la ruptura de las muestras; sin embargo, es importante notar que, en todos los casos, supera el 80 % de deformación. La tendencia observada en relación al contenido de sorbato es

esperable a partir de los resultados de fracción cristalina y contenido de humedad, y reafirman la hipótesis de que el antimicrobiano se estaría comportando como un plastificante.

## CONCLUSIONES

Se estudió la influencia del agregado de diferentes fracciones de sorbato de potasio como agente antimicrobiano en películas comestibles de base a almidón de tapioca, conteniendo agua y glicerol.

Se observó que el incremento en el contenido de sorbato conduce a una disminución en la fracción cristalina y a un aumento en el contenido de humedad de las películas. Estos resultados se vieron reflejados en las propiedades mecánicas de las películas de la siguiente forma:

- \*El módulo de almacenamiento, a temperatura ambiente, decrece  $\approx 40$  % con la incorporación de 0.1 % (p/p) de sorbato de potasio, llegando a disminuir casi un orden en el caso de alta concentración del antimicrobiano (0.3 %).
- \*La tangente de pérdida aumenta con el agregado de sorbato observándose un incremento de casi el 100 % en las películas con la mayor concentración del mismo.
- \*La tensión al 80 % de deformación aumenta al doble con el agregado de 0,1 % del antimicrobiano; llegando a ser 4 veces mayor para la máxima concentración de sorbato (0,3 %).

La incorporación de sorbato de potasio a las películas de base almidón con fines de soporte del antimicrobiano, ejercería una acción plastificante, potencialmente afectando el manipuleo de los alimentos así como la adhesividad de la película a los mismos.

## REFERENCIAS

- Famá, L., Rojas, A. M., Goyanes, S. y Gerschenson, L. "Mechanical properties of tapioca-starch edible films containing sorbates". *Lebensm. -Wiss. u. -Technol.*, **38**, Issue 6, 631-639 (2005).
- Fanta, G. F., Felker, F. C. y Shogren, R. L. "Formation of crystalline aggregates in slowly-cooled starch solutions prepared by steam jet cooking". *Carbohydrate Pol.*, **48**, 161-170 (2002).
- Official Methods of Analysis. AOAC. *Association of Official Analytical Chemists*. Washington, DC: 13<sup>th</sup> ed. (1990).
- Valle, G. D., Buleon, A., Carreau, P. J., Lavoie, P. A. y Vergnes, B. "Relationship between structure and viscoelastic behavior of plasticized starch", by *Soc. of Rheol, Inc. J. Rheol.*, **42** (3), 507-525 (1998).

## AGRADECIMIENTOS

Deseamos agradecer el apoyo financiero de la Universidad de Buenos Aires, CONICET y ANPCyT.

# EFFECTO DE LA PRESENCIA DE SORBATO EN LAS PROPIEDADES MECÁNICO DINÁMICAS A BAJAS TEMPERATURAS DE PELÍCULAS COMESTIBLES CON BASE EN ALMIDÓN DE MANDIQUÍA

L. M. FAMÁ<sup>1,2,3</sup>, L. N. GERSCHENSON<sup>2,3</sup>, S. N. GOYANES<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>*LP&MC, Dep. de Física, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, UBA, Argentina*

<sup>2</sup>*Dep. de Industrias, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de Buenos Aires, Argentina*

<sup>3</sup>*Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Argentina.*

*lfama@df.uba.ar; goyanes@df.uba.ar; lia@di.fcen.uba.ar*

## INTRODUCCIÓN

Actualmente se investiga intensivamente en la aplicación de películas comestibles a productos alimenticios con el objetivo de mejorar la calidad y prolongar la vida útil de los mismos a través del control de la permeabilidad a gases y vapores y de la difusión de solutos y del soporte de aditivos y nutrientes. Los agentes antimicrobianos, como el sorbato de potasio, desempeñan un rol importante en la industrialización de los alimentos. Las películas comestibles podrían ser utilizadas como soporte de este aditivo antimicrobiano para asegurar una alta concentración localizada o una lenta liberación.

Un punto crítico a estudiar es el comportamiento de las películas comestibles a temperaturas menores de 0°C, dado que muchos alimentos usan las bajas temperaturas como un factor de conservación.

En este trabajo se estudió la influencia del contenido de sorbato de potasio en las propiedades mecánicas dinámicas, a temperaturas menores de 0°C, de películas compuestas por almidón de mandioca y glicerol.

## MÉTODO

La fabricación de las películas involucró un proceso de gelatinización del almidón (Famá y col., 2004). Se calentó una suspensión de almidón de mandioca (5 % p/p), glicerol (2,5 % p/p), agua y sorbato de potasio, en una platina de temperatura controlada (velocidad ≈ 1,6°C/min), hasta 73°C. Los porcentajes de sorbato utilizados fueron: 0 % (p/p), 0,1 % (p/p), 0,2 % (p/p) y de 0,3 % (p/p); y la cantidad de agua incorporada fue la necesaria para completar el 100 % de suspensión en cada caso. Posteriormente, se realizó el secado del gel en una estufa con corriente de aire, a 52°C, durante 2 horas. Se obtuvieron películas de ≈ 400 μm de espesor luego de siete días en una cámara a 25°C. Las mismas, fueron estabilizadas a una actividad de agua ( $a_w$ ) de ≈ 0,575 (25°C).

Las propiedades mecánico dinámicas fueron determinadas usando un analizador mecánico dinámico (Rheometric, DMTA IV). Se realizaron ensayos en el modo tracción a 1 Hz, entre -90°C y 20°C, a una velocidad de 2°C/min. Se obtuvo la dependencia con la temperatura y contenido de sorbato, del módulo de almacenamiento ( $E'$ ) tangente de pérdida ( $\tan \delta$ ), para las diferentes composiciones estudiadas.

Los ensayos de Calorimetría Diferencial de Barrido (*DSC*), se realizaron mediante un calorímetro Mettler

Toledo entre -110°C y -20°C a 10°C/min, con el fin de caracterizar el comportamiento del glicerol y almidón.

El contenido de humedad de las películas se determinó sometiendo ≈ 0,5 g. de muestra a calentamiento en estufa de vacío a 70°C, hasta peso constante (AOAC, 1990).

El análisis de difracción por rayos X se realizó con un difractómetro con goniómetro vertical (PW1510; rCu K $\alpha$ ,  $\lambda$ =1542 Å), a 1°/min. Se calculó la fracción cristalina entre 12° y 25° (2θ) como el área encerrada por una curva envolvente dibujada sobre la base de los picos cristalinos.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Figura 1 muestra la dependencia con la temperatura que presentan  $E'$  y  $\tan \delta$  para las diferentes películas estudiadas.

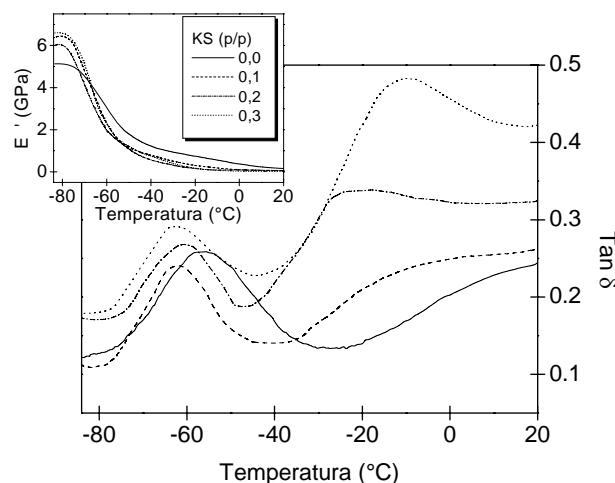
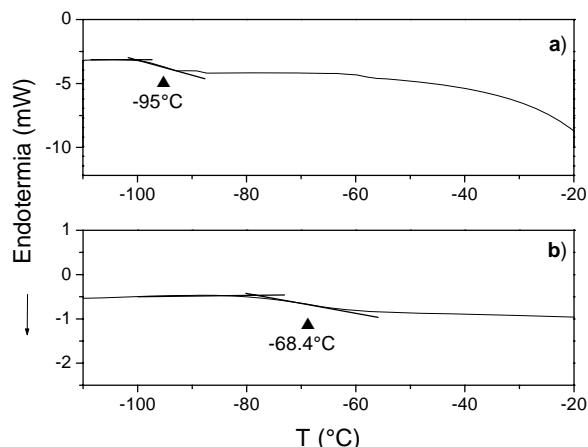


Fig. 1. Dependencia de  $E'$  y  $\tan \delta$  con la temperatura

En la curva de la Tangente de pérdida pueden observarse dos picos: uno, alrededor de -60°C; y otro, entre -30°C y -15°C (más ancho y de menor intensidad). La relajación molecular observada en -60°C puede verse reflejada en la importante caída del módulo de almacenamiento en ese rango de temperaturas.

En la Figura 2, se pueden observar los termogramas correspondientes a glicerol (Fig. 2 a)) y a glicerol con almidón (Fig. 2 b)). Este termograma concuerda con los resultados de Wilhelm y col. (2003), mostrando que el almidón y el glicerol son al menos parcialmente miscibles, existiendo una zona glicerol-almidón en donde

el material mayoritario es el glicerol, el cual presenta una  $T_g$  en  $\approx -68,4^{\circ}\text{C}$ .



**Fig. 2.** DSC: a) glicerol, b) glicerol y almidón.

Por lo tanto, la relajación observada alrededor de  $-60^{\circ}\text{C}$  (Fig. 1), puede atribuirse a la relajación molecular de una zona parcialmente miscible glicerol-almidón, rica en glicerol.

Es importante destacar que en Fig. 1 se observa que la incorporación de sorbato en las películas comestibles, desplaza la posición del pico de relajación ( $T_g$ ) de la zona glicerol-almidón rica en glicerol, hacia menores temperaturas. Este efecto también se observa en el módulo de almacenamiento: las películas con el antimicrobiano presentan un desplazamiento hacia menores temperaturas en las curvas de  $E'$ . Es conocido que el agregado de plastificantes produce un corrimiento de la  $T_g$  hacia menores temperaturas (Chartoff, 1981); por lo tanto, la tendencia observada podría deberse al efecto plastificante del sorbato o a que el mismo se incorporaría a la fase de las películas alimenticias que está relajando.

La Tabla I muestra el contenido de humedad y la fracción cristalina de las películas estudiadas. Cuanto mayor es el contenido de sorbato de potasio, menor es la fracción cristalina y mayor la cantidad de agua retenida por las películas.

Chartoff (1981) ha establecido que los materiales que presentan transiciones más marcadas, son menos cristalinos. De acuerdo a lo antedicho, podemos concluir que la tendencia a la desaparición del pico observado entre  $-30^{\circ}\text{C}$  y  $-15^{\circ}\text{C}$  en las películas sin el antimicrobiano (Fig. 1) es consistente con los resultados de cristalinidad mostrados en la Tabla 1.

**Tabla 1.** Contenido de humedad y fracción cristalina de las diferentes películas estudiadas.

Contenido de sorbato (% p/p)	Contenido de humedad (g/100g, base seca)	Fracción Cristalina (%)
0,0	$25 \pm 2$	$33 \pm 2$
0,1	$22 \pm 1$	$24 \pm 1$
0,2	$36 \pm 2$	$22 \pm 1$
0,3	$45 \pm 1$	$18 \pm 1$

Por otro lado, el aumento de la fase cristalina de un material semicristalino está altamente vinculado con la disminución del contenido de humedad del mismo. El valor de la  $T_g$  de los polímeros se ve afectada por los cambios en el contenido de humedad ya que el agua actúa como un diluyente o plastificante, disminuyendo la temperatura de transición vítrea y desplazando los picos hacia menores temperaturas (Chang y col., 2000). El efecto de la presencia de sorbato en las propiedades mecánicas mostraría que el mismo, incorporado en películas comestibles, como agente antimicrobiano, actuaría como un plastificante (Chartoff, 1981).

## CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos en la caracterización de las películas comestibles basadas en almidón de mandioca, agua y glicerol muestran que, cuanto mayor es el contenido de sorbato de potasio, las películas son menos cristalinas y retienen más agua. Este comportamiento se ve reflejado en las propiedades mecánicas de la siguiente manera: con el agregado del antimicrobiano, la  $T_g$  sufre un corrimiento hacia menores temperaturas, aumentando el rango de temperatura de la transición.

Este comportamiento mostraría que el sorbato, incorporado en las películas comestibles como agente antimicrobiano, actuaría como plastificante.

## REFERENCIAS

- Chang, P., Chea, P. B. y Seow, C. C. "Plasticizing-Antiplasticizing Effects of Water on Physical Properties of Tapioca Starch Films in the Glassy State". *J. of Food Science.*, **65** (3), 445-451 (2000).
- Chartoff, R. P. *Thermal Characterization of polymeric materials*. Ed E. A. Turi, EEUU, V 1, C 3, 531-543 (1981).
- Official Methods of Analysis. AOAC. *Association of Official Analytical Chemists*. Washington, DC: 13<sup>th</sup> ed. (1990).
- Wilhelm, H. M., Sierakowski, M. R., Souza, G. P. y Wypych, Y. F. "Starch films reinforced with mineral clay". *Carbohydrate Polymers* **52**, 101-110 (2003).

## AGRADECIMIENTOS

Deseamos agradecer la ayuda financiera de la Universidad de Buenos Aires, CONICET y ANPCyT.

# EXTRACCIÓN Y PURIFICACIÓN DE ALGINATO DE SODIO A PARTIR DE ALGAS PARDAS DE LA ESPECIE *MACROCYSTIS PYRIFERA*

C.G. GOMEZ<sup>†</sup>, M.V. PEREZ<sup>†</sup>, M. RINAUDO<sup>‡</sup>, V.U. MIGUEL<sup>†</sup>, M.A. VILLAR<sup>†</sup>

<sup>†</sup> Planta Piloto de Ingeniería Química (PLAPIQUI). Universidad Nacional del Sur–Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas de la República Argentina (UNS-CONICET).

Camino "La Carrindanga", Km 7–CC 717. (8000) Bahía Blanca–ARGENTINA

<sup>‡</sup> Centre de Recherches sur les Macromolécules Végétales (CERMAT) – CNRS. Université Joseph Fourier. BP 53-38041. Grenoble. cedex 9. France

[crgomez@plapiqui.edu.ar](mailto:crgomez@plapiqui.edu.ar) ; [mvperez@plapiqui.edu.ar](mailto:mvperez@plapiqui.edu.ar) ; [Marguerite.Rinaudo@cermat.cnrs.fr](mailto:Marguerite.Rinaudo@cermat.cnrs.fr) ; [mvillar@plapiqui.edu.ar](mailto:mvillar@plapiqui.edu.ar)

## INTRODUCCION

Los alginatos son una importante clase de polisacáridos utilizados en varias aplicaciones biomédicas (Shapiro, Cohen, 1997, Klöck et al, 1997). Los mismos son polímeros aniónicos lineales, compuestos de uniones (1 → 4) de residuos  $\beta$ -D manuronato (M) y  $\alpha$ -L-guluronato (G), y en proporciones variadas (Balakrishnan, 2005). La composición química y secuencia de los monómeros M y G depende de la fuente biológica, crecimiento y condiciones estacionales. Es posible encontrar tres tipos de diadas o bloques secuenciales: MM, GG y MG. Las propiedades finales de un alginato dependerán tanto de su peso molecular como así también de la proporción y modo de distribución de las unidades M/G.

La producción de alginatos está basada en una serie de reacciones de intercambio iónico para su extracción y purificación. Si bien el proceso de obtención de ácido algínico y sus sales es conocido, a nivel industrial no son revelados los secretos de manufactura (Hernández-Carmona et al, 1992, 1996 y 1999).

Por otra parte, la costa patagónica de Argentina posee algas pardas de la especie *Macrocystis pyrifera*, las cuales han sido poco explotadas comercialmente, representando esto un nicho potencial de desarrollo. Por ese motivo, es nuestro interés desarrollar procesos propios y rentables de obtención de alginatos a escala industrial. En éste trabajo se llevó a cabo el estudio de la influencia de las condiciones de extracción de alginatos sobre el rendimiento y calidad de los mismos.

## MATERIALES Y METODOS

Se utilizaron algas pardas de la costa patagónica Argentina (Comodoro Rivadavia) recolectadas en el mes de febrero de 2003, secadas y trituradas. Una muestra de alga (10 g) fue sometida a un pre-tratamiento ácido mediante 3 lavados con 150 mL de solución de HCl (pH 4) y agitación de 15 min en cada lavado. Luego se incorporó a las algas humectadas una solución 1 N de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  o la mezcla de solución 1 N  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  / 1 N HCl, dependiendo del pH (8, 9, 10 u 11) usado en la extracción. Se mantuvo la agitación variando el tiempo (1, 2 o 3 h) y la temperatura (40, 50 o 60 °C) de extracción. Posteriormente, la mezcla fue diluida con agua destilada y centrifugada, ajustando el pH a 7,2 con

HCl 0,1 N. Al sobrenadante obtenido se adicionó NaCl hasta alcanzar una solución 1 N de sal. El alginato extraído fue precipitado y lavado tres veces con etanol, y posteriormente secado a temperatura ambiente.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Con el objeto de identificar las condiciones de extracción que producen un mayor rendimiento y una mayor calidad del producto obtenido se analizaron diferentes variables del proceso tales como tiempo, temperatura y pH.

Tanto el pH como la temperatura de extracción afectan la velocidad de degradación de la pared celular y por ende el rendimiento en la extracción de alginato.

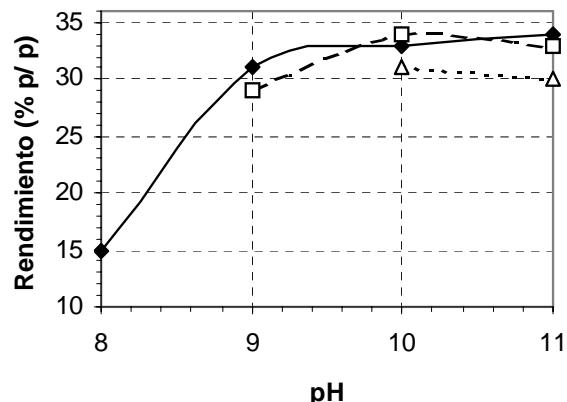
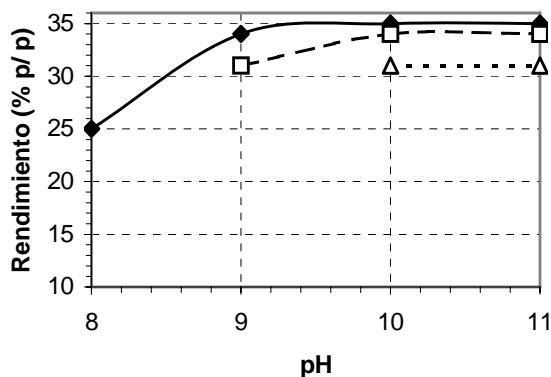


Figura 1: Efecto de la temperatura y pH sobre el rendimiento en la extracción de alginato (t = 1 h).  
Símbolos: (Δ) 40 °C, (□) 50 °C y (●) 60 °C.

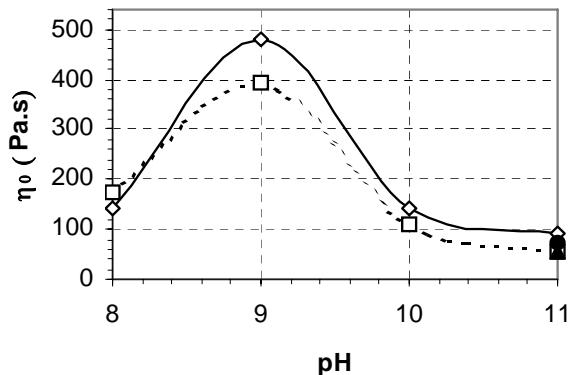
El rendimiento de la extracción aumenta con el incremento en el tiempo de extracción observándose un rendimiento prácticamente constante de aproximadamente 35 % para cada temperatura a diferentes valores de pH. Si se incrementa la temperatura es posible obtener un mayor rendimiento a pH más bajos (Fig. 1 y 2) lo cual implica un menor gasto de reactivos.

Por otra parte, en el rango de pH analizado el rendimiento aumenta cuando se incrementa la temperatura de extracción, alcanzado el valor de 35 % a pH 11 con 2 h de extracción. Este comportamiento estaría relacionado a una mayor velocidad de difusión del polímero desde la pared celular del alga hacia la solución con el incremento de la temperatura.



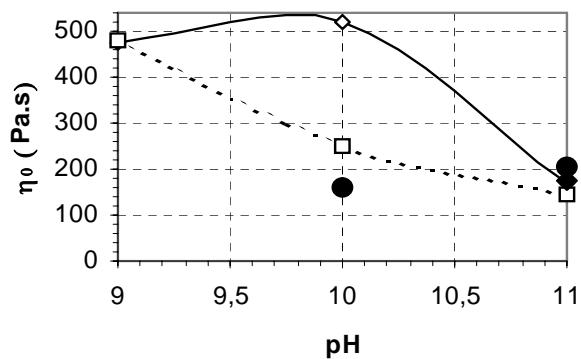
**Figura 2:** Efecto de la temperatura y pH sobre el rendimiento en la extracción de alginato ( $t = 1$  h).  
Símbolos: ( $\triangle$ ) 40 °C, ( $\square$ ) 50 °C y ( $\bullet$ ) 60 °C.

La viscosidad Newtoniana o de corte nulo de soluciones de alginato de sodio en agua (20 g/L) fue máxima para las muestras extraídas a 60°C durante 1 h (Fig. 3), observándose un máximo en la muestra correspondiente a pH 9. Este máximo en la viscosidad estaría relacionado a una menor degradación de cadenas en esas condiciones (mayor masa molar de alginato).



**Figura 3:** Viscosidad de corte nulo de soluciones de alginato 20 g/L extraído a 60 °C. Símbolos: ( $\diamond$ ) 1 h, ( $\square$ ) 2 h, ( $\bullet$ ) 3 h y ( $\blacktriangle$ ) 2 h sin pre-tratamiento ácido

Un comportamiento similar a lo descripto anteriormente fue obtenido para la viscosidad de soluciones de alginatos extraídos a 50 °C (Fig. 4). Por el contrario, se obtuvo una menor influencia de pH y tiempo de extracción sobre la viscosidad en solución de alginato (20 g/L) extraído a 40 °C.



**Figura 4:** Viscosidad de corte nulo de soluciones de alginato 20 g/L. Símbolos:  $T_{ext.}$ : 50 °C, ( $\diamond$ ) 1 h, ( $\square$ ) 2 h y  $T_{ext.}$ : 40 °C, ( $\bullet$ ) 1 h y ( $\blacklozenge$ ) 2 h

## CONCLUSIONES

Se obtuvo alginato de sodio a partir de algas pardas de la costa patagónica Argentina, analizando la influencia de las condiciones de extracción sobre el rendimiento y calidad del producto. El máximo rendimiento obtenido fue de aproximadamente 35 % observándose un aumento en el rendimiento con el tiempo y la temperatura de extracción. Por otra parte, para lograr altos rendimientos con valores bajos de pH fue necesario utilizar una mayor temperatura de extracción. Claramente las condiciones utilizadas a pH 9 y 1 h de proceso, condujeron a la obtención de polímeros con la mayor viscosidad (peso molecular)

## REFERENCES

- Arvizu D., Hernández Carmona G., Rodríguez E., Effect of temperature and extraction time on the process to obtain sodium alginate from *Macrocystis pyrifera*, *Ciencias Marinas*, **22**, 511-521 (1996).
- Balakrishnan B., Lesieu S., Labarre D., Jayakrishnan A., Periodate oxidation of sodium alginate in water and in ethanol-water mixture: a comparative study, *Carbohydrate Research*, **340**, 1425-1429 (2005)
- Hernández Carmona G., McHugh D., López F., Pilot plant scale extraction of alginates from *Macrocystis pyrifera*. Studies on extraction conditions and methods of separating the alkaline-insoluble residue, *Journal of Applied Phycology*, **6**, 493-502 (1999).
- Hernández Carmona G., Vilchis M., Montesinos E., Recirculation of residual acid from the pre-extraction stage in the process of obtaining sodium alginate, *Ciencias Marinas*, **18**, 125-137 (1992).
- Klöck G., Pfeffermann A., Ryser C., Kuttler B., Hahn H. and Zimmermann U., Biocompatibility of mannuronic acid-rich alginates. *Biomaterials*, **18**, 707-713 (1997).
- Shapiro L., Cohen S., Novel alginate sponges for cell culture and transplantation, *Biomaterials*, **18**, 583-590 (1997)

# OBTENCIÓN Y CHARACTERIZACIÓN DE ALGINATOS OXIDADOS

C.G. GOMEZ<sup>†</sup>, M. RINAUDO<sup>‡</sup>, M.A. VILLAR <sup>†</sup>

<sup>†</sup> *Planta Piloto de Ingeniería Química (PLAPIQUI). Universidad Nacional del Sur–Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas de la República Argentina (UNS-CONICET)*

*Camino "La Carrindanga", Km 7–CC 717. (8000) Bahía Blanca–ARGENTINA*

<sup>‡</sup> *Centre de Recherches sur les Macromolécules Végétales (CERMAV) – CNRS. Université Joseph Fourier. BP 53-38041. Grenoble. cedex 9. France*

*cegomez@plapiqui.edu.ar ; Marguerite.Rinaudo@cermav.cnrs.fr ; mvillar@plapiqui.edu.ar*

## INTRODUCCIÓN

Varios polisacáridos tales como alginatos, chitosano, celulosa y dextrans, entre otros, han sido utilizados para el desarrollo de derivados poliméricos solubles en agua (Yoshioka et al, 1995). Los alginatos, polisacáridos lineales y naturales obtenidos a partir de algas pardas, han sido producidos comercialmente y utilizados en varias aplicaciones industriales y biomédicas (Kang et al, 2002). Aunque éstos polímeros son biocompatibles, es conocido que los mismos son resistentes a la biodegradación (Lansdown y Payne, 1994). No obstante, recientemente se ha reportado que alginatos oxidados con periodato de sodio son altamente susceptibles a la biodegradación, y por lo tanto tienen el potencial de ser usados en numerosas aplicaciones biomédicas dentro de las cuales biocompatibilidad y biodegradabilidad son criterios importantes (Balakrishnan et al, 2005). Por otra parte, éstos últimos presentan grupos funcionales adicionales como son los aldehídos, los cuales le dan a éstas cadenas una alta reactividad, y hacen a las mismas interesantes en diversas aplicaciones como en la obtención de alginatos derivatizados, y agentes entrecruzantes (Balakrishnan et al, 2005). El objetivo del presente trabajo fue estudiar el efecto del grado de oxidación en la cadena polimérica de alginato sobre las propiedades finales de los productos obtenidos

## MATERIALES Y METODOS

*Oxidación de alginato* – Alginato de sodio comercial (Fluka) fue disuelto en agua destilada a 25 °C utilizando un recipiente de color caramelo. Posteriormente se adicionó una solución acuosa de NaIO<sub>4</sub> (5, 10, 19, 25, 38, 50 o 75% en mol) y se diluyó con agua destilada hasta 1 L. La reacción se llevó a cabo a 25 °C por 24 h y la terminación se realizó mediante el agregado de etilenglicol. El producto de reacción fue filtrado y purificado mediante adición de NaCl (0,3% p/v), precipitando el polímero con etanol (relación en volumen 1:1, respectivamente). Este proceso fue realizado 2 veces más sin sal, secando luego el polímero bajo vacío a 25 °C hasta masa constante.

*Determinación del grado de oxidación* – El porcentaje de periodato consumido antes del agregado de etilenglicol se determinó mediante mediciones espectrofotométricas ( $\lambda = 486$  nm) del complejo formado entre periodato no reaccionado y la solución indicadora (20% KI y 1%

almidón soluble, buffer fosfato pH 7), usando una relación en volumen 1:1.

*Cromatografía de exclusión de tamaño (SEC)* – Alginatos oxidados fueron analizados usando un cromatógrafo Waters Alliance GPCV2000 (USA), equipado con 2 columnas en serie (Shodex OH-pack 805 y 806) y 3 detectores en línea (refractómetro diferencial, viscosímetro y dispersión de luz multiángulo (MALLS, Wyatt (USA)). Se utilizó un volumen de inyección de 108  $\mu$ L con concentraciones en el rango de 0,5 a 5 g/L. Como solvente se utilizó una solución 0,1 M NaNO<sub>3</sub>, a 30°C y con un flujo de 0,5 mL/min.

*Ánalisis Reológico* – Las propiedades reológicas de soluciones de polímeros se midieron en un reómetro AR 1000 de TA Instruments a 25°C, empleando una geometría de platos paralelos de 4 cm de diámetro.

*Capacidad de gelación de alginatos* – La formación de geles en presencia de iones Ca<sup>2+</sup> fue desarrollada por diálisis a través de una membrana celulósica porosa Spectra/Por (límite de exclusión M = 12 – 14000). Soluciones de alginato de sodio fueron puestas dentro de las membranas y dejadas 48 h en CaCl<sub>2</sub> (1 M). Las propiedades reológicas de los geles obtenidos fueron medidas sobre muestras de aproximadamente de 4 mm de espesor cortadas del cilindro de gel formado.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los grupos hidroxilos de los carbonos 2 y 3 de las unidades repetitivas, guluronato (G) o manuronato(M), fueron oxidados en agua con NaIO<sub>4</sub>, lo cual generó la ruptura del enlace de carbonos 2 y 3, dando origen a dos grupos aldehídos. Se obtiene así una mayor libertad rotacional y nuevos grupos reactivos en la cadena.

Excepto para el 75 mol% de NaIO<sub>4</sub>, el rendimiento de la reacción de oxidación fue casi cuantitativo respecto al periodato de sodio agregado (Tabla 1). Este comportamiento estaría relacionado a que en altas concentraciones de grupos aldehídos, éstos reaccionan con hidroxilos próximos para formar hemiacetales, evitando así la reacción con el oxidante (Painter y Larsen, 1970).

Tabla 1: Oxidación de alginatos con  $\text{NaIO}_4$  a 25°C

Adicionado	NaIO <sub>4</sub> (mol%)	Consumido	Conversión (%)
5	4,9	98	
10	9,7	97	
19	18,7	98	
25	24,8	99	
38	37,6	99	
50	49,5	99	
75	67,5	90	

Los pesos moleculares promedios en peso ( $M_w$ ) y en número ( $M_n$ ) fueron obtenidos a partir de SEC y el contenido de  $\text{Ca}^{2+}$  a través de análisis elemental (Service national de microanalyse du CNRS, Solaize-Francia). Este ultimo, puede formar agregados de cadenas que perturban las mediciones por SEC. No obstante, el contenido de  $\text{Ca}^{2+}$  en los polímeros oxidados fue menor a 600 ppm (Tabla 2). Tanto el  $M_w$  como el  $M_n$  disminuyen cuando el grado de oxidación aumenta, lo cual fue atribuido a la de ruptura de cadena ocasionada por reacciones radicalarias iniciadas por oxidación de impurezas fenólicas presentes (Painter y Larsen, 1970).

Tabla 2: Propiedades de alginatos y sus geles <sup>a</sup>

Oxid. (%)	[ $\text{Ca}^{2+}$ ] (ppm)	$M_w$	$M_n$	$G^a$ (Pa) a 1 Hz	$G'^a$
		(g/mol)			
0	1200	232300	115900	103600	15900
5	500	60400	26600	25000	3300
10	500	35800	18900	9400	1900
19	500	31200	17000		
25	520	30200	16500		
38	1500	31200	16400		
50	600	34800	18500		

Debido a esto, se analizó la cinética de depolimerización con  $\text{NaIO}_4$  (exceso). Los polímeros oxidados obtenidos a distintos tiempos fueron reducidos con un exceso de  $\text{NaBH}_4$ , neutralizados y analizados por SEC.

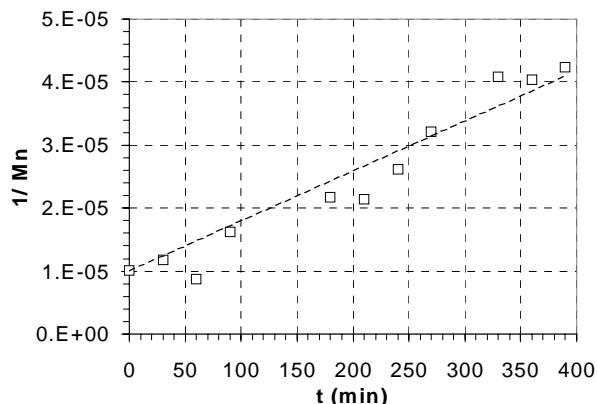


Figura 1. Peso molecular promedio en función del tiempo de reacción de oxidación de alginato con  $\text{NaIO}_4$

En la Fig. 1, se muestra la dependencia lineal de  $1/M_n$  como una función del tiempo, representada por la ecuación 1, donde  $M_{n,0}$  es el  $M_n$  inicial y  $K$  la constante de velocidad en esas condiciones.  $M_n$  tiende a un valor límite, que en este caso es de 20000 g/mol a 300 min.

$$1/M_n - 1/M_{n,0} = Kt \quad (1)$$

En el análisis de la capacidad de gelación con iones calcio se utilizó una concentración de polímero de 20 g/L. Solamente fueron formados geles con alginatos oxidados con 5 y 10 mol% de  $\text{NaIO}_4$ . Los módulos dinámicos ( $G'$  y  $G''$ ) a una frecuencia de 1 Hz fueron comparados con los correspondientes a un gel del alginato comercial (Tabla 2). Ambos módulos disminuyen a medida que la cadena es oxidada indicando claramente que la capacidad de formar geles con iones calcio disminuye con el aumento en el grado de oxidación. Por otra parte, una oxidación mayor a 10 % condujo a la ausencia de formación de gel debido a la disminución de bloques GG o de cooperatividad entre los iones calcio debido al menor peso molecular.

## CONCLUSIONES

El periodato de sodio es un reactivo eficiente y cuantitativo para la modificación química de alginatos. El peso molecular decrece rápidamente aún con una oxidación de 5 mol%. Polímeros con un grado de oxidación mayor a 10 mol% no fueron capaces de formar geles con iones calcio, lo cual puede explicarse teniendo en cuenta la disminución de interacciones cooperativas entre iones calcio y carboxilatos (menores masas moleculares) y la disminución de unidades G debido a una mayor reactividad respecto a las unidades M.

## REFERENCIAS

- Balakrishnan B., Jayakrishnan A., Self-crosslinking biopolymers as injectable in situ forming biodegradable scaffolds, *Biomaterials*, **26**, 3941-3951 (2005).
- Balakrishnan B., Lesieu S., Labarre D., Jayakrishnan A., Periodate oxidation of sodium alginate in water and in ethanol-water mixture: a comparative study, *Carbohydrate Research*, **340**, 1425-1429 (2005).
- Kang H., Jeon G., Lee M., Yang J., Effectiveness test of alginate-derived polymeric surfactants, *J. Chem. Technol and Biotechnology*, **77**, 205-210 (2002).
- Lansdown A., Payne M., An evaluation of the local reaction and biodegradation of calcium sodium alginate (kaltostat) following subcutaneous implantation in rat, *J. R. Coll. Surg. Edinb*, **39**, 284-288 (1994).
- Painter T., Larsen B., Formation of hemiacetals between neighboring hexuronic acid residues during the periodate oxidation of alginate, *Acta Chem Scand*, **24**, 813-833 (1970).
- Yoshioka H., Nonaka K., Fukuda K., Kazama S., Chitosan-derived polymer-surfactants and their micellar properties, *Biosci Biotech Biochem*, **59**, 1901-1904 (1995).

# PELÍCULAS DE QUITOSÁN CON SORBATO DE POTASIO: SÍNTESIS Y ESTUDIO DE SUS PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS

A. J. AVILA<sup>†</sup>, E. BARRIENTOS, E. SANCHEZ, M.C. STRUMIA<sup>‡</sup>

<sup>†</sup> Dpto Qca, Fac Ccias Nat, Univ. Nac de la Patagonia San Juan Bosco, (9000) Comodoro Riv, Chubut, Argentina.

<sup>‡</sup> Depto Qca Orgánica, Fac Ciencias Químicas (Univ. Nacional de Córdoba) - (5000) Córdoba - Argentina  
mcs@dqc.fcq.unc.edu.ar ; aavila@unpata.edu.ar

## INTRODUCCIÓN

Las películas y recubrimientos en los envases de alimentos son usados para prevenir el intercambio de humedad, limitar el transporte de gases, retener sabores y mejorar el manejo mecánico de los alimentos. El crecimiento microbiano, la causa más común de descomposición de los alimentos, puede ser controlado a través del uso de películas que contengan agentes antimicrobianos incorporados física o químicamente. La industria alimentaria actual utiliza materiales, en los cuales el conservante es incorporado en matrices poliméricas, las cuales resultan ser activas para proveer barreras adicionales contra el crecimiento microbiano. Ellos pueden liberar, o no, el conservante sobre la superficie del alimento donde el microorganismo usualmente crece y causa el deterioro y actuar como un protector antimicrobiano desde el envase.

Las películas de biopolímeros naturales tienen la ventaja que provienen de materiales totalmente biodegradables y renovables. La **quitina** es un polisacárido natural de alto peso molecular, fácilmente extraíble del exoesqueleto de crustáceos y es el segundo más abundante en la naturaleza después de la celulosa. Su derivado más importante es el **quitosán** (quitina desacetylada), material que puede ser procesado en diferentes formas y es ampliamente usado en la industria alimentaria como complemento dietético. Se sabe que el quitosán presenta alguna actividad antimicrobiana y antifúngica que reduce el crecimiento microbiano.

Un conservante químico es cualquier sustancia química que cuando es añadida a un alimento tiende a prevenir o retardar su deterioro. El sorbato de potasio es usado ampliamente en la protección de alimentos en condiciones húmedas, preservando al mismo del ataque de hongos, siendo un eficaz agente micostático y bacteriostático. Una de sus ventajas es su alta solubilidad en agua y su acción antimicrobiana.

El objetivo del presente trabajo es el estudio de la utilización de películas de quitosan como matriz polimérica para la liberación controlada de sorbato de potasio. El potencial del quitosán como preservativo antimicrobiano se ha tratado de potenciar con el agregado de sorbato de potasio, incorporado a la matriz en forma física ó química.

Una vez optimizada la unión física y covalente del sorbato de potasio, se realizaron estudios de liberación controlada de las diferentes muestras a través de una membrana de diálisis (400 KDa) y ensayos microbiológicos de crecimiento de hongos.

## MATERIALES Y MÉTODOS

**Equipos:** Los espectros UV se realizaron en un espectrofotómetro Shimadzu UV 260 (U.N.C) y Hewlett Packard HP 8452A con arreglo de diodo (U.N.P.S.J.B)

**Películas de quitosano:** Se trabajó con 4 tipos de quitosan comercial Aldrich ( $C_{12}H_{24}N_{209}$ , FW: 161): a) 85% desacetilado, b) quitosán de peso bajo (LW), c) quitosán de peso medio (MW) y quitosán practical grade (PG). Se prepararon las películas por el método de casting solubilizando cada uno de los quitosán elegidos en ácido acético al 1% m/V. Se obtuvieron las películas de quitosano **FMW, FLW, FPG y F85%**.

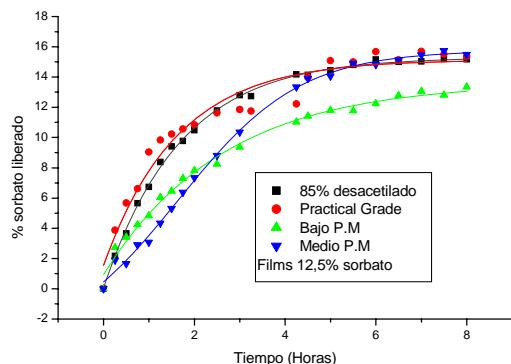
**Películas de quitosano- sorbato:** Se prepararon muestras con diferentes % de sorbato de potasio en ácido adipíco (pH 5,8). Se agregan 3,0 ml de las distintas soluciones a 0,3 gramos de quitosano seco. Se procede de la misma forma que en las películas de quitosano. Se obtuvieron las películas: **FMWS, FLWS, F85%S y FPGS** de sorbato unido físicamente al quitosano. Las películas obtenidas son un poco más flexibles y menos quebradizos que las de quitosán puro.

**Películas de quitosano – sorbato (unión qca):** Una vez solubilizado el quitosán en ácido acético, se agregó sorbato de potasio, metanol y EDC. El precipitado fue lavado y secado al vacío. Se obtuvieron los films: **FQMMW y FQMLW**

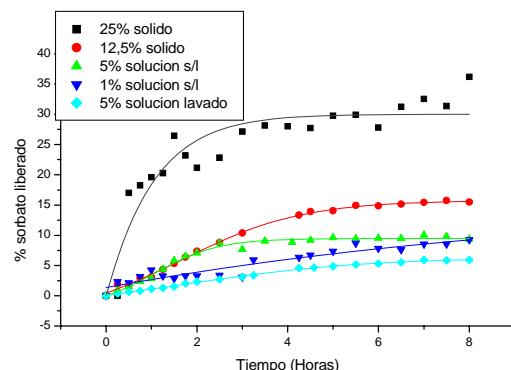
**Ensayos microbiológicos:** Se realizaron experiencias de actividad antifúngica de películas de quitosano con 5% de sorbato sembrando *Sacharomyces* (ATCC 9763)

## RESULTADOS

Con las películas con sorbato de potasio físicamente incorporado, se realizaron distintas cinéticas de liberación de sorbato de potasio a través de una membrana de diálisis usando un buffer de ácido adipíco a pH = 5,8, las cuales se muestran en la Fig. 1 y 2. En la primera se observa el porcentaje de sorbato de potasio liberado, el cual ha sido incorporado en una misma concentración de sorbato de potasio unido a los distintos quitosanos.



**Fig. 1.** Gráfico de % sorbato de potasio liberado versus tiempo para films con 12,5% de sorbato unido físicamente en los diferentes quitosanos



**Fig. 2.** Gráfico de % sorbato de potasio liberado versus tiempo para films con diferentes % de sorbato unido físicamente en quitosano de peso medio (MW)

No se muestra la figura para los otros quitosanos por presentar similar comportamiento con valores parecidos de % sorbato liberado. En la Fig. 2, se observa el porcentaje de sorbato de potasio liberado, el cual ha sido incorporado en un mismo tipos de matriz de quitosán (quitosán peso medio MW) variando el % de sorbato.

Observamos en la Fig 1 que el comportamiento de los distintos quitosanos manteniendo el mismo % de sorbato colocado, es similar, obteniéndose en casi todos un 12% de sorbato liberado luego de las dos primeras horas de experiencia. Analizando la Fig. 2, se observa una liberación del 30% de sorbato luego de las dos primeras horas de experiencia en la muestra con 25% de sorbato de potasio. En todas las experiencias realizadas se observa los mayores valores de % liberado entre la cuarta y quinta hora de realización de la experiencia, disminuyendo posteriormente hasta llegar a un valor prácticamente

constante con el tiempo.

Se realizaron ensayos microbiológicos en las películas de quitosano con un 5% de sorbato de potasio unido físicamente encontrándose un halo de inhibición de 3 cm en los blancos y ningún crecimiento microbiano en los quitosanos 85% desacetilado y bajo peso molecular (LW).

La unión covalente del sorbato en las cadenas del quitosán fue realizada a través de la formación de una amida, usando EDC como catalizador. La misma fue comprobada por espectroscopía FT-IR por la aparición de una banda entre 1600-1500cm<sup>-1</sup>. Por estar el sorbato unido químicamente, los ensayos de liberación dieron valores bajos de liberación (entre el 3 al 1%). Los ensayos microbiológicos de estas muestras están en etapa de estudio.

## CONCLUSIONES

Hasta el momento se comprobó la eficiencia en las propiedades antimicrobianas y antifúngicas de las películas de quitosán en donde el sorbato está incluido físicamente. Dicha inhibición se mantiene durante..... horas y el quitosán..... ha demostrado ser la matriz más eficaz.

Se encuentra en etapa de estudio, las propiedades antimicrobianas de las películas en donde el sorbato se ha unido covalentemente.

## REFERENCIAS

- Coma, V., Martial, A., "Edible Antimicrobial films based on chitosan matrix", *J. Food Microbiology*, **67**, 1162 - 1168 (2002).
- Dhamvithee, Pisit, Study on properties of chitosan film incorporated with potassium sorbate and application, *Advances in chitin science* **5**, 231-235 (2002)
- Moller, H, Grelier, S, Antimicrobial and Physicochemical properties of chitosan-HPMC based films, *J Agric Food Chem*, **52**, 6585-6591 (2004)
- Srinivasa, P.C, Ramesh, M.N., Properties of chitosan films prepared under different drying conditions, *J. Food Eng* **63**, 79 – 85 (2004)
- Ozdemir, M, Floros, J.D, Analysis and modeling of potassium sorbate diffusion through edible whey protein films, *J. Food Eng* **47**, 149-155 (2001)

## AGRADECIMIENTO

Se agradece al Ministerio de Salud y Medio Ambiente por el subsidio PNUD AR 02/018 y a Vanina Costamagna de la U.N.C. por la realización de los estudios FTIR.

## BIODEGRADABLE FILMS MADE FROM SODIUM CASEINATE

M. PEREDA, M.I ARANGUREN, N.E. MARCOVICH

Chemical Eng. Department – INTEMA (Uni. Nacional de mar del Plata – Conicet) – Juan B. Justo 4302 – (7600) Mar del Plata - Argentina.

[mpered@fimdp.edu.ar](mailto:mpered@fimdp.edu.ar) ; [marangur@fimdp.edu.ar](mailto:marangur@fimdp.edu.ar); [marcovic@fimdp.edu.ar](mailto:marcovic@fimdp.edu.ar)

### INTRODUCTION

Sodium caseinate is a commercially available water-soluble polymer obtained by acid precipitation of casein, the main protein in cow milk.

Caseinate presents thermoplastic and film forming properties due to its random coil nature and its ability to form weak intermolecular interactions i.e. hydrogen, electrostatic and hydrophobic bonds [Audic and Chaufer, 2005; Longares et al, 2005]. Caseinate derived edible film wraps may be able to partially replace some conventional synthetic packaging materials used to preserve and protect foods [Schou et al, 2005].

On the other hand, chitosan is derived from chitin, which is the second most abundant polysaccharide on earth next to cellulose and is available from waste products in the shellfish industry [Xu et al, 2005]. Its importance resides in its antimicrobial properties in conjunction with its cationicity and their film-forming properties (Arvanitoyannis et al, 1998). Chitosan is commercially available as a fine powder and could be used to reinforce food packaging films, not only with the aim of modifying their mechanical and barrier properties, but also to produce samples with antimicrobial properties.

Thus, the aim of this preliminary study is to manufacture and characterize edible films made from sodium caseinate plasticized with glycerol, which will be reinforced with chitosan in the near future.

### MATERIALS AND METHODS

#### Reagents

Sodium caseinate (90 g protein/100 g NaCas) was obtained from Lactoprot Deutschland GMBH, Germany. Glycerol (gly) was obtained from DEM Chemicals, Mar del Plata, Argentina.

#### Film Formation

Plasticized protein films were prepared by the casting method from water solution of sodium caseinate (NaCas) and glycerol as plasticizer. Two different aqueous solution of NaCas containing 2,5 g and 5 g protein/100 g solution were prepared by gradually adding the NaCas to distilled water. The solution was stirred continuously for 1 h at room temperature. Appropriate amounts of glycerol were added to give glycerol:protein (gly/pro) ratios of 0,32 and 0,5.

Vacuum was then applied during 1 hour at 30°C to eliminate the majority of the water. Aliquots of each concentrated solution were then poured onto Petri dishes (diameter 14 cm) and dried by holding at 30 °C for approximately 20 hours. The obtained films were peeled

of from the plates after the excess water was evaporated.

To study the role of relative humidity (RH) on mechanical properties, samples were kept in a closed reservoir with controlled atmosphere for 5 days at 23 ± 2°C. Two different RH were used: 40% and 50%.

#### Mechanical tests

All mechanical tests were performed at 50 ± 5% relative humidity and a temperature of 23 ± 2°C using an Instron Universal Testing Machine model 8501.

The films were cut using a scalpel in a bond shape, according to the standard tensile method D1708-93. A minimum of five samples were prepared from each film.

The film samples were clamped into the metal grips of the tensile geometry and stretched at an overhead crosshead speed of 10 mm/min. The ultimate strength ( $\sigma_b$ ), percentage elongation at break (% $\epsilon_b$ ) and elastic modulus (E) were calculated as described in ASTM D638-94b.

The film thickness was measured using a 0-25 ± 0.01 mm micrometer.

#### Nomenclature

Table 1 lists the formulation of the different films.

Table 1. Nomenclature of caseinate films.

Sample	Glycerol / Protein	Protein content (%)*)
A	0.32	2.5
B	0.32	5.0
C	0.50	2.5

\*Concentration of the initial aqueous solution.

### RESULTS AND DISCUSSION

Samples A and B were prepared to study how the caseinate content in the initial solution affect the performance of the films. The resulting films were odorless and transparent. However, while A films were colorless, the B films displayed a yellowish hue.

Table 2 reports the tensile performance of films presented in Table 1. All the measurements were carried out in samples conditioned at 50% RH.

Table 2. Tensile behavior of caseinate films.

Sample	E (MPa)	$\sigma_b$ (KPa)	$\epsilon_b$ (%)
A	166.7 ± 28.8	6.84 ± 0.22	82.7 ± 8.8
B	148.8 ± 44.5	6.95 ± 1.05	93.0 ± 13
C	14.56 ± 2.8	2.05 ± 0.23	88.0 ± 20

For the samples prepared with the same glycerol/protein ratio, it can be noticed that the modulus of sample A is higher than the corresponding of sample B, but the ultimate strength and strain show the opposite behavior. But more interesting is to notice that the standard deviations in all the properties are higher for sample B. This behavior could be explained considering that sample B was prepared from a more concentrated protein solution and stirred during the same time than sample A. It is probable that some protein clusters have remained, leading to a more heterogeneous films.

Film C, also odorless, colorless and transparent, was prepared to study the effect of the content of a plasticizer in the mechanical properties of the films. Comparison of the films A and C indicate an important reduction in the tensile modulus and ultimate strength as the glycerol content increases, as observed by others researchers for similar systems (Schou et al, 2005). However the increase in deformation at break is relatively low. From the stress – strain curve (Figure 1) additional information can be obtained: sample A shows a clear yield point, followed by strain hardening, but sample C exhibit a continuous increase in stress as the strain increases.

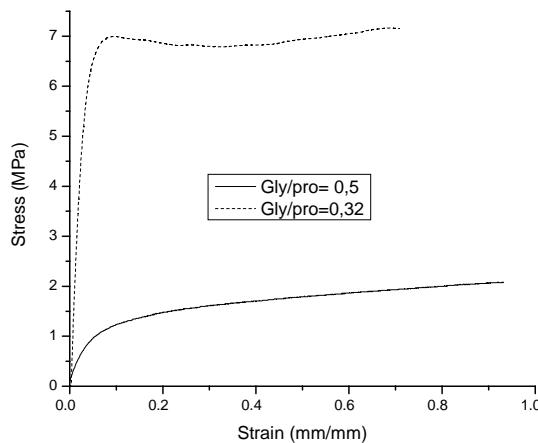


Figure 2: Stress – strain curves for casein films made from different glycerol/casein ratios.

Table 3 reports the tensile performance of C films conditioned in environments with different moisture content. The influence of the moisture in the tensile modulus and stress at break is really noticeable, although not very different relative humidities were selected to condition the specimens. This behavior should be considered in order to select the possible applications, because a small increase in environment moisture would severely affect the film performance.

Table 3. Tensile behavior of caseinate films.

RH	E (MPa)	$\sigma_b$ (KPa)	$\varepsilon_b$ (%)
40%	$33.30 \pm 4.9$	$2.82 \pm 0.20$	$94.0 \pm 24$
50%	$14.56 \pm 2.8$	$2.05 \pm 0.23$	$88.0 \pm 20$

## CONCLUSIONS

Caseinate films plasticized with glycerol were successfully prepared and mechanically characterized.

Diluted caseinate-water solutions allows to prepare odorless, colorless and transparent films, while more concentrated ones leads to yellowish and more heterogeneous films.

The glycerol as well the moisture content of the samples greatly influence the tensile response.

## FUTURE WORK

Chitosan reinforced films will be prepared and characterized.

## REFERENCES

- Jean- Luc Adic and Bernard Chaufer, "Influence of plasticizers and crosslinking on the properties of biodegradable films made from sodium caseinate", *European Polymer Journal*, **41**(8), 1934-1942 (2005).
- A.Longares, F.J. Monahan, E.D.O'Riordan, M.O'Sullivan, "Physical properties of edible films made from mixtures of sodium caseinate and WPI", *International Dairy Journal*, in press (2005).
- M.Schou, A. Longares, C. Montesinos-Herrero, F.J. Monahan, D. O'Riordan and M. O'Sullivan. Properties of edible sodium caseinate films and their application as food wrapping", *Food Science and Technology*, **38**(6), 605-610, 2005.
- Y.X. Xu, K.M. Kim, M.A. Hanna, D. Nag, "Chitosan-starch composite films: preparation and characterization", *Industrial Crops and Products*, **21**(2), 185-192 (2005).
- I. S. Arvanitoyannis, A. Nakayama, S. Aiba, "Chitosan and gelatin based edible films: state diagrams, mechanical and permeation properties", *Carbohydrate Polymers*, **37**, 371-382 (1998).

## SORCIÓN DE ANIONES EN ESFERAS DE QUITOSANO

C. CASTRO, J. CIFUENTES, A. GONZÁLEZ, M. MORALES, O. WAISSBLUTH<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Depto. de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Tarapacá, Arica, Chile. E-mail: owaissbl@uta.cl

### INTRODUCCIÓN

El término esferas se refiere a partículas esféricas de núcleo hueco o lleno de un material igual o distinto al de la pared de la esfera. Se utilizan distintas clases de polímeros para su preparación, ya sean solubles o insolubles, biodegradables o no biodegradables[1]. Las esferas poliméricas tienen un diámetro aproximado de 30 nm si están compuestas de 1000 moléculas de peso molecular 10000, lo cual permite tener en un pequeño volumen una gran área superficial[2]. Aprovechando estas características de las esferas y las características sorbentes del quitosano, es que en el presente trabajo se propuso el preparar esferas de este polímero y utilizarlas en la sorción de los aniones fosfato, arseniato y tetraborato, especies que en nuestra región por los altos contenidos en aguas y suelos de uso agrícola resulta importante de estudiar métodos para su remoción.

### MÉTODOS

Para la preparación de esferas se utilizó quitosano obtenido en el laboratorio de Físico-Química de la Universidad de Tarapacá, a partir de desacetilación quitina de exoesqueleto de camarón naylon, el quitosano de peso molecular medio 360 kDa. El método de preparación utilizado fue el de cross-linking, usando glutaraldehído en relación 1:10 y 1:5 glutaraldehído/quitosano, contenido en una solución 1,3% de quitosano en ácido acético 0,1 mol/L y Tween 80 al 5% v/v. Las esferas fueron colectadas por centrifugación a 3000 rpm durante 10 minutos, luego de lo cual la fase superior fue removida por decantación. Una vez obtenidas las esferas fueron lavadas con acetona y dietiléter seguido de 2-propanol y secadas al aire por 12 horas.

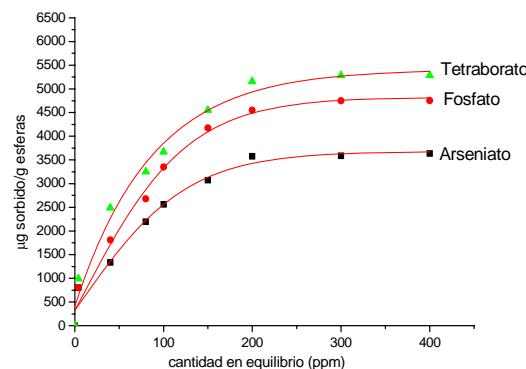
La determinación de tamaño se realizó por microscopía óptica con una resolución de 1000 X. El microscopio tenía una cámara fotográfica que permitió el registro de las imágenes de las esferas obtenidas, las que se encontraban fijadas en metanol o en aceite mineral. Se realizó una comparación de diámetro en base a una celda de longitud igual a 63 μm, fotografiada en las mismas condiciones que las esferas de quitosano.

Para la sorción de aniones se colocaron 0,1 g de esferas de quitosano previamente lavadas y secadas, colocadas en matraces de erlenmeyer de 50 mL provistos de tapón de goma. A cada matraz se agregó 20 mL de solución que contenía el anión con concentraciones entre 0 y 400 ppm. Luego fueron agitadas en un baño termorregulado a 30°C por un tiempo de 2 horas. La

determinación de los arsénico y boro se realizó por absorción atómica y la de fósforo por espectroscopía uv-vis.

### RESULTADOS

La obtención de esferas de quitosano se ve más favorecida en la relación 1:5 de glutaraldehido/quitosano, que luego de secadas, resultan con un tamaño promedio determinado por microscopía óptica de 45 μm. Los resultados de la adsorción de los aniones estudiados se muestra en la figura 1 a continuación.



**Fig. 1.** Sorción de tetraborato, fosfato y arseniato en esferas de quitosano.

### CONCLUSIONES

La relación más favorable de glutaraldehído/quitosano para la obtención de esferas de quitosano fue 1:5, resultando esferas con resistencia mecánica adecuada para el proceso de sorción utilizado (bach). El comportamiento de sorción de los iones estudiados resultó tetraborato>fosfato>arseniato.

### REFERENCIAS

- Mathiowitz, E., Chickering, D., Jacob, J.S. (1992) *Bioadhesive Microspheres and Their Use as Drug Delivery and Imaging System*, Brown University Research Foundation, USA
- Filipovic-Grcic, J., Becirevic-Lacan, M., Skalko, N., Janseljak, I. *Int. J. Pharm.* **135**, 183, (1996)

## EVALUACIÓN DE FILM DE QUITOSANO COMO PROTECTOR DE LAMINAS DESHIDRATADAS DE MANGO (*Mangifera indica L.*)

M. MORALES<sup>1</sup>, O. WAISSBLUTH<sup>1</sup>, S. CARBONE<sup>2</sup>, M.E. OSORIO<sup>2</sup>,

<sup>1</sup>Depto. De Química, Facultad de Ciencias, Univ. de Tarapacá, Arica, Chile. E-mail: mmorales@uta.cl

<sup>2</sup> Facultad de Agronomía, Univ. de Tarapacá, Arica, Chile.

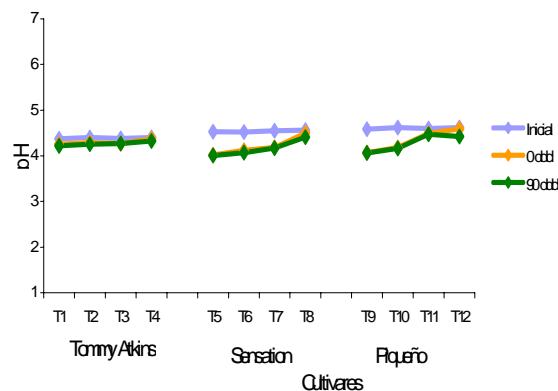
### INTRODUCCION

El quitosano es un biopolímero no tóxico derivado de la quitina, que en estos últimos años ha captado el interés de varios investigadores debido a su actividad natural como fungicida y nematicida (Kendra y Hadwiger, 1984 ; Sudarshan, et al., 1992 ; Tsai y Su; 1999). El quitosano presenta actividad antibacterial solo en medio ácido debido a su baja solubilidad sobre pH 6,5, y está influenciada por varios factores que incluyen el tipo de quitosano, el grado de desacetilación y otras propiedades fisicoquímicas. La actividad también depende del peso molecular del quitosano y del tipo de solvente utilizado depende también del pH, presentando una alta actividad a valores de pH más bajos. En este trabajo se presenta el procesamiento de películas protectoras a base de acetato de quitosano y citrato de quitosano y se compara con el tratamiento con dióxido de azufre en láminas de fruta de tres cultivares de mango. El desempeño del film protector, fue evaluado en función de parámetros fisicoquímicos, microbiológicos, bromatológicos y sensoriales.

### MÉTODOS

Las películas de acetato o citrato de quitosano, fueron obtenidas a partir de soluciones de quitosano (360 kDa y con un grado de desacetilación de 74%) 0,5% p/v en ácido acético o cítrico al 2,5% p/p conteniendo ácido oleico 0,3% v/v acético. Para los ensayos, se utilizaron láminas de frutos de mangos (*Mangifera indica L.*) de tres variedades: Tommy Atkins, Sensation y Piqueño provenientes del jardín de variedades de la Facultad de Agronomía, Universidad de Tarapacá, los cuales fueron cosechados entre marzo-abril de 2004. Para el proceso de deshidratado, fue utilizado un deshidratador solar y para el tratamiento con dióxido de azufre una cámara de azufrado. Las muestras fueron seccionadas en láminas y sumergidas en soluciones de acetato de quitosano (T<sub>1</sub>), citrato de quitosano (T<sub>2</sub>), otra fue tratada con dióxido de azufre (T<sub>3</sub>) y una muestra sin tratamiento (T<sub>4</sub>) fue dejada como referencia. Luego de deshidratadas, las muestras fueron colocadas en bolsa y almacenadas a temperatura ambiente con la finalidad de observar la durabilidad del producto, siendo evaluados los parámetros fisicoquímicos, bromatológicos y microbiológicos a 0, 30,

60 y 90 días de almacenaje.



**Fig. 1.** Valores de pH para láminas de mango de los cvs. Tommy Atkins, Sensation y Piqueño en el tiempo (días) para los distintos tratamientos.

### CONCLUSIONES

El tratamiento de las láminas de mango de los tres cvs con acetato de quitosano fue más efectivo que el tratamiento con citrato de quitosano en términos de la estabilidad del producto y características organolépticas. Tanto, las películas de acetato de quitosano y citrato de quitosano mostraron ser efectivas en la inhibición del desarrollo de microorganismos patógenos en láminas de mango deshidratado de los tres cvs. analizados.

### REFERENCIAS

- Kendra, D. F. ; Hadwiger, L. A. "Characterisation of the smallest chitosan oligomer that is maximally antifungal to *Fusarium solani* and elicits pisatin formation in *Pisum sativum*." *Exp. Mycol.* (1984), 8, 276-281.
- Sudarshan, N. R. ; Hoover, D. G. ; Knorr, D."Antibacterial action of chitosan" *Food Biotechnol.* (1992), 6, 257-272
- Tsai, G. J. ; Su, W.-H. "Antibacterial activity of shrimp chitosan against *Escherichia coli*." *J. Food Protect.* (1999), 62, 239-243.

## VISCOELASTIC RESPONSE OF GELATIN GELS

A.A.A. BRAIDOT\*, M.B. PEIROTTI\*, M.L. OTTONE\*, and J.A. DEIBER\*

\*INTEC (UNL - CONICET) - Güemes 3450 - (3000) Santa Fe – Argentina  
treoflu@ceride.gov.ar

### INTRODUCTION

Gelatins are complex heterogeneous mixtures of polypeptides obtained from collagen. After a given time of maturation under normal cooling, gelatin solutions can yield a firm and transparent gel due to the partial reformation of the collagen structure (Ledward, 1986) provided the protein concentration is greater than some critical value. The gel contains extended physical cross-links or junction zones stabilized by inter-chain hydrogen bonds. The functional properties of gelatins depend on a large number of parameters, which are difficult to control. In general, one expects to find a wide spectrum of gelatin types that may differ in amino acid composition and sequence. Therefore, in this context of analysis, viscoelastic models coupled to the maturation kinetics that predicts the mechanical properties of gelatin solutions can be of practical interest (Braidot and Deiber, 1999).

In this work, a nonlinear rheological model studied previously (Ottone *et al.*, 2005) is presented for the viscoelastic responses of gelatin gels placing emphasis on the asymptotic linear response for small deformations. Protein concentration are varied from 2 to 8% w/w.

The model parameters follow the structural changes caused by physical junction zones. In this context of predictions, experimental data of the storage modulus are fitted with the asymptotic linear response of the model for small deformations. Therefore, in the experimental program the storage and loss moduli are measured at different temperatures, concentrations and frequencies, during the period of gelatin maturation (several days). The theoretical aspects of the rheological model are presented placing emphasis on the quantitative changes of rheological parameters with the maturation.

### REOLOGICAL MODEL

The viscoelastic rheological model proposed by Ottone *et al.* (2005) (designated VR model) is thought of as a network of macromolecular chains connected to junctions. An active chain, whose two ends are connected to separate junctions, is treated as an elastic spring (not necessarily linear in the sense of a Hookean spring) designated link. When the link is broken with the snapping of one end, the corresponding dangling chain may capture a junction in its neighborhood to create a new adaptive link. Not all links are involved in the reformation process (thus,  $0 \leq \xi \leq 1$ , where  $\xi$  is the degree of physical cross-links) whose lifetime exceeds the characteristic time of observation. Therefore, from continuum mechanics and thermodynamics considerations, the extra stress tensor  $\underline{\underline{\sigma}}$  is expressed

through the strain energy density  $w$ , which is defined through the first and second invariants  $I_{10}$  and  $I_{20}$  (reference configuration at  $t = 0$ ) of the absolute Finger strain tensor  $\underline{\underline{B}}_0(t)$ , including also the first and second invariants  $I_1$  and  $I_2$  of the relative Finger strain tensor  $\underline{\underline{B}}(t, \tau)$  with the reference configuration at time  $t$ , being  $\tau \leq t$ . The third invariant is null because the incompressibility condition is imposed. Therefore one finds (Ottone *et al.*, 2005),

$$\begin{aligned} \underline{\underline{\sigma}}(t) = & -p \underline{\underline{B}}_0(t) + 2\rho_o X \\ & \left\{ (\xi + (1-\xi)n(t)) \left[ \left( \frac{\partial w}{\partial I_1}(I_{10}, I_{20}) + I_{10} \frac{\partial w}{\partial I_2}(I_{10}, I_{20}) \right) \underline{\underline{B}}_0(t) \right. \right. \\ & \left. \left. - \frac{\partial w}{\partial I_2}(I_{10}, I_{20}) \underline{\underline{B}}_0(t)^2 \right] + (1-\xi) \right. \\ & \left. \int_0^t N(t, \tau) \left[ \left( \frac{\partial w}{\partial I_1}(I_1, I_2) + I_1 \frac{\partial w}{\partial I_2}(I_1, I_2) \right) \underline{\underline{B}}(t, \tau) \right. \right. \\ & \left. \left. - \frac{\partial w}{\partial I_2}(I_1, I_2) \underline{\underline{B}}(t, \tau)^2 \right] \right\} \end{aligned} \quad (1)$$

In Eq. (1),  $X$  is the total number of available adaptive links in the network per unit of mass and  $\rho_o$  is the macromolecular density. In these equations,  $n(t)$  and  $N(t, \tau)$  are functions associated to the formation and annihilation processes of adaptive links. When the quenching hypothesis is invoked here for gelatin gels, these functions are exponentially decaying types, expressed in terms of the relaxation time  $\lambda$ . Thus, for the application of the model (Eq. (1)) to rheometric tests carried out on gelatin gels, one relevant consideration is the expression concerning the strain energy density  $w$ . Therefore, considering Ottone and Deiber (2005), the following strain energy density is used,

$$\begin{aligned} w(t) = & \frac{G_1}{2}(I_{10} - 3) + \\ & \frac{G_2}{2} \left[ 2(I_{10} - 3) + \frac{3}{4}(I_{10} - 3)^2 - (I_{20} - 3) \right] \end{aligned} \quad (2)$$

which may be also extended to the relative time  $\tau \leq t$ . The deduction of Eq. (2) considers the average mechanical energy per active chain of an isotropic network with a uniform spatial distribution of adaptive links, expressed through two terms. Equations (1) to (2) were validated previously with experimental data of gelatin gels at different concentrations and maturation times, for both shear and compressions nonlinear tests. It

was found that  $G_1$  evolves with the number of cross-links (nucleation) while  $G_2$  is associated with the triple helix growing process.

In particular for the present work, the nonlinear VR model is studied in the limit of the linear viscoelastic response of gelatin gels. Thus, when the oscillatory shear kinematics is introduced in Eqs. (1) and (2) for small shear deformations, the following asymptotic equation for the maturing gel is obtained,

$$\sigma_{12} + \lambda \dot{\sigma}_{12} = (G_1 + G_2)(\xi \gamma + \lambda \dot{\gamma}) \quad (3)$$

which is the same as the standard viscoelastic solid, but in this expression, rheological parameters  $G_1$ ,  $G_2$ ,  $\xi$  and  $\lambda$  have clear physical meanings coming from the nonlinear VR model, which are associated with gelatin gels rheological responses. Therefore, from Eq. (3), the following dynamical rheometric functions are valid, when a spectrum of relaxation time is considered:

$$G'(\omega) = \sum_k (G_{1k} + G_{2k}) \frac{(\xi_k + \lambda_k^2 \omega^2)}{(1 + \lambda_k^2 \omega^2)} \quad (4)$$

for the storage modulus  $G'$ , and

$$G''(\omega) = \sum_k (G_{1k} + G_{2k}) \frac{(1 - \xi_k) \lambda_k \omega}{(1 + \lambda_k^2 \omega^2)} \quad (5)$$

for the loss modulus  $G''$ , where  $\omega$  is the frequency of oscillation. We have evaluated experimentally the linear response of gelatin gels with the mechanical spectrometer, for several concentrations at different maturation times, and found a good correlation between theoretical predictions and experiments. Figure 1 shows an example of the cases studied here, where after the use of Fourier transformation, the global shear modulus  $G(t)$  is also illustrated. Thus, Fig. 1b shows clearly the formation of the asymptotic equilibrium modulus  $G_e \approx 25$  Pa for high  $t$ , which was found to increase consistently with the maturation time for a protein concentration range comprised between 2 to 8 % w/w. This modulus also increases for higher values of protein concentration, as indicated previously by Braidot and Deiber (1999).

Figure 1b also illustrates the rubbery plateau for intermediate values of the test time (the quenching hypothesis is applied). Through our results, this plateau was found to be wider as the maturation time increased, indicating that the gel became asymptotically elastic at very high maturation times. The glassy modulus shown in this figure is the result of the extrapolation of  $G$  at lower values of  $t$ .

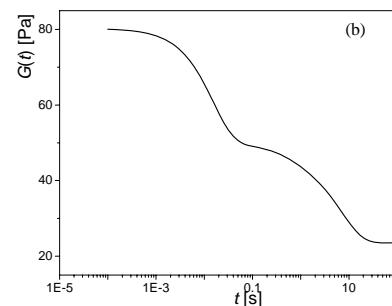
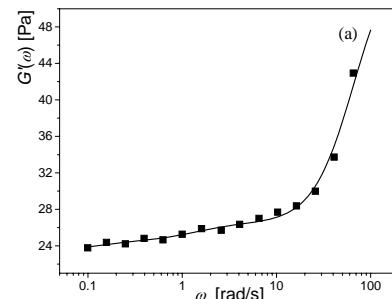


Fig. 1 Storage modulus (a) and shear modulus (b) of the linear viscoelastic response of a gelatin gel, for a protein concentration of 4% w/w and a maturation time of 830 min. Gelatin samples were provided by PB Leiner (Argentina).

## CONCLUSIONS

The standard linear viscoelastic solid interpreted in the context of the nonlinear viscoelastic and elastic models analyzed in this work (Ottone et al., 2005 and Ottone and Deiber, 2005) is appropriate to predict the viscoelastic linear response of gelatin gels in wide ranges of protein concentration and maturation time.

## REFERENCES

- Ledward D., in *Functional Properties of Food Macromolecules*, J.R. Mitchell and D.A. Ledward, Eds. New York: Elsevier Applied Science (1999).
- Braidot A., and J.A. Deiber, "Linear viscoelastic model of a maturing gelatin solution", *Biorheology*, **36**, 267-284 (1999).
- Ottone M.L., and J.A. Deiber, "Modeling the rheology of gelatin gels for finite deformations. Part 1. Elastic rheological model", *Polymer*, **46**, 4928-4937 (2005).
- Ottone M.L., M.B. Peirotti, and J.A. Deiber, "Modeling the rheology of gelatin gels for finite deformations. Part 2. Viscoelastic solid model", *Polymer*, **46**, 4938-4949 (2005).

# ENFRIADOR DINÁMICO PARA PROCESAMIENTO DE POLÍMEROS TERMOPLÁSTICOS ESPUMABLES. SIMULACIÓN Y CÁLCULO DE TRANSFERENCIA DE CALOR

A. E. SISAMÓN, M DONDERO, R. R. PREVIOTTO, y J. M. CARELLA

Dep. de Ing. en Materiales - Fac. de Ingeniería - Univ Nacional de Mar del Plata  
 Intema (Univ. Nacional de Mar del Plata - Conicet) - J. B. Justo 4302 - (7600) Mar del Plata - Argentina  
asisamon@hotmail.com ; raulpriyoto@yahoo.com.ar ; mdonero@fimdp.edu.ar ; jcarella@fimdp.edu.ar

## INTRODUCCIÓN

El método moderno de producción de espumas estructurales con CO<sub>2</sub> como agente de expansión consiste en producir una solución líquida de CO<sub>2</sub> en el termoplástico, a presiones y temperaturas adecuadas. La expansión se produce por descenso rápido de la presión que permite la separación del CO<sub>2</sub> de la solución. Las burbujas forman las celdas de una espuma continua, la expansión se detiene cerca la temperatura de transición vítreo del líquido en expansión. La temperatura de transición vítreo de la solución aumenta al separarse el CO<sub>2</sub>, pero aún es necesaria una etapa de enfriamiento antes de la reducción de presión. La disminución de temperatura antes del cabezal de espumado y la caída de presión al final de éste proporcionan las condiciones necesarias para la nucleación y crecimiento de las microceldas.

Se fijaron como objetivos prioritarios en el diseño del enfriador dinámico la optimización de dos parámetros: máxima remoción de calor de la solución de polímero fundido y mínimo de caída de presión. Se selecciona una geometría que brinde máximo de área de transferencia de calor en un volumen compacto, con superficies móviles que cizallen el material y bajen la viscosidad del mismo por efecto de la velocidad de deformación. Consta de dos cilindros concéntricos y un cilindro hueco giratorio intermedio; los cilindros internos y externos están fijos a la extrusora y refrigerados. La solución de CO<sub>2</sub> en polímero fluye a lo largo del eje de los cilindros. El cilindro hueco giratorio intermedio conforma la geometría necesaria para un mezclado del polímero líquido al final del cabezal de espumado. El cilindro móvil esta conectado mecánicamente al tornillo de la extrusora, por lo que gira solidaria a éste.

La geometría del líquido que circula por el enfriador es un cilindro de paredes finas, y para el cálculo se simplifica despreciando la curvatura.

En este trabajo se calculan las distribuciones de velocidades y temperaturas en el enfriador, para determinar las cantidades netas de calor generado y transferido, la temperatura de mezclado del líquido a la salida del enfriador, el par y la potencia necesaria para girar el cilindro hueco, y la relación entre caudal y caída de presión a lo largo del enfriador.

## MÉTODO

El modelo de flujo del polímero fundido utilizado es

flujo por presión entre dos placas planas, con una de ellas con movimiento transversal al del polímero fundido y la otra refrigerada. De esta forma se logra simplificar el sistema de ecuaciones diferenciales que deben ser resueltas. Los espacios por los que circula el polímero a ambos lados del cilindro giratorio son imágenes especulares.

Como la velocidad de rotación del cilindro giratorio es comparable con la velocidad media del polímero fundido que fluye a lo largo del eje x, para condiciones de funcionamiento estacionario se puede plantear el sistema como bidimensional, despreciando las variaciones de las propiedades en la dirección circunferencial alrededor del eje del cilindro rotatorio.

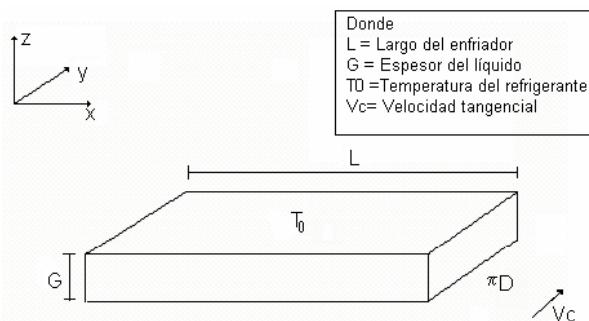


Fig. 1. Geometría simplificada del líquido.

El balance discretizado y simplificado (para la geometría utilizada de calor utilizado es el siguiente:

$$\rho C p v_x \frac{\partial T}{\partial x} = - \frac{\partial q_z}{\partial z} - \tau_{yz} \frac{\partial v_y}{\partial z} \quad (1)$$

De igual manera el balance de cantidad de movimiento es el siguiente:

$$\frac{\partial P}{\partial x} = - \frac{\partial \tau_{zx}}{\partial z} \quad (2)$$

## Modelo de viscosidad

El modelo usado es el de Cross-WLF, que toma en cuenta los cambios de viscosidad por temperatura y por cizalla. Está dado por las siguientes expresiones:

$$\eta = \frac{\eta_0}{1 + \left( \frac{\eta_0 \dot{\gamma}}{\text{Tau}^*} \right)^{(1-n)}} \quad (3)$$

$$\eta_0 = D1 \exp \left[ \frac{-A1(T - T^*)}{A2 + (T - T^*)} \right] \quad (4)$$

Donde,

- $T^*$ : temperatura del material donde la viscosidad del material es  $\eta_0$
- $\eta_0$ : viscosidad newtoniana a bajo régimen de corte
- $\eta$  : viscosidad
- $\dot{\gamma}$  : velocidad de corte
- T: temperatura
- Desconocidas(específicas de cada material): D1, A1, A2, Tau\*, n

### Sistema de cálculo y condiciones de borde

La resolución numérica del sistema se realizó por medio de diferencias finitas. Las condiciones de contorno utilizadas en las soluciones de los balances de cantidad de movimiento y energía finales para cada caso en particular son las siguientes:

- $T(x, y, z)=T_0 \quad \forall x \text{ e } y \text{ en contacto con la pared refrigerada}$  ( $T_0$ : temperatura de la pared refrigerada)
- $T(x, y, z)=T_1 \quad \forall z \text{ e } y \text{ en la entrada del intercambiador}$  ( $T_1$ : temperatura de entrada del polímero fundido)
- $v_x=0 \quad \forall x \text{ e } y \text{ para el polímero en contacto con las paredes estáticas refrigeradas}$
- $v_y = v_0$  para el polímero en contacto con el cilindro rotatorio ( $v_0$ : velocidad relativa de la pared móvil)
- $\frac{\partial T}{\partial z}=0 \quad \forall x \text{ e } y \text{ en contacto con la pared del cilindro rotatorio}$  (simetría)

### Convergencia del método de cálculo

Como la temperatura del fluido va cambiando a lo largo del camino de flujo, la curva real de caída de presión en dirección longitudinal, y las de velocidad de cizalla en las direcciones paralela y perpendicular al eje de rotación no se conocen. El método de cálculo fue de sucesivas correcciones a partir de perfiles lineales usados como valores de partida. Las correcciones consistieron en escalar los resultados de caída total de presión y de velocidad de rotación, tomando como condición la constancia de par a lo largo del espesor de la capa líquida. Una vez corregidos los perfiles son escalados por medio de un factor de corrección para mantener la caída de presión y la velocidad del cilindro rotatorio constantes, y con estos perfiles de presión y velocidad de corte corregidos se recalculan los de temperatura y velocidad. Los valores puntuales de viscosidad se recalculan para cada ciclo de ajuste, hasta que el sistema converge a valores constantes dentro del límite de precisión deseado.

Los factores de corrección para cada etapa son utilizados como parámetros de convergencia del sistema numérico.

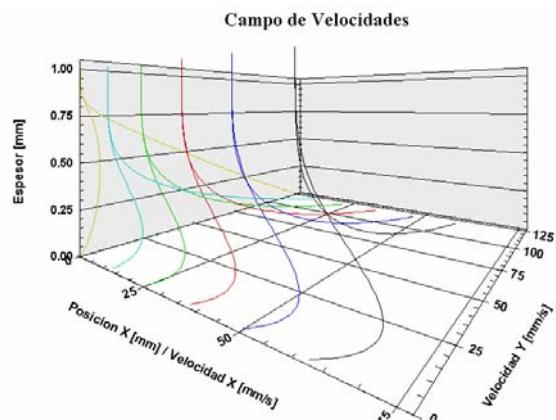


Fig. 1. Perfil de velocidades longitudinal y tangencial.

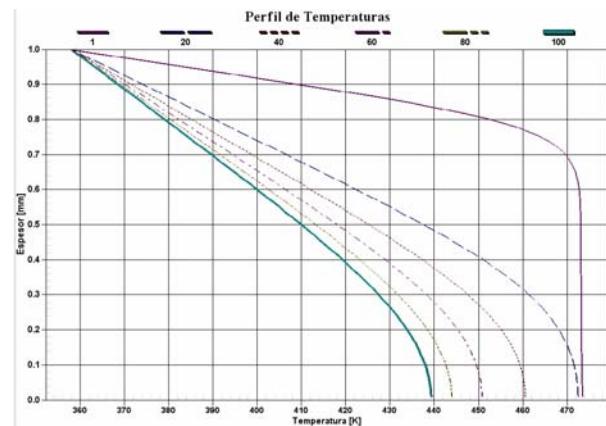


Fig. 2. Perfil de temperaturas.

## CONCLUSIONES

El sistema de cálculo es estable para condiciones normales de operación de la extrusora.

La disminución de viscosidad por cizalla reduce notablemente la caída de presión en el enfriador.

Si bien el sistema de rotación genera calor por cizalla y energéticamente no presenta ventajas, si cumple el objetivo de reducir la caída de presión en el enfriador.

Bird, R.B., Stewart, W.E., Lighthfoot, E.N. "Transport Phenomena", Second Edition, John Wiley & Sons (2002).

# REOMETRÍA EN FLUJO DE CORTE DE SOLUCIONES DE GELATINAS EN MADURACIÓN

D. ELUK, M.L. OTTONE, y J.A. DEIBER

INTEC (*Universidad Nacional del Litoral - CONICET*) - Güemes 3450 - (3000) Santa Fe - Argentina  
[treoflu@ceride.gov.ar](mailto:treoflu@ceride.gov.ar)

## INTRODUCCIÓN

La caracterización reocinética de la maduración de soluciones de gelatina en el estado de pregel es relevante para el procesamiento de productos formulados en la industria de alimentos, principalmente cuando se desea estimar las condiciones fisicoquímicas óptimas del poder de gelificación. Este requerimiento se debe cumplir considerando a su vez una variedad amplia de gelatinas y formulaciones complejas que se ofrecen en el mercado. La mayor dificultad que se presenta con estos estudios reocinéticos es el grado de complejidad fenomenológica asociado a los mecanismos de generación y destrucción de la estructura macromolecular durante el proceso de maduración, típicamente en ensayos involucrando flujo de corte y elongacional. En este sentido, el marco general de estudio para describir el problema reocinético puede ser, en principio, el mismo que se usa para la reología de fluidos tixotrópicos-viscoelásticos (ver, por ejemplo, Mujumdar et al., 2002).

En particular se observa que para temperaturas superiores a los 30 °C aproximadamente, las cadenas de gelatina en solución acuosa se encuentran disociadas. Sin embargo cuando la temperatura de solución  $T$  es menor que un valor crítico  $T_g(C)$ , el cual es función de la concentración  $C$ , las cadenas de gelatina se unen formando estructuras que involucran uniones físicas de triple hélices.

En este trabajo se analiza la maduración de soluciones de gelatina en el marco conceptual de la reología tixotrópica, mediante ensayos reométricos que involucran el flujo de corte a diferentes temperaturas e historias mecánicas.

## EXPERIMENTOS

Las muestras de gelatina fueron provistas por la empresa PB Leiner Gelatin, Argentina. Se prepararon soluciones acuosas sin agregado de sales para la concentración estandarizada de 6,66% p/p, siempre al inicio de cada sesión de ensayo con el fin de evitar historias térmicas indeseadas. El polvo de gelatina se hidrató durante 15 minutos en agua destilada antes de hacer la disolución a 50 °C. Luego la disolución se completó mediante agitación mecánica y filtrado.

Seguidamente, se usó una celda cono-plato en un reómetro digital Brookfield, modelo DV-III, controlado con el programa Rheocalc que se instaló en una computadora integrada al transductor de la cupla. Este reómetro permite variar la velocidad de rotación y el transductor mide la cupla necesaria para rotar el cono a

una determinada velocidad angular. La celda reométrica constituye una cavidad cerrada permitiendo llevar a cabo historias térmicas programadas mediante un baño termostático de control digital, con una precisión de 0,01 °C.

Se realizaron reometrías en flujo de corte para caracterizar la respuesta reométrica de las soluciones de gelatina en maduración. Estos ensayos se llevaron a cabo a diferentes temperaturas y velocidades de corte  $\dot{\gamma}$  (constantes y en escalones), y se obtuvieron los correspondientes datos experimentales de la viscosidad  $\eta$  en función del tiempo  $t$ .

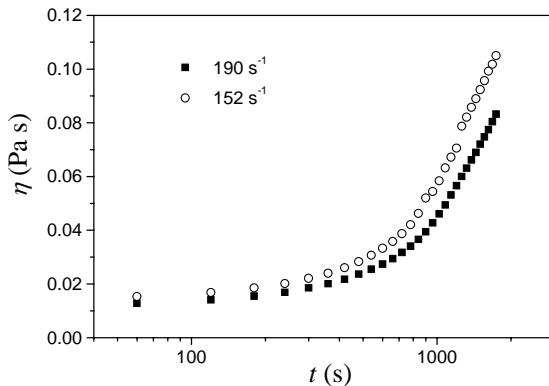
## CONSIDERACIONES TEÓRICAS

Para interpretar los resultados experimentales, se usa un modelo cinético-estructural (Baravian et al., 1996) que permite describir el comportamiento reológico de la maduración de soluciones de gelatina en flujo de corte, para distintas historias térmicas y mecánicas. Este modelo considera la formación y ruptura de microestructura en forma indirecta. Por consiguiente, se define un parámetro estructural  $\lambda(t)$ , representando la concentración de sitios de unión. En particular,  $\lambda = 1$  cuando la microestructura está completamente formada, y  $\lambda = 0$  cuando la misma está destruida y compuesta solamente por las unidades cinemáticas iniciales. En este sentido, la evolución de  $\lambda$  es función de la velocidad de corte y se puede evaluar a través de  $\eta(t, \dot{\gamma}) = \eta_s / [1 - \lambda(t)]^2$  donde  $\eta_s$  es la viscosidad del solvente y  $\eta$  es la viscosidad de la gelatina a  $t$ .

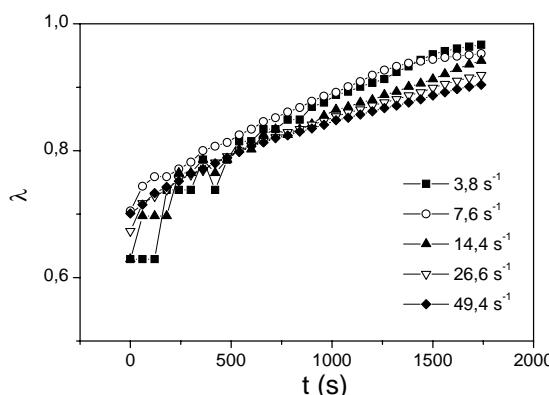
## RESULTADOS

Primeramente se obtuvieron resultados experimentales de  $\eta$  a partir de ensayos a distintas temperaturas ( $T \leq 30$  °C) para una velocidad de corte constante. Estos resultados indican que el tiempo requerido para generar valores de viscosidad significativos crece a medida que aumenta la temperatura de ensayo, indicando que por arriba del valor crítico  $T_g(C)$  no se genera el gel. Asimismo, se realizó un conjunto de ensayos donde las muestras se someten a velocidades de corte constantes seleccionadas en el rango  $3 < \dot{\gamma} < 420 \text{ s}^{-1}$  para  $T = 26$  °C (ver Fig. 1 mostrando datos a dos velocidades de corte, 152 y 190  $\text{s}^{-1}$ ). Se observa que al aumentar la velocidad de corte la viscosidad disminuye para un mismo tiempo de maduración, indicando esto una mayor ruptura de la microestructura. Asimismo, cuando se analiza la evolución del parámetro estructural en el tiempo para  $\dot{\gamma} >$

50 s<sup>-1</sup>, se observa que a medida que  $\dot{\gamma}$  disminuye,  $\lambda \rightarrow 1$ . Estos resultados indican que valores bajos de velocidades de corte favorecen la formación de microestructura mientras que valores altos promueven la destrucción de la misma. Sin embargo, cuando  $\dot{\gamma} < 50$  s<sup>-1</sup> las mediciones de viscosidad no mantienen la tendencia esperada, volviéndose inestables para valores muy bajos de  $\dot{\gamma}$ , como se observa en la Fig. 2 a través de la evaluación de  $\lambda$ . En este sentido, se puede concluir que a partir de un valor crítico de velocidad de corte, el tiempo característico  $1/\dot{\gamma}$  de la reometría es comparable con el tiempo característico de formación de la microestructura. (ver también Carvalho y Djabourov, 1997 en relación a la detección experimental del fenómeno).

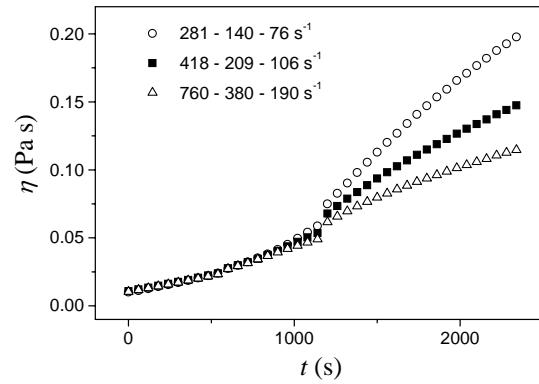


**Fig. 1:** Viscosidad en función del tiempo a  $T = 26$  °C, para dos velocidades de corte constantes.



**Fig. 2:** Parámetro estructural  $\lambda$  en función del tiempo a  $T = 26$  °C, para diferentes velocidades de corte constantes.

En la Fig. 3 se presentan los resultados experimentales de la viscosidad en función del tiempo para distintos escalones de velocidad de corte, del tipo triple descendente. Se observa nuevamente que la formación de microestructura se favorece con velocidades de corte pequeñas para  $\dot{\gamma} > 50$  s<sup>-1</sup>.



**Fig. 3:** Viscosidad en función del tiempo a  $T = 26$  °C, para velocidades de corte en escalón triple descendente.

Adicionalmente, se ensayaron escalones triples ascendentes (no se reportan aquí). A pesar de la similitud de las curvas  $\eta$  versus  $t$ , la viscosidad final alcanzada para el ensayo en escalón descendente es mayor que para el caso de escalón ascendente, el cual es progresivamente destructivo de la microestructura.

Los resultados preliminares muestran en general que a partir de los ensayos propuestos en este trabajo se puede estimar el poder de gelificación de gelatinas, mediante el análisis de los valores que toma el parámetro estructural del modelo reocinético bajo consideración. Para las soluciones de gelatina estudiadas,  $\lambda$  tiende a valores característicos que dependen de la temperatura y la historia de la velocidad de corte.

## CONCLUSIONES

Se analiza y adapta un modelo reocinético para describir la maduración de soluciones de gelatina en el estado de pregel mediante un parámetro estructural. Las investigaciones que se están realizando actualmente tienen como objetivo incluir otras historias mecánicas, las cuales son comunes en diversos procesos de la industria alimenticia.

## REFERENCIAS

- Baravian C., D. Quemada y A. Parker, "Modeling thixotropy using a novel structural kinetics approaches: basis and application to a solution of iota carrageenan", *Journal of Texture Studies*, **27**, 371-390 (1996).  
 Carvalho W., y M. Djabourov, "Physical gelation under shear for gelatin gels", *Rheol. Acta*, **36**, 591-609 (1997).  
 Mujumdar, A., A.N. Beris, y A.B. Metzner, "Transient phenomena in thixotropic systems", *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, **102**, 157-178 (2002).

# TIME AND LOAD DEPENDENT PROCESSES DURING MICROHARDNESS AND CREEP MEASUREMENT

G. ZAMFIROVA

Transport University "T Kableshkov", 15 8, Geo Milev Blvd., 1574 Sofia, Bulgaria  
gzamfirova@mail.bg

## INTRODUCTION

Mechanical properties and mechanical behavior of polymeric materials are characteristics that are of great importance, especially with regard to their potential applications. Standard static mechanical investigations, having a statistic character require a large amount of the material to be investigated. Moreover a special apparatus for samples testing is also needed. Usually the samples are tested for tensile deformation at different regimes: constant load (creep); constant deformation rate (stress-strain dependencies), relaxation at constant deformation etc.

Microindentation testing methods have a number of advantages as a modern static nondestructive investigation approach to the determination of the mechanical properties: small amounts of the material studied are subjected to investigations simple as a technique and implementation. It has been established that microindentation parameters are sensitive to structural parameters as well as to mechanical behaviour (Balta-Calleja, Fakirov, 2000). Therefore, as a method it has an intermediate place amongst typical methods for studying the materials structure (WAXS, SAXS, DSC, PALS, DMTA) and the classical mechanical measurements hence can be considered as a link between them.

This work aims at comparing results obtained by the time and load dependent microindentation technique to those from creep experiments.

The creep is a process of a time dependent increase of material deformation at constant loading or stress.

The reverse creep is a process of the deformation decreasing with the time when the sample is unloaded after some constant stretch deformation.

Microindentation measurements include several different methods:

-Determination of the Vickers microhardness,  $MHV$ :

$$MHV = k \cdot P/d^2, \quad (1)$$

where  $k$  is a constant dependent on indentor geometry,  $P$  is applied load and  $d$  is the imprint diagonal.  $MHV$  characterises the local plastic material resistance against pyramid penetration and is connected with the irreversible component of deformation, respectively characterizes the sample plastic properties;

- Determination of the total microhardness,  $MHT$ , suggested by Zamfirova, Dimitrova (2000):

$$MHV = k \cdot P/D^2, \quad (2)$$

where  $D$  is the indentation diagonal in loaded state. These characteristics can be considered as a measure for the

local total material resistance against penetration and is related to the total deformation, including elastic, plastic and viscoelastic components.

- Measuring of the penetration curves which give the indentor penetration depth,  $\Delta h$ , as a function of the time  $t$  at constant load.

$$\Delta h = f(t) \quad (3)$$

-Measuring of the imprint relaxation (Zamfirova, 2005). Usually the diagonals of the imprint do not change after indentor removal because the part of the plastic deformation component under the edges of the pyramid predominates over the other deformation components. The object of the measurement is the change of the indentation depth with time after indentor removal.

Combination of these microhardness parameters and functions are an appropriate and adequate tool for mechanical characterizing of the investigated samples.

## DISCUSSIONS

At bigger stress or strain viscoelastic properties of the polymer samples pass in the nonlinear area. The effect of the nonlinearity on the viscoelasticity consists in the dependence of the mechanical behavior of the material on the level of the mechanical action. Nonlinearity is due to structural changes of the samples during the deformation. Usually this physical nonlinearity is combined with the geometrical nonlinearity, provoked by considerable changes of the sample shape.

The limit between linear and nonlinear behavior of the materials depends on their nature, investigating conditions and method sensibility to the structural changes.

Microhardness is a parameter dependent on the applied load and the time of the loading. In this sense it is typical viscoelastical characteristic, suitable for material investigation in the nonlinear area, because of its sensibility to applied load and structural changes in the material.

There are many publications dealing with the correlation between  $MHV$  and other mechanical properties: modulus of elasticity,  $E$ , the yield stress,  $\sigma_y$ , sharpness of the maximum in the stress-strain curves at neck formation, anisotropy, correlation with the relaxation spectra etc. Also the total microhardness  $MHT$  combined with  $MHV$  gives information about elastic properties of the material (Zamfirova *et al.*, 2002). Both  $MHV$  and  $MHT$  characteristics are dependent on the applied load but usually they are measured at constant rate of loading, i. e. they are not time dependent.

Among the microindentation measurements the

penetration curve test and relaxation of the indentation are dependent on the applied load and the time.

Typical penetration curves measured at constant load 160g for chloroprene rubber filled with different quantity of thermally modified caolin are shown in Fig. 1

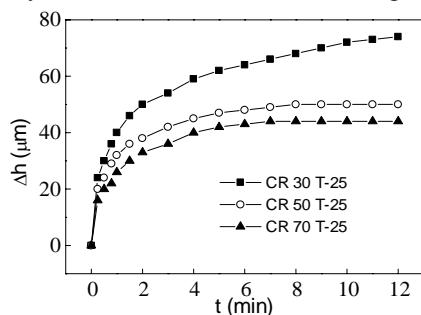


Fig.1 Penetration curves (Zamfirova *et al.*, 2004)

These curves always have two typical regions:

- an initial steep region where exponential decreasing of the viscoelastic components prevails;
- a settled region, corresponding to permanent material creep under the indentor, which is a consequence of structural changes occurring at this kind of deformation.

The smaller the applied load is the shorter is the initial steep region, but the second settled region keeps its trend.

These dependencies are very similar to the creep, dependence going of at constant load. Not only the shape of the curves are similar, but also their physical meaning. At both tests the material is subjected simultaneously to stretch and pressure. During a penetration experiment the material under the indentor is subjected to pressure in direction perpendicular to sample surface and to stretch in direction parallel to the side and edge of the indentation pyramid. During stretch creep experiment the sample decreases its cross section because and it could be supposed as a pressing in the direction perpendicular to the stretch. The difference between the approaches occurs for long time experiment: During the creep test at constant load the real stress increases because of the cross section decreasing. During the penetration the real stress lessens due to the increasing of the pyramid surface that is in contact with the material.

Often at bigger loads creep dependencies reach to the third, critical region when the deformation rapidly increases up to sample breaking. It occurs when some microdestructive processes, leading to formation of a microcrack, are faster than the orientation of creep deformation. Contrarily if the deformation is more facilitated, then the creep takes place. That is why the correlation between the creep and the penetration test could be made only when referring to the initial two regions of the experiment, when structural changes during the deformation have the same nature.

The similar correlation could be seen when performing the measurements with standard reverse creep and the relaxation of the imprint after indentor removal. The reverse creep, which takes place when unloading the stretched sample, allows distinguishing the three deformation components: the elastic deformation, the time dependent reversible viscoelastic deformation and the time dependent plastic deformation.

During the relaxation process of the imprint the

diagonal sizes do not change. If plot the indentation depth as a function of the time the exponential decreasing dependence was observed, which correspond to the reversible viscoelastic deformation component. So following the imprint relaxation we can distinguish the time dependent viscoelastic component from plastic one.

## CONCLUSIONS

The new investigation methods for microindentation investigation based on standard Vickers microhardness device have been suggested: *MHT* measurement, penetration curves and indentation relaxation.

The discussion on the relations between these techniques and classical mechanical investigation allow a tentative prognosis of some structural, physical-mechanical and rheological characteristics of the polymer material, based only on the fast, convenient, nondestructive microindentation methods. This approach could be applied for determining the mechanical behavior of the materials in particular exploitation conditions, or when their direct measurement by standard methods is practically impossible.

## REFERENCES

- Balta Calleja F.J. and S. Fakirov, *Microhardness of Polymers*, Cambridge University Press, UK (2000).
- Zamfirova G. and A. Dimitrova, "Some Methodological Contributions to the Vickers Microhardness Technique", *Polymer Testing*, **19**, 533-542, (2000).
- Zamfirova G., "Relaxation Processes during Microhardness Measurements", *Proc. 23-rd Conf PMM*, PC-17, , Prague, Czech Republic, (2005).
- Zamfirova G., J.M. Perena *et al.*, "Mechanical Properties of Ultra High Molecular Weight Polyethylene Obtained with Different Co-Catalyst Systems", *Polymer J.*, **34**, (3), 125-131, (2002).
- Zamfirova G., V. Gaydarov *et al.*, "Mechanical Behavior of Rubber Filled with Thermally Modified Kaolin", *Proc 40-th Int. Symp. on Macromolecules "Macro-2004"*, session 4.3.5 Paris, France,(2004).

# ESTUDIO DE BIRREFRINGENCIA INDUCIDA EN POLIESTIRENO MEDIANTE FLUJO EXTENSIONAL

F.F. ROSS, L.M. QUINZANI, y M.D. FAILLA

Planta Piloto de Ingeniería Química (UNS - CONICET) - C.C. 717 - (8000) Bahía Blanca – Argentina  
 fross@plapiqui.edu.ar ; lquinzani@plapiqui.edu.ar ; mfailla@plapiqui.edu.ar

## INTRODUCCIÓN

Cuando las macromoléculas en estado fundido o en solución se ven sometidas a flujo adoptan configuraciones orientadas. Ese estado orientado está relacionado con un estado anisotrópico de tensiones que, dependiendo de las condiciones de enfriamiento y solidificación, puede trasladarse al material en estado sólido. Consecuentemente, el material en estado sólido tendrá propiedades isotrópicas o anisotrópicas dependiendo del grado de orientación remanente en las moléculas del material (Ward y Hadley, 1996). Por otra parte, los materiales poliméricos orientados presentarán mayor resistencia mecánica en la dirección de la orientación respecto a la del estado isotrópico y esa orientación estará acompañada de un estado de birrefringencia, es decir, de una diferencia del índice de refracción en la dirección de estiramiento con respecto a la dirección perpendicular (Janeschitz-Kriegl, 1983). Por lo tanto, la orientación molecular del sólido y el mecanismo utilizado durante el procesamiento ejercen un control crítico sobre la estructura final y, por lo tanto, sobre las propiedades finales del polímero.

El objetivo de este trabajo es estudiar el grado de orientación molecular generado durante el procesamiento de PS (*Lustrex HE-555-2020, UNISTAR S.A.*) en estado fundido y remanente en piezas sólidas. En particular se estudia el efecto de la deformación en flujo extensional planar a distintas condiciones de presión y temperatura sobre el estado de orientación del polímero sólido. Para ello se ha diseñado y construido una cámara calefaccionada con una geometría de platos rectangulares paralelos que permiten generar el flujo extensional planar en las muestras de polímero fundido. El estado de orientación en el sólido se analiza mediante la medición de birrefringencia con un sistema óptico ensamblado para este fin. La birrefringencia y las tensiones se consideran linealmente proporcionales (Kuske, 1974; Wimberger-Friedl, 1995).

## METODOLOGÍA

Para generar el flujo extensional se utiliza una cámara de flujo que consta de dos platos paralelos de aluminio de aproximadamente 5x10 cm que están calefaccionados de manera de obtener una temperatura uniforme y controlada. El plato superior es fijo mientras que el inferior es desplazado mediante un sistema hidráulico que mantiene la presión constante. La posición instantánea de los platos se determina mediante un LVDT conectado al eje del plato inferior.

Los platos poseen dos zonas: una mitad (~5x5 cm) tiene superficie de vidrio y la otra de aluminio. Esta última posee una serie de canalizaciones para permitir la

circulación de un líquido refrigerante que permite el rápido enfriamiento de la muestra deformada de manera de congelar el estado orientado del polímero.

Previamente a cualquier ensayo, la superficie de los platos se recubre con una película muy delgada de aceite de silicona para lubricarlos y generar el flujo de extensional planar deseado. El espesor inicial ( $h_0$ ) de las muestras de PS utilizadas es de aproximadamente 6 o 7 mm y el final de alrededor de 1 o 2 mm.

El grado de orientación remanente en las muestras es analizado mediante un tren óptico convencional de medición de birrefringencia. Este consta de una fuente de luz monocromática proveniente de un láser de He-Ne cuyo rayo se hace pasar a través de un polarizador orientado a 45°, la muestra de polímero, y un segundo polarizador, o analizador, que está orientado a 90° respecto del primero. El haz de luz incide finalmente en un fotodetector que mide su intensidad ( $I$ ). Con esta configuración, la intensidad de la luz detectada está directamente determinada por el estado de birrefringencia de la muestra, es decir, su estado de tensiones, si se asume que todo el material encontrado por el haz de luz a su paso se halla en el mismo estado de orientación (Janeschitz-Kriegl, 1983; Fuller, 1995). La intensidad del haz de luz incidente,  $I_0$ , se mide retirando el segundo polarizador.

El cociente de intensidades  $I/I_0$  permite calcular el desfasaje  $\delta$  sufrido por el haz de luz al atravesar el material mediante la ecuación (Fuller, 1995):

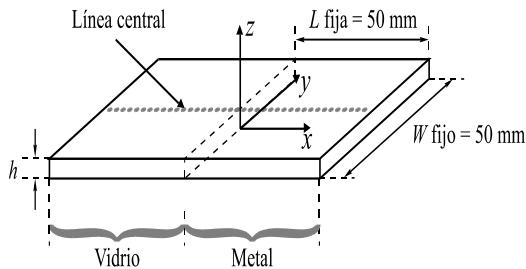
$$\delta = 2 \sin^{-1} \sqrt{\frac{I}{I_0}}$$

La birrefringencia  $\Delta n$  del material en esa ubicación se calcula a partir del desfasaje mediante la relación:

$$\Delta n = \frac{\delta \lambda}{2\pi h}$$

donde  $\lambda$  es la longitud de onda de la luz láser (632.8 nm) y  $h$  el espesor del material en el punto de medición.

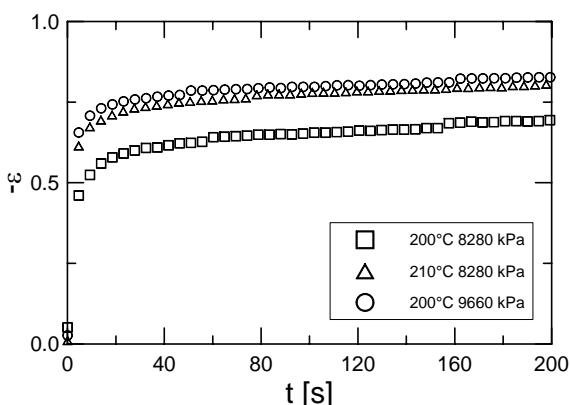
Aunque en algunas muestras se realizaron mediciones de birrefringencia barriendo puntos ubicados en diversas trayectorias longitudinales y transversales, en la mayoría de las muestras se realizaron sólo mediciones en la trayectoria longitudinal central ( $y=0$  y  $x>0$  en la Figura 1) donde las macromoléculas deberían estar orientadas en la dirección de flujo (0°).



**Fig. 1.** representación de una muestra sólida de polímero, sus dimensiones y la ubicación de la trayectoria de puntos de medición.

## RESULTADOS Y CONCLUSIONES

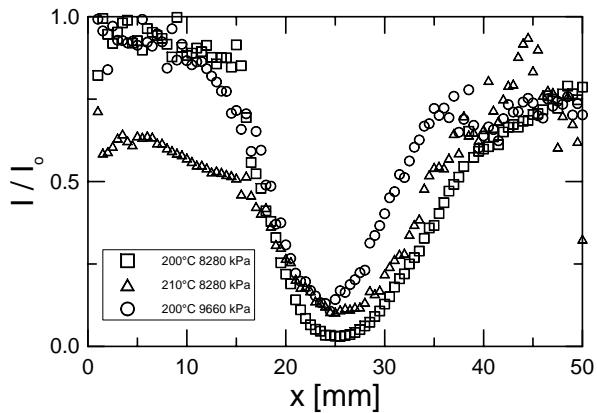
A modo de ejemplo se presentan y discuten los resultados correspondientes a tres muestras de PS deformadas a dos presiones y dos temperaturas distintas. La Figura 2 muestra la historia de deformación de esas tres muestras ( $\varepsilon = [h(t) - h_0]/h_0$ ). El resultado general es que, cuanto mayor es la presión o la temperatura usadas en el proceso, mayor es la deformación alcanzada.



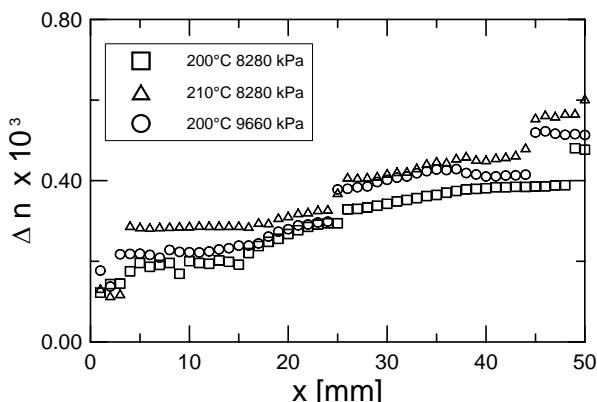
**Fig. 2.** Historia de deformación generada en diversas muestras de PS.

Los resultados de intensidad  $I/I_0$  correspondientes a las tres muestras sólidas obtenidas con las historias de deformación de la Figura 2 se presentan en la Figura 3. Los datos corresponden a puntos alineados longitudinalmente en  $y=0$  y para  $x>0$ . Se evidencia en la zona central (entre  $x=20$  y  $x=30$  mm) una región de intensidades casi nulas. En esta zona se está atravesando una línea isocromática en la que el valor del desfasaje sufrido por el campo eléctrico es múltiplo de  $2\pi$ . En este caso, por ser la primer línea visible desde el centro de la muestra (donde el flujo es nulo), el desfasaje sería de exactamente  $2\pi$ .

La Figura 4 muestra los valores de birrefringencia calculados a partir de los datos de intensidad de la Figura 3. Puede observarse que la birrefringencia aumenta desde el centro de la muestra hacia el borde exterior y que a mayor presión o a mayor temperatura de deformación, la magnitud de la birrefringencia remanente en la muestra es mayor. Esto equivale a una mayor diferencia de tensiones normales entre la dirección de flujo y la perpendicular ( $\tau_{xx} - \tau_{yy}$ ).



**Fig. 3.** Cociente de intensidades en las muestras sólidas generada según las historias mostrada en la Fig.2.



**Fig. 4.** Birrefringencia en las muestras sólidas generada según las historias mostrada en la Fig.2.

Resultados similares fueron obtenidos para otras condiciones de flujo en las que se consideraron distintas presiones, temperaturas y velocidades de enfriamiento.

El estudio realizado permite concluir que se cuenta con un sistema de flujo que permite analizar la relación entre condiciones de flujo y tensiones remanentes en muestras sólidas debidas a estado de orientación en el material.

## REFERENCIAS

- Janeschitz-Kriegl, H., *Polymer Melt Rheology and Flow Birefringence*, Springer-Verlag, Berlin, (1983).
- Fuller G., *Optical Rheometry of Complex Fluids*, Oxford University Press, Nueva York (1995).
- Kuske A., G. Robertson, *Photoelastic Stress Analysis*, John Wiley & Sons, Londres (1974).
- Ward, I., D. Hadley, *An Introduction to the Mechanical Properties of Solid Polymers*, John Wiley & Sons, Nueva York (1996).
- Wimberger-Friedl R., "The Assessment of Orientation, Stress and Density Distributions in Injection-Molded Amorphous Polymers by Optical Techniques", *Prog. Polym. Sci.*, **20**, 369-401 (1995).

# ANÁLISIS REOLÓGICO DE LAS TRANSICIONES DE FASE DE UN POLIÉSTER TERMOTRÓPICO

J.A. RESSIA<sup>†</sup>, A. BELLO<sup>‡</sup>, L.M. QUINZANI<sup>†</sup>, y E.M. VALLÉS<sup>†</sup>

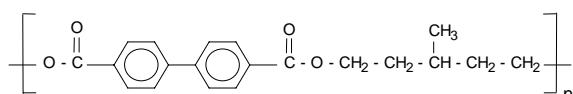
<sup>†</sup> Planta Piloto de Ingeniería Química (UNS-CONICET) - C.C. 717 - (8000) Bahía Blanca - Argentina.

<sup>‡</sup> Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros (CSIC) - Juan de la Cierva 3 - (28006) Madrid - España  
[jressia@plapiqui.edu.ar](mailto:jressia@plapiqui.edu.ar) ; [lquinzani@plapiqui.edu.ar](mailto:lquinzani@plapiqui.edu.ar) ; [valles@plapiqui.edu.ar](mailto:valles@plapiqui.edu.ar)

## INTRODUCCIÓN

Los polímeros líquidos-cristalinos (PLC), como todos los polímeros líquidos, se orientan al ser sometidos a flujo. Sin embargo, algunos PLC, como son los PLC de cadena lateral y con espaciadores flexibles, pueden presentar cierto grado de complejidad en función de las condiciones de flujo. Estudios previos han mostrado que estos PLC presentan distintas orientaciones de sus fases apiladas en función de la temperatura y la velocidad y grado de deformación aplicada tanto en flujo extensional (Martínez-Gómez *et al.*, 2003) como en flujo de corte (Hamley *et al.*, 1999; Tokita *et al.*, 2004). En el caso de flujo de corte, es de esperar que las fases apiladas que forman la estructura de los PLC se deslicen unas sobre otras con sus normales paralelas al gradiente de velocidad (orientación paralela), sin embargo las lamelas de los copolímeros en bloque y las mesofases termotrópicas esmécticas suelen mostrar un comportamiento anómalo en el que las normales a las capas apuntan en dirección de la vorticidad (orientación perpendicular) (Hamley *et al.*, 1999; Tokita *et al.*, 2004). La existencia de estas orientaciones resulta dependiente de la temperatura y el tipo de flujo (en estado estacionario u oscilatorio) y velocidad de deformación de corte aplicada.

En este trabajo se utilizó un poliéster termotrópico, el poli(*p,p'*-bienzoato de 3-metilpentametileno), P5MeB, sintetizado de acuerdo a técnicas descritas previamente (Ressia *et al.*, 2004). Las unidades repetitivas del P5MeB se muestran en el siguiente esquema:



Se realizó un estudio térmico y reológico del polímero basado en ensayos de inserción de flujo de corte a distintas temperaturas, de manera de analizar el efecto de la historia termo-mecánica sobre la orientación de fases del material.

## EXPERIMENTAL

La caracterización térmica (Calorimetría Diferencial de Barrido, DSC) del polímero se llevó a cabo en un calorímetro Pyris 1 de Perkin Elmer en atmósfera de nitrógeno. Los resultados de ciclos de calentamiento/enfriamiento a 10°C/min muestran una temperatura de transición mesofase-isotropización a 147°C ( $T_i$ ), que en la etapa de enfriamiento se presenta a 131°C. Algunas muestras de P5MeB fueron sometidas a procesos de recocido durante 2 h a diferentes temperaturas cercanas a

la  $T_i$  con posterior enfriamiento hasta 80°C y añejamiento durante distintos lapsos de tiempo (entre 0 y 30 min) a esa temperatura. Estas muestras fueron luego caracterizadas en ciclos de calentamiento/enfriamiento a 10°C/min.

Los ensayos reológicos se realizaron en un reómetro rotacional RDA-II de Rheometric Inc., utilizando una geometría de platos paralelos. La caracterización reológica consistió en ensayos de inserción de flujo de corte bajo atmósfera de nitrógeno a velocidad de deformación constante ( $\dot{\gamma}$ ). La Figura 1 muestra la combinación de valores de temperatura y velocidad de deformación a los cuales se realizaron los ensayos reológicos. Las temperaturas fueron seleccionadas dentro de la zona determinada por el inicio y el máximo del pico de isotropización (ver Sección Resultados) y las velocidades de deformación en función del rango de torques medibles por el equipo. En los ensayos se midió la tensión de corte  $\tau$  en función del tiempo, lo que permite determinar la viscosidad,  $\eta^+(\dot{\gamma}, t)$ .

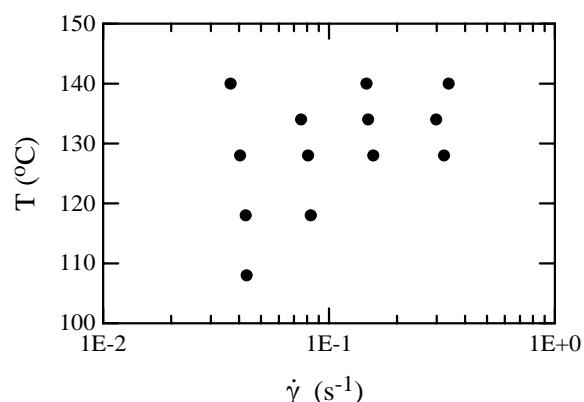


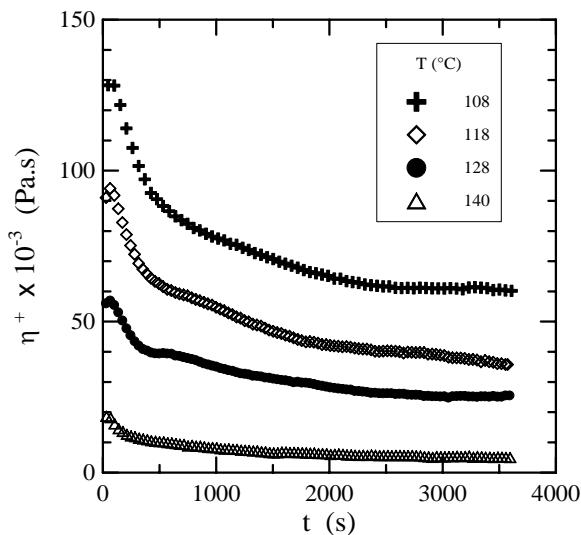
Fig. 1. Rangos de temperatura y velocidad de deformación cubiertos en los ensayos reológicos.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

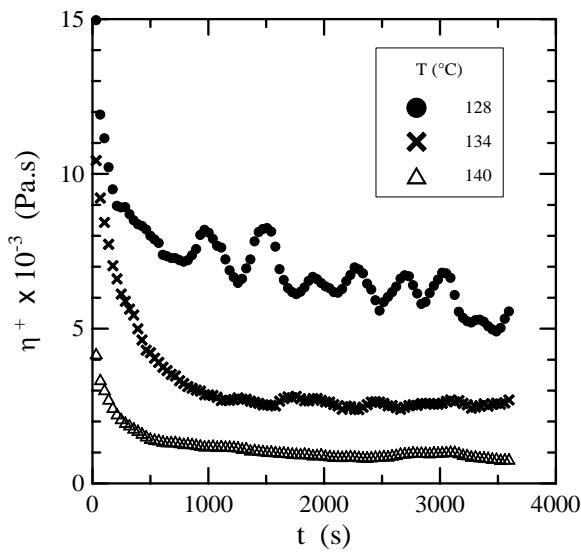
Las muestras del poliéster P5MeB sometidas a recocido presentaron dos máximos en la exoterma final, ubicados a temperaturas por debajo y por encima, respectivamente, de la  $T_i$  original. La posición de estos picos y sus áreas varían gradualmente conforme aumenta la temperatura de recocido. El efecto observado puede adjudicarse a la migración de moléculas de menor peso molecular desde los dominios con ordenamiento líquido-cristalino (Ressia *et al.*, 2004). Este proceso se vería beneficiado por una mayor temperatura de recocido y por el tiempo de recocido.

Las Figuras 2 y 3 muestran los resultados de viscosidad en función del tiempo para los ensayos a las me-

iores y mayores velocidades de deformación a las diferentes temperaturas analizadas.



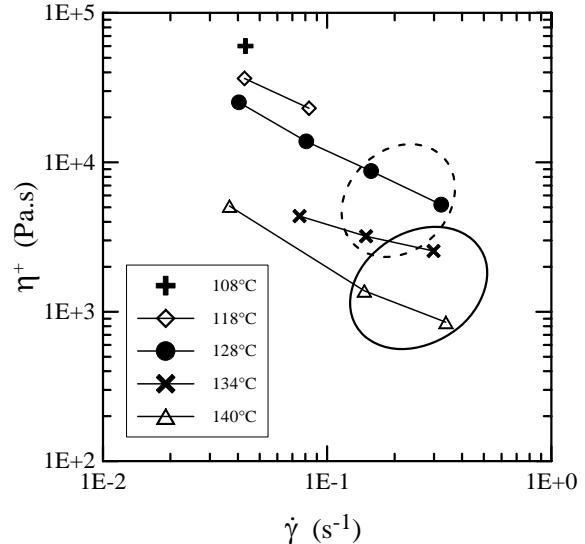
**Fig. 2.** Viscosidad en función del tiempo a las menores velocidades de deformación.



**Fig. 3.** Viscosidad en función del tiempo a las mayores velocidades de deformación.

A baja velocidad de deformación la variación de la viscosidad es gradual con la temperatura y en todos los ensayos realizados se alcanza el estado estacionario. Al mayor valor de  $\dot{\gamma}$  se observa un cambio en el aspecto de las curvas a distintas temperaturas. Por otra parte, también se observa un comportamiento periódico en los datos a 128°C con un período de unos 380 s por ciclo, frecuencia que no está relacionada con las revoluciones de la geometría. Un comportamiento equivalente fue observado en las muestras deformadas a velocidades de deformación de aproximadamente  $0.15 \text{ s}^{-1}$ .

La Figura 4 muestra los valores aproximados de viscosidad final (después 1 h de flujo de corte con  $\dot{\gamma}$  constante) en función de la velocidad de deformación para las distintas temperaturas analizadas. En la figura se señalan los valores de los ensayos con comportamientos anómalos. Estos resultados sugieren un comportamiento equivalente al observado por Tokita *et al.* (2004). El análisis será completado con un estudio de rayos-X de las estructuras de las muestras deformadas.



**Fig. 4.** Viscosidad final promedio en función de la velocidad de deformación y la temperatura. Los círculos señalan los resultados anómalos (línea punteada: comportamiento oscilatorio; línea llena: viscosidad alta).

**Agradecimientos:** Los autores desean agradecer a la UNS, el CONICET, la CIC y CSIC (España) por la ayuda financiera.

## REFERENCIAS

- Hamley I., P. Davidson, A. Gleeson, "Shear-induced layer alignment in the smectic phase of a side chain liquid crystal polymer", *Polymer*, **40**, 3599-3603 (1999).  
 Martínez-Gómez, A., J.M. Pereña, V. Lorenzo, A. Bello, E. Pérez, "Mechanical properties of drawn smectic mesophases. Poly(tetramethoxypropyl *p,p'*-bibenzoate)", *Macromolecules*, **36**, 5798-5803 (2003).  
 Ressia, J., L. Quinzani, P. Bello, A. Bello, E. Vallés, "Effect of the thermal history on the thermal and rheological behavior of a thermotropic polyester", *Molec. Cryst. And Liq. Crist.*, **420**, 9-33 (2004).  
 Tokita, M., K. Tokunaga, S. Funaoka, K. Osada, J. Watanabe, "Parallel and perpendicular orientations observed in shear aligned S<sub>CA</sub> liquid crystal of main-chain polyester", *Macromolecules*, **37**, 2527-2531 (2004)

## RHEOLOGICAL BEHAVIOR OF POLYMER/STYRENE BLENDS THAT EMULATE A BULK HIGH-IMPACT POLYSTYRENE PROCESS

C.V. LUCIANI<sup>†</sup>, R. DÍAZ DE LEÓN<sup>‡</sup>, G. MORALES<sup>‡</sup>, D.A. ESTENOZ<sup>†</sup>, and G.R. MEIRA<sup>†</sup>

<sup>†</sup> INTEC (Univ. Nacional del Litoral – CONICET) - Giemes 3450 - (S3000GLN) Santa Fe – Argentina

<sup>‡</sup> CIQA – Blvd. E. Reyna Hermosillo 140 - (25100) Saltillo – México

[cluciani@ceride.gov.ar](mailto:cluciani@ceride.gov.ar); [gmorales@polimex.ciga.mx](mailto:gmorales@polimex.ciga.mx); [destenoz@ceride.gov.ar](mailto:destenoz@ceride.gov.ar); [gmeira@ceride.gov.ar](mailto:gmeira@ceride.gov.ar)

### INTRODUCTION

High-Impact Polystyrene (HIPS) is a heterogeneous material globally composed by around 80% of free polystyrene (PS), 18% of graft copolymer, and 2% of unreacted PB. The final HIPS properties are determined by the molecular structure of the 3 mentioned components and by the particle morphology (Okamoto *et al.*, 1991; Choi *et al.*, 2000).

The HIPS morphology is basically determined during the phase inversion (Luciani *et al.*, 2005). Thus, it is important to estimate when this phenomenon takes place. In spite of the importance of the phase inversion, no mathematical model has as yet been developed that is capable of determining when it occurs. Viscosity measurements of the reaction mixture have been used for experimentally determining the phase inversion period (Freeguard and Karmarkar, 1971; Soto *et al.*, 2004). Zhiqiang *et al.* (1986) developed regression equations based on viscosity data of the emulated mixtures and their isolated phases.

In this work, an experimental and theoretical study is presented for estimating the apparent viscosity of PS/PB/BC/St blends. This contribution must be considered is a first step toward the aim of theoretically estimating the phase inversion period along a bulk polymerization of St in the presence of a rubber.

### EXPERIMENTAL WORK

The molecular characteristics of the base materials are presented in Table 1. The homopolymers (PS, PB1, and PB2) were first pressed into 2 mm-thick sheets; and then were characterized on a Paar Physica UDS 200 rheometer operating at 160 and 200 C and fitted with a concentric disk geometry (25 mm diameter disks with a gap of 1.1 mm). The results are shown in Fig. 1. The zero-shear viscosities of St were measured at 20, 25, and 35 C, yielding 0.00164, 0.0015, and 0.0013 Pa s, respectively. As expected, the viscosity drops by increasing the temperature or by reducing the molecular weight [see Figs 1 b) and c)]. At 160 and 200 C, the viscosities of PB2 are almost coincident; possibly due to a rubber crosslinking at the higher temperatures.

A set of 24 blends PS/PB/BC/St was prepared for emulating monomer conversions between 10 to 50%.

They were calculated from the ratio between the total PS mass and the total PS + St mass. The total mass fraction of PB (contained in the base PB and in the BC) was 6% w/w. In the compatibilized blends, the amount of BC was 3.6% w/w. After a dissolution period of 72-hr, all species were mixed together at 100 rpm and 25 C. The stirring equipment was fitted with a 4-blade turbine and the temperature was relatively low to avoid monomer thermal initiation. The blends with  $x=10, 15, 25\%$  were analyzed with the Paar Physica UDS 200 rheometer fitted with a coaxial cylinder geometry; and its temperature was controlled at 25 C with an oil bath. For the blends with  $x=50\%$ , a concentric disk geometry was employed.

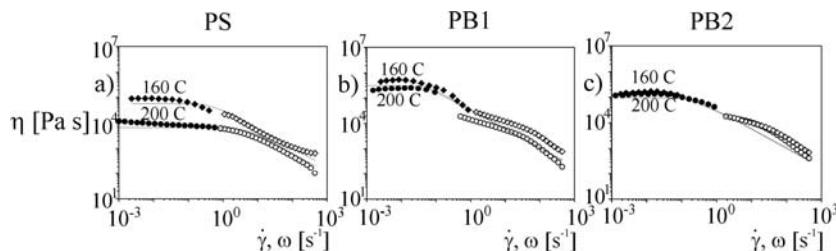
The experimental results are presented in Fig. 2. As expected, the viscosities increase with the simulated conversion. Also, the Newtonian behavior zone is shorter for increased conversions, since there is a higher concentration of viscoelastic polymers.

**Table 1.** Base materials.

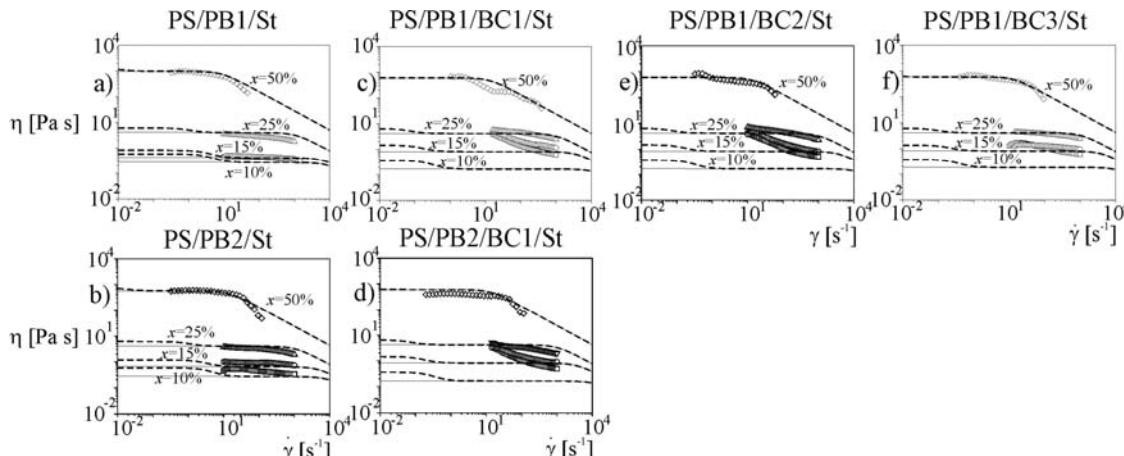
	Composition	$\overline{M}_n$ (g/mol)	$\overline{M}_w$ (g/mol)
PS	100% PS	81,000	209,000
PB1	100% PB	337,000	414,000
PB2	100% PB	244,000	288,000
BC1	40% PS - 60% PB	192,000	341,000
BC2	40% PS - 60% PB	112,000	252,000
BC3	20% PS – 80% PB	150,000	344,000

### MATHEMATICAL MODELING

The proposed model is based on that of Gleinser *et al.* (1994). The model assumptions are: a) the blends are heterogeneous, exhibiting a matrix/particle morphology; b) the base polymers are monodisperse; c) the BC is either accumulated at the main interfaces or dissolved in the bulk of the rubber-rich phase; d) St is partitioned according to thermodynamic equilibrium. In the model, the continuous phase is arbitrarily fixed. A 3-parameter model was used for describing the homopolymer viscosities (Fig. 1), and a logarithmic mixing rule was applied for including the effect of St on the phase viscosities. In Fig. 1, a good agreement between measurements and predictions is observed for PS, while larger differences are seen for PB2.



**Fig. 1.** Viscosity Functions of the Base Homopolymers. Solid symbols: rotational measurements; hollow symbols: oscillatory measurements. Traced curve: simulation results.



**Fig. 2.** Viscosity of Blends. Symbols: measurements; Solid Line: simulation results with PB as continuous phase. Dashed Line: simulation results with PS as continuous phase.

Figure 2 shows the simulation results for the blends. The predictions are in good agreement with the measurements at high  $x$ , but show larger differences at  $x=10\%$ . Possibly, this is a consequence of the adopted model hypotheses (at high St concentrations, the hypotheses of matrix/particle morphology and absence of BC micelles may be not fulfilled).

## CONCLUSIONS

The developed model provides a good description of the rheological behavior of various PS/PB/BC/St blends. Even though not shown for space reason, 52 blends of PS/PB/BC (i.e.: without St) were also prepared and characterized, and the model adequately described their viscosity curves. The results for the blends that include St are potentially useful for studying the phase inversion period in the bulk polymerization of HIPS. The results for the blends without St could be used for estimating the melt behavior of HIPS.

## REFERENCES

- Choi, J., K. Ahn, and Kim, S. "Effects of the degree of Graft on the tensile and dynamic behavior of HIPS", *Polymer*, **41**, 5229-5235 (2000).
- Freeguard, G. and M. Karmarkar, "The Production of Rubber-Modified Polystyrene. II. The Significance of Shear Rate in the Phase Inversion", *J. Appl. Polym.*
- Sci., **15**, 1657-1663 (1971).
- Gleisner, W.; H. Braun, C. Friedrich, and H. Cantow, "Correlation between Rheology and Morphology of Compatibilized Immiscible Blends", *Polymer*, **35**, 128-135 (1994).
- Luciani, C.V, R. Diaz de León, G. Morales, D.A. Estenoz, and G.R. Meira, "Experimental and Theoretical Study on Bulk-Suspension Polymerization of Styrene in the Presence of St-b-Bd Diblock Copolymer", *Proc. 3<sup>rd</sup> Argentine-Chilean Polymer Symposium*, Los Cocos, Argentina (2005).
- Okamoto, Y., H. Miyagi, M. Kakugo, and K. Takahashi, "Impact Improvement Mechanism of HIPS with Bimodal Distribution of Rubber Particle Size", *Macromolecules*, **24**, 5639-5644 (1991).
- Soto, G., E. Nava, M. Rosas, M. Fuenmayor, I. González, G. Meira, and H. Oliva. "Bulk Polymerization of Styrene in the Presence of Polybutadiene. Effect of Initiator Type and Prepolym. Conditions on Particle Morphology", *J. Appl. Polym. Sci.*, **92**, 1397-1412 (2004).
- Zhiqiang, S., Y. Huigen, and P. Zuren, "Studies on the Rheological Behavior of HIPS Prepolymerizing Systems", *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, 3349-3369 (1986)

# PROPIEDADES REOLÓGICAS EN MEZCLAS DE COPOLÍMERO DE ETILENO-NORBORNENO Y ALCOHOL VINÍLICO-ETILENO

I. HERMIDA<sup>†</sup>, R. BENAVENTE<sup>†</sup>, M. L. CERRADA<sup>†</sup>, J. A. RESSIA<sup>‡</sup> y E. M. VALLÉS<sup>‡</sup>

<sup>†</sup> Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros (CSIC). Juan de la Cierva, 3, 28006, Madrid-ESPAÑA

<sup>‡</sup> Planta Piloto de Ingeniería Química (UNS-CONICET).

Camino "La Carrindanga", Km 7-CC 717. (8000) Bahía Blanca-ARGENTINA

ihermida@ictp.csic.es ; rbenavente@ictp.csic.es ; mlcerrada@ictp.csic.es ; jressia@plapiqui.edu.ar ; valles@plapiqui.edu.ar

## INTRODUCCIÓN

La preparación y estudio de mezclas basadas en polímeros polares y apolares constituye un campo muy atractivo en los últimos años (Hausmann, 2002), debido a la diversidad de propiedades que éstas pueden presentar como consecuencia de su carácter anfíflico (hidrófilo e hidrófobo). Nuestro interés se centra, en la actualidad, en mezclas de copolímeros de etileno-norborneno (EN) y copolímeros de alcohol vinílico-etileno (VAE). Los primeros forman parte de una de las últimas generaciones de polímeros de ingeniería. Se basan en la combinación de unidades rígidas cíclicas (norborneno) con otras flexibles (etileno) para facilitar su procesado. Estos copolímeros exhiben excelentes propiedades de barrera al vapor de agua. Por otro lado, los copolímeros VAE se utilizan extensamente en el área de envasado de alimentos y fármacos debido a sus propiedades barrera a los gases, especialmente al oxígeno. Estas mezclas son inmiscibles debido a la distinta polaridad de sus componentes y, consecuentemente, la pobre interacción de los diferentes dominios existentes. Con objeto de mejorar la adhesión de las interfases, se han utilizado como compatibilizantes tres copolímeros de etileno-ácido acrílico (CEtAA) de diferente composición. La presente investigación estudia el comportamiento reológico de los copolímeros y sus mezclas para, por un lado, entender la relación entre la estructura de las fases y las propiedades viscoelásticas y, por otro, analizar el efecto de la adición de compatibilizante sobre las propiedades reológicas de estas mezclas, así como la influencia que en ellas tiene el contenido del ácido acrílico incorporado. Los resultados obtenidos se compararán con aquéllos encontrados en las mezclas originales sin compatibilizar.

## MATERIAL Y MÉTODOS

Se han utilizado un copolímero comercial de VAE (Kuraray, Japón) y otro de EN (Ticona, Alemania) cuyas características se especifican en la Tabla 1. A partir de ambos, se han preparado en un reómetro de par de torsión Haake Rheocord 9000 (200°C, 40 rpm, 10 min) mezclas de EN y VAE (25, 50 y 75% en peso de EN) a las que se ha adicionado como compatibilizante un 2% en peso de un copolímero de etileno-ácido acrílico (Aldrich) con tres contenidos diferentes de ácido acrílico (5, 10 y 20% en peso). A partir de estas mezclas se obtuvieron posteriormente películas mediante moldeo por compresión en una prensa Collin a 10 bar y 200°C durante 8 min. y enfriamiento rápido desde el fundido.

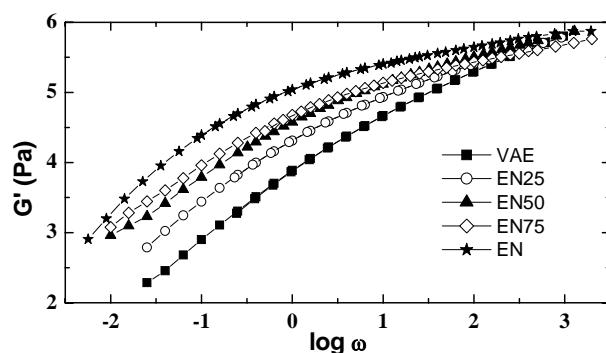
**Tabla 1:** Características de los copolímeros de etileno.

Muestra	Etileno (% mol)	Densidad (g cm <sup>-3</sup> )	IF (g 10 min <sup>-1</sup> )
VAE	32	1.19	3.1
EN	50	1.02	13

La caracterización reológica de los copolímeros y sus mezclas se llevó a cabo en un Espectrómetro Mecánico (Rheometrics Dynamic Analyzer RDA-II) a temperaturas entre 170 y 250°C. Se realizaron ensayos dinámicos utilizando platos paralelos de 25 mm de diámetro, obteniéndose el módulo elástico,  $G'$ , el módulo de pérdida,  $G''$ , y la viscosidad dinámica,  $\eta' = G''/\omega$ , para frecuencias ( $\omega$ ) entre 0.01 y 500 rad/s. La aplicación del principio de superposición tiempo-temperatura (Ferry, 1980) permitió la obtención de curvas maestras para los módulos  $G'$  y  $G''$  y para  $\eta'$ , utilizando 190°C como temperatura de referencia.

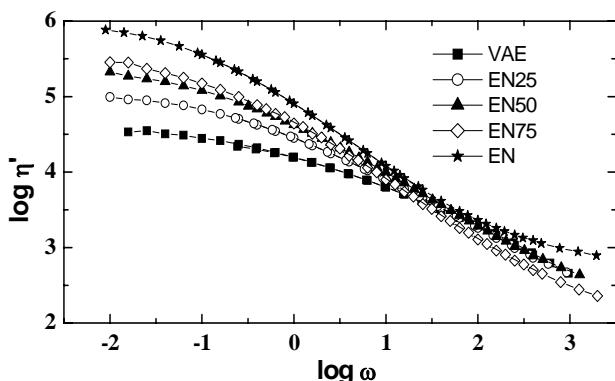
## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las Figuras 1 y 2 muestran la variación del módulo elástico y la viscosidad dinámica, respectivamente, en función de la frecuencia para el EN, VAE y sus mezclas en la ausencia de agente compatibilizante.



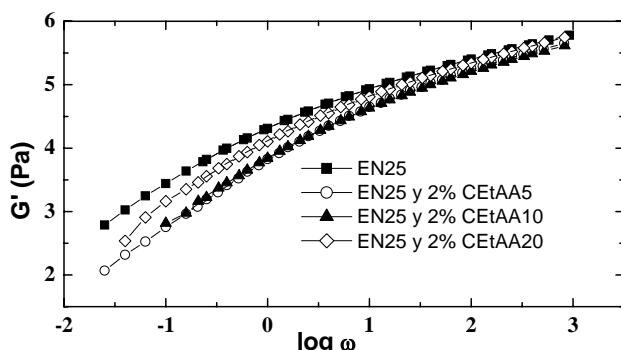
**Fig. 1.** Módulo elástico ( $G'$ ) en función de la frecuencia ( $\omega$ ) para los copolímeros puros y sus mezclas a 190°C.

La rigidez de las voluminosas secuencias de norborneno en las cadenas del copolímero EN se manifiesta en los elevados valores para la viscosidad dinámica y los mayores tiempos de relajación en la zona terminal (bajas frecuencias) del espectro dinámico. Puede apreciarse que el comportamiento de las mezclas EN/VAE sin compatibilizar es intermedio entre cada uno de los componentes puros.



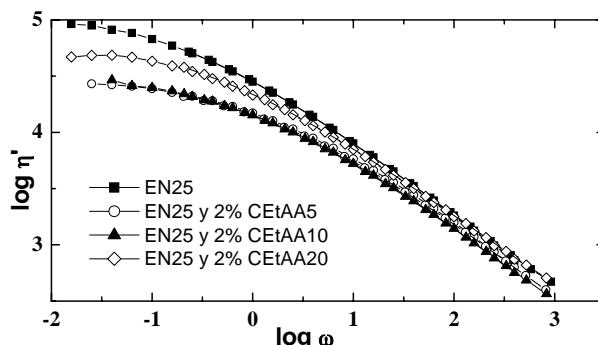
**Fig. 2.** Viscosidad dinámica ( $\eta'$ ) en función de la frecuencia ( $\omega$ ) para los copolímeros puros y sus mezclas a 190°C.

Las Figuras 3 y 4 muestran la variación del módulo elástico y la viscosidad dinámica, respectivamente, en función de la frecuencia para las mezclas con el 25% de EN compatibilizadas con un 2% en peso de CEtAA con tres contenidos diferentes de ácido acrílico (5, 10 y 20% en peso).



**Fig. 3.** Módulo elástico ( $G'$ ) en función de la frecuencia ( $\omega$ ) para las mezclas con un 25% de EN y un 2% de agente de acoplamiento (ambos porcentajes en peso).

El comportamiento de las restantes mezclas compatibilizadas presenta características similares a las aquí mostradas. La incorporación de CEtAA con los más bajos contenidos de ácido acrílico tiene un efecto plastificante que induce el descenso de las variables viscoelásticas, a diferencia de lo observado en las mezclas con el de mayor composición en AA. Este aumento del módulo de almacenamiento y la viscosidad puede deberse al establecimiento de interacciones físicas y/o químicas entre los grupos ácido del CEtAA y los grupos hidroxilo del VAE. Este hecho se confirmará mediante espectroscopía FTIR y SEM.



**Fig. 4.** Viscosidad dinámica ( $\eta'$ ) en función de la frecuencia ( $\omega$ ) para las mezclas con 25% de EN y 2% de compatibilizante.

## CONCLUSIONES

Se han estudiado las propiedades reológicas del fundido de mezclas de EN/VAE sin compatibilizar y tras adicionar distintos copolímeros de etileno-ácido acrílico, como agentes de acoplamiento. La respuesta de las mezclas sin compatibilizar es intermedio entre las encontradas para los copolímeros constituyentes en todo el espectro de frecuencias. La incorporación de un 2% de CEtAA provoca una disminución de las propiedades viscoelásticas que es más marcada con el agente compatibilizante de menor contenido de ácido acrílico. Estudios adicionales, actualmente en progreso, permitirán establecer con mayor precisión la influencia del compatibilizante sobre las características de las fases de los componentes de la mezcla.

## AGRADECIMIENTOS

Se agradece la financiación al Ministerio de Ciencia y Tecnología (proyecto MAT2001-2321) y al CONICET. IH agradece al MCYT la financiación de su beca predoctoral y estadía en la Planta Piloto de Ingeniería Química (UNS-CONICET).

## REFERENCIAS

- Ferry, J.D., "Viscoelastic Properties of Polymers", 3rd. Ed.; J. Wiley & Sons, New York (1980).
- Hausmann, K. (E.I. Dupont de Nemours and Company, USA). PCT Int. Appl. WO 2002066495 A2 2002, 15 pp.

# PROPIEDADES TERMODINÁMICAS DE SOLUCIONES DE DIÓXIDO DE CARBONO Y ALCOHOL ISOPROPÍLICO EN POLIESTIRENO. CORRELACIÓN DE DATOS EXPERIMENTALES POR MEDIO DE MODELOS ADECUADOS PARA USO EN DISEÑO DE MAQUINARIA DE EXTRUSIÓN CONTINUA.

Supercritical (CO<sub>2</sub>+2-propanol) mixture as a foaming agent for polystyrene: Thermodynamic interpretation of the continuous foam production process

**MARCO DONDERO †, JOSÉ CARELLA † AND JULIO BORRAJO†**

† Institute of Materials Science and Technology (INTEMA)

University of Mar del Plata (CONICET) – Av. Juan B. Justo 4302, (7600) Mar del Plata – Argentina  
[mdondero@fimdp.edu.ar](mailto:mdondero@fimdp.edu.ar) ; [jcarella@fimdp.edu.ar](mailto:jcarella@fimdp.edu.ar) ; [jborrajo@fimdp.edu.ar](mailto:jborrajo@fimdp.edu.ar)

## INTRODUCCIÓN

Es necesario predecir las propiedades de agentes de espumado para el diseño de procesos de producción continua. El uso de CFCs ha sido prohibido. Hidrocarburos son contaminantes y peligrosos por riesgos de incendio y explosión. Dióxido de carbono líquido es una opción de bajo costo y no contaminante, pero debe ser inyectado a alta presión debido a su baja solubilidad. Como el CO<sub>2</sub> líquido en contacto con polímeros fundidos a alta temperatura se comporta como un líquido supercrítico, la alta compresibilidad requiere bombas adecuadas de alto costo. Una reducción de la compresibilidad permite el uso de bombas convencionales de desplazamiento positivo de mucho menor costo, y ésto puede lograrse disolviendo el CO<sub>2</sub> en líquidos de baja compresibilidad. Debido a la alta solubilidad del CO<sub>2</sub> en alcohol isopropílico (PrOH) a temperaturas y presiones elevadas, esta solución se ha usado para hacer espumas de PMMA [1].

El proceso de expansión (o espumado) consiste en preparar una solución líquida del agente de espumado en el fundido, y luego provocar la separación en una fase líquida y otra gaseosa por descenso de la presión. La fase gaseosa debe separarse en dominios lo más pequeños posibles, y de tamaño homogéneo. Las burbujas formadas expanden el fundido, que forma una espuma estructural al enfriarse. Diseño y control del proceso se basan en un conocimiento cuantitativo de diagramas de fases completos (composición, presión y temperaturas como variables). Los solventes incluidos en el polímero fundido también cambian propiedades como viscosidad y temperatura de transición vítrea (T<sub>g</sub>), que deben ser conocidas en función de las concentraciones de los solventes.

En este trabajo se usa una solución de CO<sub>2</sub> en PrOH como agente de espumado para poliestireno (PS). La determinación experimental de las relaciones PVT para este sistema es costosa, especialmente por la alta presión y bajo contenido de CO<sub>2</sub> involucrados, y la alta viscosidad y alta T<sub>g</sub> de las soluciones de CO<sub>2</sub> y PrOH en PS. Por estos motivos se recurre a modelar el sistema por medio de una ecuación de estado (EOS) que se utilizará

como herramienta predictiva.

Se eligió la EOS desarrollada por Sánchez y Lacombe (S-L) [2,3] (modificado por Sánchez [4] donde muestra que la entropía configuracional se representa mejor por el modelo de Flory-Huggins [5]) porque usa solamente parámetros de interacción binarios calculables a partir de datos experimentales hallados en literatura. La aplicación del modelo termodinámico [4] para la estimación del equilibrio L-V del sistema ternario CO<sub>2</sub>+PrOH+PS requiere conocimientos de los parámetros característicos PVT de los componentes puros, y datos experimentales L-V de los sistemas binarios CO<sub>2</sub>+PrOH, CO<sub>2</sub>+PS y PrOH+PS. Con estos datos se calculan los parámetros de interacción para cada sistema binario.

La mezcla CO<sub>2</sub>+PrOH+PS es un líquido homogéneo a las condiciones de procesamiento, y hasta la etapa previa a la descompresión. La descompresión normalmente se lleva a cabo a temperatura casi constante. La evaporación de los solventes volátiles provocan la elevación de la T<sub>g</sub> de la solución, y por consiguiente el aumento de viscosidad. El proceso de expansión de las burbujas formadas se detiene cuando la viscosidad extensional del polímero es suficiente para resistir la acción de la diferencia de presiones entre el interior de la burbuja y el medio ambiente. La morfología final del termoplástico expandido (densidad y distribución de tamaños de celdas) es controlada por la competencia entre la velocidad del proceso de expansión y la velocidad de aumento de la viscosidad del polímero. Para predecir el cambio de T<sub>g</sub> con el contenido de solventes se utiliza el modelo general desarrollado por Chow [6], que relaciona peso y tamaño molecular de solventes y solutos.

## MÉTODOS

Se calcularon los parámetros de interacción para cada sistema binario (PS-CO<sub>2</sub> , PS-PrOH y PrOH-CO<sub>2</sub>), a partir de las ecuaciones que expresan los equilibrios de potenciales químicos y de presiones. Con los parámetros calculados se calculan los equilibrios ternarios para las temperaturas y presiones características de proceso. Con estos datos se construyen diagramas PVTw que permiten

analizar los cambios que sufren las propiedades de la solución de polímero (concentraciones, presión, temperatura, viscosidad y  $T_g$ ) durante el proceso de espumado.

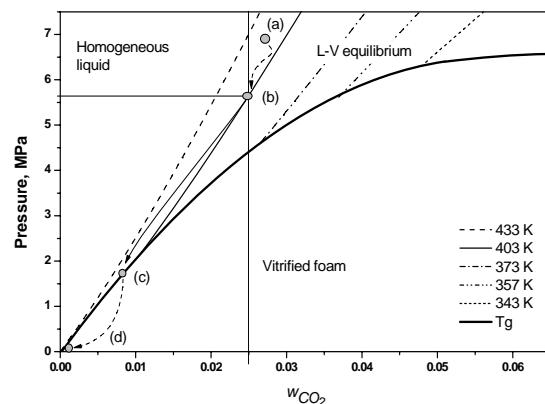
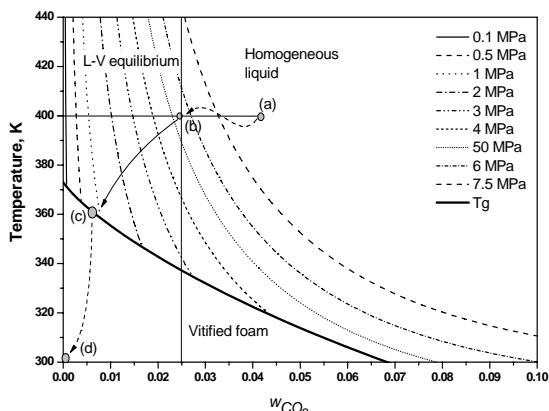
## CONCLUSIONES

El modelo de Sanchez y Lacombe modificado por Sánchez proporciona medios más simples y precisos para el cálculo de diagramas de equilibrio para sistemas ternarios.

A hipótesis de que la fase vapor está constituida por  $\text{CO}_2$  casi puro da resultados precisos que permiten reproducir bien resultados experimentales. La misma hipótesis se usa para el sistema ternario, con resultados similares.

La inclusión de PrOH en la mezcla espumante no produce cambios notables cuando se compara los resultados con respecto al comportamiento del sistema PS+ $\text{CO}_2$ .

Con pocos datos experimentales puede obtenerse información útil para diseño preliminar: 1) Rangos de presión y temperatura adecuados para la extrusora. 2) Cálculo preciso de concentración de agente espumante a usar. 3) Selección del solvente orgánico más adecuado en términos de solubilidad y cambios de  $T_g$ . 4) Diseño preciso de cabezales de espumado, a partir de datos de equilibrio termodinámico y viscosidad con un simulador de flujo adecuado[7].



## REFERENCIAS

- 1- P. Moulinié and R. Gendron, "Foaming PMMA with an equilibrium mixture of carbon dioxide and isopropanol", ANTEC 2001 Proceedings.
- 2- Robert H. Lacombe and Isaac C. Sanchez, The Journal of Physical Chemistry, 80, 21, 2352 (1976).
- 3- Robert H. Lacombe and Isaac C. Sanchez, The Journal of Physical Chemistry, 80, 23, 2568 (1976).
- 4- Isaac C. Sánchez and Matthew T. Stone, Chapter 2: "Statistical Thermodynamics of Polymer Solutions and Blends" in Polymer Blends Volume I: Formulation, D.R.Paul and C.B.Bucknall, Editors, John Wiley & Sons, Inc. (2000), ISBN 0-471-35279-9.
- 5- P. J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Press (1953), Ithaca, NY.
- 6- T. S. Chow, Macromolecules, 13, 362 (1980).
- 7- X. Han, W. Koelling, D. Tomasko, and J. Lee, "Extrusion of Polystyrene Microcellular Foam with Supercritical  $\text{CO}_2$ ", ANTEC 2000 Proceedings, 1857.

## KEYWORDS

Supercritical fluids, foaming polymers, state equations, phase diagrams.

# ANALYSIS OF GLOBULAR PROTEIN DENATURATION THROUGH CAPILLARY ZONE ELECTROPHORESIS

M.V. PIAGGIO<sup>#</sup>, and J.A. DEIBER\*

<sup>#</sup> Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas. Universidad Nacional del Litoral (UNL).

Paraje El Pozo CC N° 242 - (3000) Santa Fe – Argentina.

\* INTEC (UNL - CONICET) - Güemes 3450 - (3000) Santa Fe – Argentina

[treoflu@ceride.gov.ar](mailto:treoflu@ceride.gov.ar)

## INTRODUCTION

Proteins are heterogeneous backbone chains formed with different combinations of twenty basic amino acids. These macromolecules are also designated polyampholytes in the sense that they may have both positive and negative electrical charges in aqueous solution, and a net electrical charge when the pH is different from the isoelectric point. Proteins in the native state present structures prone to change under different physicochemical conditions of the background electrolyte (BGE). Within this context, a wide variety of phenomena concerning chain structures may be found, mainly those giving changes from one conformation another (Creighton, 1992), like folding/unfolding (F/U) processes, coil-collapsed globule transition, change of behavior from polyampholyte to polyelectrolyte chains, as relevant examples of interest in industrial, pharmaceutical and biomedical applications.

This work is concerned with the use of capillary zone electrophoresis (CZE) to analyze the global F/U process of protein bovine heart cytochrome C (cyt c). This proposal has already been analyzed in the literature mainly through primitive properties like species electrophoretic mobilities versus denaturing intensity of agent used, including also some associated thermodynamic properties (see, for instance, Hilser and Freire, 1995; Verzola *et al.*, 2001; Negin and Carbeck, 2002). Here we explore this track of research, however placing emphasis on the separation of the ratio between net charge number  $Z$  and hydrodynamic radius  $a_H$  (Piaggio *et al.*, 2005) of the different native and denatured protein states in the whole process described as  $F \leftrightarrow U$ .

## THEORETICAL ANALYSIS

From the cited theoretical framework, it is clear that  $Z$  and  $a_H$  can be obtained through the following set of equations, when protein sequence,  $pK_i^0$  of the  $N$  charged amino acid residual groups, electrophoretic mobility and parameters of running protocol are available:

$$eZ = \sum_{i=1}^N eZ_i \quad (1)$$

$$Z_i = \pm \frac{n_i}{1 + 10^{\mp(pK_i^0 - pH^*)}} \quad (2)$$

$$pH^* = pH + \frac{e^2 Z}{\ln(10)k_B T 4\pi \varepsilon a_H (1 + \kappa a_H)} \quad (3)$$

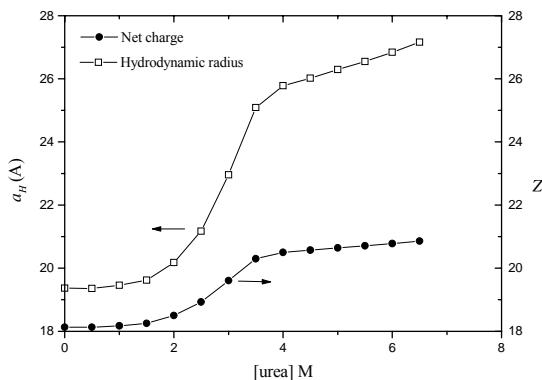
$$\mu = \frac{eZ}{6\pi \eta a_H (1 + \kappa a_H)} f(\kappa a_H) \quad (4)$$

where  $eZ_i$  is the charge of  $n_i$  amino acid residues of type  $i$  in the protein,  $pH^*$  is the pH near molecule,  $\varepsilon$  is the BGE electrical permittivity,  $k_B$  is the Boltzmann constant,  $\kappa = \sqrt{2e^2 N_A 10^3 / \varepsilon k_B T}$  is the inverse of the screening length,  $N_A$  is the Avogadro number,  $\mu$  is the protein electrophoretic mobility in the BGE obtained experimentally, and  $f(\kappa a_H)$  is the Henry function expressed through an explicit fitting equation. These equations allow one the calculation of  $a_H$ ,  $Z$ ,  $pH^*$  and  $Z_i$  through a numerical algorithm (Piaggio *et al.*, 2005) once the experimental value of  $\mu$  is provided under a well-defined CZE protocol.

## PROTEIN CASE STUDY

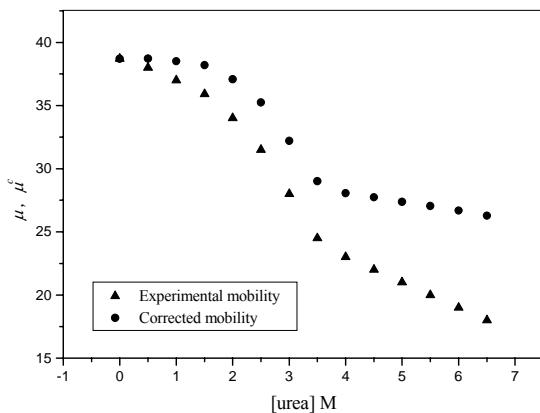
Amino acid sequence of cyt c from the Protein Data Bank,  $pK_i^0$  averaged values from Creighton (1993), and electrophoretic mobilities and running protocol from Verzola *et al.* (2001) are obtained. Since the unfolding process is carried out with a urea concentration as high as 6.5 M, the viscosity variation of the BGE due to the presence of this denaturing agent was considered in Eq. (4).

Figure 1 shows that the protein intrinsic properties  $Z$  and  $a_H$  describe properly the sigmoid curve of the F/U process as it is found from the experimental data of electrophoretic mobilities. This result indicates precisely that asymptotic electrophoretic responses at low and high urea concentrations may thus imply a high number of intermediate states with different electrical charge and hydrodynamic radius, which are not visualized in the classical plot  $\mu$  versus urea concentration.



**Fig. 1.** Evolution of the net charge and hydrodynamic radius of cyt c with urea concentration, showing different protein states of the F/U process involved.

Thus, Fig 2 shows that the linear decreases of electrophoretic mobility at the low and high asymptotic urea concentrations may not be interpreted as a consequence of the BGE viscosity variation only.



**Fig. 2.** Experimental  $\mu$  and corrected  $\mu^c$  electrophoretic mobilities as functions of urea concentration. Electrophoretic mobility correction is due to changes of BGE viscosity with urea concentration.

In fact, the corrected mobility is defined through the following expression,

$$\mu^c = \mu \frac{\eta}{\eta_o} \quad (5)$$

where  $\eta_o$  refers to the viscosity of the BGE without urea.

Thus, the changes of  $\mu^c$  observed in Fig. 2 are a direct consequence of the different protein states.

Similar analysis may be carried out with different globular proteins and denaturing agents according to our additional studies to be reported elsewhere.

## CONCLUSION

The evaluation of protein intrinsic properties, like net electrical charge and hydrodynamic radius, indicates that several changes of protein state occur in the global F/U process, which are not visualized in the analysis of raw CZE experimental data.

Authors wish to thank the financial aid received from SEPCYT-FONCyT (PICT 09-09752), UNL (CAI+D 12/I301) and CONICET (PIP 02554), Argentina.

## REFERENCES

- Creighton, T.E., *Protein Folding*, W.H. Freeman and Company, New York (1992).
- Creighton, T.E., *Proteins: Structures and Molecular Properties*, W.H. Freeman and Company, New York (1993).
- Hilser, V.J., and E. Freire, "Quantitative analysis of conformational equilibrium using capillary electrophoresis: applications to protein folding", *Anal. Biochem.* **224**, 465-485 (1995).
- Negin, R.S., and J.D. Carbeck, "Measurement of electrostatic interactions in protein folding with the use of protein charge ladders", *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 2911-2916 (2002).
- Piaggio, M.V., M.B. Peirotti, and J.A. Deiber, "Effect of background electrolyte on the estimation of protein hydrodynamic radius and net charge through capillary zone electrophoresis", *Electrophoresis*, in press, (2005).
- Verzola, B., F. Fogolari, and P.G. Righetti, "Monitoring folding/unfolding transitions of proteins by capillary zone electrophoresis: Measurement of  $\Delta G$  and its variation along the pH scale", *Electrophoresis*, **22**, 3728-3735 (2001).

# DYNAMICS OF RANDOMLY AND REGULAR BRANCHED POLYMERS: ANALYTIC APPROACHES

A. BLUMEN, C. VON FERBER, F. JASCH, A. JURJIU, and C. SATMAREL

*Theoretische Polymerphysik – Universität Freiburg – 79104 Freiburg – Germany*  
*blumen@ ; ferber@ ; jasch@ ; jurjiu@ ; satmarel@physik.uni-freiburg.de*

## INTRODUCTION

The relation between the global and local topology of a polymer and its dynamic behavior is a fundamental question, which even for the simplest case of Rouse dynamics becomes non-trivial for general hyperbranched structures. The seminal work of Zimm and Kilb (1959) on star polymers has since been extended to more general hyperbranched polymers.

Here, we present some resent mainly analytical results on this relation for regular structures such as dendrimers or hierarchically built macromolecules and randomly branched polymers considering also applications of this theory to the dynamics of scale free networks. Concerning the local topology we focus on the influence of overall repeated local structures. Introducing such substructures at all places into a macromolecule that is otherwise of general topology gives rise to a characteristic change of the spectrum of the relaxation modes. We show that for specific such substructures the eigen-frequencies of the extended and the reduced structures are related by polynomial equations that can be determined by a real-space renormalization step (Blumen, *et al* 2004, Satmarel, *et al* 2005).

The global topologies that we study, are characterized by either a regular hierarchy, which can again be treated by real-space renormalization or, if they are random by the possibility of forming large possibly percolating structures. Such structures may e.g. serve as models of near critical gels. We extend the latter problem to the dynamics of general networks.

## LOCAL TOPOLOGY

The simplest local structures to be introduced into a branched system are intermediate and dangling chains that extend a densely branched structure to one with softer links. These latter structures may then be interpreted as end-linked star polymers. For these we succeed in analyzing exactly their eigenvalue spectrum with respect to that of the reduced structures. Our formalism allows furthermore to analyze the possible impact of differing mobilities of the chains and branching units. Focusing on end-linked star polymers with  $f$  arms of  $k$  units this polynomial equation is given by (Satmarel *et al* 2005)

$$P(\lambda) = f + fU_{2k-1} - (f - \lambda)U_{2k} \quad (1)$$

where  $U_n = U_n(1 - \lambda/2)$  is a Chebyshev polynomial of the second kind. Additional eigenfrequencies are related

to modes that are localized on the intermediate and dangling chains.

More general structures may be built hierarchically by recursively end-linking structures starting with a single star-branched unit. In this case, the dynamical eigenmode spectrum of each step is determined by that of the previous step. Again, a polynomial equation may be found that recursively relates these spectra. The case of the simplest  $f$ -branched structure : one bead with  $f$  beads coordinated to it; gives rise to the so-called Vicsek fractal. The polynomial in this case reduces to the  $k=1$  situation in Eq (1) and it reads (Blumen *et al* 2004)

$$P(\lambda) = \lambda(f + 1 - \lambda)(3 - \lambda). \quad (2)$$

The full spectrum of eigenmodes of such a regular hyperbranched structure can in this way be derived analytically for any generation of the hierarchy. For these fractal structures the fractal dimension  $d_f$  and the spectral dimension  $d_s$  which governs the small frequency, i.e. long time relaxation behavior can be derived to be (Blumen *et al* 2003)

$$\frac{2}{d_s} = \frac{1}{d_f} + 1 = \frac{\ln 3}{\ln(f + 1)} + 1. \quad (3)$$

## GLOBAL TOPOLOGY

We distinguish globally regular structures such as the above considered hierarchically built molecules and star burst dendrimers and globally random structures such as randomly branched polymers that may me characterized by a linking probability which determines if small finite clusters are polymerized or if a large globally percolating structure may occur.

### Dendrimers

The Rouse dynamics of star burst dendrimers allows a direct analytical solution which can again be displayed in terms of Chebyshev polynomials. For a dendrimer of generation  $g$  the equations for the eigenvalues  $\lambda$  read written in this way (Satmarel *et al* 2005)

$$U_m(x) = \pm \sqrt{f - 1} U_{m \mp 1}(x) \quad (4)$$

$$\lambda = f - 2x\sqrt{f - 1}$$

with appropriate degeneracies for  $m \leq g$ . Starting with this spectrum one may then derive using the above

procedures the eigenmode spectrum of dendrimers with spacer chains.

## Networks

The methods applied to reveal the dynamic behavior of randomly branched polymers can be extended to describe the dynamical characteristics of general networks e.g. the diffusion properties of such networks.

Recent studies of nets, ranging from social networks to power grids and the internet, revealed that in many cases the degree distribution  $p_k$ , i.e. the probability that an arbitrary vertex is connected to exactly  $k$  other vertices, often exhibits a power law, namely that  $p_k \propto k^{-\gamma}$  holds. Networks for which this relation is fulfilled are called scale-free; scale-free networks differ from the classical random graphs, for which the degree distribution is Poissonian, and from small-world-networks.

Recent work clarified that the properties of scale-free networks, in particular percolation, differ markedly from the classical case: for  $\gamma < 4$  nontrivial  $\gamma$ -dependent critical exponents appear (Cohen *et al* 2002)

Following ideas used in the analysis of gel dynamics (Broderix *et al* 2001) and hyperbranched polymers (Jasch *et al* 2003), we develop and solve an integral equation for the density of states (spectrum)  $\rho(\lambda)$  for a class of random graphs with arbitrary degree distributions. Specializing to scalefree networks we find characteristic changes in the spectrum when lowering  $\gamma$  to  $\gamma < 4$ . At close distance  $\Delta$  to the percolation threshold we find in this case (Jasch *et al* 2004)

$$\rho(\lambda) \propto \lambda^{d_s/2-1} \quad (5)$$

with two different exponents, one valid below the percolation threshold  $d_s/2 - 1 = 2\gamma - 5$  and one that is valid at the percolation threshold  $\Delta = 0$  ::  $d_s/2 - 1 = (4 - \gamma)/(2\gamma - 5)$ .

Extensive numerical diagonalizations of simulated ensembles support our analytical findings.

## REFERENCES

- Zimm, B.H. and Kilb, R.W. *J. Polym. Sci.* **37**, 19 (1959)  
 Satmarel, C., von Ferber C. and Blumen A. *J Chem Phys* **123**, 034907 (2005).  
 Blumen, A., von Ferber, C., Jurj, A. and Koslowski, T., *Macromolecules* **37**, 638-650 (2004).  
 Blumen, A., Jurj, A. and Koslowski, T., and von Ferber, C. *Phys. Rev E* **67**, 061103 (2003).  
 von Ferber, C., Blumen, *J Chem Phys* **116**, 8616 (2002).  
 Cohen, R., ben Avraham, D. and Havlin, S., *Phys. Rev. E*, **66**, 036113, (2002).  
 Broderix, K., Aspelmeier, T., Hartmann, A.K. and Zippelius, A., *Phys. Rev. E*, **64**, 021404, (2001).  
 Jasch, F., von Ferber, C. and Blumen, A., *Phys. Rev. E*, **68**, 051106, (2003).  
 Jasch, F., von Ferber, C. and Blumen, A., *Phys. Rev. E*, **70**, 016112, (2004), *Virtual Journal of Biological Physics Research* July 15 (2004).

# DETERMINACIÓN DE LA ENERGÍA LIBRE SUPERFICIAL DE POLÍMEROS MEDIANTE LA DETERMINACIÓN DE ÁNGULO DE CONTACTO

C. AGUIRRE, D. RADIC, L. GARGALLO

Departamento de Química Física. Facultad de Química. Pontificia Universidad Católica de Chile,  
casilla 306, Santiago 22, chile.

[caguirr9@puc.cl](mailto:caguirr9@puc.cl) ; [dradic@puc.cl](mailto:dradic@puc.cl) ; [lgargall@puc.cl](mailto:lgargall@puc.cl)

## INTRODUCCIÓN

Para numerosas industrias el conocimiento de la química de superficies es de extrema importancia. Los materiales del futuro son inconcebibles sin el conocimiento de las funciones y mecanismos de los procesos interfaciales. Las magnitudes y propiedades medibles y evaluables como ángulo de contacto, energía libre superficial, tensión superficial y adsorción permiten conocer el comportamiento de humectación e inmersión de sólidos y líquidos.

En este trabajo se ha determinado la energía libre superficial de una serie de poli(monoitaconato)s, a través de medidas de ángulo de contacto con líquidos como diyodometano y etilenglicol. Los polímeros estudiados son: poli(monoocilitaconato), poli(monodecilitaconato) y poli(monododecilitaconato), en los que se observó una leve disminución en la energía libre superficial al aumentar el largo de la cadena del grupo alquilo.

Además se determinó la energía libre superficial de una serie de poli(fenilmetacrilatos), como el poli(fenilmetacrilato), poli(2-fluorofenilmetacrilato), poli(3-fluorofenilmetacrilato) y poli(4-fluorofenilmetacrilato).

Se estudió la influencia del espesor del film polimérico de poli(fenilmetacrilato), en la determinación del ángulo de contacto usando agua. Los resultados mostraron que el espesor de film, determinado por elipsometría, necesario para la determinación de ángulo de contacto, depende del tipo de polímero y de la preparación de la superficie polimérica.

## MÉTODOS

Para determinar la energía libre superficial del polímero con sus contribuciones polares y dispersivas, se determinó el ángulo de contacto sobre la superficie polimérica con líquidos cuya tensión superficial es conocida y se aplicó el método de Owens, Wend y Kaelble. Este método se basa en las siguientes ecuaciones:

Donde  $\sigma_{ll}$  y  $\sigma_{l2}$  son las tensiones superficiales del líq.

$$\sigma_{l2}(1 + \cos \theta_2) = 2\sqrt{\sigma_s^d \sigma_{l2}^d} + 2\sqrt{\sigma_s^p \sigma_{l2}^p}$$

1 y 2, respectivamente.

$$\sigma_s^d \text{ y } \sigma_s^p \text{ son las contribuciones de dispersión y polar}$$

$$\sigma_{ll}(1 + \cos \theta_1) = 2\sqrt{\sigma_s^d \sigma_{ll}^d} + 2\sqrt{\sigma_s^p \sigma_{ll}^p} \quad (1)$$

a la energía libre superficial del sólido.

$$\sigma_{ll}^d \text{ y } \sigma_{l2}^d \text{ son las contribuciones de}$$

$$\text{tensión de superficial del líquido 1 y 2, respectivamente.} \quad (2)$$

$$\sigma_{ll}^p \text{ y } \sigma_{l2}^p \text{ son las contribuciones polares a la tensión}$$

$$\text{superficial del líquido 1 y 2, respectivamente.}$$

$\theta_1$  y  $\theta_2$  son los ángulos de contacto con el líquido 1 y 2, respectivamente.

El espesor del film polimérico fue determinado mediante medidas de reflectividad óptica (Elipsometría).

## Parte experimental

La energía libre superficial de los poli(monoitaconato)s fue determinada por medidas de mojamiento en diyodometano y etilenglicol. La Tabla 1 muestra los valores obtenidos:

**Tabla 1.** Energía Libre Superficial Poli(mono-itaconato)s

Polímero	AC CH <sub>2</sub> I <sub>2</sub>	AC EG	ES (mN/m)	$\gamma^d$ (mN/m)	$\gamma^p$ (mN/m)
Poli(monoocilitaconato)	59,3	75,4	29,7	29,7	0,0
Poli(monodecilitaconato)	61,1	77,2	28,8	28,8	0,0
Poli(monododecil Itaconato)	61,4	76,8	28,4	28,4	0,0

La Tabla 2 muestra los valores de energía libre superficial obtenida para la serie de poli(fenilmetacrilato)s estudiados.

**Tabla 2.** Energía Libre Superficial Poli (fenilmetacrilato)s.

Polímero	AC H <sub>2</sub> O	AC CH <sub>2</sub> I <sub>2</sub>	E S (mN/m)	$\gamma^d$ (mN/m)	$\gamma^p$ (mN/m)
Poli(fenilmetacrilato)	79,5	30,3	43,7	39,6	4,1
Poli(2-fluorofenilmetacrilato)	80,7	33,5	42,3	38,4	3,9
Poli(3-fluorofenilmetacrilato)	82,0	38,4	40,0	36,2	3,8
Poli(4-fluorofenilmetacrilato)	82,2	39,2	39,7	35,8	3,9

Con el propósito de obtener films de distintos espesores, se varió la concentración de la solución de poli(fenilmetacrilato) a partir de la que se prepara el film.

Los resultados se muestran en la Tabla 3.

**Tabla 3.** Variación de concentración de Poli (fenilmetacrilato) y espesor de film.

Concentración (g/dL)	Espesor (A°)
0,05	94
0,10	121
0,20	245

Se determinaron los ángulos de contacto de films preparados a partir de soluciones de poli(fenilmetacrilato) en un intervalo de concentraciones de 0,05 a 0,60 (g/dL), con el objetivo de analizar cómo influye el espesor en la medición del ángulo de contacto. Los resultados se muestran en la Tabla 4.

**Tabla 4.** Determinación de energía libre superficial de poli(fenilmetacrilato)

Concentración (g/dL)	AC H <sub>2</sub> O	AC CH <sub>2</sub> I <sub>2</sub>	ES (mN/m)	$\gamma^d$ (mN/m)	$\gamma^p$ (mN/m)
0,05	80,5	29,7	43,8	40,2	3,6
0,1	77,6	38,5	40,7	34,9	5,8
0,2	79,8	41,8	38,9	33,7	5,3
0,3	83,7	29,0	43,9	41,5	2,4
0,4	84,3	29,7	43,7	41,4	2,3
0,6	83,3	31,0	43,1	40,4	2,7

## CONCLUSIONES

En poli(monoitaconato)s de cadena larga como poli(monooctilitaconato), poli(monodecilitaconato) y

poli(monododecilitaconato), se observó una leve disminución en la energía libre superficial al aumentar el largo de la cadena del grupo alquilo. Esto permite concluir que el polímero aumenta su hidrofobicidad, al aumentar el largo de la cadena lateral.

El estudio de la energía libre superficial de los poli(fenilmetacrilato)s mostró que la introducción de un átomo de flúor al grupo fenilo, provocó una leve disminución en su energía libre superficial.

Para el poli(fenilmetacrilato), los resultados mostraron que el espesor del film, necesario para la determinación de ángulo de contacto, debe ser superior a 245 A°.

## REFERENCIAS

- Gilcreest , V., Carroll W., Rochev Y., Blute I., Dawson K., Gorelov A., "Thermoresponsive Poly(N-isopropylacrylamide) Copolymers: Contact Angles and Surface Energies of Polymer Films", Langmuir,20, 10138 (2004).
- Wu, S., "Surface and Interfacial Tensions of Polymer Melts", The journal of Physical Chemistry, 74, 632(1970).
- Extrand, C., "Continuity of Very Thin Polymer Films", Langmuir, 9, 475(1993).
- Gargallo, L., Radic, D., "Structure/ surface energy relationships of polymers", Polymer Science, 6, 121 (2001).
- Ma, K., Chung, T.-S, Good, R., "Surface Energy of Thermotropic Liquid Crystalline Polyesters and Polyesteramide", Journal of polymer Science:Part B: Polymer Physics, 36, 2327(1998).

## PROPIEDADES SUPERFICIALES DE COMPLEJOS DE INCLUSIÓN ENTRE $\alpha$ -CICLODEXTRINA Y POLI(OXIDO DE ETILENO)

D. VARGAS, L.GARGALLO , A.LEIVA Y D.RADIC

Departamento Química Física. Facultad de Química Pontificia Universidad Católica De Chile. (502), Casilla 306 , Santiago 22 .Chile

*lgargall@puc.cl* ; *dsvargas@puc.cl* ; *dradic@puc.cl* ; *aleivac@puc.cl*

## INTRODUCCION

Se sabe que las ciclodextrinas forman complejos de inclusión (IC) con polímeros. La  $\alpha$ -ciclodextrina ( $\alpha$ -CD) forma complejos con polímeros de etileno (POE) para dar complejos estequiométricos. La Figura 1 muestra la estructura que se ha propuesto para estos complejos de Inclusión<sup>(1)</sup>.

Debido a que los complejos de inclusión se pueden utilizar para la liberación sostenida de fármacos y ellos están presentes en interfaces biológicas, es importante conocer acerca de la actividad superficial de estos sistemas supramoleculares y su energía libre superficial.

En este trabajo se ha enfocado la atención en las propiedades superficiales de los complejos de inclusión de  $\alpha$ -CD con POE y se comparan con el  $\alpha$ -CD y el POE respectivamente.

## PARTE EXPERIMENTAL

## Preparación de complejo de inclusión (reacción de poli(óxido de etileno).

Se disuelve 15mg. de POE en 0.1 mL. y se agrega una sol. saturada de  $\alpha$ -CD (1.0 mL) que contiene 145mg. de  $\alpha$ -CD (0.15M). Esta mezcla se agita, en sonicador por 10 Min. Se deja reposar por varias horas a T ambiente. El producto precipitado es colectado por centrifugación y lavado con agua, y por ultimo secado al vacío a 70° C<sup>(2)</sup>.

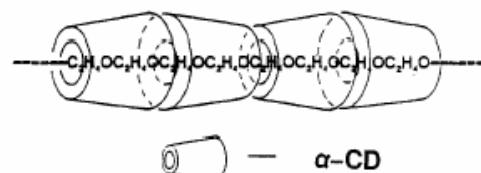
El complejo de inclusión (IC) es caracterizado mediante espectroscopia IR,  $^1\text{H}$ -RMN y por análisis termogravimétrico.

## Propiedades interfaciales.

La energía superficial fue determinada a través de mediciones de ángulo de contacto utilizando el método de Owens, Wendt y Kaelble.

## Medidas de tensión superficial

Medidas de tensión superficial



**Fig.1** Estructura propuesta para (IC) de  $\alpha$ -CD con POE

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

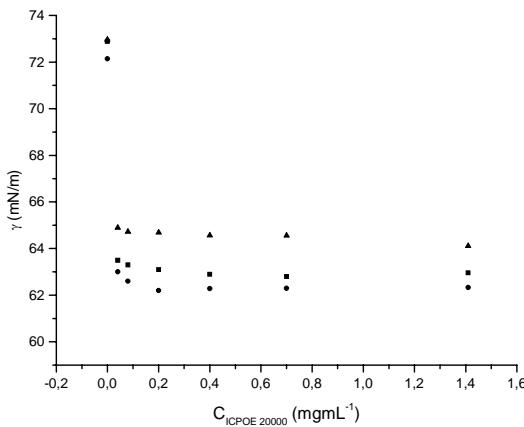
La Tabla 1 muestra los resultados obtenidos para la energía superficial total SE, la contribución de dispersión  $\gamma_D$  y contribución polar  $\gamma_P$  evaluados para IC,POE (20000) y  $\alpha$ -CD.

**Tabla.1** Energía libre superficial para IC,POE (20000) y  $\alpha$ -CD.

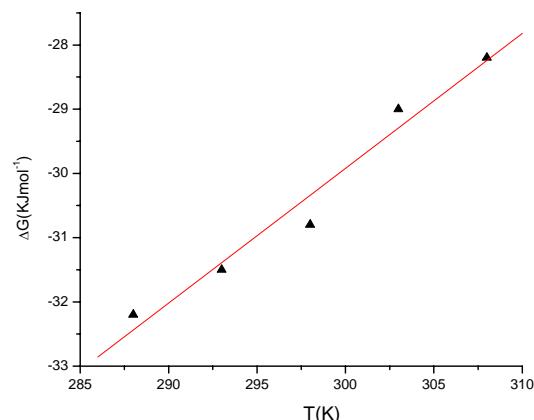
Sistema	CA <sup>a</sup>	CA <sup>b</sup>	SE	$\gamma_D$	$\gamma_P$
	Grados	Grados	(mNm <sup>-1</sup> )	(mNm <sup>-1</sup> )	(mNm <sup>-1</sup> )
IC	40,6± 0,2	29,1± 0,2	39,4± 0,2	39,0± 0,2	0,4± 0,2
POE(20000)	34,9± 0,2	18,3± 0,2	42,4± 0,2	42,2± 0,2	0,2± 0,2
$\alpha$ -CD	24,1± 0,2	34,4± 0,2	50,7± 0,2	37,0± 0,2	13,7± 0,2

- a) *yodometano*
- b) *bromonataftaleno*

El proceso de adsorción de las soluciones acuosas del IC y POE fue estudiado utilizando medidas de tensión superficial. Se determinó la influencia de la concentración y temperatura en el comportamiento de adsorción de estos sistemas. La Figura 2 ilustra a título de ejemplo la variación de la tensión superficial  $\gamma$  con la concentración de IC a diferentes temperaturas. Para cuantificar el proceso de adsorción se utilizó la ecuación de Gibbs<sup>(3)</sup>. A partir de los gráficos de la



**Fig.2** Tensión superficial de IC en función de la concentración en solución acuosa a diferentes temperaturas (▲) 288,(○)293,(●) 298,(■) 303,(▲) 308.



**Fig.3** Dependencia de  $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$  con la temperatura para IC

En la Tabla 2 se resumen los parámetros termodinámicos adsorción para IC y POE (20000) en agua. Un valor positivo  $\Delta H^{\circ}_{\text{ads}}$  y también un valor positivo  $\Delta S^{\circ}_{\text{ads}}$  fueron encontrados en el proceso de adsorción para POE. Los valores de  $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$  para IC incrementan cuando la temperatura aumenta como se aprecia en la Figura 3.

**Tabla. 2** Parámetros termodinámicos en procesos de adsorción de IC y POE (20000) en agua

Sistema	$\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ (KJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H^{\circ}_{\text{ads}}$ (KJ mol <sup>-1</sup> )	$T\Delta S^{\circ}$ (KJmol-1)
IC	-30.7	-91.4	-61.7
POE	-30.4	37.5	67.9

## CONCLUSIONES

La actividad superficial puede ser explicada en términos de un balance hidrofilico-hidrofóbico entre los grupos polares y no polares mostrado en la unidad repetitiva de IC.

La figura 2 indica que la actividad superficial de las soluciones de IC disminuye cuando la temperatura aumenta. La contribución entálpica juega un rol importante en el proceso de adsorción. Este comportamiento es diferente para las soluciones de POE, donde la contribución entrópica es la fuerza determinante del proceso.

Los resultados encontrados se interpretan en términos de estructuración y liberación de agua en torno al IC y al POE respectivamente<sup>(4)</sup>.

## REFERENCIAS

- 1.-A.Harada and M.Kamachi .Macromolecules ,**23**, 2821-2824(1990)
- 2.-A.Harada ,J. Li ,M. Kamachi. Macrololecules,**26** ;5698-5707(1993)
- 3.-L.Gargallo ,A. Leiva, L. Alegria , B. Miranda, A. Gonzalez and D Radic' ;Sci Phys.**B 43**, 913-924 (2004)
- 4.- L.Gargallo , B. Miranda, A. Leiva , M. Urzua , D Radic' and Rios ;Polymer,**45**,5145-5250 (2004).

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a proyecto Fondecyt Nº 1050956 por el soporte financiero.

D.Vargas agradece a DIPUC por beca de Doctorado.

# POLIELECTROLITOS ANFIPATICOS DERIVADOS DE POLI(ANHIDRIDO MALEICO-ALT-VINILPIRROLIDONA). PROPIEDADES DE SUPERFICIE

C. FONSECA<sup>†</sup>, C. BRITO<sup>†</sup>, M.D. URZÚA<sup>†</sup> y H.E. RÍOS<sup>†</sup>

<sup>†</sup>Departamento de Química. Facultad de Ciencias. Universidad de Chile. Las Palmeras 3425. Ñuñoa.  
Casilla 653. Correo Central Santiago de Chile  
hrios@uchile.cl; maurzua@uchile.cl

## INTRODUCCION

Los polielectrólitos anfíficos se utilizan en la actualidad en numerosas aplicaciones tecnológicas que implican fenómenos tan diversos como humectación, estabilización de dispersiones, etc. Por lo tanto, el conocimiento básico de sus propiedades de superficie es fundamental para este tipo de aplicaciones (1,2).

En el presente trabajo se analizan las propiedades de superficie de polielectrólitos aniónicos derivados del poli(anhídrido maleico-alt-vinilpirrolidona), PAMVP obtenidos mediante la apertura del anillo maleico con alcoholes alifáticos de 8, 10, 12, 16 y 18 átomos de carbono en cadena lineal. Los derivados fueron denominados PCn, en donde n representa la longitud del alcohol respectivo.

## METODOS

El PAMVP se obtuvo mediante polimerización radical con AIBN al 0.3% como iniciador a 60°C durante 72 hrs. en DMSO anhídrido como solvente.

El peso molecular del copolímero, determinado por viscosidad, fue de 19.000 g/mol a 25° C en ácido clorhídrico 0,01M de acuerdo a la siguiente relación de MHS:

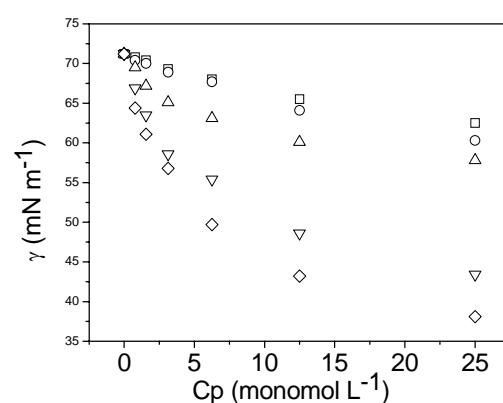
$$[\eta] = 3.25 \times 10^{-4} M^{0.62}$$

La apertura del anhídrido maleico del copolímero se realizó tratando los copolímeros neutros con los alcoholes alifáticos respectivos usando N,N-dimetil-4-amino piridina como catalizador. Los polímeros así esterificados fueron neutralizados con bicarbonato de sodio diluido, dializados para eliminar el exceso de base y finalmente liofilizados para obtener las sales monosódicas respectivas. Las mediciones de tensión superficial fueron realizadas en un tensiómetro interfacial a acuerdo al método de Du Noüy a 25 ± 0,1 °C.

## RESULTADOS

En la figura 1 se muestra la dependencia de la tensión superficial con la concentración polimérica para cada uno de los polielectrólitos. Se observa que el descenso de la tensión interfacial es inversamente proporcional a la longitud de la cadena lateral de polielectrólito lo que probablemente está vinculado a una tendencia del

polímero a estabilizarse en el seno de la disolución en una conformación quasi-micelar mediante la formación de microdominios hidrofóbicos.



**Fig. 1.**  $\gamma$  versus  $C_p$  para (▽) PC18, (□) PC16, (○) PC12, (◇) PC10 y (△) PC8.

De acuerdo al tratamiento de Gibbs-Szyszkowski (2) fue posible determinar los parámetros de adsorción que se resumen en la siguiente Tabla.

Polielectrólito	$\sigma \times 10^{16}$ (cm <sup>2</sup> )	$-\Delta G_{ads}^{\circ}$ (Kj/mol)
PC8	21.6	25.3
PC10	25.3	24.4
PC12	40.4	22.4
PC16	64.2	22.5
PC18	67.7	20.1

## CONCLUSIONES

Las áreas cubiertas por unidad comonomérica aumentan con la longitud de cadena lateral en tanto que las energías libre de adsorción estándar son tanto más negativas a medida que ésta aumenta. Este resultado es consistente con la tendencia del polielectrólito a estabilizarse en el seno de la solución mientras más larga

es su cadena lateral.

Los resultados  $-\Delta G^\circ_{\text{ads}}$  permiten concluir que es la eficiencia más que la efectividad quien determina el proceso total de la adsorción.

## REFERENCIAS

1. Ríos, H., Rojas, J., Gamboa, I., Barraza, R., "Polysoaps Solutions. Air-Water Interfacial Properties" *J. Colloid Interface Sci.*, **156**, 368-373 (1993).
2. Urzúa, M., Cabrera, W., Ríos, H., "Surface properties of poly (N-monoctylmaleamic acid-alt-styrene) sodium salts. Effect of the Molecular Weight" *J. Colloid and Interface Sci.*, **264**, 284-289 (2003).
3. Barraza, R., Ríos, H., "Surface Properties of Aqueous Solutions of Poly(maleic Acid-co-vinyl-n-alkyl) Potassium Salts" *J. Colloid and Interface Sci.*, **209**, 261-263 (1999).

## AGRADECIMIENTOS

Se agradece la ayuda financiera de Fondecyt, Proyecto 1040646.

## EFFECT OF GEL CONTENT AND CHAIN ARCHITECTURE ON POLYMER DIFFUSION IN LATEX FILMS

J. P. TOMBA<sup>†</sup>, J. WU<sup>†</sup>, J. K. OH<sup>†</sup> and M. A. WINNIK<sup>†</sup>

<sup>†</sup> Department of Chemistry, University of Toronto, 80 St. George St, M5S 3H6, Toronto, Canada

*jptomba@fimdp.edu.ar*

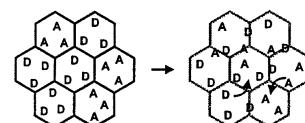
While latex coatings normally display excellent performance in many application areas, they generally have poorer chemical and solvent resistance and lower tensile strength and hardness than solvent-borne coatings. Introducing cross-links into a latex coating is necessary to improve certain properties. For example, film toughness is strongly enhanced by polymer chains that are anchored by cross-links on both sides and span the boundary between individual cells in a latex coating. For rather different reasons, waterborne polymers intended for adhesive applications often require partial cross-linking, with a gel content on the order of 50%. Films of these polymers are prepared from latex in which the cross-links were introduced during the emulsion polymerization reaction, either by introducing multifunctional monomers or through grafting and coupling reactions of very reactive radicals. This type of synthesis limits the characteristic length scale of the cross-linked networks to the diameter of the latex particles. Thus the networks represent a microgel contribution to the overall composition of the polymer. The presence of these cross-links has an important effect on the rheological properties of the films formed from these latex particles, and it is this rheological response that plays an important role in the adhesive behavior of the polymer.

We are interested in understanding how the presence of cross-links in latex particles affects their coalescence into latex films. Classic experiments from the Gent group have shown that when two cross-linked polymers are brought together at a temperature above their glass transition temperature  $T_g$ , the strength of adhesion decreases with increasing cross-link density. This result implies that polymer diffusion across the interface to generate adhesion is restricted to chain segments dangling from the network, and the longer the length of these dangling ends, the stronger the adhesion. We have shown that the same considerations apply to films formed from fully cross-linked latex particles. If the annealing temperature for these films is well above  $T_g$  of the polymer, the extent to which the dangling ends can diffuse across the interparticle boundaries is limited by the cross-link density in the polymer. (T. Tamai, 1999)

This work is part of a series in which we investigate the effect of gel content and chain architecture on polymer diffusion across intercellular boundaries in poly(vinyl acetate-*co*-dibutyl maleate) (PVAc-DBM) latex films. These types of latex have been used both in interior latex paints and in adhesives. PVAc and its copolymers are known to be branched or partially crosslinked polymers. The intrinsic branching of PVAc

itself is due to the chain transfer of the highly reactive PVAc radical to the methyl side group on another polymer chain (P. A. Lovell, 1998). In the case of PVAc copolymers with more reactive C-H bonds in the backbone, branching can arise as a consequence of intra- and intermolecular hydrogen abstraction by the PVAc radical. In these polymers, branching is normally accompanied by gel formation.

In these experiments, we used fluorescence resonance energy transfer (FRET) as experimental tool to follow the process of polymer diffusion in latex films. The concept of the experiment is depicted below.



The technique requires the synthesis of polymers with randomly distributed fluorescent dyes. Two sets of latex particles with similar size, containing polymers with similar distributions of molecular weights, are prepared. One of the latexes is labeled with donor dyes (D) and the other with the corresponding acceptor dyes (A). When a dispersion containing D- and A-labeled particles dries to form a film, the boundaries separate D- and A-labeled polymers. As these polymers diffuse across the boundaries, they bring donor and acceptor dyes into proximity, allowing the extent of energy transfer from D to A to increase.

Analysis of the data in FRET experiments is developed in terms of the quantum efficiency of energy transfer  $\Phi_{ET}(t_n)$ :

$$\Phi_{ET}(t_n) = 1 - \frac{\int_0^\infty I_{DA}(t)dt}{\int_0^\infty I_D(t)dt} = 1 - \frac{\text{area}(t_n)}{\tau_D} \quad (1)$$

In eq 1,  $\int I_D(t)dt$  (equal to the unquenched donor lifetime  $\tau_D$ ) is the area under the donor decay profile of a film containing only D. The term  $\int I_{DA}(t)dt$  describes the area under the donor decay profile of a film containing both D and A, and  $t_n$  refers to the time that a given sample was annealed prior to the fluorescence decay measurements. To quantify polymer diffusion in latex films, we calculate the “extent of mixing” parameter  $f_m$ :

$$f_m(t_n) = \frac{\Phi_{ET}(t_n) - \Phi_{ET}(0)}{\Phi_{ET}(\infty) - \Phi_{ET}(0)} = \frac{\text{area}(0) - \text{area}(t_n)}{\text{area}(0) - \text{area}(\infty)} \quad (2)$$

This parameter measures the fractional growth of  $\Phi_{ET}$  from its initial value in a newly formed film to the value expected for full randomization of D and A dyes in the

polymer film. Finally, we fit the  $f_m$  vs  $t_n$  data to a Fickian model for spherical geometry to obtain the apparent diffusion coefficients ( $D_{app}$ ) for the process.

In these experiments we chose phenanthrene as the donor dye and a benzophenone derivative (4-N,N-dimethylaminobenzophenone), compatible with vinyl acetate polymerization, as the acceptor. We examined two P(VAc-DBM) copolymer samples with  $T_g$  about 18 °C and particle diameter of 150 nm, one of nominal  $M_w$  = 250,000 (by GPC, M250k), and the other with a substantial (50%) gel content (high-M). An important feature of this sample is that its sol fraction had a similar molecular weight distribution (similar GPC curves) to that of the M250k sample. The synthesis procedure of these samples is described in Wu et al (2004).

To quantify the extent of polymer diffusion in latex films by means of eq 2, we determined independently  $\Phi_{ET}(0)$  and  $\Phi_{ET}(\infty)$ .  $\Phi_{ET}(0)$ , obtained from newly formed films, was found on the order of 0.06~0.09.  $\Phi_{ET}(\infty)$  was calculated from solvent cast films of the M250k polymer prepared from a 1:1 mixture of the D- and A-labeled M250k samples, which serves as a model for random mixing of -D and -A dyes ( $\Phi_{ET}(\infty)=0.52$ ). Figure 2 shows a plot of  $f_m$  vs. annealing time for both M250k and high-M samples. These  $f_m$  values increase with annealing time, indicating interdiffusion of D-labeled and A-labeled polymers between cells.

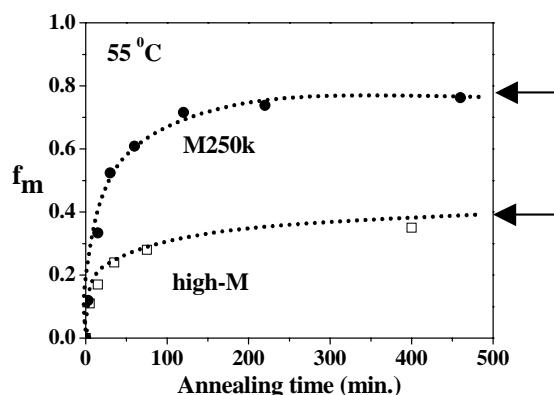


Fig. 2:  $f_m$  versus annealing time at 55 °C.

From the shape of the curves, we see that the largest increase in  $f_m$  occurs at early times, followed by smaller increases at longer times. The extent of polymer diffusion in M250k P(VAc-DBM) is much higher than that in high-M P(VAc-DBM) sample. At long times, the values of  $f_m$  for both M250k P(VAc-DBM) and the high-M sample appear to level off, and the limiting value for the M250k sample is less than the expected value of 1.0. One expects a limiting value of  $f_m$  [ $f_m(\text{lim})$ ], indicated with arrows on the plot] less than 1.0 for the high-M polymer, because the gel component will undergo little or no diffusion, and D- and A-labeled microgels can mix only through their dangling ends.

We compared the rate of polymer diffusion in the two sets of samples described above by calculating apparent diffusion coefficients  $D_{app}$  from the  $f_m$  values, as shown in

Fig. 3. This comparison is meaningful, because the molecular weight distribution of the sol component of the high-M polymer is similar to overall molecular weight distribution of the M250k polymer.

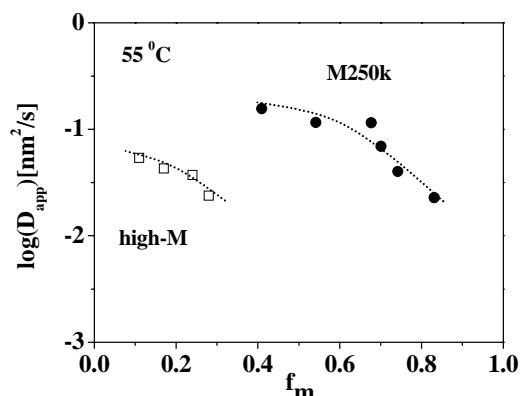


Fig. 3:  $D_{app}$  vs.  $f_m$  at 55 °C for the samples studied.

The evolution of these values is an indication of the complex composition of the system, which contains polymers with a broad range of diffusivities. The most mobile species are likely the lowest  $M$  and possibly linear components of the mixture, whereas the slowest moving species have a much higher molecular weight and contain long-chain branches. The main result of this analysis is that the  $D_{app}$  values for the mobile component of the high-M polymer are of very similar magnitude to those of the gel-free M250k polymer, even though this diffusion corresponds to very different extents of mixing. In the case of the M250k polymer, all of the polymers present in the sample are mobile, and the extent of diffusion is limited only by correlation effects that limit the interpenetration of coils of the most highly branched polymers in the system. For the high-M polymer, we imagine that the gel component is unable to undergo large amplitude diffusion. Mixing of D- and A-labeled polymers occurs by diffusion of the mobile sol polymers into adjacent cells in the latex film. In this way, mobile D-labeled polymer can diffuse into the microgel network of the A-labeled cells, replacing polymer that has diffused out of this network. The interesting feature of this result is that the mobility of polymers diffusing into adjacent cells in the film is not significantly affected by the presence of the cross-linked network. To the extent that this effect is general, we expect that it represent a common feature of post coalescence polymer diffusion in all waterborne adhesives that contain significant gel content.

## REFERENCES

- D. Britton, F. Heatley; P. A. Lovell. *Macromolecules*, **31**, 2828 (1998)
- T. Tamai; P. Pinenq; M. A. Winnik. *Macromolecules*, **32**, 6102 (1999)
- J. Wu; J. P. Tomba; M. A. Winnik. *Macromolecules*, **37**, 2299 (2004)

# CUBE-CELL MODELS FOR THE ANALYSIS OF METALLOCENE CATALYZED POLYETHYLENE SYNTHESIS: DIFFUSION AND KINETICS EFFECTS

D.A. ESTENOZ and M.G. CHIOVETTA

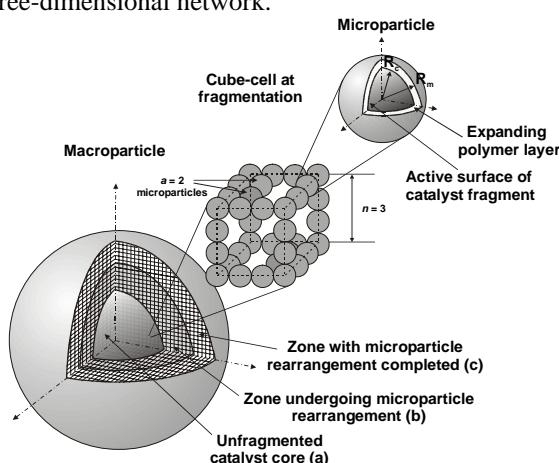
INTEC (Univ. Nacional del Litoral - CONICET) - Güemes 3450 - (3000) Santa Fe - Argentina  
destenoz@ceride.gov.ar ; mchiove@intec.unl.edu.ar

## INTRODUCTION

When commercial-production systems are considered, the analysis of the catalytic process leading to the synthesis of polyolefins using metallocene active sites supported on a solid matrix is of economic interest. The ability to process laboratory and pilot-plant data via mathematical models designed to predict the behavior of the full-scale reactors becomes of major importance. In what follows, a mathematical model based on a cube-cell representation of the support-catalyst morphology is used to analyze the impact of several supported metallocene catalyst activities and reactor conditions on the production efficiency. Zirconocene-based catalysts of the *ansa rac*-Et[Ind]<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>/MAO type with various activities, supported on silica matrices, in a toluene slurry are studied using a deterministic, mathematical scheme.

## THE MODEL

A cube-cell morphological representation is used (Chiovetta and Estenoz, 2004; Estenoz and Chiovetta, 2001). The support-catalyst particle is considered conformed by a set of cells, each composed of non-porous microspheres of radius  $R_C$ , arranged in a pattern with the shape of a cube. This cube-cell arrangement is repeated within the overall support-catalyst particle to form a three-dimensional network.



**Fig. 1.** Macro- and microparticle with cube cell

In a cell, each microsphere contacts a number  $b$  of other microspheres; the characteristic edge dimension of the cube is  $l_c = (2R_C)n$ , with  $n$  being the integer number of microspheres located between two adjacent vertices of the cube determined by the sphere's centers.

During polymerization, and due to polymer accumulation, the support-catalyst particle undergoes morphological changes. Initially, microspheres are part of the rigid

support-network. Then, polymer accumulates around support microspheres still bounded by the physical links among them, creating microparticles (each, a support microsphere of radius  $R_C$  plus a polymer layer with external radius  $R_m$ ). After some accumulation, fragmentation occurs: forces arising between any two adjacent microparticles break the initial-support rigid pattern. Additional degrees of freedom arise: when the rigid links in the cell are broken, microparticles become relatively free to move producing a porosity decay. This motion is not completely free since polymer-molecule entanglements permit only some displacements but prevent the complete separation of the microparticle aggregate. The process of microparticle accommodation within the network proceeds until the cube-cell attains an homogenous compactness in all directions. From here on there is no specific reason for the existence of preferred directions in the microparticle growth and motion, with porosity being practically constant hereafter. Figure 1 depicts the basic features of the cube-cell scheme.

Fragmentation proceeds inbound; hence, in terms of morphology three zones can be identified in the macro-particle at any given time: 1) Catalyst core (a) still not fragmented, with microparticles where polymer accumulation is not sufficient to produce break-up in physical-links. 2) The fragmented region (b) undergoing the microparticle-accommodation process. 3) The outermost portion (c) in the macroparticle, where microparticles have attained the final-morphology configuration and grow keeping the same porosity.

Any given cubic cell in the macroparticle undergoes changes that start with a zone (a) morphology, continues to reach a zone (b) structure, and then a typical zone (c) arrangement. All of these changes in the macroparticle are analyzed performing polymerization calculations with the associated mass- and heat-transfer processes in a toluene-slurry CSTR on a silica supported metallocene catalyst. Catalysts with several activities are explored, with various monomer concentrations.

## RESULTS

The cube-cell model is able to represent several of the known, supported catalytic systems based on their characterization data: porosity, specific-surface area and pore diameter. The porosity of the support particle is fitted first: two parameters,  $n$  and  $a$ , are used to rule a systematic representation for the cell geometry in Fig. 1. The integer number  $n$  of microspheres in the edge between any pair of adjacent vertices is adopted to represent a basic geometry skeleton. Additionally, a number  $a$  of

extra spheres can be added to the pattern to match the porosity of the support selected to be modeled. The expression for the porosity in the case when the combination of the basic cubic-pattern with the additional spheres is used is given by  $\varepsilon = 1 - [(\pi/6n^3)(3n-2+a)]$ . Varying  $n$  and  $a$ , support porosities can be precisely represented: with  $n = 3$  and  $a = 2$ , a typical silica support with  $\varepsilon = 0.83$  can be accurately modeled.

For the specific surface area, support characterization data can be used to generate the value of a parameter required for the calculations: the microsphere radius  $R_C$ . Starting from the description in Estenoz and Chiovetta (2001), if the specific surface area  $S_{esp}$  ( $m^2/kg$ ) and the support particle silica density  $\rho_s$  are used, a new relationship  $R_C = 3/(\rho_s S_{esp})$  can be derived. The microsphere radius, a critical parameter, can be thus determined using only the specific-surface area and the density of the selected support, two pieces of data usually available commercially.

The mathematical model described above is used to calculate the monomer-concentration profile as a function of the dimensionless radial position in the macroparticle ( $r_M/R_M$ ) and time. The resulting three-dimensional surface is presented in Fig. 2.

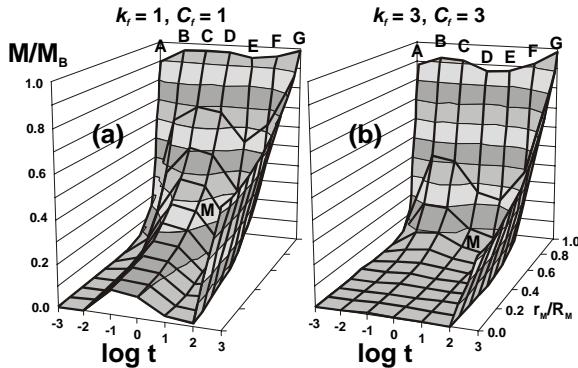


Fig. 2. Monomer concentration profiles vs time

The monomer concentration is rendered dimensionless in the 3-D plots using the monomer concentration in the fluid phase of the slurry. The time scale used is logarithmic to amplify the effects at short polymerization times. Figure 2.a corresponds to a base-case; Fig. 2.b shows the plot for the case when a  $[k_f, C_f]$  pair (3,3) is used, with the kinetic and concentration factors  $k_f$  and  $C_f$  defined as the ratios of catalyst activity and monomer concentration to those in the base case, respectively.

The surfaces in Figs. 2.a and 2.b show the same typical shape. Considering the evolution for the monomer concentration at a cell located exteriorly ( $r_M/R_M = 1$ ; curve ABCDEFG) the shape is the same in plots (a) and (b), although the locations of the local maximum and minimum values during the evolutions and the final monomer concentration differ. The plot for the  $[k_f, C_f]$  pair (1,1) shows higher values for the concentration at any time in the evolution. This is understandable since the higher  $k$  and centration in plot (b) imply a higher monomer consumption in the catalyst active-sites and hence a lower availability in the cell. A similar situation can be observed at any radial position: shapes for the evolutions are similar and always the concentrations in (a) are higher than those in (b) for any given value of  $r_M/R_M$ .

## CONCLUSIONS

The model is useful to represent several of the sup-

ports used in metallocene-based catalysts. Starting with the basic, typical characterization data for a given support, the initial catalyst structure can be supplied to the model as parameters reflecting close to reality the most important properties of the solid. A fundamental parameter, the microsphere radius  $R_C$ , can be directly obtained from the specific surface area and the density. The cube-cell model is capable of tracking the changes in porosity undergone by each cell during polymerization, and to calculate the effect these variations have on the evolution of size and density.

With regard to monomer-concentration inside the macroparticle, model predictions show the existence of a complex interaction between catalyst activity and monomer availability in the many cube-cells conforming the support-catalyst-polymer particle. From the plots in Fig. 2, it appears that an efficient way of using a high-activity catalyst ( $k_f > 3$ ) is to supply the slurry with monomer concentrations having  $C_f > 3$ . This combination produces a monomer-concentration profile (curve MG, Fig. 2.b) high enough after  $10^2$  to  $10^3$  seconds as to sustain polymerization all along the macroparticle radius. This combination of variables creates a situation where the active sites across the macroparticle are used efficiently during most part of the particle residence time. The model has proved to be an interesting and useful tool to represent the real conditions in a reactor for specific catalysts.

## REFERENCES

- Chiovetta, M.G. and D.A. Estenoz, "Behavior of Active Sites in a Changing, Supported-Metallocene Catalyst Particle: Modeling Monomer Transport and Kinetics", *Macromol. Mater. Eng.*, **289**, 1012 (2004).  
 Estenoz, D.A. and M.G. Chiovetta, "Olefin Polymerization Using Supported Metallocene Catalysts: Process Representation Scheme and Mathematical Model. *J. Appl. Polym. Sci.*, **81**, 285 (2001).

# POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN SEMICONTINUA DEL ESTIRENO. CONTROL DE LOS PESOS MOLECULARES MEDIANTE EL ISO-OCTIL 3-MERCAPTO PROPANOATO

R.J. MINARI, L.M. GUGLIOTTA, J.R. VEGA y G.R. MEIRA

Intec (Univ. Nacional del Litoral - Conicet) - Güemes 3450 - (3000) Santa Fe – Argentina  
rjminari@ceride.gov.ar; lgug@intec.unl.edu.ar; jvega@ceride.gov.ar; gmeira@ceride.gov.ar

## INTRODUCCIÓN

La principal característica de un homopolímero lineal es su distribución de pesos moleculares (DPM), por lo que el control de la misma es un objetivo muy deseado. Entre las estrategias semicontinuas empleadas para controlar la DPM, se encuentra la polimerización en condiciones de inanición o “starved”, donde se alimenta lentamente una mezcla de monómero y de agente de transferencia de cadena (CTA) en la proporción deseada. Dicha estrategia involucra grandes tiempos de reacción. Cuando el CTA es más reactivo que el monómero, entonces es posible controlar la DPM mediante estrategias de “tiempo mínimo”, que involucran la adición del CTA a lo largo de la reacción en tiempos similares a los de la operación discontinua (Gugliotta *et al.*, 2001).

En otra contribución a este congreso (Minari *et al.* 2005), se estudió la polimerización en emulsión discontinua del estireno (St), con *iso*-octil 3-mercaptopropanoato (*iOMP*) como CTA. El *iOMP* es en realidad una compleja mezcla de más de 10 isómeros, que se comporta como una mezcla binaria, con reactividades muy diferentes y superiores a las del monómero. Se observó que el poliestireno (PS) obtenido presenta una DPM muy ancha y bimodal.

En este trabajo, se investiga la polimerización del St con *iOMP* como CTA, con el objeto de producir PS con DPM predeterminadas. A tales efectos, se utiliza un modelo matemático del proceso (Minari *et al.*, 2005), para diseñar estrategias semicontinuas de inanición y de tiempo mínimo.

## POLIMERIZACIONES EN CONDICIONES DE INANICIÓN

Se realizaron tres experimentos en condiciones de inanición (S1-S3) a 70 °C, empleando las recetas de la Tabla 1. La mezcla de St y CTA se alimentó a caudal constante y a la concentración de CTA requerida para producir PS de  $\bar{M}_n = 16000$  g/mol y polidispersidad 2 (a conversión total de St y CTA). Para la alimentación se utilizó una bomba de jeringa con control del caudal mediante un motor paso a paso DAEDAL PC-310 de movimiento unidireccional, que fue comandado desde una PC. En el experimento S1 se adoptó un tiempo total de reacción 4 veces mayor al observado en la reacción discontinua (Minari *et al.*, 2005), mientras que para S2 y S3 se adoptaron tiempos menores.

Tabla 1. Recetas de polimerización

Reactivos [pphm]	S1	S2	S3
Estireno (St)	100	100	100
CTA ( <i>iOMP</i> )	1.360	1.349	1.356
Iniciador	0.330	0.337	0.321
Emulsificante	3.15	3.23	3.06
Buffer	0.19	0.19	0.187
Agua	418.96	427.93	405.24
Tiempo de reacción [min.]	408	191.6	93.2
Caudal de St-CTA [g/min]	0.214	0.445	0.966

Durante las reacciones, se extrajeron muestras para determinar: las conversiones total ( $x$ ) y fraccional ( $x_f$ ) por gravimetría; el diámetro medio de partículas ( $\bar{d}_p$ ) por DLS con un fotómetro Brookhaven BI-2030; y la DPM y sus pesos moleculares medios ( $\bar{M}_n$  y  $\bar{M}_w$ ) por SEC con un cromatógrafo Waters 1515 equipado con un refractómetro diferencial.

En la Fig. 1, se muestran en símbolos los resultados experimentales de  $x_f$ ,  $\bar{M}_n$  y  $\bar{M}_w$ , observándose una marcada influencia del tiempo de reacción sobre la evolución de dichas variables. Para las reacciones S1 y S2 los valores de  $x_f$  fueron superiores a 90 % en la mayor parte de la reacción (Fig. 1.a), indicando una condición cercana a la inanición. En cambio, en S3  $x_f$  fue menor de 80 % en la primera mitad de la reacción, y por lo tanto se trabajó bajo condición de inanición parcial. En la Fig. 1.b), se observa que  $\bar{M}_n$  y  $\bar{M}_w$  alcanzan los valores deseados solamente para S1. En cambio, en las otras dos reacciones  $\bar{M}_n$  y  $\bar{M}_w$  disminuyen a medida que el tiempo de reacción aumenta. Esto se atribuye a que, a pesar de su mayor reactividad, el CTA presenta una mayor resistencia a la transferencia de materia (con respecto al monómero) para difundir desde las gotas a las partículas.

Los experimentos se simularon con el modelo matemático y los parámetros presentados en Minari *et al.* (2005). Este modelo es del tipo “seudo-bulk” para el cálculo de la DPM y considera que las especies se distribuyen instantáneamente entre las fases según el equilibrio termodinámico, con coeficientes de partición constantes.

Los resultados de simulación para los experimentos S1-S3 se presentan en líneas en la Fig. 1. Como se observa en la Fig. 1.a), los valores predichos para  $x_f$  son cercanos al 100 % para todas las reacciones, porque el modelo no considera el efecto de la velocidad de adición del monómero sobre la nucleación de las partículas.

Además, el modelo no tiene en cuenta la resistencia adicional a la transferencia de materia observada en las reacciones S2 y S3, y por ello no fue posible predecir adecuadamente la evolución de  $\bar{M}_n$  y  $\bar{M}_w$  para estos experimentos (Fig. 1.b). En cambio, el modelo predice bien las mediciones del experimento de inanición total S1.

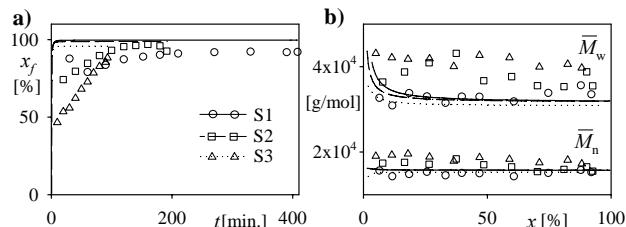


Figura 1. Experimentos en condiciones de inanición S1-S3. Evolución de: a)  $x_f$ ; y b)  $\bar{M}_n$  y  $\bar{M}_w$

### POLIMERIZACIÓN SEMICONTINUA DE TIEMPO MÍNIMO

Se estudió teóricamente la polimerización semicontinua de “tiempo mínimo”, con el objeto de producir PS con  $\bar{M}_n$  uniforme a lo largo de la reacción e igual a 16000 g/mol. Se empleó el modelo mencionado y el procedimiento de inversión propuesto por Gugliotta *et al.* (2001) para el cálculo del caudal de CTA, pero considerando al CTA como una mezcla binaria  $X_1$  y  $X_2$  con constantes de transferencia diferentes para cada componente ( $k_{jX1}$  y  $k_{jX2}$ ) (Minari *et al.* 2005). La carga inicial de CTA y su caudal [ $F_X(t)$ ] se determinaron a través de:

$$N_X(0) = \left[ k_p \frac{M_S}{\bar{M}_n^d} - k_{fM} \right] \frac{[S]_p(0) [K_{Xdw} K_{Xwp} V_d + K_{Xwp} V_w]}{k_{jX1} \chi_1 + k_{jX2} (1 - \chi_1)} \quad (1)$$

$$F_X(t) = \frac{dN_{X1}}{dt} + \frac{dN_{X2}}{dt} + \left[ k_p \frac{M_S}{\bar{M}_n^d} - k_{fM} \right] \frac{[S]_p \bar{n} N_p}{N_{Av}} \quad (2)$$

donde:  $N_X(0)$  es la carga molar de CTA total (suma de los dos componentes) a tiempo  $t=0$ ;  $k_p$  es la constante de propagación;  $M_S$  es la masa molar del S;  $\bar{M}_n^d = 16000$  g/mol es el  $\bar{M}_n$  deseado;  $[S]_p(0)$  es la concentración del St en las partículas a tiempo  $t=0$ ;  $K_{Xij}$  es la constante de partición del CTA entre las fases  $i$  y  $j$  ( $i, j = d, w, p$ );  $\chi_1$  es la fracción molar del componente  $X_1$  en el CTA;  $N_{X1}$  y  $N_{X2}$  son los números de moles del componente  $X_1$  y  $X_2$ , respectivamente;  $\bar{n}$  es el número medio de radicales libres por partícula;  $N_p$  es el número total de partículas; y  $N_{Av}$  es el número de Avogadro.

En la Fig. 2, se observan los resultados de simulación obtenidos con esta política. El perfil de alimentación del CTA se presenta en la Fig. 2.a). En la Fig. 2.b), se observa que  $\bar{M}_n$  y  $\bar{M}_w$  resultan uniformes a lo largo de la reacción, lo que permite obtener un polímero con  $\bar{M}_n^d$  y polidispersidad 2. En base a resultados de simulación, y debido a la alta reactividad de los componentes del CTA, se encontró que si se alimentara al CTA con impulsos discretos (como en Gugliotta *et al.*, 2001), entonces se produciría PS con pesos moleculares oscilantes. Por tal motivo, la comprobación experimental de esta estrategia en un futuro trabajo se efectuará alimentando el CTA a través de una bomba dosificadora.

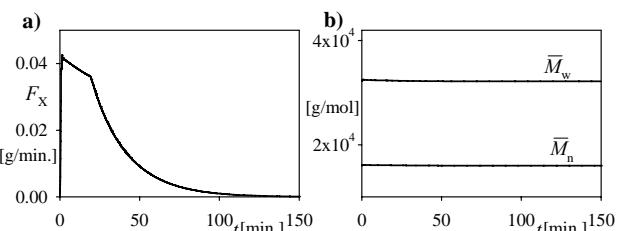


Figura 2. Política de tiempo mínimo. Resultados de simulación: a) perfil de  $F_X$ ; y b) evolución de  $\bar{M}_n$  y  $\bar{M}_w$ .

### DISCUSIÓN FINAL

Se procuró obtener PS con  $\bar{M}_n$  uniforme y polidispersidad igual a dos, mediante una polimerización en emulsión semicontinua con iOMP como CTA. Las políticas semicontinuas permiten corregir las DPM (anchas y bimodales) obtenidas en operaciones discontinuas. La política de inanición requiere de un tiempo de reacción relativamente extenso. Con la estrategia de tiempo mínimo, los resultados de simulación indican que sería factible controlar la DPM alimentando un caudal predeterminado de CTA en un tiempo de reacción similar al de la polimerización discontinua. En condiciones de inanición parcial (reacciones S2 y S3), no se ha logrado simular los procesos en forma adecuada. Para obtener modelos más representativos, se requeriría considerar: i) el problema de la nucleación controlada por la velocidad de adición de los monómeros, y ii) el seguimiento del área de gotas, para determinar la concentración de CTA en las partículas bajo restricciones a la transferencia de materia del CTA desde las gotas de monómero.

### REFERENCIAS

- Gugliotta, L.M.; Salazar, A.; Vega, J.R. y Meira, G.R.; *Polymer*, **42**, 2719 (2001).  
 Minari, R.J.; Gugliotta, L.M.; Vega, J.R. y Meira, G.R. “Polimerización en Emulsión Discontinua de Estireno con iso-octil 3-mercaptopropionato como Agente de Transferencia de Cadena”, *Archipol 2005*, Los Cocos, Arg., (2005).

# COPOLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN DE ACRILONITRIL Y BUTADIENO EN UN TREN DE REACTORES CONTINUOS. REDUCCIÓN DEL PRODUCTO FUERA DE ESPECIFICACIÓN DURANTE LOS CAMBIOS DE GRADO

R.J. MINARI, L.M. GUGLIOTTA, J.R. VEGA Y G.R. MEIRA

Intec (Univ. Nacional del Litoral - Conicet) - Güemes 3450 - (3000) Santa Fe – Argentina  
 rjminari@ceride.gov.ar; lgug@intec.unl.edu.ar; jvega@ceride.gov.ar; gmeira@ceride.gov.ar

## INTRODUCCIÓN

El caucho NBR se obtiene industrialmente por la copolimerización en emulsión de acrilonitrilo (A) y butadieno (B). Minari *et al.* (2005a) investigaron la producción continua de NBR (grados BJLT y AJLT), en un tren de 8 reactores industriales (Petrobras Energía S.A., Pto. San Martín, Santa Fe, Argentina). A tales efectos, propusieron dos operaciones alternativas: i) la estacionaria normal (NSS), donde las alimentaciones se realizan exclusivamente en el primer reactor; y ii) la estacionaria óptima (OSS), con adiciones intermedias de los comonómeros y del agente de transferencia de cadena (CTA), para aumentar la producción y mejorar la calidad del caucho.

Para la producción de SBR en la misma planta y bajo NSS, Vega *et al.* (1995) propusieron estrategias para reducir el producto fuera de especificación (PFE) que se produce al efectuar cambios en el nivel de producción o en el grado del caucho deseado. La adición de CTA en el último reactor del tren permitió una rápida transición del peso molecular medio en número del caucho final ante cambios de grado, pero con un aumento importante en la polidispersidad. Para el mismo proceso, Minari *et al.* (2005b) redujeron significativamente el PFE ante cambios de grado entre OSS, utilizando adiciones intermedias de monómeros y CTA calculadas en base al modelo matemático del proceso.

Las características moleculares más importantes del NBR son: la fracción másica de A en el copolímero ( $\bar{p}_A$ ), los pesos moleculares medios en número ( $\bar{M}_n$ ) y en peso ( $\bar{M}_w$ ), y el grado de ramificación trifuncional ( $\bar{B}_{n3}$ ). En un cambio de grado en planta, se considera PFE cuando la Viscosidad Mooney (VM) o  $\bar{p}_A$  quedan fuera de las especificaciones de los dos grados. Dado que nuestro modelo no predice la VM, consideraremos PFE cuando: a)  $\bar{M}_n^{(8)}$ ,  $\bar{M}_w^{(8)}$ ,  $\bar{M}_n^{(8)}/\bar{M}_w^{(8)}$  o  $\bar{B}_{n3}^{(8)}$  se apartan de sus especificaciones más del  $\pm 10\%$ ; o b)  $\bar{p}_A^{(8)}$  se aparta de su especificación más de  $\pm 2.5\%$  para el BJLT o  $\pm 2\%$  para el AJLT (criterio de planta).

En este trabajo teórico, se pretende reducir el PFE en la producción continua de NBR durante el cambio de grado BJLT→AJLT, a un nivel de producción fijo. Se considera la transición entre NSS y OSS; y se utiliza el modelo de Minari *et al.* (2005a) para el desarrollo y la

simulación de las estrategias de control.

## REDUCCIÓN DEL PFE DURANTE EL CAMBIO DE GRADO BJLT→AJLT

El cambio de grado puede efectuarse tanto entre NSS como entre OSS.

### Transición entre NSS

El caudal total de alimentación es de  $q_T=321.7$  l/min. Para reducir el PFE durante la transición se propone manipular los caudales de los comonómeros ( $F_A$  y  $F_B$ ) y del CTA ( $F_X$ ) en el primer reactor, mediante una estrategia tipo “bang-bang” (con ondas cuadradas), de manera que: i)  $F_X$  es mínimo cuando los pesos moleculares aumentan; ii)  $F_A$  es máximo cuando  $\bar{p}_A$  disminuye; y iii)  $F_B$  se manipula en oposición a  $F_A$ , con el objeto de mantener constante  $F_A + F_B$ .

En la Fig. 1 se presentan los resultados de simulación para el cambio BJLT - AJLT, donde: i) en  $t=t_1=0$  se cambia el iniciador y el emulsificante; ii) a  $t=t_2=0$  las alimentaciones de A y de CTA se disminuyen 95% y 43%, respectivamente; iii) en  $t=t_3=160$  min. se cambia la alimentación de A y CTA a los valores del grado AJLT. Los valores de  $t_i$ ,  $t_f$  y los % de cambio se determinaron de manera de minimizar el PFE. En las Fig. 1b-f) se muestra la evolución de  $\bar{p}_A^{(8)}$ ,  $\bar{M}_n^{(8)}$ ,  $\bar{M}_w^{(8)}$ ,  $\bar{M}_n^{(8)}/\bar{M}_w^{(8)}$  y  $\bar{B}_{n3}^{(8)}$ , respectivamente. El PFE se acumuló entre  $t_2=280$  min. (cuando  $\bar{p}_A^{(8)}$  fue la primera propiedad que salió de especificación del grado BJLT) y  $t_3=470$  min. (cuando  $\bar{M}_n^{(8)}$  fue la última propiedad que entró en especificación del grado AJLT). A efectos comparativos, en la Fig. 1 se presentan en línea de trazos los resultados del cambio escalón simultáneo en  $t=0$  de todas las alimentaciones. En la Tabla 1, se indican las masas de PFE resultantes de cada política.

### Transición entre OSS

Los dos grados se obtienen a  $q_T=359.6$  l/min., con alimentaciones intermedias de A, B y CTA. Para reducir el PFE, se utilizan controladores P+I independientes en cada reactor  $r$ , manipulando: i)  $F_A^{(r)}$  y  $F_B^{(r)}$ , para controlar  $\bar{p}_A$ ; y ii)  $F_X^{(r)}$ , para controlar  $\bar{M}_w^{(r)}$ . Los caudales de A y B se manipulan en los primeros 5 reactores, donde se

requieren adiciones estacionarias, y en el último reactor por su efecto directo sobre el producto final. Dichos caudales de A y B se manipulan (en sentido opuesto) de manera de minimizar la variación del caudal total de monómeros en cada reactor. El CTA se manipula en todos los reactores donde se alimenta en SS.

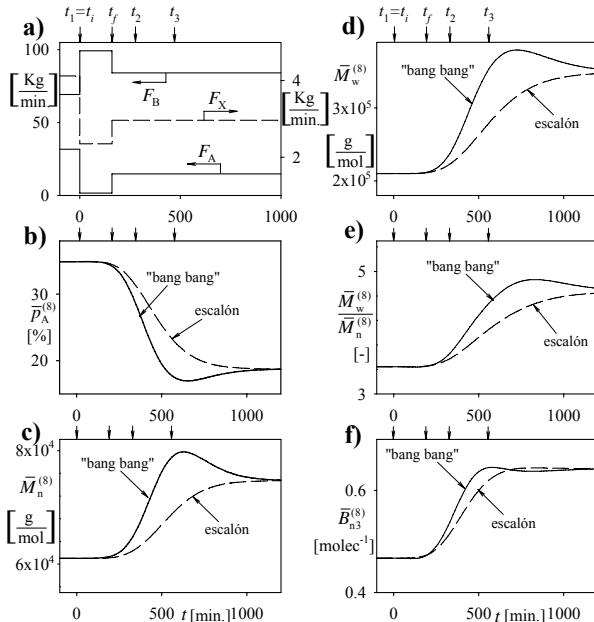


Figura 1. Cambio de grado (BJLT→AJLT) entre NSS. a) caudales de A, B y CTA en el primer reactor. Evolución de: b)  $\bar{P}_A^{(8)}$ ; c)  $\bar{M}_n^{(8)}$ ; d)  $\bar{M}_w^{(8)}$ ; e)  $\bar{M}_n^{(8)} / \bar{M}_w^{(8)}$ ; y f)  $\bar{B}_{n3}^{(8)}$ .

Tabla 1. PFE en cambios de grado.

Estrategia	PFE (Kg)	
	NSS	OSS
Escalón simultáneo	28500	32700
Propuesta	13600	15100

En la Fig. 2 se comparan los resultados de la estrategia propuesta con los del cambio escalón simultáneo de todas las alimentaciones en todos los reactores. Los caudales de los comonómeros y del CTA se muestran en la Fig. 2.a-b) para B y para el CTA en los reactores 1, 3, 5 y 8, mientras que el resto de las alimentaciones se cambian en  $t=t_1=0$ . En las Fig. 2 c-f) se muestran las evoluciones de  $\bar{P}_A^{(8)}$ ,  $\bar{M}_n^{(8)}$ ,  $\bar{M}_w^{(8)}$ , y  $\bar{B}_{n3}^{(8)}$ , respectivamente. El PFE se acumula entre  $t_2=265$  min. (cuando  $\bar{P}_A^{(8)}$  sale de especificación para el grado BJLT) y  $t_3=455$  min. (cuando  $\bar{M}_n^{(8)} / \bar{M}_w^{(8)}$  entra en especificación del grado AJLT). Las masas de PFE se muestran en la última columna de la Tabla 1.

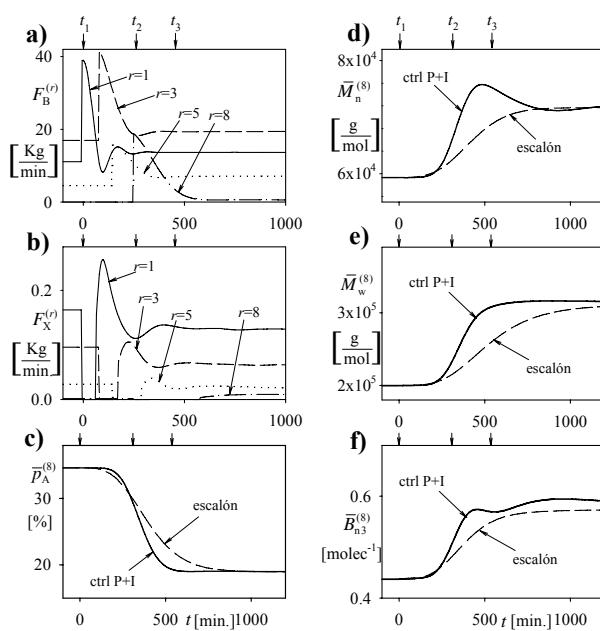


Figura 2. Cambio de grado (BJLT→AJLT) entre OSS. Para los reactores 1, 3, 5 y 8: a) perfiles de  $F_B^{(r)}$ ; b) perfiles de  $F_X^{(r)}$ . Evolución de: c)  $\bar{P}_A^{(8)}$ ; d)  $\bar{M}_n^{(8)}$ , e)  $\bar{M}_w^{(8)}$ ; y f)  $\bar{B}_{n3}^{(8)}$ .

## CONCLUSIONES

Se investigó la reducción del PFE durante cambios de grado en la producción continua de NBR en NSS y en OSS. Para la operación del tren en NSS, la manipulación de los caudales de los comonómeros y del CTA en el primer reactor permitió reducir en 50% el PFE, con respecto al cambio escalón simultáneo. Para la operación del tren con alimentaciones intermedias, el PFE se redujo más de 50% mediante el uso de controladores virtuales del tipo P+I en los reactores intermedios, para el control de  $\bar{P}_A^{(r)}$  y  $\bar{M}_w^{(r)}$ .

## REFERENCIAS

- Minari, R.J., Gugliotta, L.M., Vega, J.R. y Meira, G.R., "Emulsion Copolymerization of Acrylonitrile and Butadiene in a Train of CSTRs. Intermediate Addition Policies for Improving the Product Quality", *Enpromer 2005*, R.J., Brasil, (2005a).  
 Minari, R.J., Gugliotta, L.M., Vega, J.R. y Meira, G.R., "Continuous Emulsion SBR Process: Computer Simulation Study for Increasing Production and for Reducing Transients between Steady States", *Ind. Eng. Chem. Res.*, enviado (2005b).  
 Vega, J.R., Gugliotta, L.M., Brandolini, M.C., Meira, G.R., "Steady-State Optimization in a Continuous Emulsion Copolymerization of Styrene and Butadiene", *Lat. Am. Appl. Res.*, 25, 207 (1995).

# INTEGRATED PROCESS AND CONTROL SYSTEM DESIGN OF POLYMERIZATION REACTORS UNDER UNCERTAINTY. OPTIMAL DYNAMIC OPERATION AROUND NOMINAL STEADY-STATES

M. ASTEASUAIN, C. SARMORIA, A. BRANDOLIN and A. BANDONI

*Planta Piloto de Ingeniería Química (Univ. Nacional del Sur – CONICET) – Camino La Carrindanga km.7 – C.C. 717  
– (8000) Bahía Blanca – Argentina*

*masteasuain@plapiqui.edu.ar ; csarmoria@plapiqui.edu.ar ; abrandolin@plapiqui.edu.ar ;  
abandoni@plapiqui.edu.ar*

## INTRODUCTION

A clear trend towards the integration of process control in the early stages of process design has appeared in the last few decades. However, polymer engineering is now taking its first steps in this direction. This approach is particularly important for polymerization processes because process control becomes a rather challenging task due to high non-linearity, complex flow and heat-transfer dynamics, and the necessity to operate over a wide range of conditions to manufacture different polymer grades. As process control is an inherent property of process design, an approach that considers these two aspects simultaneously allows notorious improvements in process performance and profitability. The particularly difficult control problem in a polymerization reactor should be able to cope with process perturbations and uncertainty in the operating conditions (i.e. feed compositions and temperatures) and model parameters (i.e. global heat transfer coefficient). However, this has seldom been considered in previous studies. In this work, a Mixed-Integer Dynamic Optimization under uncertainty methodology is used to simultaneously design a polymerization process in a CSTR and the reactor control system. The design objective is to operate around economically optimum nominal points to produce different polymer grades, ensuring process feasibility in spite of uncertainties and perturbations. Several process design variables as well as control system design variables are optimally determined in a single optimization run.

## PROBLEM STATEMENT

The process under study is the polymerization of styrene in a CSTR that is meant to produce two polymer grades: grade A ( $M_n=40000$ ,  $M_w=60000$ ), and grade B ( $M_n=75000$ ,  $M_w=112500$ ). The simultaneous design and control problem aims at achieving optimal operation around steady states for the production of grades A and B taking into account known perturbations and uncertainties in operating conditions and model parameters. This methodology has been previously employed to deal with the simultaneous design and control for optimal grade transition operation (Asteasuain *et al.*, 2005).

The conceptual mathematical problem can be formulated as

$$\begin{aligned}
 \text{O} = \min_{z, y} \quad & E_{\theta \in \Gamma} \left\{ F(v(t_f), \theta, z, u(t_f), y, x(t_f), a(t_f), t_f) \right\} \\
 \text{s.t.} \quad & f(v(t), \theta, z, y, x(t), x(t), a(t), t) = 0 \\
 & h(v(t), \theta, z, y, x(t), a(t), t) = 0 \\
 & g(v(t), \theta, z, y, x(t), x(t), a(t), t) \leq 0
 \end{aligned} \tag{1}$$

where  $v(t)$  are perturbations with known time profile,  $\theta$  are uncertain time invariant parameters,  $z$  are time invariant continuous optimization variables,  $y$  are discrete optimization variables,  $x$  are the state variables, and  $a$  are the algebraic variables. Functions  $f(\cdot)$  and  $h(\cdot)$  constitute the model algebraic-differential system, and  $g(\cdot)$  are the set of inequality constraints. Notice that Eq. (1) represents a mixed-integer dynamic optimization (MIDO) under uncertainty problem. This problem is solved using the three-step iterative, decomposition algorithm called the “worst case” method (Bandoni *et al.*, 1994; Raspanti *et al.*, 2000), which is based on: a) an optimization level with a discrete set of the uncertain parameters, from which the optimal design is obtained; b) a feasibility test to ensure feasible operation in the entire range of the uncertain parameters, which may add critical scenarios to the previous discretization.

In this work, uncertainties in the heat-transfer coefficient and in the feed temperature are considered (vector  $\theta$  in Eq. 1), as shown by Eqs. (2) and (3)

$$U = (1 + \theta_1) U_0, \quad -0.2 \leq \theta_1 \leq 0.2 \tag{2}$$

$$T_f = T_{f,0} + 4\theta_2, \quad -1 \leq \theta_2 \leq 1 \tag{3}$$

where  $U$  and  $T_f$  are the heat-transfer coefficient and the feed temperature, respectively. Subscript 0 indicates nominal conditions.

The system is assumed to be at steady-state at time 0, and dynamics are introduced by perturbations (vector  $v(t)$  in Eq. 1) in the jacket inlet temperature and in the initiator concentration in the feed stream. These variables are subjected to sinusoidal perturbations of slow and fast frequencies, respectively. Optimization variables (vectors  $z$  and  $y$  in Eq. 1) include process design variables: reactor volume (three discrete options), selection of initiator type (two alternatives) and nominal steady-state operating points; and control design variables: control structure selection and controller tuning parameters for PI controllers. The control structure selection involves find-

ing the best pairings between the potential controlled variables (Mn, polymerization rate and temperature) and the possible manipulated variables (coolant, initiator and monomer flow rates). The objective function involved a measure of the annualized economic benefits and a penalization for deviations in the steady-state values of the reactor temperature, polymerization rate and average molecular weights. The optimization problem was solved using gPROMS (Process Systems Enterprise, Ltd.).

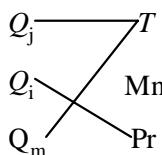
## RESULTS AND DISCUSSION

An initial set of 8 scenarios was considered, comprising two discrete values for each of the uncertain parameters, and the two operating points for producing the polymer grades. The algorithm finally converged with an additional pair of values of the uncertain parameters, resulting in 10 critical scenarios. Some of the features of the optimal process design are shown in Table 1.

**Table 1.** Optimal process design. Nominal point

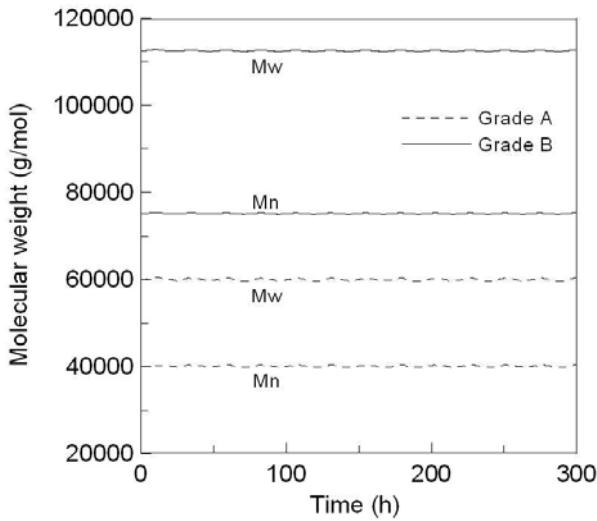
Reactor volume	3500 L
Initiator	AIBN
Reactor temp. (grade A)	105 °C
Reactor temp. (grade B)	109.7 °C
Feed temperature	48 °C

The optimal control structure is shown in Fig. 1. Each line represents a PI loop between the involved variables. It can be seen that the reactor temperature is controlled by a combination of the jacket and monomer flow rate. This result is consistent with previous studies on this system (Hidalgo and Brosilow, 1990).



**Fig. 1.** Optimal control structure

Notice that the number average molecular weight (Mn) is not being controlled. However, the temperature and polymerization rate control loops indirectly make both Mn and Mw remain close to their set points, as shown in Fig. 2. This figure corresponds to one pair of the discrete values of the uncertain parameters. However similar results were obtained for the other ones. Tight control is also achieved for the reactor temperature and polymerization rate. It should be remarked that the algorithm ensures feasible operation not only for the discrete scenarios, but also for the entire range of the uncertain parameters.



**Fig. 2.** Time profile of the average molecular weights

## CONCLUSIONS

A Mixed-Integer Dynamic Optimization under uncertainty methodology was used for the simultaneous process and control system design of a styrene polymerization process, aiming at the maximization of profitability of the operation around nominal steady-state points. The simultaneous methodology employed in this work takes into account the strong interaction between process design and control existing in polymerization processes. The optimal integrated design achieves feasible operation with tight control around the nominal operating points, in spite of strong perturbations and uncertainties in process conditions and model parameters.

## REFERENCES

- Asteasuain, M., C. Sarmoria, A. Brandolin and A. Bandoni, "Integrated Process and Control System Design of Polymerization Reactors under Uncertainty. Optimal Grade Transition Operation." *Proc. 4th Merc. Cong. Proc Syst. Eng. (ENPROMER 2005)*, Costa Verde, Brazil, (2005).
- Bandoni, A., J. Romagnoli, and G. Barton, "On Optimizing Control and the Effect of Disturbances: Calculation of the Open-Loop Back-Offs," *Comput. Chem. Eng.*, **18S**, S505-S509 (1994).
- Hidalgo, P.M., and C.B. Brosilow, "Nonlinear model predictive control of styrene polymerization at unstable operating points," *Comput. Chem. Eng.*, **14**, 481-494 (1990).
- Raspanti, C.G., J.A. Bandoni and L.T. Biegler, "New Strategies for Flexibility Analysis and Design under Uncertainty," *Comp. Chem. Eng.*, **24**, 2193-2209 (2000).

# PRODUCTION MONITORING OF EMULSION POLYMERIZATION REACTORS

C.R. ALVAREZ, A. BRANDOLIN, and M.C. SANCHEZ

PLAPIQUI (Univ. Nacional del Sur - Conicet) – Camino La Carrindanga Km 7 - (8000) Bahía Blanca – Argentina.  
 ralvarez@plapiqui.edu.ar; abrandolin@plapiqui.edu.ar; msanchez@plapiqui.edu.ar

## INTRODUCTION

Batch processes are devoted to the production of low-volume, high-value products such as polymers, pharmaceutical and biochemical products. Online process performance monitoring and product quality prediction in real time ensure safe and profitable operation of batch processes because they provide the opportunity to take corrective actions before the effects of excursions from normal operation ruin the batch.

Multivariate statistical techniques have been proposed for online monitoring and fault detection of batch processes. Multiway Principal Component Analysis (MPCA) and Multiway Partial Least Squares (MPLS) were developed by Nomikos and MacGregor (1994, 1995). Using a model of the normal process behavior in a reduced space of latent variables, these techniques monitor process performance by comparing the time progression of the data with those of the normal batch. Other monitoring strategies for batch processes are Nonlinear (NLPCA) and Hierarchical Principal Component Analysis (HPCA) presented by Dong and McAvoy (1996) and Rannar *et al.* (1998) respectively.

A relatively new multivariate statistical technique is Independent Component Analysis (ICA). It defines a model for the observed data such that measured variables are considered linear or nonlinear mixtures of latent variables, called independent components. ICA seeks to extract independent and non-Gaussian components as well as their mixing rule (Hyvärinen *et al.*, 2001) from data.

The purpose of this work is to present the state of our investigations regarding a monitoring technique based on ICA, that is applied to fault detection for the simulation benchmark of a semi-batch Methyl Methacrylate (MMA) reactor.

## MONITORING STRATEGY

Monitoring techniques based on PCA aims at capturing the variance of the data by extracting uncorrelated latent variables from correlated data. Principal Components are restricted to be orthogonal and Gaussian-distributed vectors. ICA has a different projection pursuit. As it has no orthogonality constraints, it provides more meaningful information for Non-Gaussian data than PCA.

Independent Component Analysis assumes  $d$  measured variables,  $x_1, x_2, \dots, x_d$ , can be expressed as a linear combination of  $m \leq d$  unknown independent components,  $s_1, s_2, \dots, s_m$ , as follows

$$\mathbf{X} = \mathbf{AS} + \mathbf{E} \quad (1)$$

where  $\mathbf{X} = [\mathbf{x}(1), \mathbf{x}(2), \dots, \mathbf{x}(n)] \in \mathbb{R}^{d \times n}$  is the data matrix,  $\mathbf{A} = [\mathbf{a}_1 \dots \mathbf{a}_m] \in \mathbb{R}^{d \times m}$  is the unknown mixing matrix,  $\mathbf{S} = [\mathbf{s}(1), \mathbf{s}(2), \dots, \mathbf{s}(n)] \in \mathbb{R}^{m \times n}$  is the independent component matrix,  $\mathbf{E} \in \mathbb{R}^{d \times n}$  is the residual matrix and,  $n$  is the number of samples. This technique estimates both the mixing matrix  $\mathbf{A}$  and the independent components  $\mathbf{S}$  from the observed data  $\mathbf{X}$ .

Multiway Independent Component Analysis (MICA) is an extension of ICA to monitor batch processes (Yoo *et al.*, 2004). MICA consists in performing ICA on a two dimensional matrix  $\mathbf{X}$  obtained by batchwise unfolding of the three dimensional data matrix  $\mathbf{X}' (I, J, K)$ , where  $I$  represents the number of batches,  $J$  stands for the number of variables and  $K$  is the number of times each batch is sampled. This unfolding summarizes the information in the data with respect both to variables and their time variation. MICA decomposes  $\mathbf{X}'$  as follows

$$\mathbf{X}' = \sum_1^R \mathbf{s}_r \mathbf{a}_r^T + \mathbf{E} \quad (2)$$

where  $R$  represents the number of retained independent components  $\mathbf{s}_r$  and,  $\mathbf{a}_r$  are the loading vectors.

Two statistics are formulated from the process model for normal operation. The  $D$ -statistic is used to detect faults associated with abnormal variations within a MICA model subspace and the  $Q$ -statistic is applied to detect new events that are not included in the MICA model subspace. As the independent components do not conform to a specific distribution, normal operating regions are defined using data-driven techniques for the estimation of probability density functions.

## CASE STUDY: A METHYL-METHACRYLATE REACTOR

A non-isothermal semi-batch reactor model for MMA emulsion polymerization is developed. The model includes the following equations: a) mass balances for initiator, surfactant, monomer, and radical and polymer molecules; b) population balances; b) energy balance c) expressions to calculate: the average radical number per particle, radical entry into the particles, radical entry into micelles, radical desorption from particles, monomer conversion, monomer concentration in particles, monomer concentration in the aqueous phase, particle growth rate, total reactor volume, etc. The model also includes molecular weight calculations. gPROMS code environment (Process System Enterprise, Ltd.) is employed for the model implementation. Simulation results are validated using experimental data provided in

the literature.

The monitoring strategy is applied to fault detection in a benchmark simulation of the MMA emulsion polymerization reactor. Simulations are run assuming closed-loop control of temperature. Initiator, surfactant and monomer are added in open-loop mode.

## RESULTS AND DISCUSSION

First, experimental data as well as model parameters reported in Penlidis and Gao (2002), for a MMA reactor, are used for model validation. A good agreement is obtained between both calculated and experimental variables, as shown in Fig. 1. for conversion profiles.

As a second stage, data of normal reference batches obtained by simulation are necessary to formulate MPCA and MICA models that characterize the operation of successful batch runs and to develop statistical tests to identify deviations from such normal operation. It is considered that batches are initially charged with a small amount of initiator, surfactant, monomer and water. Then some of these raw materials are fed to the reactor continuously, following the recipe presented by Sajjadi and Yianneskis (2003).

Autocorrelated variations and noise are added to the flowrates of raw materials. Furthermore noisy measurements are considered. Measurements are sampled every 5 min on: feed flowrates; temperatures of feed, reactor, reactor jacket and cooling water; latex density, viscosity, surface tension and turbidity. Fixed batch duration is assumed.

After selecting the base recipe, sixty batches are simulated introducing typical variations in the base case conditions, in order to form a reference database of normal batches that corresponds with quality variations found in industrial processes. Furthermore, additional batches with product out of this specification region are simulated for different process faults.

A model is being formulated that summarizes the information contained in the data base of good batches. This model will be used as a statistical reference to classify a new batch as normal or abnormal by means of statistical hypothesis tests. If an abnormal batch results, the identification of the fault follows taking into account the correspondence of new measurements with abnormal operation regions.

## CONCLUSIONS

A monitoring technique based on ICA is under developing for MMA production in a semibatch reactor.

ICA was selected because it has shown better monitoring performance for Non-Gaussian distributed data than PCA.

Data of normal reference batches are obtained using a validated simulation code in gPROMS environment.

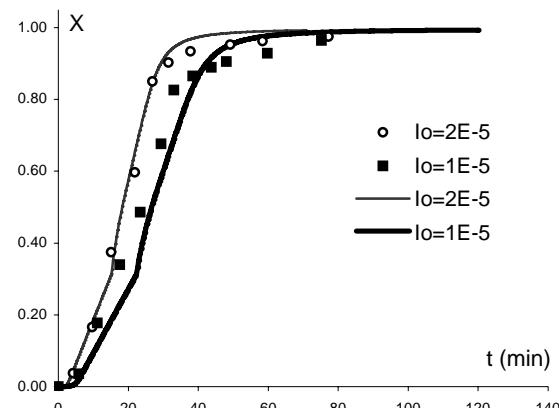


Fig. 1. Conversion Profiles (lines: model, symbols: experimental)

## REFERENCES

- Dong, D., and T.J. McAvoy, "Batch tracking via nonlinear principal component analysis", *AIChE J.*, **42**, 2199-2208 (1996).
- Hyvärinen, A., J. Karhunen, and E. Oja, *Independent Component Analysis*, John Wiley and Sons Inc., New York (2001).
- Nomikos, P., and J.F. MacGregor, "Monitoring of batch processes using multiway principal component analysis", *AIChE J.*, **40**, 1361-1375 (1994).
- Nomikos, P., and J.F. MacGregor, "Multiway partial least square in monitoring batch processes", *Chem. Intell. Lab. Sys.*, **30**, 97-108 (1995).
- Penlidis, A., and J. Gao, "Mathematical modeling and computer simulator/database for emulsion polymerizations", *Prog. Polym. Sci.*, **27**, 403-535 (2002).
- Rannar, S., J.F. MacGregor, and S. Wold, "Adaptive batch monitoring using hierarchical PCA", *Chem. Intell. Lab. Sys.*, **41**, 73-81 (1998).
- Sajjadi, S., Yianneskis, M., "Semibatch Emulsion Polymerization of Methyl Methacrylate with a Neat Monomer Feed", *Polym. React. Eng.*, **11**, 715-736 (2003).
- Yoo, C. K., J. Lee, P. Vanrolleghem, and I. Lee, "On-line monitoring of batch processes using multiway independent component analysis", *Chem. Intell. Lab. Sys.*, **71**, 151-163 (2004).

# POLIMERIZACION DE ÉSTERES FUMÁRICOS MEDIANTE ENERGÍA DE MICROONDAS

M.S. CORTIZO<sup>†</sup>, S. LAURELLA<sup>†</sup>, J.L. ALESSANDRINI<sup>†‡</sup>

<sup>†</sup>*Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata-CONICET-CIC. CC 16, Suc 4 (1900) La Plata, Argentina.*

<sup>‡</sup>*Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP y CICPBA.  
gcortizo@inifta.unlp.edu.ar*

## INTRODUCCIÓN

Los esters fumáricos son representativos de monómeros etílicos 1,2-disustituidos, los cuales pueden homopolimerizar vía radicalaria (Otsu *et al.*, 1981). Sin embargo, la principal característica de estos monómeros es su baja velocidad de polimerización, debida a impedimentos estéricos durante la etapa de propagación. Estudios sistemáticos han demostrado que la naturaleza del sustituyente alquílico es responsable de su reactividad y del peso molecular del producto obtenido (Otsu, 1984).

La aplicación de la energía de microondas en síntesis orgánica es conocida desde hace algún tiempo y ha sido utilizada ampliamente en diversas reacciones (Lindstrom, 2001). Se han observado importantes ventajas: disminución de los tiempos de reacción, mejora en los rendimientos y disminución de productos secundarios, así como en aspectos económicos y ambientales. La aplicación de esta metodología en síntesis de polímeros es más reciente (Teffal, 1983) y el efecto de la irradiación por microondas sobre las reacciones de polimerización está aún en discusión. Se ha propuesto que efectos térmicos y los llamados "efectos no térmicos" operan concurrentemente como responsables de la aceleración de las reacciones (Zelentsova *et al.*, 2004).

En este trabajo presentamos los resultados de la aplicación de la energía de microondas a la polimerización de algunos ésteres fumáricos.

## EXPERIMENTAL

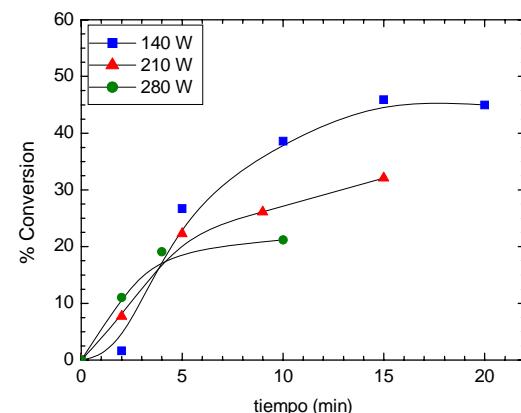
Los monómeros utilizados, fumarato de isopropilo y fumarato de 2-ethylhexilo (FIP y FEH, respectivamente) se sintetizaron a partir del ácido fumárico y el correspondiente alcohol empleando ácido sulfúrico como catalizador.

La polimerización se realizó en un horno de microondas (ZENITH, ZVP-2819) que funciona a una frecuencia de 2450 MHz y una potencia máxima de 700 W. La reacción se realizó en ausencia de solvente en atmósfera de N<sub>2</sub>. Se varió la potencia, el tiempo y la concentración de iniciador (peróxido de benzoilo, PB). El polímero se aisló por adición de alcohol. Se purificó por disolución/precipitación y se caracterizó mediante espectroscopía IR.

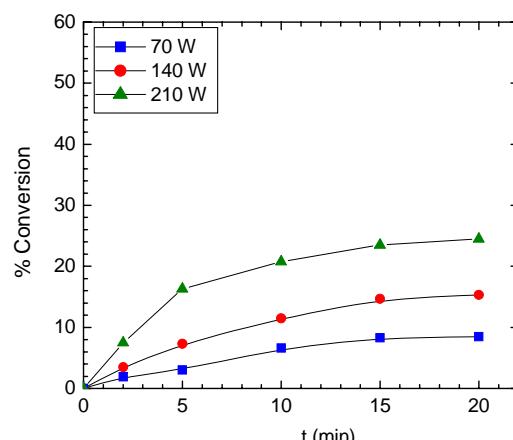
Las medidas de peso molecular promedio y distribución se realizaron mediante cromatografía de exclusión por tamaño (SEC).

## RESULTADOS

Las Fig. 1 y 2 muestran las curvas de conversión tiempo a diferentes potencias, para ambos monómeros.



**Figura 1.** Porcentaje de polimerización de FIP a distintas potencias, [PB] = 60mM.



**Figura 2.** Porcentaje de polimerización de FEH a distintas potencias, [PB] = 60mM.

Se observa que la polimerización de FIP exhibe un aumento de la conversión con la disminución de la potencia aplicada. Esto indica un efecto no térmico de las microondas, dado que la temperatura del sistema aumenta con el aumento de la potencia. El otro monómero muestra un comportamiento diferente, ya que las conversiones aumentan con el incremento de la potencia, evidenciando un efecto puramente térmico de las microondas. En

ambos casos se observa una importante aceleración en la velocidad de reacción respecto al método de polimerización tradicional. FIP alcanza una conversión de 31% luego de 19,5 horas a 80 °C (igual concentración de iniciador). Para FEH se ha reportado 7 % por polimerización térmica a 60 °C al cabo de 20 horas (Otsu *et al.*, 1981).

Se detallan a continuación los datos de peso molecular e índice de polidispersidad para ambas polimerizaciones a diferentes potencias. La [PB] es 60 mM en todos los casos.

**Tabla 1.** Pesos moleculares y  $M_w/M_n$  a diferentes potencias para FIP y FEH

Monómero	P(W)	t (min)	$M_w 10^3$	$M_w/M_n$
FIP	140	20	34,8	1,8
FIP	210	15	36,9	1,8
FIP	280	10	27,0	1,7
FEH	70	20	3,33	1,6
FEH	140	20	1,73	1,4
FEH	210	20	1,12	1,6

En la polimerización de FEH el  $M_w$  disminuye progresivamente con el aumento de la potencia (y de la temperatura), siendo éste el comportamiento típico de la polimerización por vía radicalaria. El valor de  $M_w/M_n$  cercano a 1,5 indica que el modo de terminación de la polimerización es por combinación. Los valores de  $M_w$  se mantienen aproximadamente constantes en el tiempo, como es de esperar para una reacción radicalaria típica.

En el caso de la polimerización de FIP el peso molecular tiende a disminuir con el aumento de la potencia, aunque en este caso el  $M_w/M_n$  cercano a 2 sugiere otros mecanismos de terminación (desproporción, transferencia de cadena).

El efecto de la concentración del iniciador se muestra en la Tabla 2. En ambos casos, bajo las condiciones de reacción indicadas, el comportamiento es el esperado respecto a un mecanismo de polimerización radical típico.

**Tabla 2.** Datos de polimerización para diferentes concentraciones de iniciador

Mon.	P(W)	t (m)	[PB]	%C	$M_w \cdot 10^3$	$M_w/M_n$
FIP	140	15	15	28,0	40,1	1,8
FIP	140	15	60	45,9	34,0	2,0
FEH	70	20	20	5,2	3,90	1,6
FEH	70	20	60	8,5	3,33	1,6

## CONCLUSIONES

Un aspecto importante que puede observarse es el efecto estérico en las variables de polimerización. Tanto el porcentaje de conversión como el  $M_w$  son menores en el caso del FEH, que tiene un grupo alquílico más voluminosos que el FIP, acorde a lo observado anteriormente (Otsu, 1984).

Los datos sugieren que la acción de las microondas sobre polimerización de FEH es puramente térmica, mientras que en la síntesis de poliFIP hay otros efectos no térmicos importantes que alteran el comportamiento convencional esperado para una polimerización típicamente radicalaria.

## REFERENCIAS

- Lindström, P., J. Tierney, B. Wathey, and J. Westman. "Microwave assisted organic synthesis-a review". *Tetrahedron* **57**, 9225-9283 (2001).
- Otsu, T., O. Ito, N. Toyoda and S. Mori. "Polymers from 1,2-disubstituted ethylenic monomers. 2 Homopolymers from dialkyl fumarates by radical initiator". *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **2**, 725-728 (1981).
- Otsu, T. and N. Toyoda. "High Molecular Weight Poly(Methyl alkyl fumarates): Radical high polymerization of methyl alkyl fumarates and monomer-isomerization radical polymerization of methyl alkyl maleates". *Polymer Bull.* **11**, 453-458 (1984).
- Teffal, M. and A. Gourdenne. "Activation of radical polymerization by microwaves". *Eur. Polym. J.* **19**, 543-549 (1983).
- Zelentsova, N.V., S.V. Zeletsov and Y.D. Semchikov. "On the mechanism of microwave initiated reactions". 8<sup>th</sup> International electronic conference on synthetic organic chemistry. ECSOC-8. 1-30 November 2004.

## FREE RADICAL POLYMERIZATION PHOTINITIATED BY XANTHENIC DYES

M.V. ENCINAS<sup>1</sup>, A.M. RUFFS<sup>1</sup>, S. BERTOLOTTI<sup>2</sup>, and C.M. PREVITALI<sup>2</sup>.

<sup>1</sup>Facultad de Química y Biología, Universidad de Santiago de Chile, Santiago, Chile. <sup>2</sup>Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Río Cuarto, Río Cuarto, Argentina

### INTRODUCTION

The extension of the absorption spectrum of photoinitiators to the visible light is now of great interest. Besides of the practical interest of using light in this spectral region, they are found applications that range from lithography for integrated circuit manufacture to curing processes. Most of these systems consist of a dye and amines as reducing agents. Several dyes are been used as photoinitiators, however there are no systematic studies that allow to predict their relative efficiencies.

In these work we studied the polymerization of acrylamide in aqueous solution photoinitiated by several xanthenes, phenoxyacine and azine dyes. The coinitiator was triethanolamine (TEOHA). The photochemistry of these compounds under the polymerization conditions also was analyzed.

### METHODS

The polymerization of the acrylamide in aqueous medium was measured at pH 9.5 at low conversion. The irradiation of the dyes alone did not lead to polymerization. However the polymerization was efficiently activated by the addition of TEOHA. The polymerization rate (Rp) increases with the amine concentration reaching a constant value. Further amine addition slightly decreases the rate. The amine concentration to reach the maximum Rp is dependent on the nature of the dye, Fig. 1.

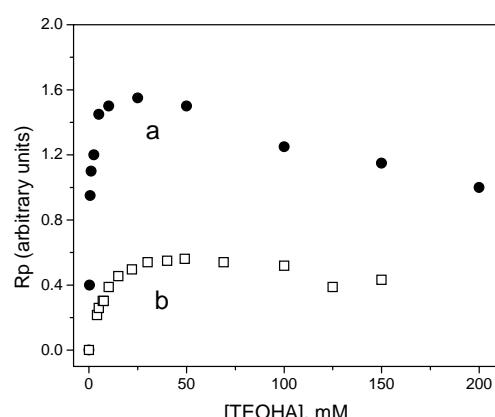


Figure 1. Polymerization rates of acrylamide vs TEOHA concentration.(a) eosin; (b) resorufine

Table 1 shows Rp values, measured under the same experimental conditions ( $\lambda_{\text{irrad}}$  of 535 nm, and absorbance 0.25) for the different dyes used as photoinitiators. Also

this table include the triplet quantum yield of the dyes measured by laser induce opto-acoustic spectroscopy, and some photochemistry parameters relevant to this work.

Table 1. Polymerization rates of acrylamide photoinitiated by different dyes (TEOHA 20 mM), and photochemistry parameters. Water pH 9.5.

Dye	Rp (a.u.)	$\Phi_{\text{q}}$ $\times 10^7$	$\text{pK}$	$\Phi_{\text{T}}$
merbromine	0.455	4	-	0.40
Rose bengal	0.28	6.7	4.2	0.93
Eosin	0.385	1.8	~ 4.0	0.61
Safranine	0.325	6.6	9.2	0.27
Resorufine	0.135	0.2	5.8	0.08

These data show that the more efficient photoinitiator is the merbromine. The photoreduction of the electronically excited states of dyes by amines takes place through electron transfer from the amine forming a charge transfer intermediate (CTI). Among the decomposition steps of this intermediate are the proton transfer from the amine cation radical to form neutral radicals. The species that add to the monomer is the amine radical from the interaction of the triplet dye. Then, it can be expected that photoinitiation efficiency is related to the neutral radical quantum yield. The lack of correlation of  $\Phi_{\text{T}}$  with Rp indicates that other factors have to be considered. The relative efficiencies of the different dyes are discussed in term of the triplet quantum yield, the fraction of triplet quenched by the amine, and fraction of the CTI.

### CONCLUSIONS

The efficiency of dye as photoinitiators of vinyl polymerization is highly dependent on the dye structure. In order to predict their efficiency is necessary to know their photochemical behavior under the polymerization conditions. Moreover, in aqueous polymerizations is important consider the different ionization states of the species involved in the polymerization system.

# POLIMERIZACIÓN DE MONÓMEROS ACRÍLICOS Y METACRÍLICOS USANDO UN NUEVO INICIADOR, $\text{CF}_3\text{OC(O)OO(O)OCF}_3$

K.L. BIERBRAUER<sup>†</sup>, G.A. ARGÜELLO<sup>‡</sup>, y M.C. STRUMIA<sup>†</sup>

<sup>†</sup> Departamento de Química Orgánica, Facultad de Ciencias Químicas - Universidad Nacional de Córdoba - Haya de la Torre y Medina Allende - Edificio de Ciencias II - Ciudad Universitaria - Córdoba (5000) - Argentina

<sup>‡</sup> Departamento de Físico-Química, INFIQC, Facultad de Ciencias Químicas - Universidad Nacional de Córdoba - Ciudad Universitaria - Córdoba (5000) - Argentina

[karinab@mail.fcq.unc.edu.ar](mailto:karinab@mail.fcq.unc.edu.ar) ; [mcs@dqo.fcq.unc.edu.ar](mailto:mcs@dqo.fcq.unc.edu.ar) ; [gaac@mail.fcq.unc.edu.ar](mailto:gaac@mail.fcq.unc.edu.ar)

## INTRODUCCION

Desde los inicios de la Química de los Polímeros, se le ha dado gran importancia al descubrimiento de nuevos iniciadores que permitan obtener, en forma rápida y económica, polímeros con buenos rendimientos y propiedades físico-químicas interesantes (Cerna *et al.*, 2002).

De los iniciadores mas utilizados, pocos son gaseosos. Este tipo de iniciadores pueden ser muy ventajosos al producir reacciones limpias y rápidas, ya sea, en procesos térmicos, fotoquímicos, o en modificación superficial de films (grafting o injerto).

A este respecto, el bis (trifluorometil) peroxi dicarbonato,  $\text{CF}_3\text{OC(O)OOC(O)OCF}_3$ , es una fuente rápida y limpia de radicales perfluorometoxi,  $\text{CF}_3\text{O}^\cdot$ , en fase gaseosa, hecho demostrado recientemente por Argüello *et al* (2000) y García *et al* (2003).

En este trabajo presentamos los resultados hallados de reacciones de polimerización de monómeros del tipo metacrílicos (HEMA y MMA) y acrílicos (AN y AA) usando  $\text{CF}_3\text{OC(O)OOC(O)OCF}_3$  como iniciador radicalario.

## METODOS

Los experimentos fueron llevados a cabo en masa a diferentes condiciones de reacción, variando la temperatura, el tiempo, el porcentaje de iniciador y el tipo de monómero. La manipulación del iniciador se efectuó en una linea de vacío convencional con medidor de presión adosado a la misma.

Los productos obtenidos, convenientemente purificados y secados, fueron caracterizados por espectroscopía FT-IR,  $^{13}\text{C}$  RMN, y cromatografía de exclusión de geles (SEC).

En las condiciones de reacción utilizando 1% de iniciador, temperatura de 60°C, y 30 min. de reacción, los productos poliMMA, poliAN y poliAA, resultaron ser solubles, mientras que el poliHEMA dió prácticamente 100% insoluble.

De los monómeros que condujeron a productos solubles, el poliAA fue el que presentó mejor rendimiento, aumentando éste con el tiempo de reacción. Para este producto,  $M_w$  resultó mayor a los estandares utilizados ( $> 1$  millón). Para el caso del MMA, fue necesario aumentar la concentración de iniciador al 5% para obtener un rendimiento del 17%.

El curioso comportamiento que presentó el HEMA frente al nuevo iniciador respecto a los demás monómeros estudiados, nos condujo a la realización de nuevos experimentos utilizando sólo este monómero. A este respecto, en la Tabla 1 se muestran los resultados más relevantes.

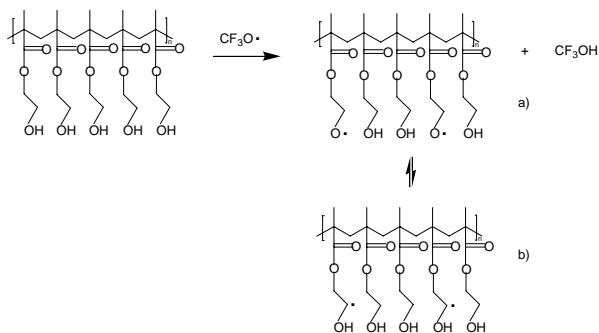
**Tabla 1.** Resultados en la polimerización de HEMA.

Iniciador nuevo (%P/P)	Temp. (°C)	Tiempo de reacción (min.)	Rendimiento Fracción gel (%)
1	60	10	28
1	60	30	100
1	40	360	10
1	25	1140	Prácticamente no reacciona
0,5	60	10	10

Se pudo comprobar que a menores tiempos de reacción (por ejemplo, 10 min.) se obtenía una fracción de polímero soluble (52%,  $M_w = 23800$  y  $M_n = 5870$ ) y una fracción gel (28%).

La rápida formación de productos entrecruzados cuando se usa HEMA como monómero y  $\text{CF}_3\text{OC(O)OOC(O)OCF}_3$  como iniciador, permite suponer la presencia de un camino competitivo de reacción como el que se muestra en la Fig. 1.

No se descartó la posibilidad de que ocurriera alguna fracción de entrecruzamiento debido al EGDMA siempre presente en el HEMA, si bien esta vía debiera ser minoritaria según estudios realizados por otros autores (Huang *et al*, 1997). Más aún, la formación de los productos entrecruzados a través de la vía alternativa fue confirmada a través de la reacción de poliHEMA lineal, puro y seco con el nuevo iniciador, realizada a 60 °C durante 2 hs, la cual condujo a un porcentaje de producto insoluble del 75%. El hecho de que este mecanismo de reacción compita con el mecanismo tradicional de polimerización podría ser adjudicado a la estabilidad de los radicales libres intermedios.



**Fig. 1.** Mecanismo de reacción propuesto alternativo en la polimerización de HEMA utilizando el nuevo iniciador.

La formación del radical libre formado por la pérdida de un H del OH y por la pérdida de un H del carbono vecino al OH, ambos pertenecientes a la cadena pendiente del poliHEMA, están energéticamente favorecidos y más expuestos que en los otros monómeros. Segundo cálculos semiempíricos simples realizados (método AM1), la energía de abstracción de H en el caso a) (Fig. 1) resultó de 98,1 Kcal/mol y para el caso b) (Fig. 1) resultó de 78,5 Kcal/mol. En cambio, los valores energéticos para la formación de los radicales derivados de poliAA (-COO—H, 110,8 Kcal/mol) y poliAN (-C≡N, 135,6 Kcal/mol), no se ven favorecidos. En el caso de poliMMA (-CH<sub>2</sub>—H, 84,6 Kcal/mol), estaría energéticamente más favorecido que el caso a) de la Fig. 1, pero al no observarse entrecruzamiento experimentalmente, se infiere que en este caso los grupos funcionales están espacialmente menos dispuestos y por lo tanto esta reacción no estaría cinéticamente favorecida.

Se realizaron, paralelamente a los ensayos antes mencionados, reacciones de polimerización usando HEMA con otros iniciadores conocidos tales como AIBN y BPO, en las mismas condiciones de reacción en las que se obtuvo el 100% de polímero insoluble con CF<sub>3</sub>OC(O)OOC(O)OCF<sub>3</sub>. Por lo tanto, a 60°C y 1% de cada iniciador, no se observó polimerización ni aún después de calentar durante 4 hs. No obstante, llevada la temperatura a valores mayores (85 °C), se obtuvo producto insoluble en 30 minutos en el caso de AIBN e instantáneamente en el caso de BPO.

Frente a estas últimas observaciones, estaríamos en condiciones de confirmar que el nuevo iniciador es el responsable de los efectos de entrecruzamiento en la polimerización con HEMA. Si bien el mecanismo competitivo de grafting también estaría presente en los otros iniciadores, para el caso del CF<sub>3</sub>OC(O)OOC(O)OCF<sub>3</sub> la reacción se produce a menores temperaturas. Por lo tanto, el grafting es un proceso altamente competitivo, presentando un importante rendimiento cuando el monómero que se usa es HEMA.

## CONCLUSIONES

En este trabajo se estudió la capacidad como iniciador de polimerización de CF<sub>3</sub>OC(O)OOC(O)OCF<sub>3</sub> para monómeros vinílicos como, HEMA, MMA, AA y AN.

De acuerdo a los resultados de polimerización obtenidos, parecería indicar, que la etapa determinante de la reacción de polimerización es el ataque del iniciador al monómero correspondiente. En el caso del HEMA, el iniciador compite con el ataque a la cadena pendiente, las cuales por disponibilidad espacial, podrían estar más expuestas y energéticamente más favorecidas para reaccionar, dando productos insolubles como consecuencia de reacciones de entrecruzamiento. En el caso de AA, se forman productos de muy alto peso molecular, lo cual implica la formación de pocas cadenas creciendo, sobre las cuales se adiciona todo el monómero disponible.

Por otro lado, el nuevo iniciador demostró ser más eficiente en reacciones de entrecruzamiento respecto a otros iniciadores conocidos (AIBN ó BPO) a menores temperaturas de polimerización y usando HEMA como monómero (Brandrup *et al*, 1999).

## AGRADECIMIENTOS

Agradecemos a CONICET y a SECyT-UNC por el apoyo económico. A la Dra. M.S. Cortizo (INIFTA, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata) por las determinaciones de peso molecular y al Dr. G.R. Meira (INTEC, Universidad Nacional del Litoral) por sus útiles sugerencias.

## REFERENCIAS

- Argüello, G.A., Willner, H., Malanca, F.E., "Reaction of CF<sub>3</sub> Radicals with CO and O<sub>2</sub>. Isolation of Bis(trifluoromethyl)peroxydicarbonate, CF<sub>3</sub>OC(O)OOC(O)OCF<sub>3</sub>, and Identification of Bis(trifluoromethyl)trioxydicarbonate, CF<sub>3</sub>OC(O)OOOC(O)OCF<sub>3</sub>", *Inorg. Chem.*, **39**, 1195-1199, (2000).
- Brandrup, J., Immergut, E.H., Grulke, E.A., *Polymer Handbook*, John Wiley, New York (1999).
- Cerna J., Morales G., Eyler G.N., Cañizo A.I., "Bulk polymerization of styrene catalyzed by bi- and trifunctional cyclic initiators", *Jour. App. Polym. Sci.*, **83**, 1-11 (2002).
- García, P., Willner, H., Burgos Paci, M.A., Argüello G.A., "Kinetics of the Termal Decomposition of Bis(trifluoromethyl)Peroxydicarbonate, CF<sub>3</sub>OC(O)OOC(O)OCF<sub>3</sub>", *Int. J. Chem. Kinet.*, **35**, 15-19, (2003).
- Huang, C.W., Sun, Y.M., Huang, W.F., "Curing Kinetics of the Synthesis of Poly(2-hydroxyethyl methacrylate) (PHEMA) with Ethylene Glycol Dimethacrylate (EGDMA) as a Crosslinking Agent", *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.*, **35**, 1873-1889, (1997).

# ELECTRO-POLIMERIZACIÓN DE ACETILENOS (PROPIOLATOS)

G. M. SOTO, J. P. SOTO, M. A. DEL VALLE, F. R. DÍAZ

Facultad de Química, Pontificia Universidad Católica de Chile,  
Av. Vicuña Mackenna 4860 - Macul, casilla 306 – correo 22, Santiago – Chile.  
[gmsoto@puc.cl](mailto:gmsoto@puc.cl) ; [jpsoto@puc.cl](mailto:jpsoto@puc.cl) ; [mdvalle@puc.cl](mailto:mdvalle@puc.cl) ; [fdiaz@puc.cl](mailto:fdiaz@puc.cl)

## INTRODUCCIÓN

Como es conocido, el poli-acetileno posee enlaces simples y dobles alternados a lo largo de la cadena principal, los cuales producen un arreglo lineal de los electrones  $\pi$  que dan como resultado propiedades ópticas, eléctricas y magnéticas características.

El primer reporte de la polimerización de acetileno para dar un polieno lineal de alto peso molecular y con estructura predominantemente *trans* fue realizado por Natta y colaboradores [1]. Sin embargo, el material obtenido era un polvo negro difícil de procesar, insoluble, infusible e inestable al aire, a diferencia de los poli-acetilenos sustituidos que son fáciles de procesar, solubles y estables (mono y di-sustituidos).

Existe una variedad de rutas que han sido documentadas, para la síntesis de poli-acetileno y que se encuentran recopiladas en la Tabla 1.

De los métodos que se muestran en la Tabla 1, el más popular es la polimerización del monómero de acetileno por los catalizadores de Ziegler-Natta y Luttinger. Otra alternativa para polimerizar acetileno la constituyen los métodos indirectos, que incluyen la polimerización de un monómero apropiado para formar un polímero precursor soluble, seguido de una reacción de eliminación térmica [3-7, 9-11], o isomerización [8], para dar *trans* poli-acetileno.

Con respecto al método de polimerización por vía electroquímica, los trabajos concernientes a propiolatos, es decir, acetilenos mono y di-sustituidos, con al menos un grupo ácido carboxílico, son muy escasos. Generalmente, en estos trabajos de electro-polimerización de propiolatos, su obtención se realiza por técnicas potencioscópicas catódicas, generándose poli-propiolatos difíciles de procesar y con características de precipitados, lo cual va en desmedro de su posible utilización en dispositivos electrónicos, diodos electro-luminiscentes, sensores, fotopilas, baterías, materiales de electrodos, etc., que es donde estos materiales tienen mayor posibilidad de aplicación.

Es base a lo anterior, en este trabajo se intenta aportar con información acerca de la electro-polimerización de propiolatos, por técnicas electroquímicas convencionales (voltametría cíclica, escalones de potencial), sobre sustratos electródicos metálicos, con vista a una futura y posible aplicación en dispositivos electrónicos, diodos, etc.

**Tabla 1.** Rutas sintéticas de poli-acetileno [2].

Método
A. Polimerización del monómero de acetileno
1. Iniciación por catalizador de Ziegler-Natta
2. Iniciación por catalizador de Luttinger
3. Iniciación por catalizador de metátesis
4. Polimerización a alta presión
5. Polimerización electroquímica
6. Polimerización sobre superficies de metales oxidados
7. Iniciación por $\text{AsF}_5$
B. Polimerización de otros monómeros que no son acetileno
1. Polimerización por apertura de anillos de ciclooctatetraeno
C. Métodos indirectos
1. Método de Durham
2. Isomerización de poli-benzvaleno
3. Deshidroclorinación de poli-cloruro de vinilo
4. Deshidratación de poli(vinil alcohol)

## PROCEDIMIENTO

La polimerización de ácido propiólico (AP, Fig. 1) se llevó a cabo sobre un sustrato electródico de acero, desde una disolución compuesta por AP 0,1 M y hexafluorofosfato de tetraetilamonio ( $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NPF}_6$ ; TEAPF<sub>6</sub>) 0,1 M, usando como disolvente una mezcla de acetonitrilo-diclorometano en razón 9:1.

Se utilizó la perturbación electroquímica de escalones de potencial para polimerizar AP, encontrándose que el potencial óptimo de polimerización, en esas condiciones electrolíticas, es de 2,500 V durante, 3 h. Previo a la polimerización, para favorecer la adherencia del depósito al sustrato metálico, se realizó un tratamiento al electrodo, que consiste en aplicar un escalón de potencial de 900 mV durante 30 min al electrodo sumergido en disolución de hexafluorofosfato de tetraetilamonio 0,1 M.

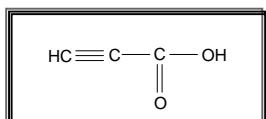


Fig. 1. Monómero: ácido propiólico (acetileno mono-sustituido).

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Fig. 2 se presenta un transiente potencióstático  $i-t$  típico, para el proceso de polimerización de AP, en el cual puede observarse que, después de la caída correspondiente al proceso difusional, la corriente aumenta durante los primeros minutos, para luego alcanzar un valor aproximadamente constante, de alrededor de 1,5 mA. Resultado de este proceso se obtiene una capa no homogénea de polímero sobre la superficie del electrodo, que no queda totalmente recubierto.

Al ensayar sobre otros sustratos electródicos, tales como platino y oro, ha sido imposible que el depósito se adhiera a la superficie electródica, sino más bien queda en disolución, como un precipitado que tiene el aspecto de un polvo.

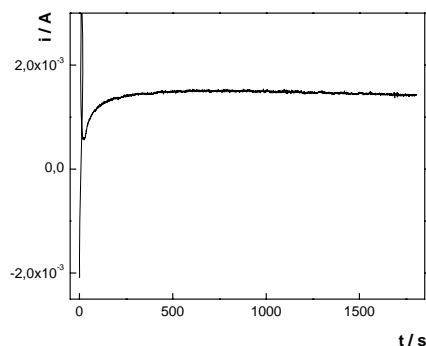


Fig. 2. Transiente  $i-t$  registrado durante la polimerización de AP 0,1 M. E = 2,5 V; TEAPF<sub>6</sub> 0,1 M; CH<sub>3</sub>CN/CH<sub>2</sub>CL<sub>2</sub> = 9:1.

Los métodos de caracterización del depósito obtenido sobre el electrodo de acero se limitaron a microscopía electrónica de barrido (MEB) y espectroscopía de energía dispersada (EED). Dichos análisis se aplicaron a los electrodos de acero con y sin el tratamiento previo y, posteriormente, a los electrodos con depósito para poder compararlos y ratificar la obtención del polímero.

En la Fig. 3 se muestra, a modo de ejemplo, una de las imágenes obtenidas por MEB, en la cual puede apreciarse que el depósito presenta una morfología de tipo coliflor, característica de los poli-acetilenos.

A partir del análisis por EED realizado a los tres tipos de electrodos, se obtuvieron los porcentajes en masa de carbono. Así, para los electrodos con y sin tratamiento previo se tiene 2,7 % y 1,4 %, respectivamente, mientras que para el electrodo con depósito se tiene un 12,8 %. Estos resultados ratificarían que el depósito sobre el electrodo de acero corresponde a un poli-acetileno mono-

sustituido, es decir, un poli-propiolato (ácido propiólico).

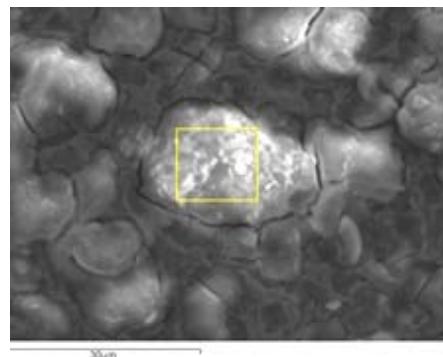


Fig. 3. Microfotografía de poli-AP sobre electrodo de acero.

## CONCLUSIONES

A pesar de no ser un depósito homogéneo, se pudo obtener, por vía electroquímica, un poli-acetileno mono-sustituido sobre un sustrato electródico de acero. A su vez, ha sido posible corroborar las dos razones que explicarían la dificultad que existía para la obtención de este tipo de materiales por métodos electroquímicos: la solubilidad de estos polímeros requiere de tiempos mucho mayores de electrólisis para lograr saturar la interfase, de modo que precipite el depósito; su adherencia a los materiales electródicos comunes es limitada.

## AGRADECIMIENTOS

Se agradece el apoyo financiero de Fondecyt, a través de los proyectos 1020520 y 1050953 y G. M. Soto agradece a Conicyt por beca de doctorado.

## REFERENCIAS

1. G. Natta, G. Mazzanti, and R. Corradini, *Atti. Acad. Naz. Lincei, Rend. Classe Sri. Mat. e Nat.*, [8] 25 (1958) 3.
2. H. Shirakawa, *Synth. Met.*, 69 (1995) 3-8.
3. J. H. Edwards and W. J. Feast, *Polym. Commun.*, 21 (1980) 595.
4. D. White and D. C. Bott, *Polym Commun.*, 25 (1984) 98.
5. G. Leising, *Polym. Bull.*, 11 (1984) 401.
6. P. J. S. Foot, P. D. Calvert, N. C. Billingham, C. S. Brown, N. S. Walker, and D. I. James, *Polymer*, 27 (1986) 448.
7. D. C. Bott, C. S. Brown, J. N. Winter, and J. Barker, *Polymer*, 28 (1987) 601.
8. T. M. Sawyer, D. A. Dougherty, and R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, 110 (1988) 2973.
9. C. S. Marvel, J. H. Sample, and M. F. Roy, *J. Am. Chem. Soc.*, 61 (1939) 3241.
10. C. A. Finch, in *Polyvinyl Alcohol*, John Wiley & Sons, New York, 1973, p 477.
11. K. Maruyama, M. Take, N. Fujii, and Y. Tanizaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 59 (1986) 13.

# EFFECTO DE TEMPO SOBRE LA ELECTRO-POLIMERIZACIÓN DE POLIPIRROL EN MEDIO ACUOSO Y EN MEDIO APRÓTICO

F. HERRERA, M. A. DEL VALLE, F. R. DÍAZ

*Facultad de Química, Pontificia Universidad Católica de Chile,  
Av. Vicuña Mackenna 4860 - Macul, casilla 306 – correo 22, Santiago – Chile.  
fherrerpuc.cl; mdvalle@puc.cl; fdiaz@puc.cl*

## INTRODUCCIÓN

El desarrollo de los polímeros conductores como nuevo tipo de materiales ha concitado la atención de muchos químicos y físicos. El estudio de estos materiales ha permitido, por una parte, la postulación de nuevos conceptos en la ciencia del estado sólido y, por otra, una potencialidad tecnológica, como es la fabricación de dispositivos eléctricos y electrónicos moleculares, baterías de estado sólido, electrodos modificados, sensores, electro-catalizadores, materiales anti-estáticos, anti-corrosivos, diodos electro-luminiscentes, etc.

La electro-síntesis de polímeros conductores surgió cuando A. F. Díaz y col. descubrieron que, oxidando pirrol electroquímicamente, se obtenía un polímero que conducía la electricidad<sup>1,2</sup>. Sin embargo, ésta no resultó ser una propiedad exclusiva de polipirrol, sino que se ha encontrado en toda la familia de polímeros de los heterociclos aromáticos, como tiofeno, furano, selenofeno, azuleno, carbazol, anilina y los derivados sustituidos de todos estos monómeros.

En el proceso de electro-polimerización de estos monómeros influyen numerosos factores, tales como tipo de perturbación aplicada a la interfase electrodo/disolución, potencial y tiempo de aplicación de la perturbación, concentración y naturaleza del monómero y electrólito soporte, disolvente, etc. [4]. Además, estos factores tienen un efecto directo en las propiedades intrínsecas del polímero [3-4].

Por otra parte, existen diversos factores que afectan la eficiencia de los dispositivos electrónicos, como son, principalmente el espesor de la película generada y el grado de ordenamiento de ésta [4]. Sin embargo, tanto el control del espesor de la película formada como el grado de ordenamiento, no se han podido optimizar exitosamente, debido a que, la electro-polimerización ocurre a través de un mecanismo radicalario donde generalmente el dímero es más fácil de oxidar que el monómero, el trímero es más fácil de oxidar que el dímero y así sucesivamente. Este hecho impide generar una película delgada, con un control efectivo de su morfología y su polidispersidad.

En busca de soluciones para esa problemática, se ha considerado el uso de radicales nitróxido estables, como Tempo, Galvinoxil, Proxil, etc. que, desde hace unos años se han utilizado en lo que se conoce como polimerización radicalaria viva, con el fin de “atrapar” las especies radicalarias que se generan durante el proceso de electro-polimerización y, al igual que en la polimerización

radicalaria viva, controlar el crecimiento de las cadenas.

Así, el principal objetivo de este presente ha sido estudiar el efecto de Tempo (“atrapador de radicales, ADR”) sobre las propiedades morfológicas de polipirrol, tanto en medio acuoso como en medio aprótico, de manera de establecer la factibilidad de controlar la morfología de los respectivos depósitos.

## EXPERIMENTAL

La polimerización electroquímica de pirrol se llevó a cabo en una celda tipo ancla a tres electrodos. El substrato electródico empleado para la síntesis es un electrodo de silicio, de 1cm<sup>2</sup> de área geométrica, recubierto con una película delgada de SnO<sub>2</sub>; como contra-electrodo se empleó un alambre de Pt y, como electrodo de referencia se utilizó un electrodo de Ag/AgCl, sin embargo, todos los potenciales están referidos al electrodo de calomelano saturado, ECS. Las disoluciones fueron preparadas empleando como electrólito soporte (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> (TEAPF<sub>6</sub>) 50mM en medio de acetonitrilo anhídrico, o bien, NaClO<sub>4</sub> 0,1M en medio acuoso de pH=7. Antes de cada experiencia estas disoluciones fueron deaireadas burbujeando con argón de alta pureza.

Las películas de polipirrol fueron obtenidas por medio de 30 ciclos voltamétricos sucesivos entre 0,00 V y 1,10 V vs ECS en acetonitrilo anhídrico y entre -0,25 y 0,80 V vs ECS en medio acuoso, empleando un Potenciómetro/Galvanómetro Voltalab PGP201. En ambos casos, la velocidad de barrido de potencial fue de 10 mV·s<sup>-1</sup>. La morfología de estos depósitos se analizaron por microscopía electrónica de barrido, MEB, usando un microscopio modelo Leo 1420VP.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En las Fig. 1 y 2 se presentan los perfiles voltamétricos obtenidos durante la electro-síntesis de pirrol 10<sup>-2</sup> M en presencia de Tempo 10<sup>-2</sup> M en medio aprótico y en medio acuoso, respectivamente. En ellas se observa que, si bien los potenciales de oxidación de ambas especies se desplazan a potenciales mayores cuando se trabaja en medio aprótico, los perfiles potenciodinámicos son análogos. Sin embargo, si estos perfiles se comparan con los que se obtienen en ausencia de Tempo, el fenómeno más destacable es que se requiere un número de ciclos mucho mayor para alcanzar espesores de depósito semejantes. Ello estaría dando cuenta de que en ambos medios el ADR actuaría de la

misma forma, es decir, estaría “atrapando” los radicales que se van generando durante la electro-oxidación, lo que se manifiesta en una menor velocidad de polimerización de este monómero.

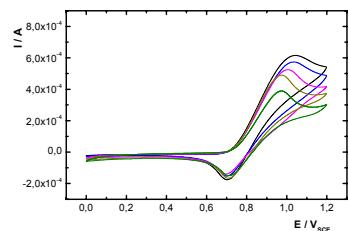


Fig. 1. Perfil I/E correspondiente a la interfase  $\text{SnO}_2$  | py 0,01M | Tempo0,01M | TEAPF<sub>6</sub> 0,1M en medio de CH<sub>3</sub>CN anhídrico.  $V_b = 10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ;

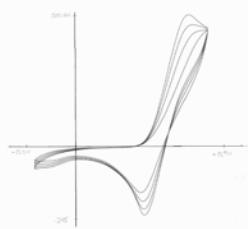


Fig. 2. Perfil I/E correspondiente a la interfase  $\text{SnO}_2$  | py 0,01M | Tempo0,01M | TEAPF<sub>6</sub> 0,1M en medio de acetonitrilo anhídrido.  $V_b = 10 \text{ mV/s}$

El efecto mencionado se contrastó con la morfología de los respectivos electro-depósitos, observada por MEB, cuyo resultado se muestra en las figuras 3 y 4, para polipirrol obtenido en medio acuoso y en las figuras 5 y 6 para depósitos obtenidos en medio de acetonitrilo anhídrido.

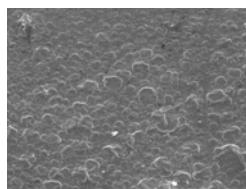
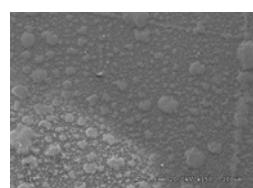
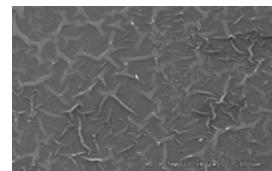


Fig. 3. MEB correspondiente al electro-depósito obtenido en medio acuoso, sin ADR.



En estas microfotografías se aprecia claramente que, la morfología de la película depositada cambia desde un crecimiento fibrilar y desordenado a uno completamente compacto y más uniforme cuando se electro-polimeriza en presencia del ADR. Además, este efecto es independiente del disolvente utilizado. Por último, se intentó correlacionar estos resultados con los de mecanismos de nucleación y crecimiento determinados por método potencióstático, pero fue imposible, debido a que este ADR se oxida a un potencial cercano al del monómero.

## CONCLUSIONES

Se estableció el efecto de Tempo sobre la morfología de la película de pirrol electro-depositada en ambos medios electrolíticos. Los resultados indican que este radical es estable en ambos medios, actuando como un controlador del crecimiento de polipirrol, lo que incide directamente en su morfología.

Actualmente, se determinan las propiedades eléctricas y mecánicas de este material, ya que el efecto aquí demostrado debería manifestarse en mejores propiedades, con respecto a la utilidad de estos electro-depósitos en el desarrollo de dispositivos eléctricos o electrónicos.

## AGRADECIMIENTOS

Se agradece el apoyo financiero de Conicyt por beca de doctorado y por el proyecto AT-4040207.

## REFERENCIAS

1. A. J. Heeger, *Synth. Met.* 125 (2002) 23.
2. A. G. Mac Diarmid, *Synth. Met.* 125 (2002) 125.
3. G. Dian, G. Barbey, B. Decroix, *Synth. Met.* 13 (1986) 281.
4. R. Schrebl, M. A. del Valle, H. Gómez, C. Veas, R. Córdova, *J. Electroanal. Chem.* 380 (1995) 21.
- 5.

## SINTESIS DE POLI(IMINAS) USANDO UN NUEVO TIPO DE MONÓMEROS. CARACTERIZACIÓN Y PROPIEDADES

C. O. SÁNCHEZ<sup>†</sup>, F. P. ALVARADO<sup>†</sup>, C. J. BUSTOS<sup>†</sup>

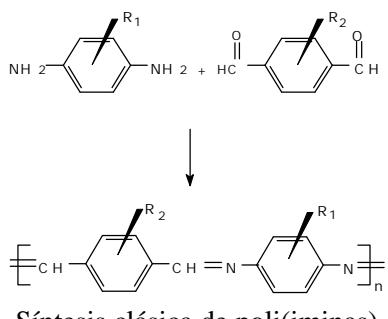
† Facultad de Ciencias, Instituto de Química, Univ. Austral de Chile, Avda. Los Laureles s/n, Is. Teja, Valdivia, Chile

christiansanchez@uach.cl ; cbustos@uach.cl

### INTRODUCCION

Las poli(iminas) son polímeros conjugados, conocidos como poli(azometinos) o polímeros Base de Schiff. Los primeros polímeros reportados, resultaron un material intratable, insoluble y de alto peso molecular, lo que dificultó su caracterización (Adams, 1923).

La ruta sintética clásica para preparer poli(iminas) es por medio de la condensación entre diaminas con dialdehídos o dicetonas aromáticas. La mayoría de ellas se han preparado a partir de tereftalaldehído o isophtalaldehído con fenilendiaminas sustituidas en el anillo aromático (Adams 1923, Wang y col. 2003, Cotter y col. 1972).



Usualmente estos polímeros sustituidos en el anillo aromático son de baja solubilidad y de alta temperatura de fusión lo que hace difícil su caracterización y la preparación de películas. Yang y col. (1991) han logrado aumentar su solubilidad incorporando cloruro de Ga(III) o fosfato de di-m-cresilo. Otro camino de aumentar la solubilidad ha sido incorporando sustituyentes en el anillo aromático, del tipo metil (Morgan y col. 1987), alcoxo (Park y col. 1923, Lee y col. 1989, Reinhardt y col. 1990, Unroe y col. 1991) o trifluorometil (Bryant, 1992). La principal característica de estos materiales es que poseen deslocalización electrónica, propiedades mecánicas, electroluminiscentes, ópticas y de cristal-líquido (Yang y col. 1991, Jenekhe y col. 1991, Yang y col. 1993).

Otro interés de estos polímeros es que pueden formar dendrímeros y coordinar iones metálicos (Cotter y col. 1972), además, en estos últimos años se ha renovado el

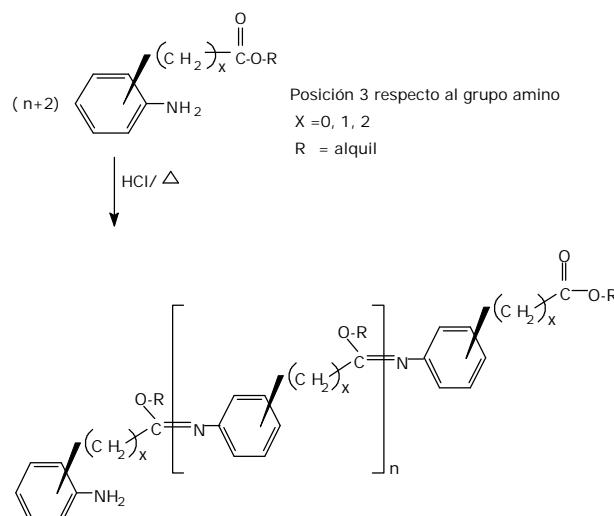
interés por estos materiales debido a que el carácter básico del grupo imina ha permitido protonar el polímero con heteropolianiones con estructura de Keggin los cuales tienen propiedades catalíticas (Stochmal-Pomarzanska y col. 1997, Luzny y col. 1999).

En este trabajo, se informa de la síntesis, caracterización y propiedades de poli(iminas) sintetizadas usando nuevos monómeros, lo que ha permitido introducir, por primera vez, sustituyentes en el carbono del grupo imina.

### METODOS

Las poli(iminas) se prepararon a partir de 3-aminofenil ésteres por condensación térmica con HCl como catalizador. Las muestras se caracterizaron por Espectroscopía FT-IR y HMBC, análisis elemental, termogravimétrico y pesos moleculares.

### RESULTADOS



Modificando las condiciones de síntesis ha sido posible modificar el peso molecular, de este modo usando pequeñas cantidades de catalizador fue obtenido un tetrámero y en mayor proporción un polímero de mayor peso molecular. En todos los casos se obtienen materiales sustituidos en el carbono del grupo imina, por grupos alcoxo e hidroxo lo que ha permitido la solubilización en varios solventes orgánicos y la modificación de su temperatura de transición vítrea. La estabilidad térmica

de los polímeros muestra que aumenta con un aumento del peso molecular.

## CONCLUSIONES

Es posible preparar nuevas polí(iminas) sustituidas por grupos alcoxo e hidroxo en el átomo de carbono del grupo imina, a partir de una serie de nuevos monómeros. Modificando las condiciones de síntesis, fue posible obtener los polímeros con diferente peso molecular y de propiedades.

## REFERENCIAS

- Adams, R., Bullock, R E, Wilson, W. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **45**, 521 (1923)
- Wang, X., Ogino, K., Tanaka, K., Usui, H., *Thin Solid Films*, **438/439**, 75 (2003)
- Cotter, R. J., Matzner, M., *Org. Chem.*, **13B**, 1 (1972)
- Yang, C., J., Jenekhe, S. A., *Chem. Mater.* **3**, 878 (1991)
- Morgan, P. W., Kwolek, S. L., Pletcher, T. C., *Macromolecules* **20**, 729 (1987)
- Park, S.-B., Kim, H., Zin, W.-C., Jung, J. C., *Macromolecules* **26**, 1627 (1993)
- Lee, K. S., Won, J. C., Jung, J. C., *Makromol. Chem.*

**190**, 1547 (1989)

- Reinhardt, B. A., Unroe, M. R., *Polymer Prep.* **31**, 620 (1990)
- Unroe, M. R., Reinhardt, B. A., *Polymer Commun.* **32**, 85 (1991)
- Bryant, R., G., *Polymer Prep.* **33**, 182 (1992)
- Jenekhe, S. A., Yang, C.-J., Vanherzele, H., Meth, J. S., *Chem. Mat.* **3**, 985 (1991)
- Yang, H., Natansohn, A., *Polymer*, **34**, 4135 (1993)
- Stochmal-Pomarzanska, E., Quillard, S., Hasik, M., Turek, W., Pron, A., Lapkowski, M., Lefrant, S., *Synth. Met.*, **84**, 427 (1997)
- Luzny, W., Stochmal-Pomarzanska, E., Prón, A., *Synth. Met.* **101**, 69 (1999)

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el financiamiento de este trabajo a la Dirección de Investigación de la Universidad Austral de Chile, DID, proyecto S-200407.

## EFECTO DE UNA BASE EXTERNA Y LA PREPOLIMERIZACION SOBRE LAS PROPIEDADES DEL POLIPROPILENO OBTENIDO CON CATALIZADORES COMERCIALES ZIEGLER-NATTA

*Nicolino Bracho<sup>1</sup>, William López<sup>3</sup>, Tamara Rajmankina<sup>3</sup>, Hugo Martínez<sup>2</sup>, Francisco Osorio<sup>3</sup>*

*1: Departamento Técnico, Polipropileno de Venezuela, PROPILVEN S. A;*

*2: Lab. de Polímeros, Dep. de Química, Fac. de Ciencias, Univ. de Los Andes;*

*3: Lab. de Polímeros, Dep. de Química, Fac. de Ciencias, Univ. del Zulia.*

e-mail: nicolinobracho@cantv.net

### 1. INTRODUCCIÓN

Los sistemas catalíticos usados actualmente en la industria para la producción de polipropileno isotáctico se basan en catalizadores Ziegler-Natta altamente activos y estereoespecíficos, que contienen en su composición bases de Lewis. Estas pueden ser empleadas durante la preparación del catalizador, base interna (BI), y/o durante la reacción de polimerización, base externa (BE). El desempeño de sistema catalítico depende en gran medida del par específico BI/BE<sup>1-3</sup>. Los sistemas basados en benzoato de etilo/p-tolueno de metilo y ftalatos/alcóxisilanos como par de bases interna/externa, respectivamente, se mencionan en la literatura como cuarta generación<sup>4</sup>.

Recientemente se han utilizado sistemas catalíticos que emplean 1,3-diéteres como BI y se minimiza la cantidad de BE para la producción de PP altamente isotáctico conocidos como quinta generación<sup>1,3,5</sup>. El objetivo de este trabajo fue evaluar el efecto del ciclohexilmetildimetoxisilano utilizado como base externa y la técnica de prepolymerización en el desempeño de dos catalizadores comerciales Ziegler-Natta tipo  $MgCl_2/TiCl_4$ /ftalato (A) y  $MgCl_2/TiCl_4/1,3$  dieter (B), conocidos como catalizadores de cuarta y quinta generación, respectivamente, sobre la actividad y las propiedades del polipropileno.

### 2. PARTE EXPERIMENTAL

#### 2.1 Materiales

Se utilizaron dos catalizadores Ziegler-Natta comerciales de cuarta (A) y quinta (B) generación. Como còcatalizador se empleó el trietil aluminio (TEA), como base externa se utilizó el ciclohexilmetildimetoxisilano (C). El propileno empleado tanto en la prepolymerización, como en la polimerización fue suministrado por la planta de olefinas de Pequiven. Como regulador del peso molecular se empleó hidrógeno.

#### 2.2 Prepolimerización

Se llevó a cabo, durante una hora a 20°C en un reactor de vidrio de 500 ml con agitación mecánica de 100 rpm y una cantidad de propileno suficiente para producir 3 g de PP/g de catalizador a una relación Al/Ti : 3.

#### 2.3 Polimerización

Se realizaron en un reactor autoclave a 70°C y 40 bar de presión durante 1h, utilizando relaciones Al/Ti=300, Al/DE=10 y C<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>=300.

#### 2.4 Caracterización del polímero

Los PP fueron caracterizados mediante porcentaje de índice isotáctico (%II), peso molecular viscosimétrico (M<sub>v</sub>), porcentaje de cristalinidad (%X), índice de fluidez y algunas propiedades de transporte.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En las Tablas 1 y 2 se presentan los resultados experimentales de actividad y propiedades de los PP obtenidos en los sistemas catalíticos estudiados sin y con la etapa de prepolymerización.

La actividad para ambos catalizadores fue afectada por la incorporación de BE, observándose un efecto más pronunciado para el catalizador B, donde se registró una disminución de la actividad de hasta 73%.

La isotácticidad del PP obtenido con el catalizador B sin base externa presentó valor similar a los reportados típicamente con sistemas catalíticos que utilizan bases externas, lo cual representa un beneficio en cuanto al costo de producción. La adición de la BE no mostró efecto significativo sobre la estereoespecificidad del catalizador B, lo que demuestra que la disminución de la actividad corresponde a la desactivación de centros activos isotácticos.

**Tabla 1: Análisis comparativo de resultados obtenidos sin la etapa de prepolymerización**

Condición	Sin C		Con C	
Catalizador Propiedad	A	B	A	B
*Actividad <sup>a</sup>	51.4	54.6	46.5	14.7
% II	73.3	95.8	98.0	98.7
$M_v \cdot 10^{-4}$ g/mol	7.7	11.8	15.0	11.7
% X	29.1	46.9	43.7	46.6
IF (gr/10 min)	>100	19.1	9.9	18.9
DA (g/cc)	--	0.36	0.36	0.32

<sup>a</sup>kgPP/gTi

En trabajos anteriores no se encontró un efecto directo de las BE sobre el  $M_v$ , el efecto observado corresponde a un impedimento estérico que dificulta la inserción del hidrógeno al centro activo de la cadena en crecimiento en sistemas catalíticos con BI poco voluminosa, como es el caso del catalizador A<sup>6</sup>.

En relación a los resultados obtenidos con los sistemas prepolymerizados, se observó una tendencia similar a los obtenidos con los sistemas

**Tabla 2: Análisis comparativo de resultados obtenidos con la etapa de prepolymerización**

Condición	Sin C		Con C	
Catalizador Propiedad	A	B	A	B
Actividad <sup>a</sup>	32.1	54.6	28.8	35.7
% II (g)	72.7	95.8	96.9	98.9
$M_v \cdot 10^{-4}$ g/mol	8.6	11.8	14.3	12.1
% X	29.1	46.9	46.5	51.9
IF (g/10 min)	>100	18.9	11.2	18.6
DA (g/cc)	--	0.47	0.43	0.43

<sup>a</sup>kgPP/gTi

sin prepolymerizar, a excepción de los valores de densidad aparente, que mostraron una incremento significativo en sistemas prepolymerizados, valores éstos típicos a los obtenidos industrialmente en Propilven.

#### 4. CONCLUSIONES

Estos resultados muestran que el catalizador B sin BE es capaz de producir PP altamente isotáctico con mayor actividad y mejor respuesta al hidrógeno, que los catalizadores de cuarta generación utilizados típicamente. Sin embargo, debido a la baja densidad aparente obtenida, se hace necesario la etapa de prepolymerización para su utilización industrial en la planta de Propilven.

#### 5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Gerencia de Manufactura de Propilven por permitir la ejecución de este trabajo en sus instalaciones.

#### 6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] PATER, J.T. M., WEICKERT, G., VAN SWAAIJ, W.P.M. *Chem. Eng. Sci.* 57: 3461-3477, 2002.
- [2] BUSICO B., CORRADINI P., DE MARTINO L., GRAZIANO F., IADICCICO A. *Makromol. Chem.* 192: 49-57, 1991.
- [3] SACCHI, M.C., FORLINI, F., TRITTO, I., LOCATELLI, P., MORINI, G., NORISTI, L., ALBIZZATI, E. *Macromolecules*. 29: 3341-3345, 1996.
- [4] NORISTI L., BARBE P., BARUZZI G. *Makromol. Chem.* 192: 1115-1127, 1991.
- [5] ALBIZZATI, E., GIANNINI, U., MORINI, G., GALIMBERTI, M., BARINO, L., SCORDAMAGLIA, R. *Makromol. Symp.* 89: 73-89, 1995.
- [6] N. BRACHO, W. LÓPEZ, T. RAJMANKINA IX Simposio Latinoamericano de Polímeros-VII Congreso Iberoamericano de Polímeros, España, 2004, vol. 1, 344.

# SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NOVEL BIFUNCTIONAL MONOMERS BASED ON GERMARYLENE OR SILARYLENE UNITS: 4,4'-(R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>-SILYLENE)BIS(PHENYL CHLOROFORMATES) AND 4,4'-(R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>-GERMYLENE)BIS(PHENYL CHLOROFORMATES)

C.A. TERRAZA, L.H. TAGLE, F. CONCHA

Department of Organic Chemistry, Faculty of Chemistry, Pontificia Universidad Católica de Chile, Casilla 306, Santiago, Chile. e-mail: [cterraza@puc.cl](mailto:cterraza@puc.cl), FAX: 56-2-686 47 44  
[cterraza@uc.cl](mailto:cterraza@uc.cl) ; [ltagle@uc.cl](mailto:ltagle@uc.cl) ; [fjconchn@uc.cl](mailto:fjconchn@uc.cl)

## INTRODUCTION

Polyfunctional compounds are used in the polycondensation process. Thus, poly(esters) can be synthesized from diols by esterification with diacids or ester interchange with diesters. Poly(amides) can be synthesized by the reactions of diamines with diacids or diacyl chlorides and by the self-condensation of amino acids. These polymers and other as poly(carbonates), poly(thiocarbonates) and poli(imides) have been obtained and studied in functions of their chemical, reological and mechanic properties in several industrial applications. Poly(urethanes) can be prepared from reaction of diols with diisocyanates or reaction between diamines and bis(chloroformates).

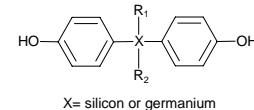
Thames et al. [1] synthesized and characterized a silicon-containing bis(ethylcarbamate) from bis(4,4'-phenylisocyanate)dimethylsilane and a diol employing DMF as solvent. Also we have described the synthesis of polyurethanes of low molecular weight containing silicon and/or germanium as central atom [2,3]. We have developed reactions between bis(chloroformates) and aromatic diamines, employing 4,4'-(dimethylgermylene)bis(phenyl chloroformates) and 4,4'-(dimethylsilylen)bis(phenyl chloroformates).

In this work, we are reporting the synthesis and characterization of novel bis(chloroformates), which contain germylene or silarylene units. The principal structural variation is in the groups bonded to heteroatom (alkyl or aryl group) which would modify the properties of the poly(urethanes) to obtain.

## METHODS

### Synthesis of bisphenols: bis(4-hidroxyphenyl)R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>-silane and bis(4-hidroxyphenyl) R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>-germane

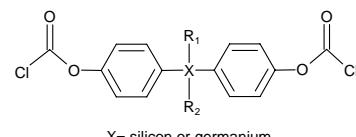
In this section, we are completing the spectroscopic information of some bisphenols derivatives already reported, which were employed in the preparation of the bis(chloroformates) corresponding. Likewise, we are reporting the synthesis, based on Davidsohn's work [4] and full spectroscopic characterizations of a new derivative (IV).



**Fig. 1.**- X= silicon (**I**: R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>= Ph, **II**: R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>= Et, **III**: R<sub>1</sub>= Ph, R<sub>2</sub>= Me [5], **IV**: R<sub>1</sub>=Et, R<sub>2</sub>= Me) and X= germanium (**V**: R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>=Ph [4,6] **VI**: R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>= Et [7]).

### Synthesis of 4,4'-(R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>-silylene)bis(phenyl chloroformates) and 4,4'-(R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>-germylene)bis(phenyl chloroformates)

The preparations of the news bis(chloroformates) units is based on the route reported for Liu et al [12]. We have modified this technique for including of silicon or germanium as central atom [3].



**Fig. 2.**- X= silicon (**VII**: R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>= Ph, **VIII**: R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>= Et, **IX**: R<sub>1</sub>= Ph, R<sub>2</sub>= Me, **X**: R<sub>1</sub>=Et, R<sub>2</sub>= Me) and X= germanium (**XII**: R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>=Ph, **XIII**: R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>= Et).

## RESULTS AND DISCUSSION

The synthesis of bis(4-hidroxyphenyl)R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>-silanes and bis(4-hidroxyphenyl) R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>-germanes (Fig. 1) was developed following the route established for Davidsohn et al. [4] for organometallic bis(*p*-hidroxyphenyl) derivatives of group IV elements. So, *p*-bromophenol was the common substrate for the synthesis all bisphenols. The products are white-solid after treatment with n-hexane, n-heptane or petroleum ether with melting point up 120°C. The yields, in general, are good obtaining values between 50-80% depending of R<sub>1</sub> and R<sub>2</sub> groups' nature.

All bisphenols are insoluble in non-polar solvent like benzene or toluene, partial soluble in CHCl<sub>3</sub> and highly soluble in THF and acetone.

The synthesis of bis(chloroformates) (Fig. 2) is based on the reaction in basic medium, of phosgene and a aliphatic or phenolic hydroxyl group. Secondary and tertiary amines are used as hydrogen chloride acceptor minimizing so the acid-catalyzed side reaction and also for increasing the rate of reaction. Usually, the medium is

an non-polar solvent like toluene or benzene, though a minor portion of THF can be added for the complete dissolution of bisphenol [9]. The phosgene can be condensed in the reaction medium at 0°C or used as a toluene solution.

We have already reported the synthesis and characterization of 4,4'-(dimethylsilylene)bis(phenyl chloroformate) and 4,4'-(dimethylgermylene)bis(phenyl chloroformate) [2]. These compounds were obtained from the respective diphenols using a phosgene-toluene solution and a mixture of N,N-dimethylaniline and 4-(N,N-dimethylamino) pyridine as basic medium.

The novel bifunctional monomers were obtained following this route. So, from the respective bisphenol, bis(chloroformate) derivatives containing silicon or germanium as central atom were prepared and characterized. The yields are variable and apparently do not show a clear relation with the heteroatom present or the nature of the R<sub>1</sub> and R<sub>2</sub> groups.

4,4'-(Diethylsilylene)bis(phenyl chloroformate), 4,4'-(ethylmethylsilylene)bis(phenyl chloroformate) and 4,4'-(diethylgermylene)bis(phenyl chloroformate) were obtained like a slightly yellow-oil. These oils were purified using a silica gel column whit toluene as eluant, developing several experimental attempts to obtain them as solid sample. The structures proposed for these bis(chloroformates) and the solid-samples (**VII**, **IX** and **XII**), after re-crystallizing from n-hexane, are in agreement whit the EA, NMR and IR spectroscopic dates obtained (Table 1).

Respect to the thermal stability of the bis(chloroformate) evaluated from their melting point, the silicon-containing compounds show an increasing with the side of substitute. On the other hand, the replacement of silicon for germanium maintains the phenyl groups as substituted (samples **VII** and **XII** respectively), is indicating of the minor thermal stability of C-Si bond respect to C-Ge. This fact is due to the particular electronegative values of heteroatoms, which confer a higher polar character to silicon-carbon bond [10]. The bis(chloroformate) are all highly soluble in toluene, chloroform and acetone.

In general, the chemical shifts for the <sup>29</sup>Si follows the same pattern in both compounds kids; bisphenols and bis(chloroformates), showing in all cases a single signal at high field with negative values. At greater side of R<sub>1</sub> or R<sub>2</sub> when these are n-alkyl groups, the chemical shift is shifting to low field (Et/Et, Et/Me and Me/Me substitutions). This effect would be attributed to minor inductive electronic contribution of ethyl group relative to

methyl group. When a n-alkyl group is displaced for a phenyl ring, the chemical shift achieves more negatives values (-12.0 ppm and -14.6 ppm with one or two substitution respectively). The phenyl group present two effects: the donor electronic inductive effect (+I) and an eventual backbonding involving the overlap of  $\pi$  orbital of the aromatic ring and the d orbital of silicon atom. These facts would induce a higher electronic density on the silicon atom, shifting their signal to higher field. Similar trend in the chemical shift values have been observed in different sort of organosilicon polymers [5,11,12].

## CONCLUSIONS

4,4'-(Diethylsilylene)bis(phenyl chloroformate), 4,4'-(ethylmethylsilylene)bis(phenyl chloroformate) and 4,4'-(diethylgermylene)bis(phenyl chloroformate) were obtained like a slightly yellow-oil, while than 4,4'-(diphenylsilylene)bis(phenyl chloroformate, 4,4'-(methylphenylsilylene)bis(phenyl chloroformate) and 4,4'-(diphenylgermylene) bis(phenyl chloroformate) were obtained as white solid. The thermal stability of the products in general was higher in samples containing germanium, respect to whose containing silicon..

## REFERENCES

1. Thame SF, Malone KG (1993) *J Polym Sci: Part A. Polym Chem* 31:177
2. Terraza CA, Tagle LH, Leiva A, Vega JC (2004) *Polym Bull* 52:101
3. Terraza CA, Tagle LH, Leiva A (2005) *Polym Bull*. Submitted
4. Davidsohn W, Laliberte BR, Goddard CM, Henry MC (1972) *J Organometal Chem* 36:283
5. Tagle LH, Terraza CA, Ahlers W, Vera C (2005) *J Chil Chem Soc*, accepted
6. Tagle LH, Vega JC, Díaz FR, Radic D, Gargallo L, Valenzuela P (2000) *JMS Pure Appl Chem* A37(9): 997
7. Tagle LH, Terraza CA, Alvarez P, Vega JC (2005) *J. Macromol Sci: Part A. Pure Appl Chem* 42:301
8. Liu J, Yee AF (1998) *Macromolecules* 31:7865
9. Jho JY, Yee AF (1991) *Macromolecules* 24(7):1590
10. [www.webelements.com](http://www.webelements.com)
11. Factor A, Engen PT (1993) *J Polym Sci: Part A* 31:2231
12. Uhlig W (2002) *Prog Polym Sci* 27:255

# SINTESIS Y CARACTERIZACIÓN NUEVOS POLI(ESTERES) QUE INCORPORAN DOS ATOMOS DE SILICIO O DE GERMANIO EN SU UNIDAD REPETITIVA

LUIS H. TAGLE, CLAUDIO A. TERRAZA, PATRICIA ALVAREZ.

Facultad de Química, Departamento de Química Orgánica, Pontificia Universidad Católica de Chile, Santiago, Casilla 302, Correo 2, Santiago, Chile. E-mail: cterraza@puc.cl

## INTRODUCCION

Este trabajo describe la síntesis y caracterización de nuevos poli(ésteres) derivados de difenoles y cloruros de diácido que contienen silicio o germanio como átomo central. Esta particularidad, conlleva a que la unidad remitente de la cadena macromolecular, porte dos heteroátomos (silicio o germanio), enlazados a grupos alquilos de longitud variable (Me, Et y n-Bu). Como método de polimerización se utilizó la catálisis por transferencia de fases, empleando para ello, catalizadores orgánicos del tipo sal de amonio.

## PROCEDIMIENTO

### Síntesis de los difenoles y dicloruros de ácido, conteniendo silicio o germanio en su estructura.

La síntesis de los difenoles bis(4-hidroxifenil)dietsilano, bis(4-hidroxifenil)etilmetsilano, bis(4-hidroxifenil)dietylgermanio y bis(4-hidroxifenil)dibutilgermanio se realizó a partir de 4-bromofenol y diclorodietilsilano, dicloroetilmetsilano, diclorodietilgermanio o diclorodibutilgermanio respectivamente. Para esto, se recurrió al método descrito por Davidsohn et al. (1) (Fig. 1).

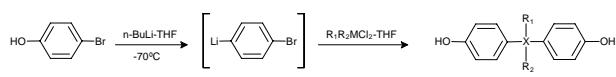


Fig. 1 Ruta para la síntesis de los difenoles

Los cloruros de diácido se sintetizaron en tres etapas. Primero se sintetizaron los ditolil derivados de acuerdo al procedimiento descrito en la literatura (2). Para esto, se hizo reaccionar diclorodietilsilano, dicloroetilmetsilano, diclorodietilgermanio o diclorodibutilgermanio y 4-bromotolueno en presencia de litio metálico seguido de hidrólisis ácida. Los ditolil derivados así obtenidos, se oxidaron a los diácidos carboxílicos respectivos mediante la acción de KMnO<sub>4</sub> en medio básico (oxidación alifática) (3). Los cloruros de diácidos se obtuvieron por reacción de estos últimos con SOCl<sub>2</sub> de acuerdo al método tradicional (Fig. 2).

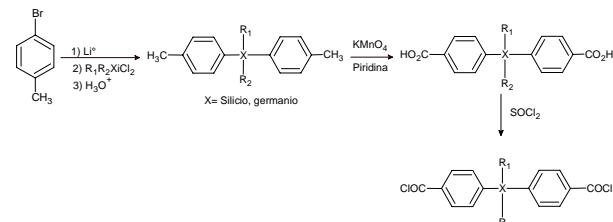


Fig. 2. Síntesis de los bicloruros de ácido a partir de 4-bromotolueno.

### Síntesis de los poli(ésteres)

Al igual como se ha empleado para la obtención de otros poli(ésteres), poli(carbonatos) y poli (tiocarbonatos) sililados o germanizados (4), las polimerizaciones se realizaron en condiciones de transferencia de fases, usando un sistema bifásico CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/NaOH acuoso. Los agentes de transferencia de fases utilizados son: bromuro de tetrabutilamonio (TEBAB), cloruro de benciltrietilamonio (TEBAC) y (ALIQUAT<sub>336</sub>). Cada polimerización se realizó empleando tres relaciones NaOH/difenol (2/1, 3/1 y 4/1 mol/mol), manteniendo el volumen total de las fases constante.

Los monómeros y los poli(ésteres) fueron caracterizados empleando técnicas de espectroscopía IR, <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C y <sup>29</sup>Si RMN y los datos obtenidos concuerdan con las estructuras propuestas en la fig. 3.

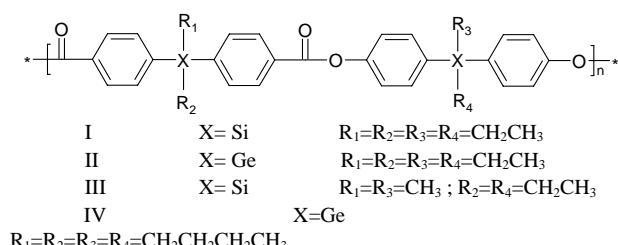


Fig. 3. Unidad repetitiva para los poli(ésteres) preparados, empleando la transferencia de fases.

## RESULTADOS Y CONCLUSIONES

De los análisis espectroscópicos realizados, tanto los monómeros bifuncionales sililados y germanizados, así como también los poli(ésteres) derivados de éstos, coinciden con las estructuras propuestas. En particular, los poli(ésteres) preparados, presentan espectros de RMN de gran definición, lo que hace suponer, junto a los valores de viscosidad obtenidos, que se trata de polímeros de bajo peso molecular, probablemente altos oligómeros.

Para la síntesis de los poli(ésteres) silitados simétricamente sustituidos con dos grupos etilo (I), se observa una disminución en los rendimientos a medida que aumenta la concentración de NaOH en el medio de reacción. Este hecho no es tan marcado en el caso de los polímeros conteniendo germanio en su estructura, y probablemente se deba a la menor electronegatividad del silicio frente al germanio. Esto último lleva a que el ion difenolato silitado sea menos ácido que el análogo germanizado, influenciado negativamente el proceso de transferencia de fases y por ende la propagación de cadena.

Para cualquiera de las tres concentraciones de NaOH utilizada, los rendimientos y viscosidades, en general, fueron mayores al utilizar el agente de transferencia de fases.

Para los poli(ésteres) silitados con sustitución asimétrica etil-metil (III), se obtuvieron mejores rendimientos y viscosidades comprendidas entre 0,13 y 0,18 asociadas a los mayores tamaños moleculares de las series preparadas.

En los poli(ésteres) de dietilgermanio (II) se observa un aumento del rendimiento en las polimerizaciones desarrolladas en ausencia de catalizador con respecto a las que si lo usan. Esto no ocurre al examinar las viscosidades, las cuales son mayores en los sistemas no catalizados. Similares resultados se observan para los poli(ésteres) germanizados con sustitución simétrica n-butílica (IV).

## REFERENCES

- 1.- W. Davidsohn, B.R. Laliberte, C.M. Gorddad, M. C. Henry, *J. Organomet. Chem.* 36, 283 (1972)
- 2.- H.K. Kim, M: K. Ryu y S.M. Lee, *Macromolecules*, 30, 1236 (1997).
3. H.N. Kovacs, A.D. Delman, B.B. Simms, *J. Polym. Sci.*, Part A-1, 6, 2103, 1968.
4. a) L.H. Tagle, F.R. Díaz, M. Núñez, F. Canario, *Intern. J. Polym. Mater.*, 52, 287, 2002, b) L.H. Tagle, *Macromol. Symp.*, 199, 499, 2003, c) L.H. Tagle, F.R. Díaz, J.C. Vega, M. Quezada, P. Guerrero, *J. Inorg. Organomett. Polym.* 13(1), 21, 2003, d) L.H. Tagle, F.R. Díaz, J.C. Vega, P. Valenzuela, *Eur. Polym. J.*, 39, 407, 2003, e) L.H. Tagle, J.C. Vega, F.R. Díaz, D. Radic, L. Gargallo, P. Valenzuela, *J.M.S. Pure Appl. Chem.* A37(9), 997, 2000, f) L.H. Tagle, C.A. Terraza, P. Alvarez, J.C. Vega, *J. Macromol. Sci.*, Part-A: *Pure Appl. Chem.*, 42, 301, 2005, g) L.H. Tagle, C.A. Terraza, W. Ahlers, C. Vera, *J. Chil. Chem. Soc.*, 2005, aceptado.

# SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE BIS(4-CLOROCARBOXIFENIL)METIL-n-OCTILSILANO

L.H.TAGLE, L.E. LÓPEZ, C.A.TERRAZA

Departamento de Química Orgánica, Facultad de Química, Pontificia Universidad Católica de Chile, Casilla 302, Correo 2, Santiago, Chile, [cterraza@puc.cl](mailto:cterraza@puc.cl)

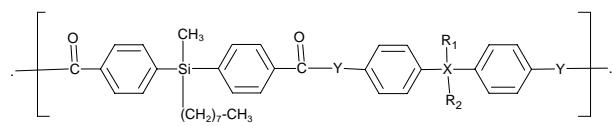
## INTRODUCCION

Polímeros de condensación, tales como poli(amidas), poli(ésteres), y poli(imidas) conteniendo Si y/o Ge en la cadena principal y enlazados a grupos aromáticos y alifáticos han sido poco descritos.

Es posible encontrar en la literatura algunas referencias de trabajos donde pequeños grupos alquilo se han unidos a los heteroátomos, estudiándose algunas de sus propiedades, principalmente las térmicas. Por otro lado, polímeros de condensación conteniendo heteroátomos de Si o Ge en la unidad repetitiva y enlazados a un grupo alquilo de tamaño superior a C<sub>4</sub> como cadena lateral, no han sido descritos.

En los últimos años, nos hemos dedicado a la síntesis de polímeros de condensación usando principalmente, la catálisis de transferencia de fases como método de polimerización. Esta técnica muestra ventajas comparativas respecto a la polimerización en interfase o en solución como son la rapidez y lo suave del medio de reacción. En este sentido, se ha estudiado la influencia de la naturaleza del catalizador en el rendimiento y en el valor de la viscosidad inherente de los polímeros obtenidos. La principal limitación de esta técnica puede ser la insolubilidad de la cadena polimérica en el medio de reacción, ya que este parámetro posee un efecto importante en el peso molecular final del material polimérico.

El objetivo de este trabajo es sintetizar nuevos compuestos difuncionales sililados (ditolil y diácido) con sustitución de un grupo alquilo de gran tamaño (C<sub>8</sub>) sobre el átomo de silicio. Estos son utilizados como precursores sintéticos del dicloruro de ácido respectivo, el cual podrá ser empleado en la preparación de nuevos poli(ésteres) o poli(amidas) de tipo peine.



X= Si o Ge (eventualmente C); Y= O (poli(éster)), NH (poli(amida))

**Figura 1.** Unidad repetitiva de algunos de los tipos de poli(ésteres) y poli(amidas) susceptibles de preparar a partir del nuevo derivado sililado.

Tal como se muestra en la figura 1, la complejidad estructural de la unidad repetitiva de estos polímeros estará determinada no sólo por la presencia de la cadena C<sub>8</sub> incorporada a través de dicloruro, sino que también, por la naturaleza del difenol, diol o diamina empleada. Estos últimos, podrán incorporar unidades silarileno o germanileno, así como también diversos grupos alquilo y/o arilo como sustituyentes de los heteroátomos.

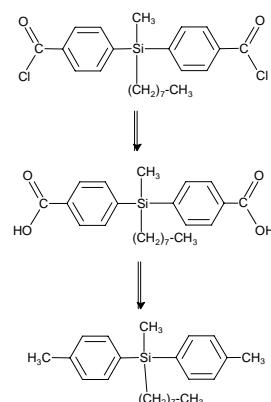
## PROCEDIMIENTO

La obtención de bis(4-clorocarboxifenil)metiln-octilsilano contempla tres etapas sucesivas: La síntesis del derivado ditolil, la preparación del diácido a partir del ditolil derivado y finalmente, la obtención del dicloruro sililado (Figura 2). Esta secuencia de reacciones, la hemos empleado con altos rendimientos, en la preparación de diversos dicloruros de ácido conteniendo silicio o germanio, (1-4).

La caracterización de los precursores y del producto final, se realizó empleando técnicas espectroscópicas de IR-TF y de RMN de <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C y <sup>29</sup>Si. Asimismo, se realizaron registros de microanálisis elemental.

## RESULTADOS Y DISCUSIONES

La preparación del derivado ditolil (bis(4-metilfenil)metiln-octilsilano) se realiza a partir de 4-bromotolueno (Aldrich) según ha sido descrito por Kim et al. (5). Utilizando el bicloruro de metiln-octilsilano (Aldrich), se obtuvo un líquido de color amarillo de consistencia aceitosa (55%). el cual presenta una temperatura de ebullición de 121-124°C/20 mmHg aproximadamente.

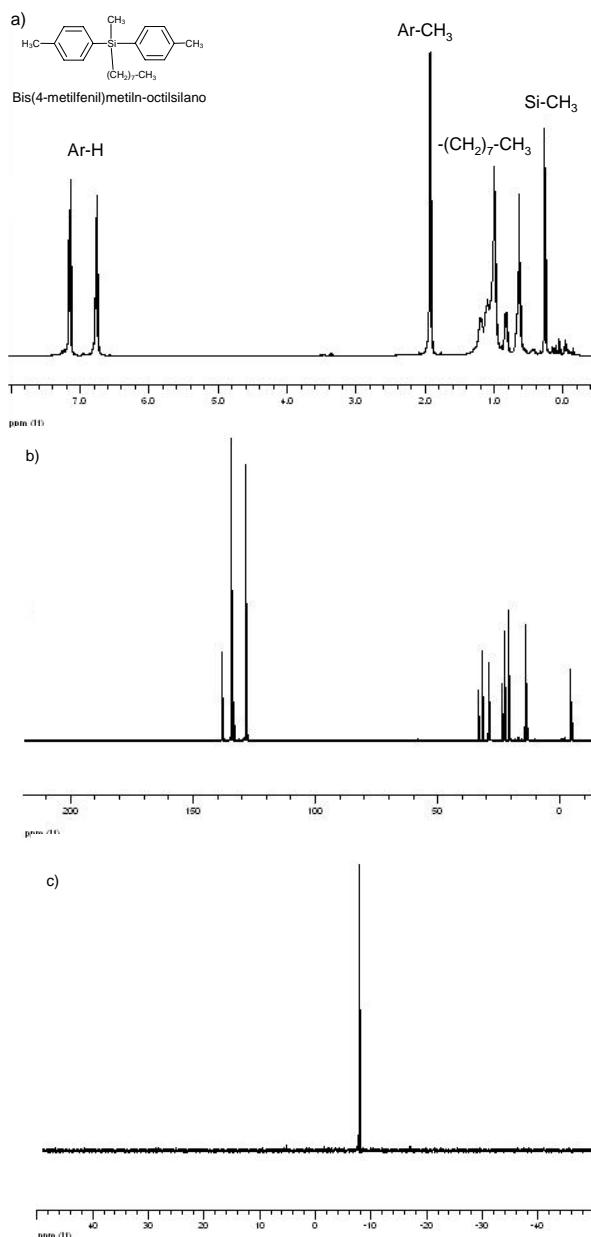


**Figura 2.** Estructura de los compuestos sililados con sustitución C<sub>8</sub> sobre el átomo de silicio.

Empleando KMnO<sub>4</sub> (Merck) acuoso en medio básico (piridina), el grupo metilo aromático fue sometido a oxidación según el procedimiento descrito por Kovacs et al. (6). De esta forma, fue posible aislar bis(4-carboxifenil)metiln-octilsilano como un sólido de color blanco (66%) con una temperatura de fusión comprendida entre 89-91°C.

Bis(4-clorocarboxifenil)metiln-octilsilano fue sintetizado empleando técnicas habituales a partir del diácido respectivo (7). Para ello, el precursor inmediato, fue calentado a reflujo en presencia de SOCl<sub>2</sub> (Merck),

aislándose finalmente un líquido de color levemente amarillo (50%)



**Figura 3.** Espectros de a) RMN <sup>1</sup>H, b) <sup>13</sup>C y c) <sup>29</sup>Si para el ditolil sililado, registrado en CDCl<sub>3</sub> (400 MHz).

Los análisis espectroscópicos (IR y RMN) y los resultados de microanálisis elemental, concuerdan con las estructuras propuestas.

La figura 3 muestra los espectros de RMN de <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C y

de <sup>29</sup>Si para el ditolil bis(4-metilfenil)metiln-octil silano. En ellos resalta el desplazamiento a alto campo que sufren los protones del grupo metílico unido directamente al átomo de silicio (0,28 ppm aproximadamente), así como también el apantallamiento sobre los átomos de carbono directamente unidos a él.

## REFERENCIAS

1. L.H. Tagle, C.A. Terraza, W. Ahlers, C. Vera, J. Chil. Chem. Soc., 2005, aceptado.
2. L.H. Tagle, C.A. Terraza, P. Alvarez, J.C. Vega, J. Macromol. Sci., Part-A: Pure Appl. Chem., 42, 301, 2005
3. L.H. Tagle, Macromol. Symp., 199, 499, 2003
4. L.H. Tagle, F.R. Díaz, J.C. Vega, P. Valenzuela, Eur, Polym. J., 39, 407, 2003
- 5.-H.K.Kim, M.K. Ryu y S.M. Lee, Macromolecules, 30, 1236, 1997
6. H.N. Kovacs, A.D. Delman, B.B. Simms, J. Polym. Sci., Part A-1, 6, 2103, 1968.
7. A.I. Vogel, "Practical Organic Chemistry", 3<sup>th</sup> Ed., Longman, London, 1970.

## NUEVAS COPOLIMERIZACIONES DE ESTIRENO MEDIANTE SISTEMA INICIADOR $\text{Ph}_2\text{Zn}$ -METALOCENO-MAO

F. M. RABAGLIATI<sup>1</sup>, M.A. SAAVEDRA<sup>1</sup>, M.G. VIDAL<sup>1</sup>, F. J. RODRÍGUEZ<sup>1</sup>, A. ALLA<sup>2</sup>, A. MARTINEZ DE ILARDOUYA<sup>2</sup>, S. MUÑOZ-GUERRA<sup>2</sup>

1) Grupo de Polímeros, Facultad de Química y Biología, Universidad de Santiago de Chile, Casilla 40, Correo 33, Santiago, Chile. E-mail: frabagli@lauca.usach.cl

2) Grupo de Polímeros, Departamento de Ingeniería Química, Universidad Politécnica de Cataluña, ETS de Ingeniería Industrial de Barcelona, Diagonal 647, Barcelona 0828, España

En estudios previos de copolimerización de estireno por sistemas iniciadores  $\text{Ph}_2\text{Zn}$ -metaloceno-MAO, hemos informado de las copolimerizaciones con monómeros estireno-substituidos, S/RS,<sup>1-3</sup> y también con comonómeros 1-alquenos, S/1-C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>.<sup>4</sup>

Las copolimerizaciones dependen tanto del metaloceno incluido en el sistema iniciador, como del comonómero empleado. Las mayores conversiones y más alta estereorregularidad, entre los metalocenos empleados, corresponde al medio metaloceno ciclopentadienil titanio tricloruro,  $\text{CpTiCl}_3$ . En los sistemas  $\text{Ph}_2\text{Zn}$ -metaloceno-MAO, resulta determinante la inclusión de  $\text{Ph}_2\text{Zn}$  tanto en cuanto a conversión a polímero como a estereospecificidad del polímero obtenido.

Nuestros resultados indican que el tipo de sustituyente en el anillo benceno del estireno, dador o aceptor de electrones, resulta determinante en cuanto al proceso de polimerización. Así aquellos sustituyentes en posición para con efecto I+, (Fig. 1), favorecen la polimerización mientras que los con efecto I- la desfavorecen.

Por otra parte, el proceso de polimerización resulta afectado no sólo por efectos eléctricos sino que también por efectos estéricos. Así la copolimerización de estireno con dimetilestireno y también con trimetilestireno, como con  $\alpha$ -metilestireno, se dificulta obteniéndose actividades más bajas y menor capacidad de estereospecificidad (Fig. 2).

Las copolimerizaciones se efectuaron en atmósfera de argón, en reactores tipo Schlenk provistos de agitación magnética, en tolueno a 60°C, durante el tiempo requerido. Los polímeros obtenidos se recuperaron por precipitación en metanol frío. Se caracterizaron por <sup>1</sup>H-RMN, <sup>13</sup>C-RMN, DSC, y CPG.

El objetivo del presente estudio es agregar información adicional sobre la copolimerización de estireno mediante sistemas difenilcinc-metaloceno-MAO, con la finalidad de mejorar las propiedades del poliestireno. Así, en esta comunicación se presenta los resultados de nuevas experiencias de copolimerización de estireno con alquilestirenos mediante sistemas  $\text{Ph}_2\text{Zn}$ -metaloceno-MAO y se incluye resultados exploratorios respecto a copolimerización de estireno con monómeros dieno.

### Agradecimientos

A DICYT-USACH y FONDECYT Grant 101-0036, por financiamiento parcial. A CONICYT-DURSI por

proyecto de intercambio 2002-6-097

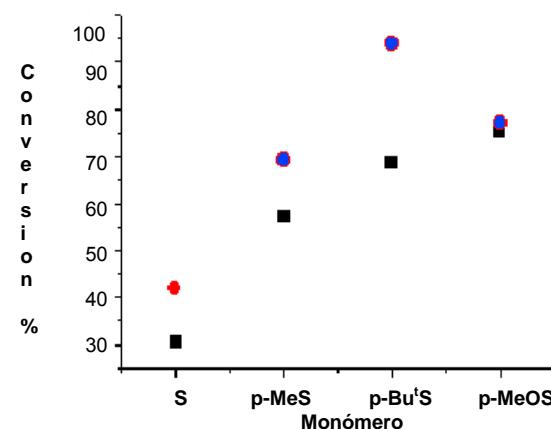


Figura 1. Homopolimerización de estireno y de estirenos p-substituidos mediante sistema iniciador: (■)  $\text{CpTiCl}_3$ -MAO y (●)  $\text{Ph}_2\text{Zn}$ - $\text{CpTiCl}_3$ -MAO.

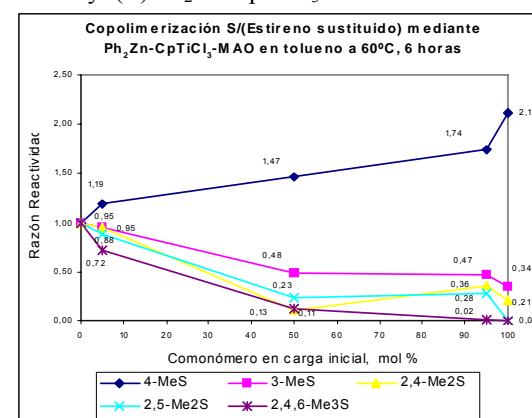


Figura 2. Copolimerización S/RS, mediante sistema iniciador  $\text{Ph}_2\text{Zn}$ - $\text{CpTiCl}_3$ -MAO en tolueno, 6 horas a 60°C.

### Referencias

1. FM Rabagliati, MA Pérez, RA Cancino, MA Soto, FJ Rodríguez, CJ Caro, Macromol. Symp., 2003, **192**, 13
2. FM Rabagliati, MA Pérez, FJ Rodríguez, CJ Caro, N Crispel, Polym. Intl., 2005, **54**, 437
3. FM Rabagliati, FJ Rodríguez, A. Alla, S. Muñoz-Guerra, Polym. Intl., Enviado
4. FM Rabagliati, RA Cancino, A. Martínez de Ilarduya, S. Muñoz-Guerra, Eur. Polym. J., 2005, **41**, 1013