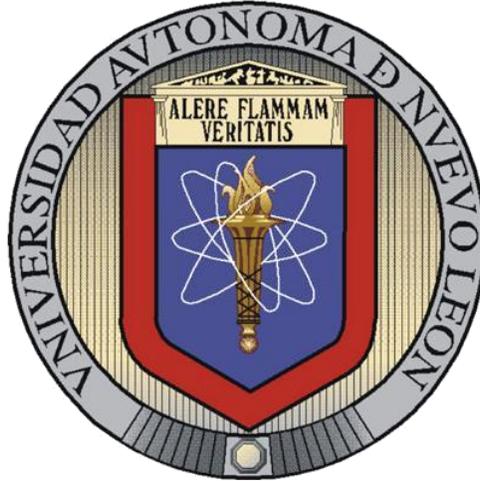


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO



**PROPIEDADES MECÁNICA DINÁMICA DE NANOPARTÍCULAS
TERMOFIJAS**

P R E S E N T A:

Eric Arvey Garza Rodriguez

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRO EN CIENCIAS
DE LA INGENIERÍA MECÁNICA CON ESPECIALIDAD EN MATERIALES**

CD. UNIVERSITARIA

DICIEMBRE 2014

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO



**PROPIEDADES MECÁNICA DINÁMICA DE NANOPARTÍCULAS
TERMOFIJAS**

PRESENTA:

ERIC ARVEY GARZA RODRIGUEZ

TESIS

**EN OPCION AL GRADO DE MAESTRO EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA
MECÁNICA CON ESPECIALIDAD EN MATERIALES**

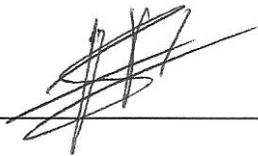
CD. UNIVERSITARIA

DICIEMBRE 2014

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

Los miembros del comité de tesis recomendamos que la tesis "*Propiedades Mecánica Dinámica de Nanopartículas Termofijas*", realizada por el alumno Eric Arvey Garza Rodríguez, matrícula 1286773, sea aceptada para su defensa como opción al grado de Maestro en Ciencias de la Ingeniería Mecánica con Especialidad en Materiales.

El Comité de Tesis



Dr. Antonio García Loera



Dr. Edgar Reyes Melo



Dr. Tomas Lozano Ramírez

Vo. Bo.



Dr. Simón Martínez Martínez

Subdirector de Estudios de Posgrado

Ciudad Universitaria, San Nicolás de los Garza, N. L. a Diciembre del 2014

Dedicatorias

Gracias a dios por haberme dado la fuerza y la dedicación para seguir con mis estudios, y cumplir una de las etapas más importantes en mi vida, por guiarme en la dirección correcta y llenar de dicha toda mi carrera profesional.

Gracias a mis padres, Salome Garza López y Bertha Alicia Rodríguez Chávez, por haberme dado la vida y seguir apoyándome en todo momento en mis estudios y a lo largo de mi vida, gracias a ellos he llegado a ser la persona que soy ahora.

Gracias a mis hermanos, Iris y Alfredo, por ser la guía y mí modelo a seguir durante mi desarrollo profesional.

Reconocimientos y agradecimientos

La presente Tesis se realizó gracias al apoyo de todos mis compañeros de posgrado Cecilia, Jesús, David, Alejandro, Paola, Esaú, Carolina por su apoyo y entendimiento en el momento de necesidad para seguir con mi proyecto de tesis.

Gracias al Doctor Marco Garza Navarro, Doctor Alejandro Torres y Doctor Domingo, por su apoyo en la caracterización por microscopía electrónica, siendo esto una parte fundamental en el desarrollo de mi tesis.

Gracias al Doctor Antonio García Loera por su apoyo en la estancia que se realizó en Lille Francia y por su guía y apoyo en todo momento para la realización y finalización de mi tesis.

Por último gracias al CONACYT por el apoyo con la beca que se tuvo a lo largo de la maestría y por las facilidades que me otorgo en el aprendizaje de nuevas áreas y en mi desarrollo personal y profesional en el área de materiales.

Índice

Índice.....	V
Capítulo 1. Resumen.....	8
Capítulo 2. Antecedentes de Síntesis de Nanopartículas	10
Capítulo 3. Justificación.....	12
Capítulo 4. Hipótesis.....	12
Capítulo 5. Objetivo General	13
Capítulo 6.- Tipos de Polimerización	14
6.1 Introducción.....	14
6.2 Polimerización por adición.....	14
6.3 Polimerización por condensación	15
Capítulo 7.- Tipos de Polímeros	17
7.1 Introducción.....	17
7.2 Termoplásticos.....	18
7.3 Elastómeros	20
7.4 Termofijos (Termoestables).....	21
Capítulo 8. Sistemas Termofijos.....	22
8.1.- Introducción.....	22
8.2 Transformaciones en sistemas Termofijos.....	26
8.3 Reacción Epóxico-Amina	29
Capítulo 9. Sistemas Termoquímicos	32
9.1.-Introducción.....	32
9.2.- Sistemas Miscibles.....	32
9.3.-Modelo de Flory Huggins.....	33
9.3.1.-Mecanismo de la Separación de Fases	35

9.3.2.-Cinética de separación de fases.....	37
Capítulo 10.- Nanopartículas Funcionalizadas	40
10.1 Introducción.....	40
10.2 Funcionalización de Partículas.....	40
Capítulo 11. Metodología Experimental	42
11.1 Materiales Utilizados en la Experimentación.....	42
11.1.1 Poliestireno “Cristal” (PS cristal)	42
11.1.2 Resina Epóxica DGEBA (Diglicidileter de Bisfenol A).....	44
11.1.3 Amina JEFFAMINE D400	44
11.1.4 Amina JEFFAMINE T403	44
11.2 Solventes Utilizados.....	45
11.2.1 THF (Tetrahidrofurano)	45
11.2.2 Cl ₂ CH ₂ (diclorometano)	46
11.3 Agentes Funcionalizantes y Reductores	46
11.3.1 Cl ₂ Cu (dicloruro de cobre).....	46
11.3.2 NaBH ₄ (borohidruro de sodio)	47
11.4 Protocolo de Síntesis	48
11.5 Calculo Teórico del Porcentaje de Elementos presentes en las Moléculas del Sistema 80%Epóxi-Amina y 20%PS “cristal”	55
11.6 Análisis Mecánico Dinámico (DMA).....	57
11.8 Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)	58
11.9 Microscopía Electrónica SEM y TEM.	58
Capítulo 12. Resultados y Discusiones.....	59
12.1 Análisis Elemental.....	59
12.2 Análisis de los sistemas previo a la extracción de las nanopartículas	61

12.5 Análisis Posterior a la Extracción de las Nanopartículas	78
12.7 Análisis de las Nanopartículas Funcionalizadas	81
Capítulo 13. Conclusiones.....	83
Capítulo 14. Recomendaciones y Trabajos a Futuro	86
Referencias	87
Anexo #1.....	97
Anexo #2.....	98
Anexo #3.....	102
Anexo #4.....	106
Anexo #5.....	107
Anexo #6.....	112
Listado de Figuras.....	116
Listado de Tablas.....	1211
Listado de Gráficas.....	122
Listado de Imágenes	124

Capítulo 1. Resumen

En este trabajo de investigación se realizó la síntesis de nanopartículas Epóxico-Amina, en donde se efectuaron dos formulaciones basadas en dos tipos diferentes de aminas JEFFAMINE D400 (diamina, con dos grupos funcionales en cada molécula) y JEFFAMINE T403 (triamina, con tres grupos funcionales en cada molécula), con una resina epóxica (DGEBA) en una matriz de Poliestireno (PS). La síntesis de nanopartículas se realizó por medio de la técnica de Separación de Fase Inducida por Reacción (RIPS, por sus siglas en inglés) en donde se consideraron diferentes tiempos de reacción de la muestra posterior a la separación de fase a una alta temperatura de 100°C.

Posterior a la síntesis, se caracterizó la muestra mediante la técnica de Análisis Mecánico Dinámico (DMA) a una frecuencia de 1 Hz en un rango de temperatura de -20 a 150°C, con el objetivo de analizar y de caracterizar las fases formadas durante el proceso RIPS. Los resultados obtenidos sugieren que existen varios tipos de fases de PS + monómeros y/o partículas que surgen a partir de la separación de fases. A través de caracterizaciones por medio de Microscopía de Fuerza Atómica (AFM), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y de Trasmisión (TEM), se corroboraron la presencia de diversas fases las cuales dependen del tiempo y temperatura a la cual se efectuó la reacción. Los resultados mostraron de igual forma la factibilidad de sintetizar nanopartículas termofijas.

Finalmente, se procedió a extraer y aislar las nanopartículas de la matriz termoplástica por vía de una mezcla de solventes y centrifugación separando las nanopartículas. Posteriormente las nanopartículas fueron funcionalizadas con Cobre (Cu) reducido, las morfologías de las nanopartículas antes y después de la funcionalización fueron examinadas a través de Microscopía Electrónica de Trasmisión (TEM).

Las fases presentes en la muestra final se lograron identificar a partir de los resultados obtenidos de la caracterización mediante DMA, en donde se muestran curvas en $\tan \delta$ a diferentes temperaturas y existe un desplazamiento de estas curvas conforme se varía el tiempo de reacción de la muestra a 100°C posterior a la separación de fase.

Por medio de las diferentes microscopias utilizadas, nos dieron a conocer la morfología presente posterior a la separación de fase, en donde se encontraron la formación de micronódulos termofijos. Al mismo tiempo se encontró zonas irregulares que se encuentran entre los nódulos.

Los micronódulos formados muestran una presencia de grupos amino en su superficie. Las nanoparticulas de Epoxi-Amina fueron injertadas con cobre en su superficie por el exceso de grupos amino, dicho grupos amino formaron quelatos con las sales de cobre las cuales fueron posteriormente reducidos a su forma metálica.

El método RIPS, es un método con el cual es factible la formación de nanopartículas termofijas en las cuales existe la presencia de los grupos amino en su superficie en donde pueden ser funcionalizadas por partículas metálicas u otros agentes externos. Por otro lado el uso de una matriz con un alto peso molecular y una alta viscosidad da como resultado la obtención de partículas de diferentes tamaños.

Capítulo 2. Antecedentes de Síntesis de Nanopartículas

Durante los últimos años se han estudiado diversas estrategias de fabricación de nanopartículas, los factores que impulsan la búsqueda y perfeccionamiento de dichas estrategias están basados en 4 principales problemas, a) Control de las morfologías, b) Cantidad de nanopartículas, c) Dispersión y d) Costo. De manera general las nanopartículas pueden ser sintetizadas por una variedad de métodos usando gas, procesos de fase líquida o sólida.

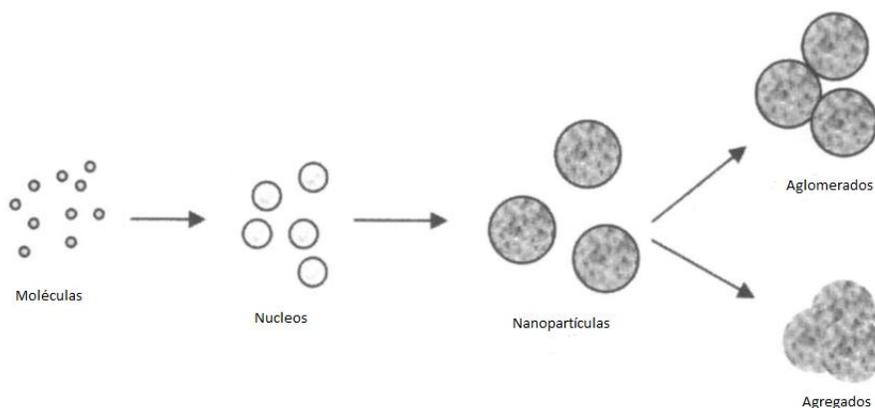


Figura #1.- Representación de la formación de nanopartículas por los diferentes métodos de obtención, por depositación de vapor, por reacción química o por precipitación. [01]

Los métodos de deposición de vapor están relacionados con la formación de vapor por pirolisis, seguido por una reducción, oxidación y dejando la deposición del vapor en una superficie. Empezando desde un núcleo inicial existente como una isla en la superficie, el crecimiento es controlado por diferentes caminos para producir una partícula. Este método es usado en la formación de nanopartículas metálicas.

Los métodos coloidales están relacionados con el proceso de precipitación en soluciones. Por ejemplo, soluciones de diferentes iones pueden ser mezclados bajo condiciones controladas de temperatura y presión para formar precipitados insolubles. Controlando la cinética de nucleación y crecimiento, se pueden producir partículas de diferentes tamaños y morfologías. Este método ha sido implementado en soluciones sólidas y en sistemas confinados.

El método de autoensamblado molecular es un proceso en el cual las nanopartículas son formadas empezando de moléculas. Este es un método

particularmente efectivo para la producción de nanopartículas poliméricas empezando con moléculas formando un copolímero anfifílico (poseen bloques lipofílicos unidos a bloques hidrofílicos). Una ventaja añadida a esto es la habilidad de producir nanopartículas, las cuales en tamaño y forma pueden ser controladas por el copolímero y la selección del solvente en las condiciones de autoensamblaje. [01]

Otro método particularmente interesante para la fabricación de nanopartículas poliméricas es el método denominada RIPS por sus siglas en inglés (Reaccion Induced Phase Separation). Este proceso involucra el fenómeno de separación de fases para conformar partículas termo fijas dentro de una matriz termoplástica. La matriz termoplástica funciona como un mediador para controlar el crecimiento de las partículas del termo fijo.

Cada método utilizado en la síntesis de nanopartículas da como resultado nanopartículas con propiedades únicas y poseen ventajas unos sobre otros. Sin embargo el método RIPS tiene como característica principal la elaboración de una cantidad mayor de nanopartículas con una morfología definida, en comparación con los métodos anteriormente mencionados. También presenta un protocolo de fácil seguimiento y un bajo costo en la elaboración de nanopartículas.

Capítulo 3. Justificación

El presente trabajo tiene como fundamento la síntesis de nanopartículas termofijas que presentan una morfología definida y una estabilidad en un medio acuoso para futuras aplicaciones en la Biotecnología.

El método particularmente considerado en la síntesis de nanopartículas es el método RIPS. El método RIPS se consideró con la finalidad de entender el fenómeno de separación de fases en donde es posible la obtención de nanopartículas de una forma sencilla y a un bajo costo con una morfología definida, obteniendo el grupo funcional amino que tiene como característica principal el poderse funcionalizar y conservarlas en suspensión, en una mezcla de solventes de THF/CH₂Cl₂, de una forma estable.

El desarrollo de nanopartículas es considerado debido a que presentan características que no presentarían a un nivel macro. El entendimiento de la formación y síntesis de nanopartículas abre la puerta a la utilización de materiales nanoestructurados en diversos sectores ya sea como recubrimientos, reforzamiento de materiales, biosensores, etc.

Capítulo 4. Hipótesis

La utilización de un termoplástico de alto peso molecular, Poliestireno, constituye un medio para controlar la morfología de nanopartículas funcionalizadas de tipo Epóxico-Amina a partir de una Separación de Fases Inducida por una Reacción.

El tamaño de las partículas Epóxico-Amina, está controlado por la viscosidad de la matriz termoplástica, una mayor viscosidad de la matriz contribuirá a reducir el crecimiento de las partículas. Durante el proceso de separación de fases, se formaran grupos amino de tipo secundario en la superficie de las nanopartículas, que posteriormente permitirá realizar complejos híbridos con iones metálicos.

Capítulo 5. Objetivo General

Comprender el fenómeno de separación de fases en el sistema PS+DGEBA+Amina mediante el método RIPS para la síntesis de nanopartículas Epóxi-Amina con grupos funcionales en la superficie que permitan coordinar agentes metálicos iónicos. Caracterizar el sistema en solución sólida mediante DMA con la finalidad de identificar las posibles fases presentes mediante experimentación en condiciones isócronas. Se utilizará el Microscopio de Fuerza Atómica (AFM) para observar la morfología y el tamaño de partículas del sistema en solución sólida. Se utilizará Cu en donde se realizara la funcionalización de las nanopartículas Epoxy-Amina, lo cual dará como resultado la presencia de los grupos amino en la superficie de las nanopartículas termofijas.

Se observará e identificará la estructura y morfología obtenida por las nanopartículas extraídas de la solución sólida y su interacción con Cu reducido formando quelatos en el área superficial de las nanopartículas por medio de Microscopia Electrónica SEM y TEM.

Capítulo 6.- Tipos de Polimerización

6.1 Introducción

Los procesos de polimerización fueron clasificados originalmente por Carothers en 1929 [02(37-38)] como polimerización por *condensación* y *adición*, basándose en la comparación de la fórmula molecular de los polímeros obtenidos con la de los monómeros de los cuales fueron formados.

Posteriormente Flory en 1953 [02(39-53)] proporcionó una nueva base para la clasificación, de acuerdo al mecanismo de la polimerización, definiéndolos como polimerización en etapas y polimerización en cadena.

Dependiendo del tipo de mecanismo, la evolución del peso molecular promedio del polímero que se genera es claramente diferente. En la poli adición, las cadenas adquieren sus tamaños finales desde el comienzo de la reacción, por lo que el peso molecular apenas varía con la conversión. En la poli condensación, las cadenas están continuamente creciendo por combinación de otras más cortas, es decir, los primeros productos son los dímeros, después los trímeros, los tetrámeros y finalmente después de una serie de pasos los polímeros, por lo que el peso molecular crece exponencialmente con la conversión.

6.2 Polimerización por adición

Una de las características principales de la polimerización en cadena o de adición, es que ésta se desarrolla mediante la adición continua de monómero z , una cadena en crecimiento que contiene un extremo activado. La polimerización en cadena se puede subdividir en polimerización por radicales y polimerización iónica, donde las partículas reactivas son radicales libres o iones respectivamente. En caso de la polimerización iónica, ésta se subdivide a su vez como catiónica o aniónica, si las especies propagantes son cationes o aniones.

Los monómeros vinílicos, compuestos que contienen dobles enlaces, pueden polimerizar en presencia de peróxidos en condiciones en que estos puedan generar radicales libres.

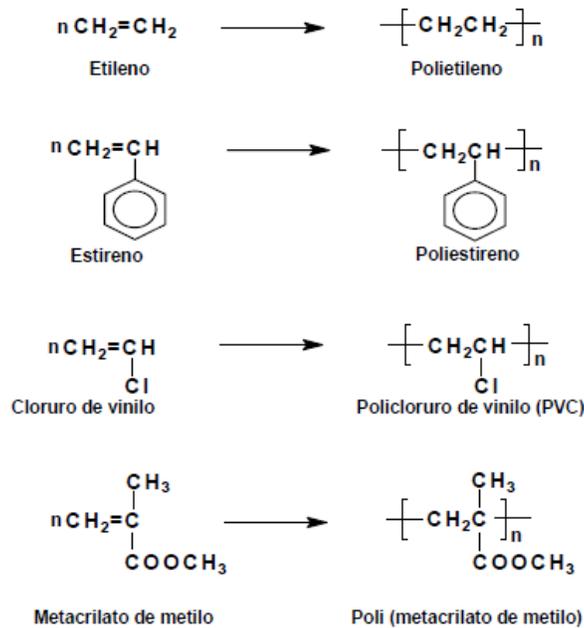


Figura #2.- Ejemplos de monómeros vinílicos que generan radicales libres a partir de algunos peróxidos. [03(15)]

Para que se lleve a cabo la reacción, se utilizan iniciadores químicos, fotoquímicos y térmicos para la formación del primer radical libre. La formación de radicales libres depende de una alta energía o de la existencia de un doble enlace.

6.3 Polimerización por condensación

La polimerización transcurre mediante reacción entre grupos funcionales, usualmente de distinta naturaleza, tales como hidroxilo (-OH), cloruros de acilo (-COCl), carboxilo (-COOH), amina (-NH₂), etc., y por lo general con transformación de una molécula pequeña a una más grande. El grupo funcional en la reacción de los monómeros forma parte de la cadena principal del polímero, repitiéndose ininterrumpidamente a lo largo de ella. En cualquier instante a lo largo de la polimerización, la mezcla de reacción consiste en una distribución de tamaños moleculares que comprende desde el mismo monómero hasta polímeros de elevado peso molecular.

Capítulo 7.- Tipos de Polímeros

7.1 Introducción

En la actualidad se han estado desarrollando sistemas de polímeros como son los sistemas termofijos, termoplásticos, elastómeros, de los cuales cada uno posee propiedades que los caracteriza por su conformación y configuración molecular.

Todos los polímeros están formados por macromoléculas. Estas macromoléculas se encuentran unidas intermolecularmente mediante enlaces débiles, ya sea por fuerzas de Van der Waals o por puentes de hidrogeno. Pueden presentarse entrecruzamiento covalente entre las moléculas, lo cual significa un aumento adicional en las fuerzas de enlace.

La presencia de ramificaciones tiene efectos significativos en muchas propiedades físicas del polímero. El entrecruzamiento es usado para impartir propiedades elásticas en algunos elastómeros o termofijos, así como también para proporcionar rigidez y estabilidad dimensional a algunos materiales llamados termoplásticos.

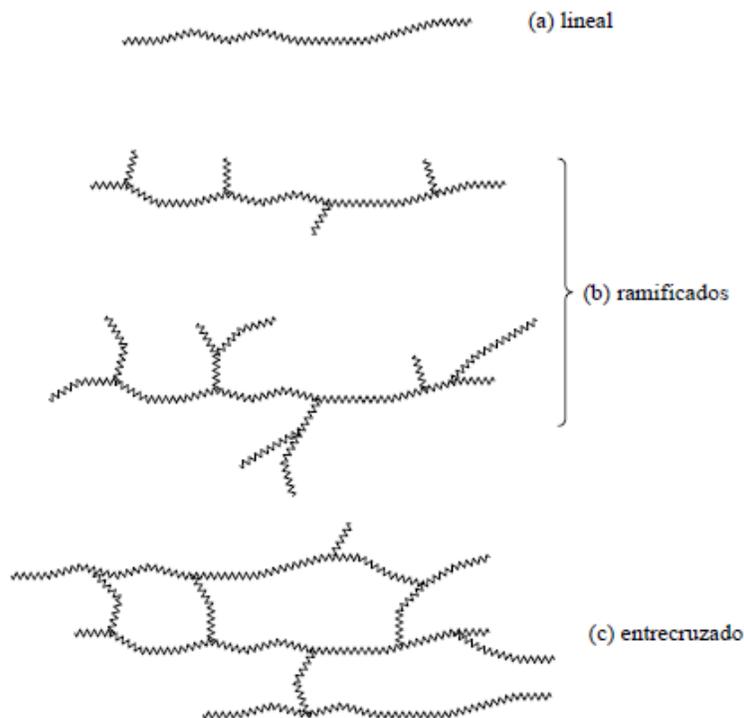


Figura #4.- Nivel de ramificaciones y entrecruzamientos que pueden llegar a tener las moléculas. [03(28)]

7.2 Termoplásticos

Este tipo de polímero no presenta entrecruzamiento químicos entre sus moléculas sin embargo presenta entrecruzamientos físicos, por lo cual al calentar el polímero tiende a ablandarse y fluye como liquido viscoso. De esta manera la mayoría de los materiales termoplásticos pueden moldearse varias veces, aunque la degradación química llegará a limitar el número de ciclos de moldeo.

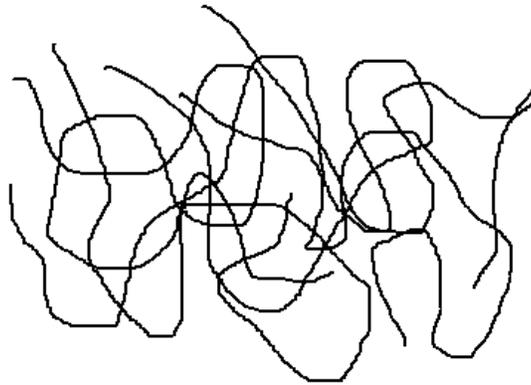


Figura #5.- La figura muestra una representación de la conformación en el espacio de las macromoléculas de un polímero termoplástico.

Existe una temperatura definida a la que las cadenas adquieren suficiente energía para desplazarse con respecto a otras a partir de un sistema con apariencia rígida. Esta temperatura es la temperatura de transición vítrea conocida con las siglas T_g por su nombre en inglés "glassy temperature". Los polímeros termoplásticos son rígidos por debajo de la T_g y deformables por encima de esta temperatura, es decir, al tener una temperatura por debajo de la T_g , las moléculas se encuentran con un movimiento molecular mínimo delimitado por el volumen libre y las interacciones físicas que existen entre las moléculas. Cuando se incrementa la temperatura, pasando la temperatura de transición vítrea, el volumen libre aumenta y algunas interacciones físicas colapsan en donde las moléculas fluyen unas con respecto a las otras.

Un grado de complejidad adicional para los termoplásticos es que presentan normalmente un determinado porcentaje de cristalinidad ya sea por las propiedades intrínsecas del polímero o por diferencias en la rapidez de enfriamiento posterior a un proceso, de igual manera existen polímeros que son completamente amorfos, un ejemplo de estos polímeros es el PS "cristal", que a pesar de su nombre comercial es un polímero totalmente amorfo. En determinadas

zonas las moléculas del polímero no están distribuidas al azar, si no que presentan cierto orden. El grado de cristalinidad es importante, pues informa sobre el modo en que ha sido procesado el polímero, un enfriamiento lento se traduciría en un mayor grado de cristalinidad, así como en la presencia de aditivos en el polímero.

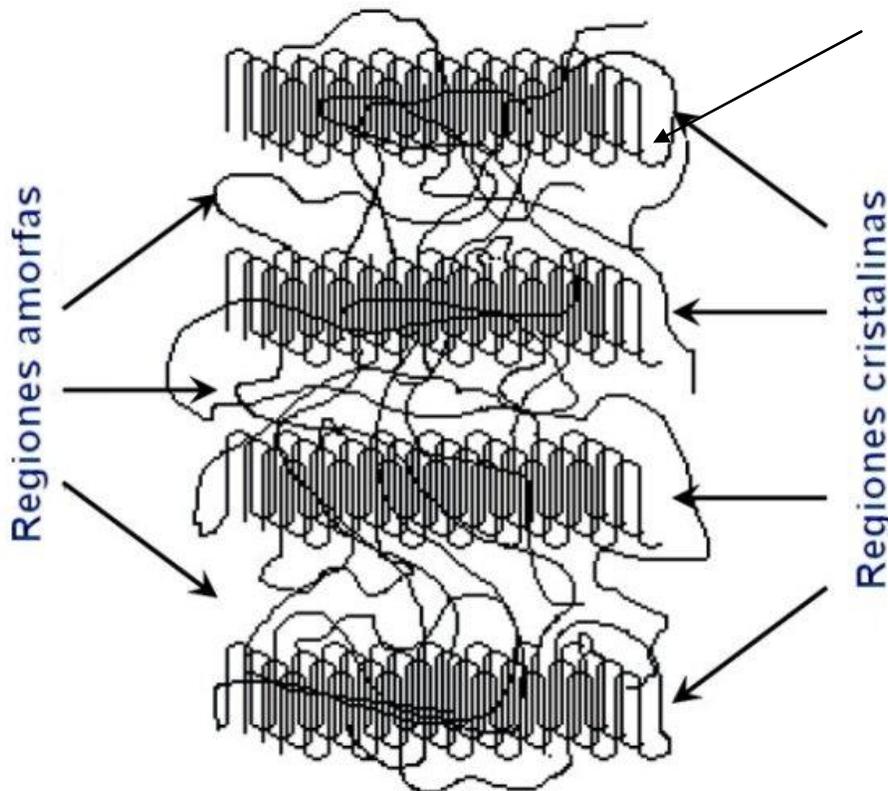


Figura #6.- Se muestra la distribución y las posibles conformaciones que pueden llegar a tener un polímero semicristalino como son las partes amorfas (conformación aleatoria) y las partes cristalinas (conformación ordenada).

Un ejemplo de los polímeros termoplásticos es el Poliestireno cristal (PS). Este tipo de polímero termoplástico presenta una estructura totalmente amorfa debido a la configuración que presenta.

El Poliestireno se genera a partir de la polimerización del estireno, el cual a su vez se obtiene a partir del etilbenceno, el cual se puede encontrar en recursos naturales como el carbón y petróleo, así como también en productos de manufactura como insecticidas y pinturas. El estireno puede polimerizar por diferentes métodos los

cuales son: radicales libres, polimerización aniónica y catiónica, y por catalizador (catalizador de Ziegler-Natta o por metalocenos).

La primera producción industrial de Poliestireno cristal fue realizada por BASF, en Alemania en 1930. Entre los tipos de Poliestireno (PS) se encuentran: Poliestirenos cristal, expandido, extrusionado y de alto impacto. De los tipos de Poliestireno nos concentraremos en el Poliestireno cristal el cual es usado por ser amorfo y con un alto peso molecular, el cual se obtiene directamente de la polimerización del estireno. Es vítreo por debajo de 100°C. Por encima de esta temperatura es fácilmente procesable y puede dársele múltiples formas.

El peso molecular promedio del Poliestireno comercial varía entre 100.000 y 400.000 g/mol.

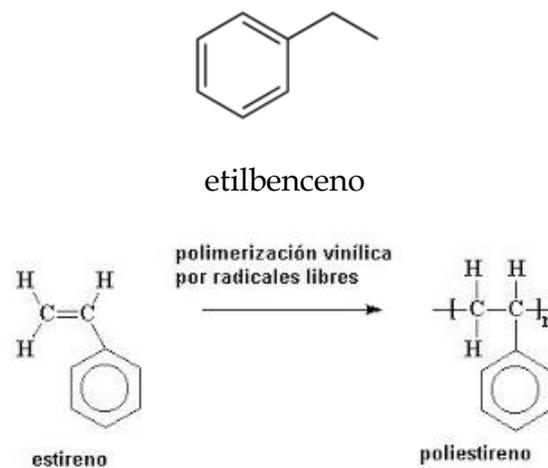


Figura #7.- Formula química del etilbenceno y de la formación del Poliestireno a partir del estireno por radicales libres.

7.3 Elastómeros

Los elastómeros, también conocidos como hules, las cadenas que forman el polímero están unidas a otras por enlaces químicos en menor grado que los termofijos y no solo por interacciones estéricas como en el caso de los termoplásticos. Un elastómero por lo general tiene una temperatura de transición vítrea inferior a la ambiente lo cual da como resultado una considerable capacidad de deformación debido a que presentan un grado mucho menor de entrecruzamientos por enlaces químicos en comparación con los termofijos.

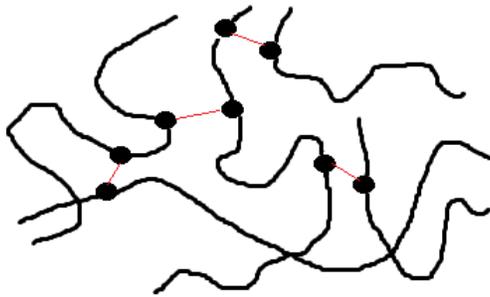


Figura #8.- Reticulación característica de los elastómeros, la cual da como resultado un material elástico.

La estructura presentada en la figura #8, proporciona elasticidad entrópica al material. Las cadenas pueden ser deformadas ante una carga externa pero tenderán a volver a su estado inicial. En general los elastómeros deben de estar ligeramente reticulados para que no exista una deformación ni que fluyan las cadenas al momento de someterlo a diferentes procesos y conserve sus propiedades elásticas.

7.4 Termofijos (Termoestables)

Este tipo de polímero es un caso extremo de los elastómeros. El grado de entrecruzamiento en modo de enlaces químicos entre las cadenas es tan alto que la estructura permanece rígida, es decir, son materiales que una vez calentados reaccionan irreversiblemente, de manera que las aplicaciones subsecuentes de calor y de presión, no originan que fluyan. En este tipo de polímeros carece de sentido hablar de una T_g , no obstante se presenta de una forma menos notoria que en los otros tipos de polímeros. Las cadenas solo podrán adquirir movimiento cuando los enlaces químicos se rompan, lo cual quiere decir que habrá que destruir el polímero para hacer que fluya. Sin embargo en la mayoría de este tipo de polímeros al romperse las cadenas del polímero se degrada o se destruye por completo.

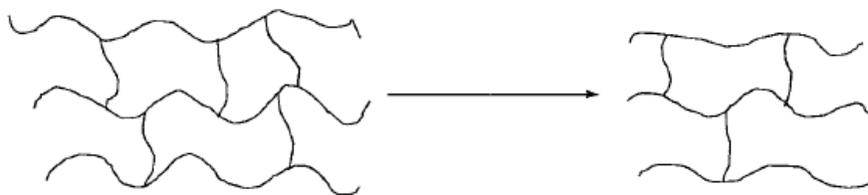


Figura #9.- Entrecruzamiento de los polímeros termofijos, haciendo de estos materiales rígidos.

Capítulo 8. Sistemas Termofijos

8.1.- Introducción

El concepto de polímero, tal y como lo conocemos en la actualidad se debe a Staudinger, en 1920 introdujo por primera vez la idea de una cadena macromolecular constituida por enlaces covalentes. [02(21-22)]

La palabra polímero se deriva del griego poli que significa “mucho” y mero que significa “partes”. Los polímeros están formados por pequeñas unidades estructurales de bajo peso molecular llamados monómeros. Estos monómeros reaccionan entre sí, al seguir reaccionando la molécula sigue creciendo hasta llegar a un límite de reacción en donde el resultado es una macromolécula de la cual están comprendidos los polímeros. La repetición de las unidades de monómeros puede presentarse en forma lineal, ramificada o interconectada, para la formación de redes tridimensionales. Durante la reacción de los monómeros, estas unidades estructurales se pueden acomodar a lo largo de la cadena de manera diferente dando lugar a diferentes tipos de polímeros como son homopolímeros, heteropolímeros o copolímeros. Los homopolímeros están compuestos por una unidad repetitiva de monómeros y los heteropolímeros o copolímeros están compuestos de diferentes unidades (monómeros) a lo largo de la cadena.

La funcionalidad está relacionada con el número de grupos funcionales o grupos reactivos presentes en la molécula y que sean afines a otros grupos funcionales para que la macromolécula se pueda formar, así por ejemplo, el ácido acético tiene una funcionalidad de 1, mientras que la etilendiamina tiene una funcionalidad de dos y el glicerol tiene una funcionalidad de 3.

Cuando la funcionalidad del o de los monómeros que intervienen en una polimerización es de 2 se obtienen polímeros lineales, mientras que si alguno de ellos tiene una funcionalidad superior se obtienen polímeros ramificados o entrecruzados, como se muestra en la Figura #10.

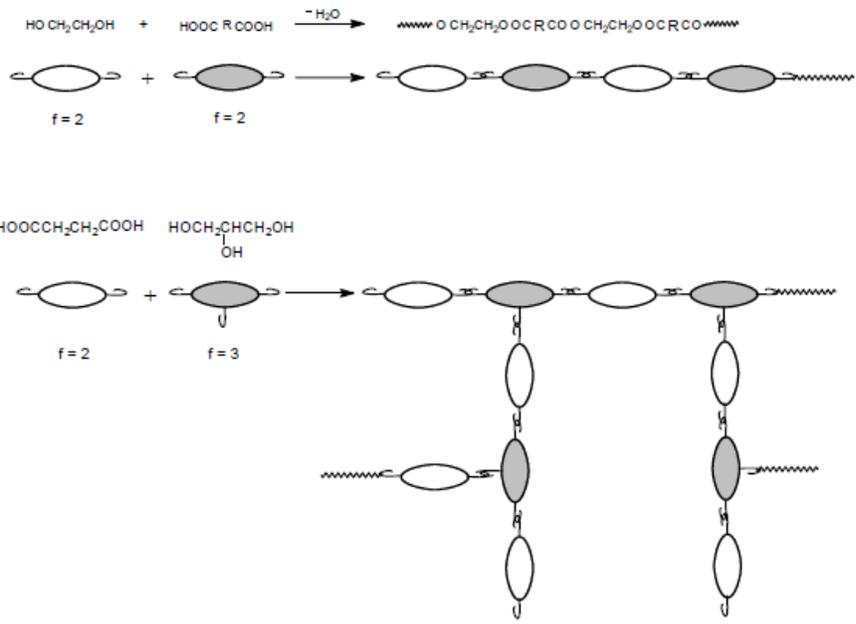


Figura #10. Conformación que puede llegar a tener las macromoléculas dependiendo de la funcionalidad del o de los monómeros que estén presentes en la polimerización o síntesis. [03(03)]

Todos los polímeros consisten en moléculas con una distribución de longitudes de cadenas. En ocasiones es necesario el caracterizar la distribución total de manera cuantitativa, o por lo menos definir y medir el promedio de las longitudes de las cadenas o peso molecular, debido a que muchas propiedades importantes de los polímeros dependen de estas cantidades. En el caso de componentes puros con un peso molecular bajo, el peso molecular es definido por:

$$M = \frac{W}{N} \quad (\text{Ec. \#2})$$

Donde la W es el peso total de la muestra, mientras que la N es el número de moles de la muestra.

Cuando existe una distribución de pesos moleculares, el promedio en número del peso molecular M_n puede ser definido de forma análoga:

$$M_n = \frac{W}{N} = \frac{\sum_{x=1}^{\infty} n_x M_x}{\sum_{x=1}^{\infty} n_x} = \frac{n_1 M_1}{\sum n_x} + \frac{n_2 M_2}{\sum n_x} + \dots = \sum_{x=1}^{\infty} \left(\frac{n_x}{N} \right) M_x \quad (\text{Ec. \#3})$$

Donde W es el peso total de la muestra, N es el número total de moles en una muestra, n_x es el número de moles en x meros, M_x es el peso molecular de x meros y n_x/N es la fracción molar de x meros.

Cualquier técnica analítica que determine el número de moles presentes en una muestra con un peso definido, sin importar su tamaño, dará como resultado el peso molecular promedio en número.

Por otra parte el contar el número de moléculas de cada tamaño presente en una muestra, es posible definir el promedio en términos del peso de las moléculas presentes en cada nivel de tamaño. Este es el peso molecular promedio en peso M_w .

$$M_w = \frac{\sum w_x M_x}{\sum w_x} = \frac{w_1 M_1}{\sum w_x} + \frac{w_2 M_2}{\sum w_x} + \dots = \sum \left(\frac{w_x}{W} \right) M_x = \frac{\sum n_x M_x^2}{\sum n_x M_x} \quad (\text{Ec. \#4})$$

W_x es peso de x meros en la muestra y w_x/W es la fracción en peso de x meros.

El peso molecular de los polímeros es una propiedad de fundamental importancia en donde uno de los ejemplos que se podrían mencionar son las propiedades mecánicas y viscosidad. Por lo general los polímeros presentan una polidispersidad en donde presentan moléculas de diferentes tamaños.

Anteriormente [06], se estudió un sistema termofijo de dos reactivos junto con una matriz termoplástica en donde se observó la formación de micropartículas termofijas con una morfología definida mediante el método de RIPS. La experimentación se llevó a cabo con el termoplástico de Poli vinyl metil éter (PVME) y dos reactivos, en donde se combinan una Resina Epóxica Diglycidylether de bisphenol A y una amina, se tomaron en consideración la amina D400 Polyoxypropylene diamine y T403 Polyoxypropylene triamine [05. Las aminas utilizadas en la formación de partículas termofijas tienen la función del curado de la Resina Epóxica a un nivel industrial, sin embargo se conocen otros agentes que sirven para el curado de la Resina Epóxica como es el PAAM (Poliacrilamida). Este trabajo se llevó a cabo con las dos aminas mencionadas, la polimerización, en este caso policondensación, da como resultado la formación de nódulos o microesferas.

Las aminas JEFFAMINE es un oligómero polieter con diferentes pesos molecular con una terminación en cada lado con un grupo amino (NH_2), ha sido reportado

que incrementa la resistencia de la Resina Epóxica variando los pesos moleculares [07].

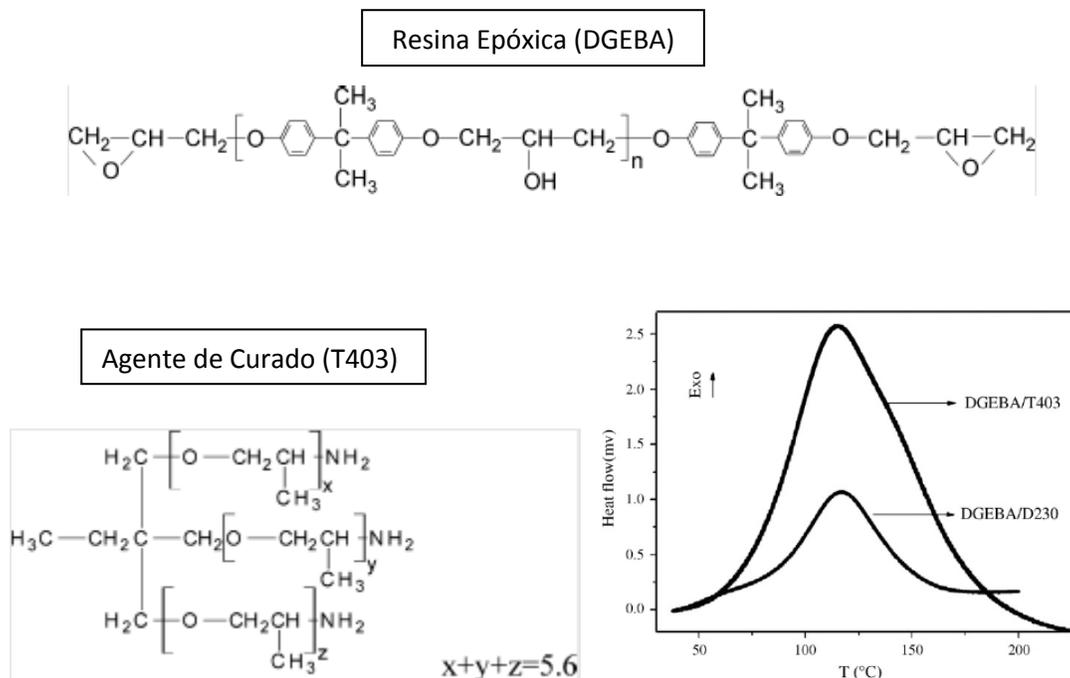


Figura #11.- Muestra las moléculas de la Resina Epóxica DGEBA y un agente de curado que es la Amina JEFFAMINE T403 en comparación con la Amina D230. También se muestra una gráfica donde se obtiene la temperatura. Se realiza el curado con las dos tipos de aminas por medio de Calorimetría Diferencial de Barrido DSC. [07]

El análisis de los agentes para el curado de Resina Epóxica, se utilizaron dos tipos JEFFAMINA T403 y la amina D230. Se utilizó el análisis isotérmico y dinámico por DSC, dando curvas exotérmicas como se muestra en la Figura #11. Se hace la comparación del flujo de calor de los dos tipos de amina en donde DGEBA+T403 presento un grado de curado mayor que con la Amina D230, [07]. Este trabajo nos da a conocer el proceso de curado por medio de una resina epóxica y la amina T403, al mismo tiempo podemos observar su factibilidad en la formación de un sistema termofijo a una temperatura alrededor de los 100°C.

8.2 Transformaciones en sistemas Termofijos.

La temperatura de transición vítrea (T_g) es una temperatura característica de los polímeros amorfos y de la parte amorfa en los polímeros semicristalinos. Desde que los polímeros semicristalinos contienen dominios amorfos, la T_g es una firma característica de cualquier polímero. Justo como la fusión de un sólido cristalino a un líquido isotrópico a una temperatura particular, si el polímero tiene un alto grado de cristalinidad también fluye de una manera similar como un líquido. Esta temperatura en donde la parte cristalina fluye es la temperatura de fusión o T_m . Así como un polímero fluye al igual es enfriado de una manera continua, a una temperatura crítica el movimiento de las moléculas en un polímero decrece, esto sucede en la temperatura de transición vítrea.

Después de la T_g la velocidad de incremento de la temperatura con respecto al calor suministrado varía en comparación con el estado vítreo. Esto significa que la transición vítrea hay un cambio en la capacidad calorífica pero no existe un cambio en el calor latente.

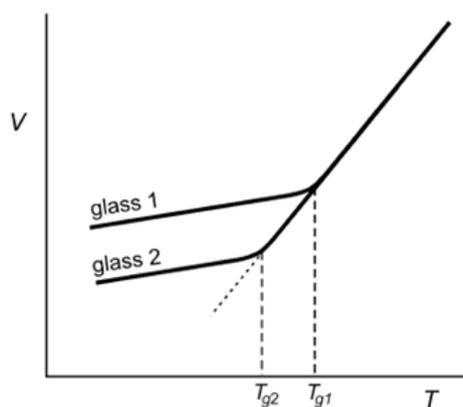


Figura #12- Volumen "V" contra temperatura "T" para un material de formación vítrea en dos tipos diferentes de velocidades de enfriamiento. Glass 1 ha sido enfriada rápidamente, resultando en un alto valor de T_g que la que se observa a una velocidad de enfriamiento más bajo de Glass 2.

La transición vítrea, es una transición en la cual el movimiento de las moléculas disminuye sobre el enfriamiento, a bajas temperaturas. La disminución del movimiento sobre el enfriamiento dinámico se puede observar directamente por el incremento dinámico en la viscosidad del líquido.

La transición vítrea depende, entre otros factores, del peso molecular, cuando la polimerización empieza los monómeros están usualmente en estado líquido. Algunas veces, el sistema tiene una dirección a través de la T_g y el polímero puede vitrificar mientras la reacción procede. La vitrificación sucede cuando la T_g del sistema que está reaccionando alcanza la temperatura de reacción, en donde se reduce el movimiento de las moléculas y el sistema no puede continuar reaccionando.

Durante la polimerización pasó a paso (policondensación), el peso molecular crece continuamente. Un interés especial en el caso es la gelación en los polímeros termofijos, debido a que los agentes presentes reaccionan a tal grado de formar una red interpenetrada en donde la viscosidad tiende a infinito. Tomando la polimerización de un epóxico como ejemplo, la resina es simultáneamente polimerizada y entrecruzada. La gelación se presenta cuando el sistema no puede ser disuelto o inició con la percolación y la conversión llega a su máximo valor.

Por otra parte se desarrolló un diagrama de reacción de tiempo-temperatura-transformación (TTT) por Aronhime y Gillham en 1986. Este gráfico, puede ser usado para el entendimiento y comparación de las propiedades del curado y de la transición vítrea de sistemas termofijos. En el diagrama TTT se muestran las regiones en la que puede estar la mezcla de monómeros dependiendo del cambio de temperatura, es decir, al momento de mezclar, si la temperatura se reduce el sistema vitrifica sin reaccionar. Sin embargo al aumentar la temperatura estamos en una región en donde la reacción se acelera alcanzando la $T_{g\infty}$ en un tiempo más corto y a la vez pasamos por la zona de sol-gel. Cuando el sistema de la mezcla alcanza la $T_{g\infty}$ y se sigue aumentando la temperatura llega a la zona de degradación. Por otro lado si la mezcla se encuentra vitrificada y posteriormente se aumenta la temperatura del sistema de mezclado se desvitrifica y la reacción se reanuda.

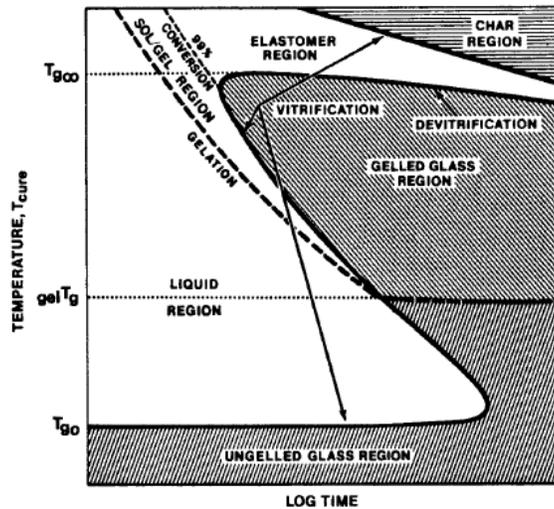


Figura #13.- Se ilustra las zonas de reacción de los sistemas termofijos por el diagrama de reacción tiempo-temperatura- transformación. [08(399)]

Además de la $T_{g\infty}$, el diagrama de la figura #13 también muestra $_{gel}T_g$, la temperatura a la cual la gelación y la vitrificación ocurren simultáneamente, y la T_{g0} , la temperatura de transición vítrea de los reactivos. La forma particular en S entre T_{g0} y la $T_{g\infty}$ es resultado de la velocidad de reacción, la cual crece cuando crece la temperatura, en la temperatura intermedia entre $_{gel}T_g$ y $T_{g\infty}$, la primera masa reactante del gel, forma una red. Entonces vitrifica, y la reacción se detiene, es decir, queda incompleta.

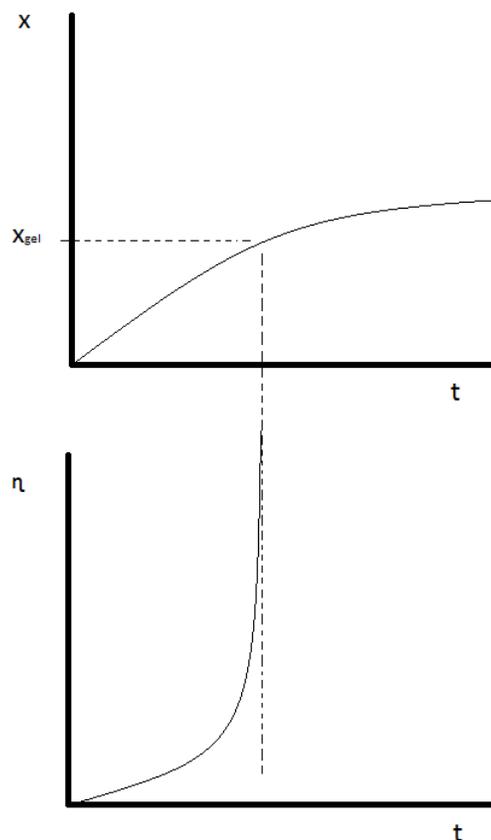


Figura #14.-El aumento en la conversión a través del tiempo en un sistema miscible de varios componentes da como resultado el aumento en la viscosidad debido a la progresión en la reacción resultando un polímero viscoelástico.

La Figura #14 presenta la tendencia de una reacción a través del tiempo. A través del tiempo la conversión aumenta, de la misma forma la viscosidad hasta llegar a un punto en la conversión donde la viscosidad tiende a infinito. Cuando la viscosidad tiende a infinito es resultado del fenómeno de relación que ocurre a altas conversiones en una reacción de monómeros.

8.3 Reacción Epóxico-Amina

La reacción por condensación de las Resinas Epóxicas y de la aminas se llevan a cabo a través de los grupos funcionales del grupo epóxico y del grupo amino, dando lugar a un polímero que presenta entrecruzamiento.

El mecanismo no catalítico de la reacción de Epoxy-Amina implica la formación de un estado de transición trimolecular. Shechter y col. Smith, así como, Lee y col.,

sugirieron un estado de transición trimolecular con un grupo hidroxilo formado durante la reacción. [09]

Faffaele y col. [10], mencionan que la reacción entre un epóxico y una amina se realiza por medio de un método auto catalítico formando un grupo hidroxilo por la apertura del grupo epóxico a partir de la reacción con una amina, sin embargo al aumentar la temperatura sucede la esterificación del epóxico y da como resultado una homopolimerización.

Rozenberg [11] propuso un mecanismo basado en la formación de dímeros de aminas reactivas. La amina puede actuar tanto como nucleófilo como reactivo electrófilo.

Los principales agentes de curado en las Resinas Epóxicas son las aminas. Con este tipo de agentes y con variaciones en la temperatura agilizan e incrementan el grado de reacción que se tienen entre las resinas y las aminas. [12]

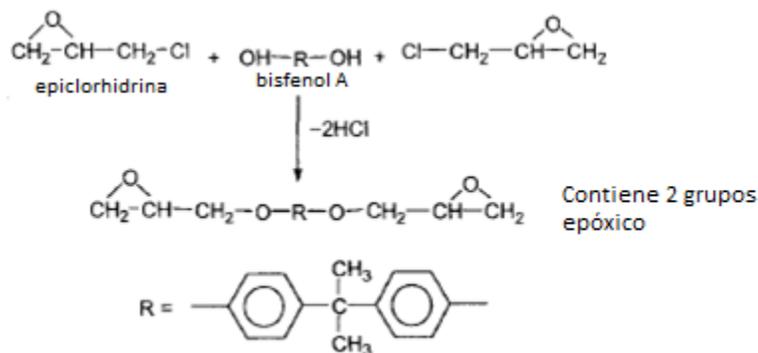


Figura #15.- Formación de una Resina Epóxica a partir del grupo bisfenol-A y epiclorohidrina.

Las Aminas son derivados de amonía, uno o más de los átomos de hidrogeno son remplazados por un alkyl o grupo aryl, al igual que en la amonia son compuestos básicos. Las aminas pueden ser bases significantes inclusive en presencia de amonia, con concentraciones como muy grandes entre 14-23%. En particular, las aminas alifáticas gaseosas, pueden tener el potencial por debajo de una reacción acida-básica para formar partículas de sal en presencia de (HCl, HNO3, H2SO4) en una manera similar a la amonia.

El primer paso para la preparación de la Resina Epóxica es el montaje del prepolímero el cual contiene el grupo epóxico. Las largas cadenas se derivan

conteniendo multiples grupos epóxicos pueden ser preparados ajustando el radio de la epocloridrina y el bisfenol. La resina como un prepolímero puede ser curado rápidamente con una diamina. La amina primaria abre el epóxido a un componente que contiene el grupo hidroxilo a lo largo con el grupo NH₂-R.

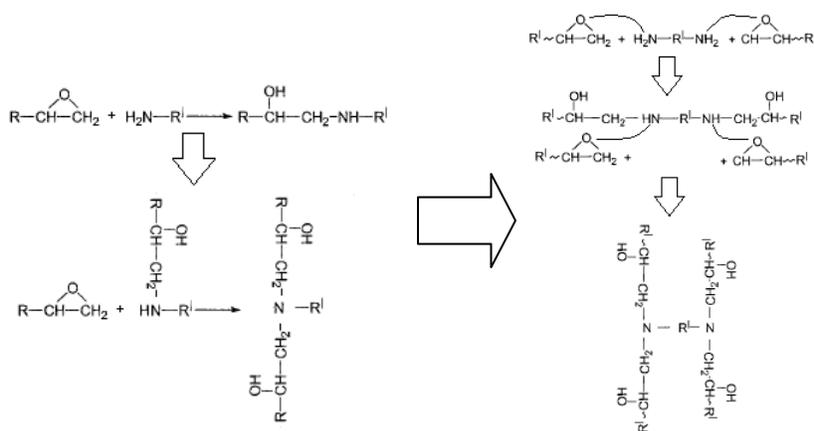


Figura #16.- Reacción de un grupo amino y grupos epóxicos.

En el tipo más simple es 1,2-epoxico. Este anillo también se refiere como el anillo de oxirano.

El diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA) es el tipo más común de Resina Epóxica. La versión purificada tiene un peso molecular tan bajo como 344 gr/mol. Las aminas y las Resinas Epóxicas cuando son mezclados a una alta temperatura corren el riesgo de homopolimerizar resultando en un homopolímero dejando a un lado los monómeros de curado. La homopolimerización en los componentes mencionados suele ocurrir a una temperatura mayor de 120°C.

Bernard, Jean-Paul y Jean-Francois [13], realizaron un experimento el cual consiste en la interacción que surge cuando se combina un termoplástico con una mezcla miscible de Epóxico-Amina con diferentes grados de conversión, encontraron que se difundían las moléculas en los sistemas contrarios.

La reacción se realiza con el grupo epóxico y la amina primaria, después epóxico con la amina secundaria, cuando reacciona la amina terciaria se forma el grupo hidroxilo (OH), este grupo acelera la reacción resultando en un comportamiento autocatalítico. [14]

Capítulo 9. Sistemas Termoquímicos

9.1.-Introducción

La morfología de una mezcla polimérica preparada a partir de monómeros, depende de la miscibilidad de dichos monómeros. Por otra parte, los monómeros miscibles se distribuyen a escala molecular y la morfología depende de las características geométricas y los mecanismos de separación de fases, los cuales generalmente se desencadenan a altos grados de polimerización.

9.2.- Sistemas Miscibles

Si se considera el proceso de mezclado de un polímero y un solvente puro a una presión y temperatura constante para formar una solución, solo si ΔG es negativo, el proceso de solución sería termodinámicamente factible. El cambio en entropía para el proceso de solución es generalmente positivo, porque en una solución, las moléculas están en un estado aleatorio en el sólido. El término $-T\Delta S$ favorece la solubilidad. El cambio en la entalpia también puede ser positivo o negativo. Si ΔH es positiva significa que el solvente y el polímero "prefieren su propia compañía". Con ΔH positiva usualmente surgen interacciones específicas como puentes de hidrogeno entre las moléculas del solvente y del polímero. Pero, si ΔH es negativa, entonces $\Delta H < T\Delta S$, así el polímero sería soluble.

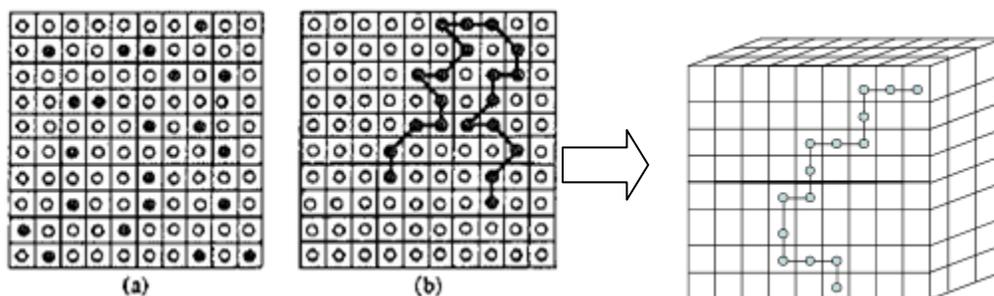


Figura #17.- Modelo de Flory-Huggins de solubilidad de red. (a) soluto de bajo peso molecular; (b) soluto polimérico. \circ , Solvente; \bullet , Soluta. [15(86)]

El calentamiento de la mezcla es dada por

$$\Delta \mathcal{H}_{\text{mix}} = \tilde{R}T \frac{V}{\tilde{v}_c} \chi \phi_A \phi_B = \tilde{R}T \tilde{n}_c \chi \phi_A \phi_B \quad (\text{Ec. \#5})$$

La ecuación de Flory-Huggins provee de lo básico para discusiones generales de las propiedades de la miscibilidad de un par de polímeros.

9.3.-Modelo de Flory Huggins

Flory y Huggins formaron un esquema general el cual permite tratar con una mezcla de propiedades de un par de polímeros. Esto nos da un entendimiento básico de lo que ocurre en diferentes tipos de diagramas de fase, con dependencia en la temperatura y las masas molares.

La mezcla de propiedades de dos componentes puede ser discutido de manera general considerando el cambio en la energía libre de Gibbs. Asumiendo que tenemos \tilde{n}_A moles del polímero A, contenido en un volumen V_A y \tilde{n}_B moles del polímero B, contenido en un volumen V_B . La mezcla puede ser iniciada removiendo la interacciones entre los dos componentes, entonces los dos componentes pueden expandirse a todo su volumen $V = V_A + V_B$. Encontrando que puede pasar dentro de la mezcla, el cambio en la energía libre de Gibbs tiene que ser considerada. Este cambio se le llama energía libre de Gibbs de la mezcla y denotado como ΔG_{mix} , es dada por

$$\Delta G_{mix} = G_{AB} - (G_A + G_B) \quad (\text{Ec. \#6})$$

Donde G_A , G_B y G_{AB} denota la energía libre de Gibbs de los componentes A y B en estados separados y en el estado de la mezcla, respectivamente.

El tratamiento de Flory-Huggins representa ΔG_{mix} , la suma de dos contribuciones se muestra en la siguiente figura:

$$\Delta G_{mix} = -T\Delta S_t + \Delta G_{loc} \quad (\text{Ec. \#7})$$

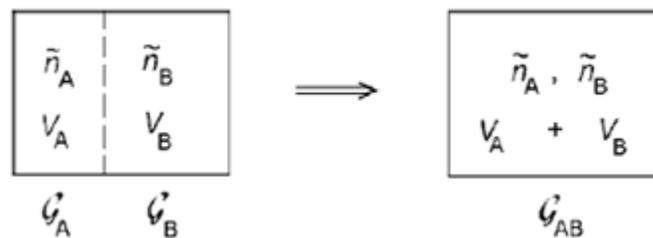


Figura #18.- Variable usada en la descripción del proceso de mezclado de dos polímeros denotados como A y B. [16(106)]

Primeramente, mezclar da lugar al incremento en entropía asociada al movimiento de los centros de masas de todas las moléculas de los polímeros, y esto puede cambiar las interacciones locales y los movimientos de los monómeros. Llamamos a la última parte ΔG_{loc} y el incremento en la entropía translacional ΔS_t , y la relación con el decremento de $-T\Delta S_t$, en la energía libre de Gibbs siempre favorece la mezcla. ΔG_{loc} , actúa favorable o no favorable, dependiendo del carácter del par de interacciones de monómero-monómero. Este comportamiento implica $\Delta G_{loc} > 0$, por lo tanto se opone a la mezcla.

El tratamiento de Flory-Huggins basado en ecuaciones aproximadas para las dos partes.

1. El incremento en la entropía translacional es descrito como:

$$\frac{\Delta S_t}{\tilde{R}} = \tilde{n}_A \ln \frac{V}{V_A} + \tilde{n}_B \ln \frac{V}{V_B} \quad (\text{Ec. \#8})$$

Introduciendo la fracción volumétrica ϕ_A y ϕ_B de los dos componentes en la mezcla.

ΔS_t puede ser escrita como

$$\frac{\Delta S_t}{\tilde{R}} = -\tilde{n}_A \ln \phi_A - \tilde{n}_B \ln \phi_B \quad (\text{Ec. \#9})$$

2. El cambio en las interacciones locales expresado por la ecuación siguiente

$$\Delta G_{loc} = \tilde{R}T \frac{V}{\tilde{v}_c} \chi \phi_A \phi_B \quad (\text{Ec. \#10})$$

Esto incluye dos parámetros. El menos importante es v_c , denota el volumen (molar) de unidad común de los dos polímeros. El factor decisivo es el parámetro de Flory-Huggins χ , es adimensional en una manera empírica.

Para formular el incremento en la entropía translacional para los moles de \tilde{n}_A de la cadena A independientemente, expandiéndose del volumen inicial V_A hacia el volumen final V , y los moles \tilde{n}_B de la cadena B, expandiéndose de V_B a V ,

solamente se debe aplicar la ecuación estándar usada para gases, esto da paso a la Ec. #7.

Experimentos indican que ΔG_{loc} algunas veces incluye una parte entrópica, entonces tenemos una expresión general

$$\Delta G_{loc} = \Delta H_{mix} - T \Delta S_{loc} \quad (\text{Ec. \#11})$$

La parte entálpica ΔH_{mix} se muestra en la ecuación Ec. #9 de la mezcla, es positiva para sistemas endotérmicos y negativa para sistemas exotérmicos. Como hemos ido mencionado, la parte entrópica ΔS_{loc} es usualmente referente a cambios en el número de las conformaciones posibles.

El parámetro $X = (z - 2)X'$ fue ideado para tratar con este modelo y por lo tanto depende del tamaño de la celda. Flory evaluó este modelo con las herramientas de la termodinámica estadística. A pesar de que el modelo de una mezcla de polímero líquidos en una red a primera vista parece artificial, tiene sentido por que retiene aspectos importantes de las dos partes entalpia y entropía de ΔG_{mix} .

9.3.1.-Mecanismo de la Separación de Fases

Cuando dos polímeros son mezclados, el resultado más frecuente es una separación de fases. Cuantitativamente, esto puede ser explicado en términos de la reducción de la entropía en el mezclado de dos tipos de cadenas poliméricas. En 1970 la literatura de científicos referente a la combinación de polímeros fue dominada por la idea de la miscibilidad de polímero-polímero pero siempre existe una rara excepción. Esto fue basado en numerosos experimentos, y el trabajo teórico de Hiroshi et al. [17], cuando dos polímeros son disueltos mutuamente, generalmente se encuentran en una separación de fases a una alta temperatura más que a una temperatura baja. Esto es llamado mínima temperatura crítica de solución (LCST). En el punto crítico, el calentamiento del mezclado debe balancear la entropía de la mezcla a partir de la temperatura absoluta.

La teoría de Flory-Huggins no permite el cambio de volumen en la mezcla, e ignora la ecuación de las propiedades del estado del componente puro.

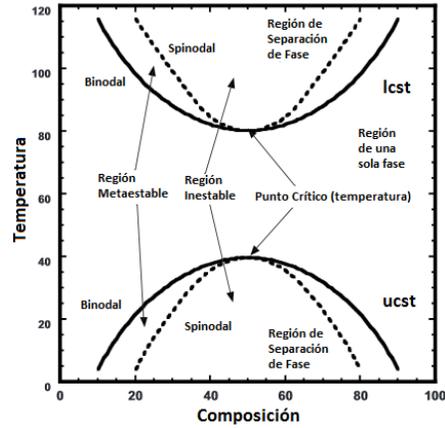


Figura #19.- Diagrama de fase para una mezcla de polímero ilustrando la alta temperatura crítica de solución (UCST), y la temperatura baja crítica de solución (LCST). Debido a la baja entropía de la mezcla y el alto peso molecular de los polímeros exhibe el fenómeno LCST. Si las cadenas son cortas, sería UCST. [18(56)]

La separación de fases y la disolución son controladas por tres variables: temperatura, presión y concentración. El diagrama que se presenta a continuación, representa específicamente el análisis de la miscibilidad de polímero-polímero, es un poco general. La línea sólida es llamada binodal y la línea punteada es llamada spinodal. Como es definido en el diagrama, estas dos líneas demarcan regiones de diferentes cinéticas de la separación de fases. La forma y la posición de varias de las curvas dependen del radio del peso molecular de los polímeros.

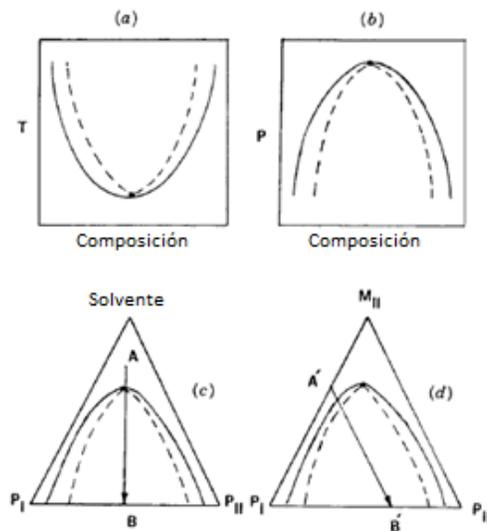


Figura #20.- Métodos que causan la separación de fases en mezclas polímero-polímero, (a) comportamiento LCST, (b) corresponde al comportamiento de una función de presión, (c)

mezcla de solvente y dos polímeros al igual que la figura (d) pero con una concentración un poco mayor de solvente. [08(155)]

La Figura #20(a) muestra el comportamiento LCST de una combinación típica de polímeros. La Figura #20(b) muestra el correspondiente comportamiento de una función de presión. Los resultados muestran que el incremento en presión existe un incremento en la miscibilidad dando como resultado el coeficiente de presión del LCST positivo.

La Figura #20(c) ilustra el diagrama de fase de un solvente y dos polímeros, PI y PII. Como el solvente es removido, la mezcla se vuelve menos miscible y se dirige hacia la separación de fases que va desde el punto A al punto B.

9.3.2.-Cinética de separación de fases

Existen dos mecanismos por los cuales dos componentes de una solución originan la separación de fases: nucleación-crecimiento, y descomposición espinodal.

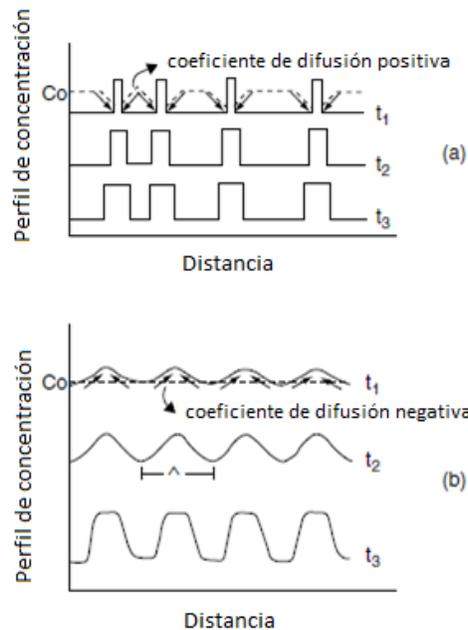


Figura #21.- Forma esquemática de las concentraciones de los segmentos durante la separación de fase, para (a) nucleación y crecimiento y (b) descomposición espinodal. [08(160)]

Nucleación y crecimiento están asociados a una metastabilidad, la cual implica la existencia de una barrera de energía y de una larga fluctuación en la composición. La nucleación y crecimiento son mecanismos usuales de la separación de fases de sales en una solución acuosa súper saturada. La descomposición espinodal, refiere a una separación de fases bajo condiciones en la cual la barrera de energía es despreciable.

Hiroshi et al. [17] mencionan que el mejor sistema caracterizado ha sido la combinación de Poliestireno o poli (vinil metil eter) con Resina Epóxica. Algunos estudios han mostrado que este sistema es miscible en todas las proporciones debajo de los 80°C, dependiendo del peso molecular. Se prepararon un número de soluciones parecidas a bajas temperaturas. Después del equilibrio, ellos rápidamente incrementaron la temperatura, y después mantuvieron la temperatura nuevamente, realizando observaciones en el microscopio. La nucleación y crecimiento puede ser visto como esferas pequeñas, mientras que la descomposición espinodal se observa como pequeños gusanos traslapados entre sí.

La cinética de la separación de fases ha sido descrita por Cahn y Hiliard. [19-20], en donde muestran de forma cuantitativa por medio de un modelo matemático la mezcla de dos polímeros al momento de ser miscibles por medio de un solvente o bien al calentarlos y tenerlos de forma líquida se puede dar la mezcla.

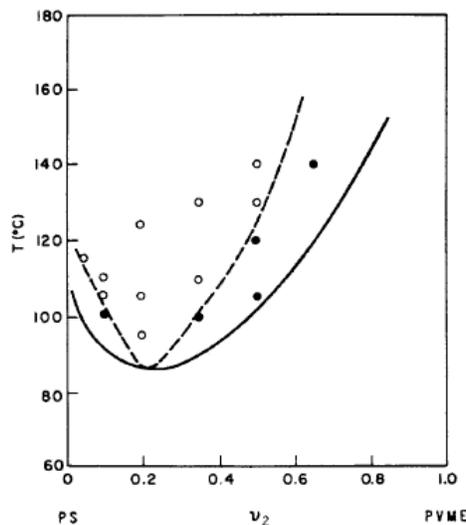


Figura #22.-Separación de fase por descomposición espinodal (○), nucleación y crecimiento (●), del PS y PVME. [20]

Al incrementar el peso molecular la temperatura del punto crítico varia debido a que se presentan separaciones parciales por el tamaño de las cadenas, es decir, si el peso molecular de los monómeros utilizados en la reacción aumenta, el punto crítico se ve afectado de tal manera que se presenta a temperaturas mayores.

De acuerdo al modelo de Flory-Huggins muestra la dependencia del punto crítico (ϕ_{crit}) con respecto al volumen molar de los componentes:

$$\frac{1}{(1-\phi_{crit})} = 1 + \left[\frac{V_{monómeros}}{V_{aditivos}} \right]^{1/2} \quad (\text{Ec. \#12})$$

$V_{monómeros}$ y $V_{aditivos}$ son respectivamente los volúmenes molares, por lo tanto ϕ_{crit} disminuye con la raíz cuadrada de la masa molar de los aditivos.

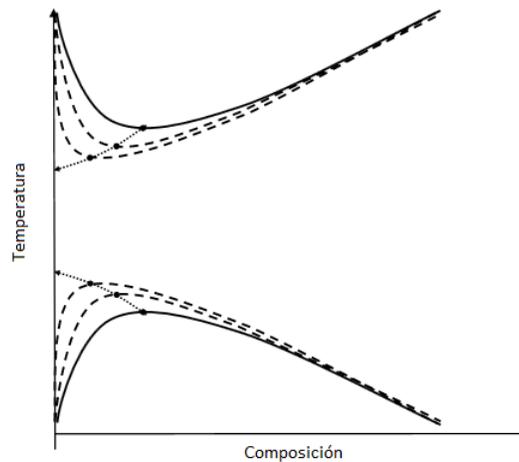


Figura #23.- Efecto del peso molecular en el comportamiento de una fase en solución. Las curvas pueden representar tanto descomposición espinodal como binodal. Las curvas punteadas corresponden al incremento en el peso molecular de las cadenas. [21(03)]

Capítulo 10.- Nanopartículas Funcionalizadas

10.1 Introducción

Un nanocompuesto es una mezcla de dos o más fases en donde al menos una de estas fases se encuentra en escala nanométrica en alguna de sus tres dimensiones. Cualquier material que contiene partículas, láminas o filamentos de menos de 100 nanómetros de tamaño característico se puede definir como material nanoestructurado [01(3-4)].

10.2 Funcionalización de Partículas

Los complejos de los metales de transición en estado sólido han sido bien estudiados [01], y la presencia de centros metálicos ha mostrado dar incremento a diversos rangos de interés en redox, propiedades magnéticas, propiedades ópticas, propiedades eléctricas y catálisis. Los centros metálicos han jugado un papel importante en la estructura y función de algunos biopolímeros como son las metaloproteínas. La incorporación de metales dentro de la estructura de polímeros sintéticos, ofrece un potencial considerable para la preparación de polímeros orgánicos en su polimerización. Por esta razón el desarrollo de los polímeros que contienen metales puede crear una nueva área de ciencia de materiales poliméricos.

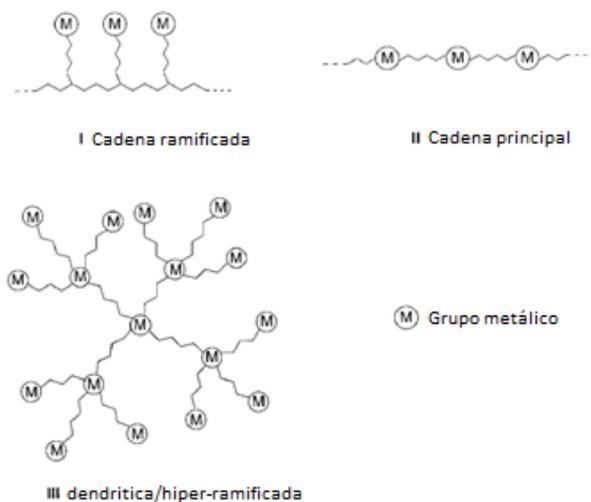


Figura #24.- Clases de estructuras de polímeros que contienen partículas metálicas.

Como se muestra en las Figuras #24 existen metales u óxidos metálicos como son Ag-CdO, Be-BeO, etc, que se pueden adicionar a las ramificaciones de las cadenas

poliméricas, en ciertas ocasiones pueden dan origen a formaciones de enlaces o interacciones con otras cadenas. Así mismo existen los metales que pueden formar enlaces dentro de la cadena principal.

En algunas ocasiones cuando se le adiciona partículas metálicas a las cadenas del polímero ya reaccionado, por medio de interacciones pueden incrementar sus propiedades eléctricas o magnéticas.

Cuando las nanopartículas son producidas y purificadas a un nivel satisfactorio es necesario el introducir una modificación en su superficie. La modificación en la superficie puede ser con el propósito de (a) pasivar una nanopartícula muy reactiva, (b) estabilizar una nanopartícula en un medio (puede ser solvente o un polímero fundido) donde las nanopartículas necesitan estar dispersas, (c) funcionalizar la nanopartícula para aplicaciones como reconocimiento molecular, o (d) promover el ensamblamiento de una nanopartícula.

En algunos casos las nanopartículas pueden ser funcionalizadas o modificadas en su superficie por metales, óxidos metálicos, semiconductores, polímeros, nanopartículas orgánicas o biológicas. [01]

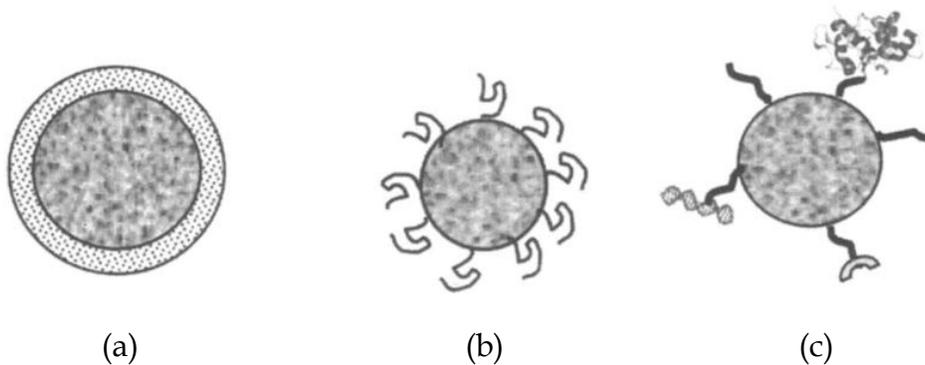


Figura #25.- Diferentes métodos de modificación de superficie en una partícula, (a) tratamiento de superficie, (b) absorción en la superficie, (c) modificación de la superficie.

Capítulo 11. Metodología Experimental

La síntesis de nanopartículas termofijas en este trabajo de tesis, se llevó a cabo utilizando la metodología reportada en un trabajo de tesis anterior, que lleva por título, "SINTESIS DE NANOPARTICULAS EPOXY-AMINA FUNCIONALIZADAS MEDIANTE SEPARACIÓN DE FASE INDUCIDA POR REACCIÓN CON INSERCIÓN DE COBRE" [09]. Este método de síntesis se fundamenta en una reacción RIPS, en la cual se produce una separación de fases con la finalidad de poder obtener nanopartículas en forma esférica en suspensión.

Para este proceso de síntesis de nanopartículas se utilizaron tres componentes, los cuales son: PS cristal (matriz termoplástica), Resina Epóxica (DGEBA) y Amina (JEFFAMINE D400 y JEFFAMINE T403).

El método RIPS fue considerado como técnica base para este trabajo de tesis debido a que es un método el cual es posible obtener y sintetizar nanopartículas con una morfología definida, en donde es utilizada una temperatura alrededor de los 100°C y los grupos funcionales que tienen los monómeros de los reactivos. Los monómeros de Epóxico (DGEBA) y Amina (D400 o T403) son utilizados por su uso comercial, los cuales tienen un bajo costo y es posible obtener una reacción a partir del grupo oxirano y amino, los cuales reaccionan entre ellos formando redes interpenetradas, características de los termofijos. Para la formación de nanopartículas se utilizó la matriz de PS "cristal" por su alta viscosidad y alto peso molecular confinando los monómeros en áreas específicas dando lugar a la formación de las nanoesferas termofijas con tamaño y morfología definida. Se considero primeramente el PS "cristal" para entender el comportamiento de la reacción de un sistema termofijo en presencia de una matriz como es el PS, sin embargo es posible utilizar otro tipo de matriz con un peso molecular y viscosidad diferente siempre y cuando no reacciones junto con los monómeros.

11.1 Materiales Utilizados en la Experimentación.

11.1.1 Poliestireno "Cristal" (PS cristal)

Se utilizó como matriz termoplástica el Poliestireno "cristal" atáctico en forma de pellet proporcionado por BASF (143E), cuyo peso molecular promedio en número

es de 250,000 gr/mol con una densidad de 1.043 gr/cm³, escogido por su alta viscosidad del orden de 10³. Tiene una T_g mayor a la temperatura ambiente (100°C) y su bajo costo con respecto de otros. La figura #26 muestra la estructura molecular del PS donde su característica principal es el grupo fenilo. La figura #27 muestra el espectro por infrarrojo del PS amorfo en donde se muestran los numero de onda característicos de los grupos alquilo y aromáticos. El resultado por medio del infrarrojo es el espectro característico del PS "cristal", lo cual se asume que no existe otro tipo de polímero mezclado con el PS.

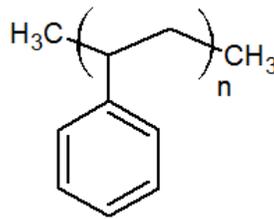


Figura #26. - Unidad estructural de la molécula del poliestireno(PS), donde *n* hace referencia al número de repeticiones de la unidad estructural.

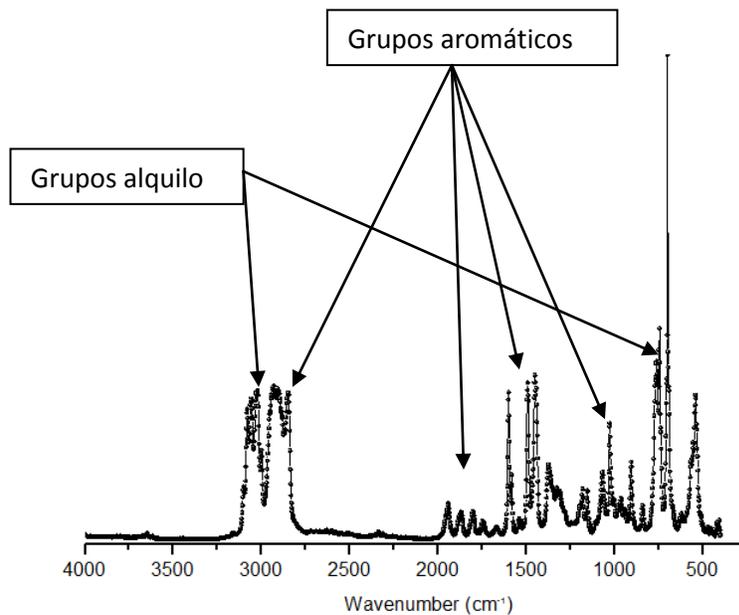


Figura #27-. -Espectro Infrarrojo por transmitancia realizada al Poliestireno "cristal" atáctico, donde los picos hacen referencia a los diferentes modos de vibración de la estructura molecular.

11.1.2 Resina Epóxica DGEBA (Diglicidileter de Bisfenol A)

El Diglicidileter de Bisfenol A (DGEBA) fue proporcionado por Dow Chemicals (DER332) con un peso molecular de 348.5 gr/mol cuyas propiedades son la viscosidad, en el orden de 10^3 , bajo contenido de cloruro y son polimerizadas generalmente por las aminas alifáticas a temperatura ambiente.

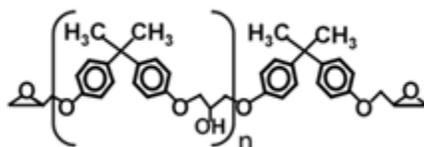


Figura #28.- Estructura molecular de la Resina Epóxica (DGEBA).

11.1.3 Amina JEFFAMINE D400

La amina JEFFAMINE D400 fue proporcionada por HUNTSMAN, dicha amina repite las unidades del oxipropileno en la cadena principal, esta amina tiene un peso molecular de 430gr/mol, y tiene una densidad de 0.972 gr/ml. El par de electrones no conjugado que se presenta en el nitrógeno es utilizado para generar un enlace de coordinación con iones metálicos formando un quelato.

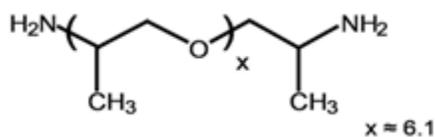


Figura #29.- Estructura molecular de la Amina JEFFAMINE D400.

11.1.4 Amina JEFFAMINE T403

La amina JEFFAMINE T403 fue proporcionada por HUNTSMAN, dicha amina repite las unidades del oxipropileno en la cadena principal, esta amina tiene un peso molecular medio de 440gr/mol, la cual tiene una densidad de 0.978 g/ml. El par de electrones no conjugado que se presenta en el nitrógeno es utilizado para generar un enlace de coordinación con iones metálicos formando un quelato al igual como sucede con la amina JEFFAMINE D400.

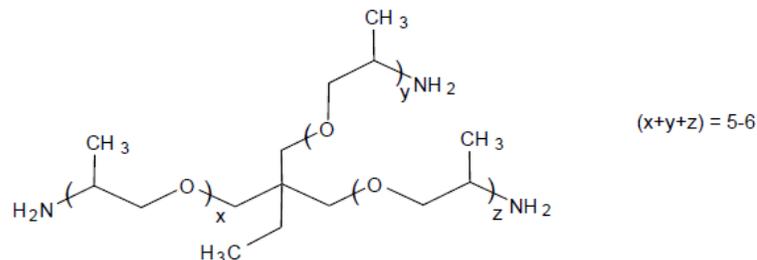


Figura #30.- Estructura molecular de la triamina JEFFAMINE T403.

11.2 Solventes Utilizados

11.2.1 THF (Tetrahidrofurano)

El tetrahidrofurano (THF) se utilizó para disolver la matriz, previa a la mezcla. El PS disuelto hace posible la mezcla con la Resina Epóxica para hacer miscible el sistema durante el incremento en la temperatura. Este tipo de solvente fue utilizado debido a que se evapora a temperatura ambiente y presenta una rapidez mayor a una temperatura de 100°C. Al momento de mezclar la matriz junto con los reactivos a altas temperaturas (100°C) podemos obtener una mezcla miscible de tres componentes sin la presencia de solvente que pudiera afectar la reacción.

Posterior a la síntesis, las nanopartículas fueron aisladas utilizando como disolvente una mezcla de Tetrahidrofurano (THF) al 55% y de diclorometano (Cl₂CH₂) al 45%, es una disolución con una concentración de 0.1 gramo de muestra por mililitro de solvente. La mezcla de los solventes se obtuvo mediante una prueba exploratoria con anterioridad para obtener la solución de solventes ideal con una densidad intermedia de 1.1gr/cm³ entre la matriz termoplástica y las partículas para así poder extraer las nanopartículas con la menor cantidad de poliestireno. En la figura #31 se muestra el grupo furano u oxol que es característico del THF.

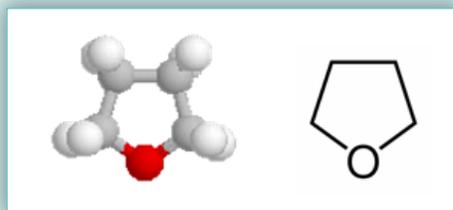


Figura #31.- Estructura molecular del Tetrahidrofurano (THF). [09]

11.2.2 Cl₂CH₂ (diclorometano)

El diclorometano (Cl₂CH₂) se adicionó en una combinación de 45%/55% con THF, se combinaron para tener un cambio en la densidad en la mezcla de solventes y así poder tener la mayor cantidad de nanopartículas suspendidas en solución para su posterior centrifugación y extraer la mayor cantidad de nanopartículas de menor tamaño. En la figura #32 se muestra la estructura del diclorometano el cual presenta dos átomos de cloro sustituyendo dos átomos de hidrogeno.

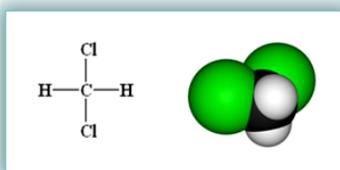


Figura #32.- Estructura molecular de diclorometano (Cl₂CH₂). [09]

11.3 Agentes Funcionalizantes y Reductores

11.3.1 CuCl₂ (dicloruro de cobre)

El dicloruro de cobre (CuCl₂) fue proporcionado por la facultad de ciencias químicas, de la UANL, el cual fue deshidratado a una temperatura de 150°C por 3 horas, tiene una apariencia de polvo café-amarillento que al absorber lentamente la humedad forma un dihidrato cambiando su color a un color azul-verdoso. El peso molecular del CuCl₂ deshidratado es de 134.45 gr/mol y sus propiedades son

punto de ebullición de 620 °C, una densidad de 3.386 gr/ml a 25 °C, con un grado de pureza del 98%, anhidro ($\leq 3\%$ pérdida en seco). En la figura #33 se muestra la coordinación geométrica que es del tipo octaédrica.

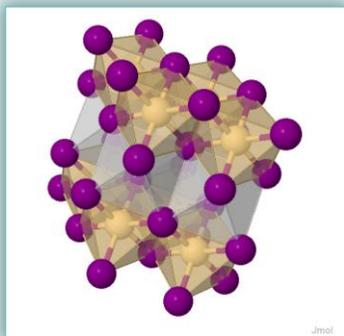


Figura #33.- Coordinación geométrica que presenta el dicloruro de cobre (Cl_2Cu). [09]

11.3.2 NaBH_4 (borohidruro de sodio)

El borohidruro de sodio (NaBH_4) se obtuvo por Sigma-Aldrich con un peso molecular de 37.83 gr/mol, cuyas propiedades son punto de ebullición de 400°C y una densidad de 1.0740 gr/cm³.

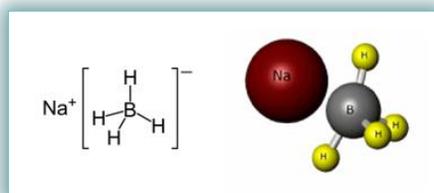


Figura #34.- Estructura molecular del Boro hidruro de Sodio (NaBH_4), que funcionó como agente reductor en la funcionalización de las nanopartículas termofijas. [09]

El NaBH_4 se utilizó con la finalidad de reducir el dicloruro de cobre obteniendo partículas de cobre que pudieran adherirse por medio de interacciones electrostáticas con el grupo amino de las partículas formadas por la reacción RIPS, formando un quelato.

11.4 Protocolo de Síntesis

La muestra se sintetizó con un porcentaje de 80% de Resina Epóxica DGEBA +Amina JEFFAMINE D400 o JEFFAMINE T403 y un 20% de PS cristal con THF como solvente. La combinación de PS con THF fue de un 30%-70% respectivamente para su completa disolución.

Las cantidades mostradas en la tabla #1 de los reactivos (Resina Epóxica DGEBA y Amina D400 o T403) son los calculados para obtener una estequiometria de 1. La estequiometria de 1 se obtiene mediante la Ecuación #13.

$$1 = \frac{(fe)(me)(Mwa)}{(fa)(ma)(Mwe)} \quad (\text{Ec. \#13})$$

Donde la “fe” y “fa” son las funcionalidades de la Resina Epóxica y la Amina respectivamente, la “me” es la cantidad de masa que utilizaremos de Resina Epóxica en la síntesis de nanoparticulas y la “ma” es la masa de la amina. La “Mwa” y “Mwe” son los pesos moleculares de la resina epóxica y la amina.

Porcentajes de los componentes para la síntesis	30%PS+ 70%THF	Resina Epóxica (DGEBA)	Amina JEFFAMINE D400	Amina JEFFAMINE T403
80% Epóxico-Amina D400 + 20%PS	PS: 3.22 gr THF: 8.46 ml	6.83 ml	5.07 ml	-----
80% Epóxico-Amina D400 + 20% PS	PS: 3.22 gr THF: 7.54 gr	8 gr	4.93 gr	-----
80% Epóxico-Amina T403 + 20%PS	PS: 2.81 gr THF: 7.39 ml	6.83 ml	-----	3.44 ml
80% Epóxico-Amina T403 + 20% PS	PS: 2.81 gr THF: 6.63 gr	8 gr	-----	3.36 gr

Tabla #1.- Muestra las cantidades utilizadas a lo largo del protocolo de síntesis en donde las cantidades que se muestran de la Resina Epóxica y la Amina son las ideales para obtener una estequiometria de 1 al llegar a la reacción completa o gelación.

La síntesis se realizó colocando 3.22gr de PS en un tubo de ensaye de 25 x 150 milímetros, adicionando 8.46 mililitros de THF disolviéndola por 24 horas a

temperatura ambiente. Posteriormente el tubo de ensaye junto con el PS cristal disuelto se colocó a una temperatura estabilizada de 60°C en un baño de aceite siliconado.

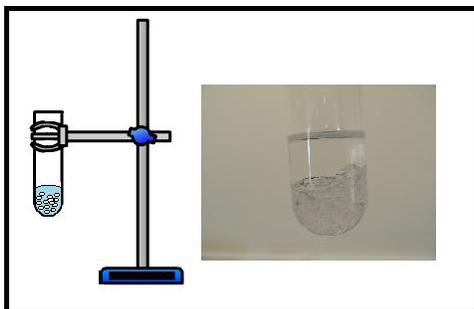


Figura #35. – El PS cristal es colocado en un tubo de ensaye para su disolución con el solvente THF.

Se agregaron 6.83ml de DGEBA como se muestra en la Figura #36. Después de adicionar la Resina Epóxica, la mezcla se sometió a un cambio de temperatura de 10°C cada 15 minutos con una agitación constante de 30 revoluciones por minuto, hasta llegar a una temperatura de 100°C.

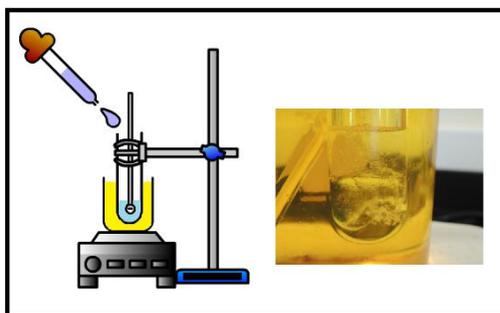


Figura #36. – Posterior a la disolución del PS, el tubo de ensaye se coloca en un baño de aceite siliconado a 60°C y se adiciona DGEBA.

Al alcanzar la temperatura de 100°C el sistema se mantuvo por 30 minutos en agitación, con la finalidad de evaporar la mayor parte del solvente (THF) y dejar la mezcla miscible de PS+DGEBA. Después de los 30 minutos se adicionaron 5.07ml de amina JEFFAMINE D400 o 3.44 ml de JEFFAMINE T403. Las cantidades mencionadas de Resina Epóxica DGEBA y de la amina son las necesarias para obtener una estequiometría de 1.

Posterior a la adición de la amina se mantuvo la agitación por 10 minutos a una temperatura de 100°C para la formación de una mezcla miscible de tres componentes.

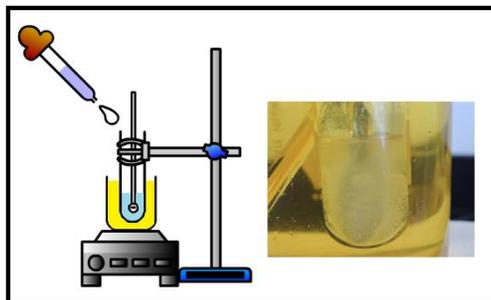
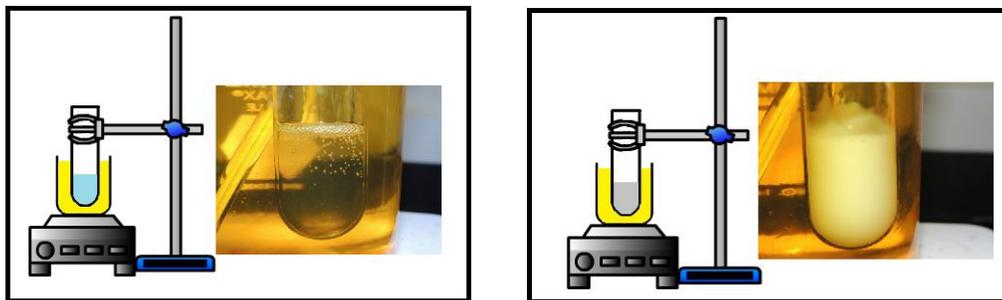


Figura #37. – Se agrega Amina JEFFAMINE D400 a la mezcla de PS+DGEBA en donde se muestra un poco turbia en la parte inicial del mezclado de los tres componentes.

Después de los 10 minutos de agitación de los tres componentes, la mezcla se vuelve translúcida como se muestra en la Figura #38 (a), se extrajo el agitador dejando un tiempo de 10 minutos en promedio para la aparición del cloud point, el “cloud point o punto de nube” indica el inicio de la reacción de RIPS mediante un punto blanco que se origina en el centro del sistema miscible.



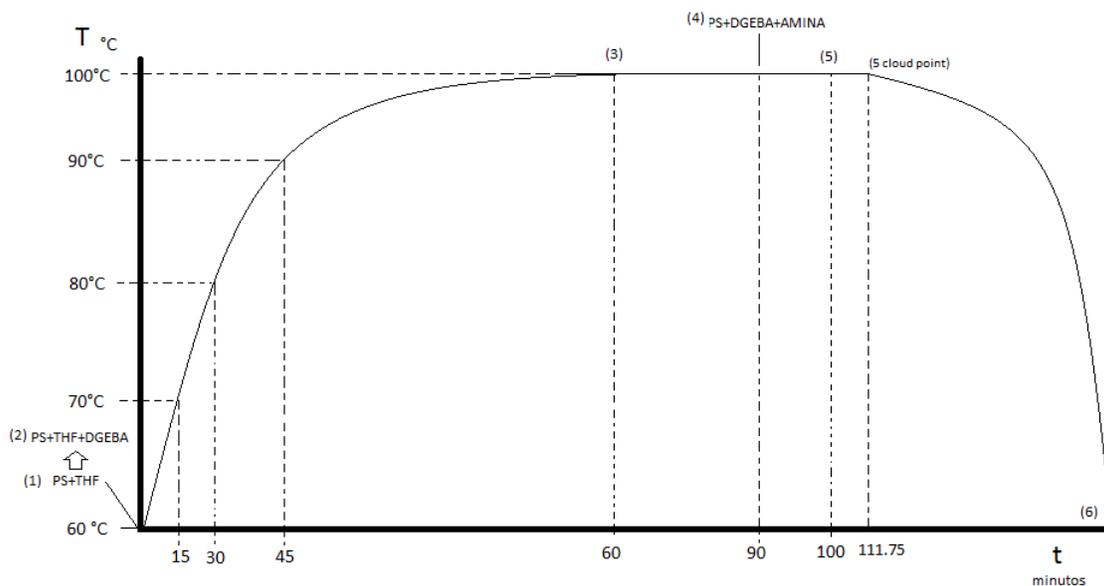
(a)

(b)

Figura #38.- Después que los tres componentes forman un (a) sistema miscible, se remueve el agitador dejándola a 100°C para inducir el (b) cloud point o punto de nube y su propagación.

Una inspección visual revela que el cloud point aparece aproximadamente en 10 minutos, se expande en 1.75 minutos en todo el volumen de la muestra dejando un tiempo posterior en 5, 10, 30 y 60 minutos para la estabilización y crecimiento de las nanopartículas.

En la Figura #39 se muestra una gráfica con el tiempo tomado en promedio en el desarrollo de la síntesis de la nanopartículas en un sistema de PS+Resina Epóxica+Amina. También se muestran los tiempos utilizados posterior a la expansión del cloud point a una temperatura de 100°C dentro del baño de aceite siliconado.



(0)

(1)

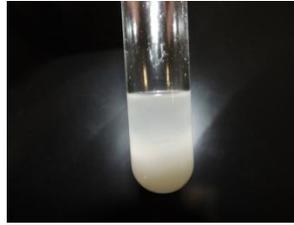
(2)



(3)

(4)

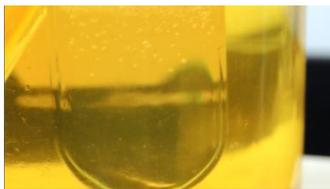
(5-cloud point)



(6)

Figura #39. – La figura muestra los tiempos utilizados durante el mezclado y la síntesis de nanopartículas termofijas Epóxico-Amina dentro de una matriz de Poliestireno. Donde (0) empieza la disolución de los pelets de PS junto con el THF, (1) surge una disolución completa del PS, (2) se añade la resina epóxica DGEBA al PS disuelto en THF. El número (3) muestra el sistema miscible después de 60 minutos, mientras que el número (4) muestra el sistema heterogéneo al momento de añadir la amina. El número (5 cloud point) es el momento en que aparece el cloud point o punto de nube en el centro del sistema miscible. Después de que se expande el cloud point se deja la muestra a diferentes tiempos dentro del baño de temperatura. Por último en el número (6) muestra el sistema que se extrajo del baño de temperatura, dejándolo a temperatura ambiente por un periodo de 48 horas.

Al momento en que aparece el cloud point en el centro de la muestra, tiene un crecimiento gradual hasta llegar a cubrir todo el volumen del sistema miscible. Hay que considerar que al momento que surge el cloud point por medio de la reacción RIPS también existe la reacción TIPS (Separación de Fase Inducida por Temperatura), la cual se origina en la parte superior de la muestra en donde existe un contacto con el medio ambiente externo al tubo de ensaye. La aparición y propagación del cloud point y de la reacción TIPS se muestra en la Figura #40.



(a)



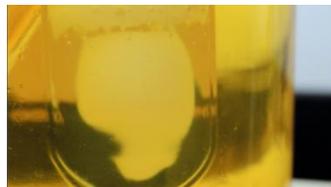
(b)



(c)



(d)



(e)



(f)



(g)

Figura #40. - Las imágenes muestran la aparición del cloud point y su propagación durante el tiempo de 1.75 minutos en todo el volumen de la mezcla PS+DGEBA+Amina D400.

Después del tiempo de reposo en 5, 10, 30 o 60 minutos a 100°C la muestra se extrae del baño de temperatura y se deja 48 horas a temperatura ambiente para la vitrificación del sistema, sin embargo el sistema continua reaccionando incluso a temperatura ambiente haciendo progresivo el tamaño de las nanopartículas termofijas formadas pero a una velocidad muy lenta.

Una vez pasada las 48 horas a temperatura ambiente una pequeña muestra se extrae por medio de un corte transversal con un disco con filo de diamante en una cortadora de precisión. Las muestras extraídas de los cortes se preparan para la caracterización por Análisis Mecánico Dinámico (DMA), Microscopio de Fuerza Atómica (AFM), Análisis Dinámico Dieléctrico (DDA), para la extracción de las nanopartículas, Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) y Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM).

Las muestras obtenidas para la extracción de las nanopartículas se colocan en una mezcla de solventes de 55%-45%, de THF y Cl₂CH₂ respectivamente, con la finalidad de disolver la muestra y tener las partículas en suspensión con un cambio en la densidad provocada por la mezcla de solventes. La muestra se disuelve en la mezcla de solventes por 24 horas (0.04 gr por mililitro de solvente) donde se adicionó 0.4gr de muestra con 10ml de THF-Cl₂CH₂.

Al momento en que la muestra se disuelva por completo se somete a una serie 3 centrifugaciones las cuales consisten en 10 minutos a 3000 rpm. Posterior a cada centrifugación se extrae la solución dispersante que queda en la parte superior de la solución y la parte precipitada se coloca con nueva cantidad de solvente, al finalizar las centrifugaciones (se realizaron 3 centrifugaciones de la misma manera) se le adiciona 3 ml de solvente con una concentración de 55%-45% de

THF-Cl₂CH₂. La finalidad de las centrifugaciones es la remoción de la mayor parte de la matriz y solamente obtener las partículas en suspensión.

Después de la serie de centrifugaciones las partículas suspendidas se colocan en un pequeño frasco con THF/Cl₂CH₂ para su funcionalización con una sal de Cobre (CuCl₂). La muestra se coloca con un agitador magnético agregando 6.65 miligramos de la sal de cobre por cada gramo de muestra por 5 minutos, posteriormente se le adiciona Borohidruro de Sodio (NaBH₄) para la reducción de la sal de Cobre. La reducción de la sal de Cobre y la funcionalización de las partículas en suspensión se dejó por 2 días.

Posteriormente se realizó un lavado con metanol centrifugándolo a 3000 rpm por 10 minutos. Para el lavado y remoción de los remanentes de la reducción de la sal de Cobre. Se realizaron 2 centrifugaciones cambiando el líquido de lavado en cada centrifugación.

Después de las centrifugaciones del lavado, la muestra se dejó suspendida en metanol y se colocó en el ultrasonido por 5 minutos para la dispersión de las nanopartículas. La centrifugación se esquematiza en la Figura #41.



Figura #41.- Secuencia en la experimentación posterior a la síntesis que se tomó como base en la extracción de las nanopartículas termofijas mostrada en la tesis "SINTESIS DE NANOPARTICULAS EPOXY-AMINA FUNCIONALIZADAS MEDIANTE SEPARACION DE FASE INDUCIDA POR REACCIÓN CON INSERCIÓN DE COBRE".[09]

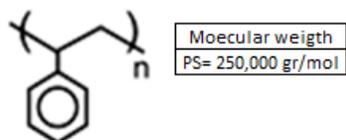
La extracción de las nanopartículas termofijas por medio de las serie de centrifugaciones antes mencionadas, se llevaron a cabo para realizar pruebas

exploratorias con la finalidad de observar la morfología de la muestra que se genera a partir de la separación de fase y su estabilidad en un medio líquido.

11.5 Calculo Teórico del Porcentaje de Elementos presentes en las Moléculas del Sistema 80%Epóxi-Amina y 20%PS "cristal"

Las nanopartículas presentes dentro de la solución sólida de la mezcla junto con el PS posterior a la síntesis, se tomaron y se caracterizaron por Análisis Elemental (EA), para lo cual fue necesario aislar las partículas como se describió anteriormente en el protocolo de síntesis, se secaron en vacío obteniéndose una muestra en polvo.

El análisis elemental proporciona el contenido de carbono, hidrogeno y nitrógeno, en donde lo utilizaremos para determinar dichas cantidades después de la extracción de las nanopartículas, teniendo en cuenta un aspecto ideal de la remoción de la matriz termoplástica en su totalidad en el sistema de 80%Epóxico-Amina y 20%PS. Se realizaron las estimaciones teóricas de la cantidad de carbono, hidrogeno, nitrógeno y oxigeno de la Resina Epóxica, Amina y Poliestireno cristal, como se muestran en la Tabla #2.

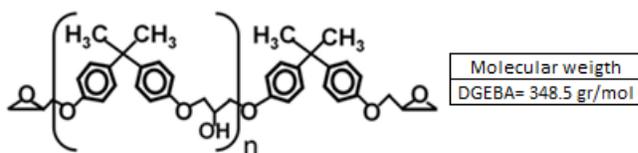


Element	#	Atomic number	gr	%
C	8	12	96	92.3076923
H	8	1	8	7.69230769
O	0	-----	-----	-----
N	0	-----	-----	-----
Sum			104	100

Tabla #2. - Estructura molecular y porcentaje teórico de los átomos presentes en la molécula de PS cristal.

A partir de la molécula de Poliestireno se obtuvieron los porcentajes de átomos de carbono e hidrogeno. La obtención de porcentajes se calculó a partir del número de átomos y número atómico presente en la molécula, de esto se realiza una correlación por medio del peso y se obtiene el porcentaje de átomos en la molécula.

Al igual que en la parte del PS cristal se obtuvieron los porcentajes de los átomos presentes en la molécula de Resina Epóxica (DGEBA), añadiendo además el porcentaje de oxígenos presentes en los anillos de axirano y los que forman parte dentro de la cadena principal de la molécula.



Element	#	atomic number	gr	%
C	20	12	240	73.6196319
H	22	1	22	6.748466258
O	4	16	64	19.63190184
N	0	-----	-----	-----
Sum			326	100

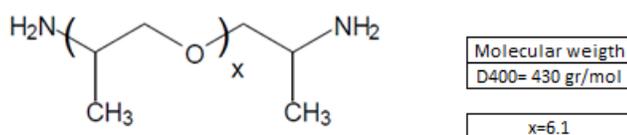
22.5

Element	#	atomic number	gr	%
C	19	12	228	76.51006711
H	22	1	22	7.382550336
O	3	16	48	16.10738255
N	0	-----	-----	-----
Sum			298	100

Element	%
C	73.80624537
H	6.789404254
O	19.40435038

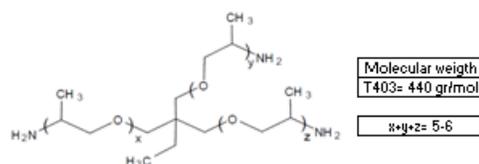
Tabla #3.- Porcentaje teórico de los grupos moleculares presentes en la Resina Epóxica DGEBA.

Se obtuvo el porcentaje de elementos presentes en las moléculas de las aminas (JEFFAMINE D400 y JEFFAMINE T403) que se usaron para la síntesis de nanopartículas.



Element	#exterior	#interior	x	Atomic number	gr	%
C	3	3	6.1	12	255.6	59.747546
H	10	6	6.1	1	46.6	10.892941
O	0	1	6.1	16	97.6	22.814399
N	2	0	6.1	14	28	6.5451145
Sum					427.8	100

(a)



Element	#exterior	#interior	x	Atomic number	gr	%
C	5	15	5	12	240	58.96806
H	15	30	5	1	45	11.05651
O	0	5	5	16	80	19.65602
N	3	0	5	14	42	10.31941
Sum					407	100

Element	#exterior	#interior	x	Atomic number	gr	%
C	5	18	6	12	276	59.35484
H	15	36	6	1	51	10.96774
O	0	6	6	16	96	20.64516
N	3	0	6	14	42	9.032258
Sum					465	100

Element	#exterior	#interior	x	Atomic number	gr	%
C	5	16.8	5.6	12	261.6	59.21231
H	15	33.6	5.6	1	48.6	11.00045
O	0	5.6	5.6	16	89.6	20.28067
N	3	0	5.6	14	42	9.508564
Sum					441.8	100

(b)

Tabla #4.- La letra (a) presenta el porcentaje teórico de los átomos en la molécula de JEFFAMINE D400. También se representa en la letra (b) los porcentajes teóricos de los átomos de la Amine JEFAMINE T403.

Al obtener los porcentajes de los elementos presentes de los cuatro tipos de componentes utilizados en la síntesis de nanopartículas, se realizó la correlación respecto a los porcentajes teóricos que pudieran existir de PS cristal después de la extracción de las nanopartículas. Se realizó de igual manera pero en este caso junto con la adición de Cu reducido. Los resultados se muestran en el Anexo #1.

11.6 Análisis Mecánico Dinámico (DMA)

La muestra extraída en rebanadas a partir de la cortadora de precisión se caracterizó por un DMA Perkin Elmer 8000, con la finalidad de obtener las curvas correspondientes al módulo elástico complejo, a partir del cual se identificaron las fases presentes que se originaron durante la síntesis de nanopartículas y la separación de fases, mediante un barrido de temperatura desde -30°C hasta 150°C

a una frecuencia de sollicitación de 1Hz como base en la experimentación, con un movimiento oscilatorio en 0.05 milímetros.

11.8 Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

Las muestras extraídas de la cortadora de precisión se cortaron en forma de lápiz con la finalidad de hacer rebanadas por medio de un micrótopo, puliendo la superficie de menor área. Las muestras se caracterizaron en un microscopio de fuerza atómica por medio del modo de operación de contacto, en el centro de investigación del CICECE, con la finalidad de observar la morfología presente en la muestra así como la distribución de las moléculas de cada componente y corroborar la formación de las nanopartículas.

11.9 Microscopía Electrónica SEM y TEM.

La técnica de microscopía electrónica se utilizó con la finalidad de identificar la morfología de las muestras estudiadas (TEM) y la interacción de las nanopartículas Epóxico-Amina con el Cobre reducido (SEM) posterior a su extracción de la matriz. La caracterización se llevó a cabo en un Microscopio Electrónico de Barrido FEI Nova NanoSEM 200 por campo oscuro y la caracterización por el Microscopio Electrónico de Transmisión se llevó a cabo en un microscopio FEI Titán G2 80-300 por el método STEM.

Capítulo 12. Resultados y Discusiones

12.1 Análisis Elemental

A partir del análisis elemental se calcularon los porcentajes de los elementos que constituyen al producto del proceso de síntesis el cual consiste del precipitado que se obtiene después del proceso de centrifugación. Una vez obtenidos estos resultados experimentales se compararon con los resultados del cálculo teórico, ver tabla #5.

Para el análisis elemental se estudiaron muestras sin funcionalizar para tener un mayor conocimiento en la cantidad de PS que resulta posterior a la extracción de las nanopartículas. Se observó en los resultados experimentales una cantidad menor de Carbono y una cantidad mayor Hidrogeno y Nitrógeno en comparación con los resultados teóricos (ver Tabla #5). Es importante tomar en cuenta que los resultados experimentales mostrados en la tabla #5 son el promedio de dos corridas por el Análisis Elemental (EA).

Nombre	Resultados Experimentales			Resultados Teóricos			
	C [%]	H [%]	N [%]	C [%]	H [%]	N [%]	
80%DGEBA+D400-20%PS	65.98	8.96	2.81	68.426	8.347	2.495	0%PS
80%DGEBA+T403-20%PS	66.64	9.13	3.59	69.471	8.029	2.814	0%PS

Tabla #5. – Porcentaje de Carbono, Hidrogeno y Nitrógeno, resultado de la caracterización por Análisis Elemental en comparación con los porcentajes teóricos.

Los resultados teóricos fueron obtenidos considerando que la parte precipitada en la centrifugación es únicamente Epóxico-Amina. La cantidad de carbono en el resultado experimental muestra un menor porcentaje con respecto al teórico, cuestión contraria en los porcentajes de Hidrogeno y Nitrógeno, los cuales muestran un porcentaje mayor que el cálculo teórico.

Los porcentajes de oxígeno no se tomaron en cuenta debido a que el Análisis Elemental no lo detecta, sin embargo se considera como porcentaje de oxígeno la parte faltante para llegar a un porcentaje de 100%. Acorde a la tabla #6 la amina tiene poca miscibilidad con la matriz termoplástica de PS. La molécula de amina presenta un porcentaje menor de carbono y un porcentaje mayor en Nitrógeno e Hidrogeno con respecto a las de la Resina Epóxica y el Poliestireno, acorde a los resultados de la tabla #5, es posible tener una concentración mayor de amina que se encuentra reaccionado junto con el epóxico.

Combinaciones	*Miscibilidad	Comentarios
71.3%DGEBA + 28.6%PS	Miscible a 100°C, No Miscible a temperatura ambiente.	La muestra resulta miscible a la temperatura de 100°C y después de su extracción del baño de temperatura en donde se origina una separación de fase y el sistema se vuelve no miscible a temperatura ambiente.
99%DGEBA + 1%PS, 95%DGEBA+ 5%PS	Miscible a 100°C, No Miscible a temperatura ambiente.	El sistema de DGEBA + PS se realizó como indica el protocolo de evaporación del THF, en donde el sistema permanece miscible a una temperatura de 100°C, sin embargo cuando se extrae del baño de temperatura, y alcanza la temperatura ambiente el sistema se separa y se torna blanco.
60.4%Amina JEFFAMINE D400 + 39.5%PS	No miscible a 100°C ni a temperatura ambiente.	La combinación se separa incluso en el baño de temperatura a 100°C, cuando el solvente se va evaporando.
99%Amina JEFFAMINE D400 + 1%PS	No miscible a 100°C ni a temperatura ambiente	Al momento que se convierte en una solución miscible la combinación de PS y la amina D400 a 100°C, se origina una separación de fase, la cual no se vuelve miscible de nuevo ni a temperatura ambiente.
54.4%Amina JEFFAMINE T403 + 45.5%PS	No miscible a 100°C ni a temperatura ambiente.	Se observa la separación de fase incluso a la temperatura de 100°C dentro del baño de temperatura, que se intensifica al extraerlo.
99%Amina JEFFAMINE T403 + 1%PS	No Miscible a 100°C ni a temperatura ambiente.	El sistema de Amina T403 + PS, se llevó a la temperatura de 100°C, en donde el sistema se empezó a separar una vez que todo el solvente se fue evaporando, dando como resultado una mezcla blanca a 100°C. Cuando se extrajo del baño de temperatura se mantuvo separado el sistema.
99%E/A D400 + 1%PS, 99.5%E/AD400 + 0.5%PS	No Miscible a 100°C ni a temperatura ambiente.	El sistema se realizó del mismo modo como indica el protocolo de síntesis de nanopartículas. Al momento de agregar la amina a una temperatura de 100°C el sistema se vuelve parcialmente no miscible sin embargo durante la agitación se vuelve miscible pero surge la separación de fase a una velocidad muy rápida al momento de extraer el agitador, dando como resultado un sistema blanco,

		característico de la separación de fase.
OH	Miscible en el PS	Al momento en que la reacción entre la Resina epóxica y la Amina progresa, se forman una cantidad de grupos OH. El grupo OH funcionara como un agente para incrementar la miscibilidad de los oligómeros formados de Resina epóxica y Amina y la matriz de PS.

*Tabla #6.- En la tabla se menciona los aspectos visuales en la miscibilidad de la combinación entre los reactivos por separado y la matriz termoplástica. También se menciona que las dos aminas nos son miscibles en la matriz. El criterio de *Miscibilidad se basó en una inspección visual de las muestras.*

12.2 Análisis de los sistemas previo a la extracción de las nanopartículas

El Análisis Mecánico Dinámico (DMA) se consideró como un método para conocer la presencia de diferentes fases que se encuentran en solución solida por medio de $\tan \delta$. Este método se consideró a partir de los resultados obtenidos de muestras exploratorias donde al momento de tener la combinación de dos o más componentes se obtienen picos adicionales por $\tan \delta$ en comparación de los resultados obtenidos de un solo tipo de polímero. Las diferentes morfologías surgen por la separación de fases efectuada durante el proceso de síntesis de las nanopartículas.

Como una de las primeras caracterizaciones para el análisis de muestras exploratorias por DMA se analizaron 5 muestras las cuales consisten en:

- Poliestireno.
- Poliestireno + JEFFAMINE D400.
- Poliestireno + JEFFAMINE T403.
- DGEBA + JEFFAMINE D400.
- DGEBA + JEFFAMINE T403.

El intervalo de temperaturas utilizado para la caracterización por DMA fue de -100°C hasta 110°C en las muestras PS + Amina (JEFFAMINE D400 o JEFFAMINE

T403) con el motivo de observar la transición presentada por la amina y como afecta la presencia de este monómero en la matriz.

El intervalo de 0°C a 125°C se utilizó en PS “cristal” además en la muestra de DGEBA + JEFFAMINE T403, con la finalidad de observar el pico de $\tan \delta$ tanto en el PS como del sistema termofijo de la amina T403 + DGEBA. En la muestra de DGEBA + JEFFAMINE D400 se utilizó un intervalo de temperaturas de -30°C a 150°C en donde se observó que la transición principal se muestra por arriba de 0°C.

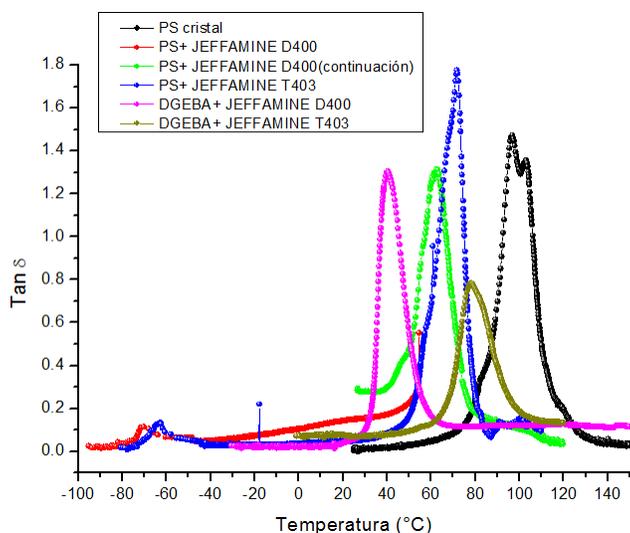
En la Gráfica #1, se muestran los resultados obtenidos mediante DMA para cada una de las muestras estudiadas, el gráfico de esta figura corresponde a $\tan \delta$ vs Temperatura, es importante tomar en cuenta que $\tan \delta$ es función de la parte real (E') y de la parte imaginaria (E'') del modulo complejo $E^* = E' + iE''$ de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad (\text{Ec. \#14})$$

Los picos que resultan de un gráfico $\tan \delta$ vs temperatura están relacionados con los diversos fenómenos de relajación que caracterizan al polímero (T_γ , T_β , T_α , T_g), y cada uno de estos fenómenos de relajación está asociado a cierto tipo de movilidad molecular de la estructura del polímero. Bajo este marco de referencia, se puede dar seguimiento a los diversos grupos químicos de las muestras estudiadas y de esta manera poder estimar las posibles fases presentes en dichas muestras. A continuación se discuten cada una de las gráficas mostradas en la Gráfica #1.

Los resultados de las muestras por DMA se presentan como $\tan \delta$ vs Temperatura, en donde se presentan una mejor percepción de los movimientos moleculares que tiene el polímero a diferentes temperaturas. Los resultados de las muestras combinadas de PS+Amina muestran picos a una temperatura de -70°C y -64°C, se les pueden atribuir a la Amina D400 y T403 respectivamente, acorde a la literatura estas aminas presentan su T_g alrededor de estas temperaturas. Mientras que las transiciones presentes a una temperatura de 71°C en la combinación de JEFFAMINE T403+PS hacen referencia a una mezcla miscible entre PS y Amina lo cual daría como resultado en la disminución en el pico principal del PS. El pico mostrado a una temperatura de 60°C en la combinación de PS+amina JEFFAMINE D400, existe una mezcla un poco más miscible que con la amina JEFFAMINE T403. Los picos presentes a 96°C y 102°C en la caracterización del Poliestireno cristal,

surgen debido a la transición principal del PS cristal y por la acumulación de esfuerzos en la preparación de la muestra, esto es concerniente a la experimentación realizada en la Gráfica #2.



Gráfica #1.- Se muestra los resultados de $Tan \delta$ de las muestras de PS cristal, PS+JEFFAMINE D400, PS+JEFFAMINE T403, DGEBA+JEFFAMINE D400 y DGEBA+JEFFAMINE T403.

Los picos presentes en $Tan \delta$, en la Gráfica #1, las líneas rosa y café, a una temperatura de 40°C y 77°C son características de la reacción completa de DGEBA + JEFFAMINE D400 y DGEBA+JEFFAMINE T403 respectivamente, acorde a la Tabla#7 en donde se obtuvieron las T_{∞} por medio de la ecuación de Fox..

Componentes utilizados	Mn (gr/mol)*- -----	T _{g0} (°C)	T _{g∞} (°C)
Poliestireno Cristal (PS)	250,000	100	
Resina Epóxica (DGEBA)	348.5	-20	
Amina JEFFAMINE D400	430	-80	
Amina JEFFAMINE T403	440	-75	
DGEBA/D400		-46.8	38
DGEBA/T403		-39.23	84

PS + D400		-34.44	
PS + T403		-20.85	
PS + DGEBA		5.82	
E/A(D400) + PS		-27.48	48.72
E/A(T403) + PS		-20.37	87.08

Tabla #7.- Muestra las T_g s de los monómeros, la matriz y de la mezcla entre ellos. Estos resultados se obtuvieron acorde a la literatura y la $T_{g\infty}$ a partir de la ecuación de Fox.

Posterior al análisis de DMA, a partir de la ecuación de Fox, Ec. #15, se estimaron las concentraciones de la mezcla de los componentes a partir de los resultados obtenidos por medio de DMA, arrojando una miscibilidad con una concentración de 12.39% de D400 en la mezcla de PS+D400, mientras que en la mezcla con la amina T403 se obtuvo una concentración en 9.32%.

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_{g,1}} + \frac{w_2}{T_{g,2}} \quad (\text{Ec. \#15})$$

La amina T403 resultó en una menor miscibilidad junto con el Poliestireno, sin embargo en el Poliestireno se encontró una mayor miscibilidad en la amina T403 con respecto a la amina D400. Las concentraciones en porcentajes de los componentes en una mezcla (miscibilidad del monómero en la matriz a diferentes temperaturas) se muestran en la Tabla #8.

	Tg #1 (-71.6°C)		Tg#3 (61.4°C)	
	Amina	PS	Amina	PS
PS+D400	91.35%	8.64%	12.39%	87.60%
	Tg#1 (-64.8°C)		Tg#3 (71.6°C)	
PS+T403	89.55%	10.44%	9.32%	90.67%

Tabla #8.- Concentración entre las aminas D400+Poliestireno y T403+Poliestireno.

El PS cristal presenta varias transiciones moleculares, como se muestra en la tabla #9, sin embargo en los resultados obtenidos por DMA se presentaron 2 picos cerca

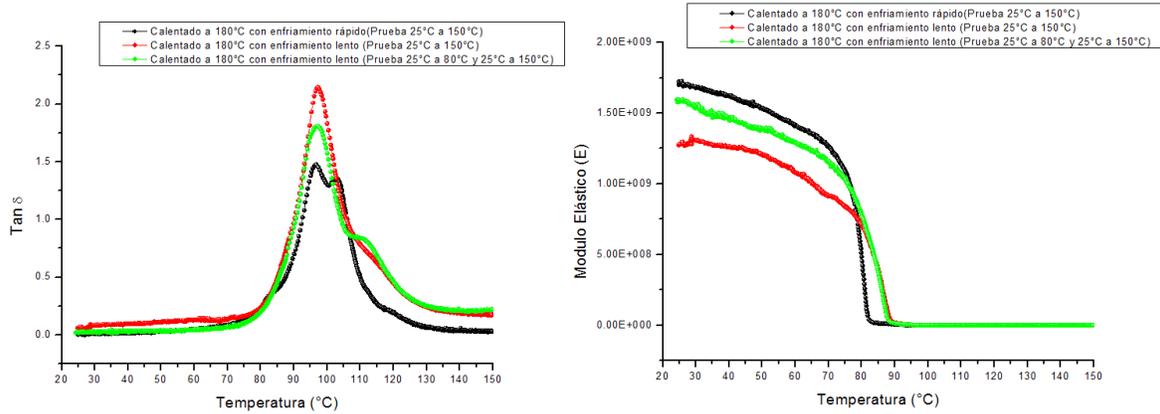
de los 100°C. Estos dos picos son resultado de la acumulación de esfuerzos por la preparación del PS, en donde un enfriamiento rápido da origen a la acumulación de esfuerzos debido a que las moléculas no logran llegar al estado de más mínima energía. Con la finalidad de corroborar esta hipótesis se procedió de la siguiente manera. La muestra de PS cristal que presenta los dos picos a 100°C se sometió a una temperatura de 180°C durante 10 minutos y posteriormente se enfrió a temperatura ambiente. Mientras que una segunda muestra se calentó a 180°C dejándola el mismo tiempo y se dejó en la plancha de calentamiento enfriándose lentamente. Lo cual resultó en el abatimiento desaparición del segundo pico presente cerca de los 100°C.

Una pequeña probeta se extrajo de la muestra que se enfrió lentamente, sometiéndola a un pequeño ensayo en el DMA de temperatura ambiente hasta una temperatura de 80°C, posteriormente se enfrió y se volvió a someter la misma probeta a otro ensayo pero en este caso de temperatura ambiente hasta una temperatura de 150°C. El resultado de la muestra dio como resultado la aparición de un segundo pico cerca de los 100°C, debido a la acumulación de esfuerzos por el ensayo previo. Los resultados del PS cristal se muestran en la Gráfica #2.

Temperatura	Transiciones	Mecanismo del Poliestireno	Mecanismo General
433K (160°C)	Tg	Líquido1 a líquido2	<i>Unión entre la elasticidad cauchótica y el estado de flujo de la parte cauchótica.</i>
373K (100°C)	Tg	Movimiento de la cadena de largo alcance, comienzo de la reptación.	<i>Movimiento cooperativo de algunos segmentos de Kuhn, comienzo de la reptación.</i>
325K (50°C)	β	Vibraciones torsionales de los grupos fenilos.	<i>Movimiento de un único segmento Kuhn.</i>
130K	γ	Movimiento relacionado a cuatro fracciones de las cadenas de carbono.	<i>Vibraciones torsionales de ángulo pequeño, de 2-3 meros.</i>

38-48K	δ	Oscilación o agitación de los grupos fenilos.	Vibración de ángulo pequeño, mero único.
--------	----------	---	--

Tabla #9.- Transiciones múltiples del Poliestireno cristal amorfo en comparación con mecanismos generales de otros tipos de polímeros. [08 (377)]



Gráfica #2.- Se consideraron tres resultados por DMA del PS cristal. Los resultados que se graficaron son de muestras que se sometieron a diferentes procesos en la obtención de una lámina delgada de PS cristal a partir de una temperatura controlada de 180°C. La gráfica con la línea negra se obtuvo de la preparación de una lámina de PS con un enfriamiento rápido. Por otro lado el espectro rojo se preparó la lámina de PS con un enfriamiento lento, mientras que el espectro verde es la misma muestra que el espectro rojo sin embargo en esta ocasión se sometió el espectro verde a un ensayo previo.

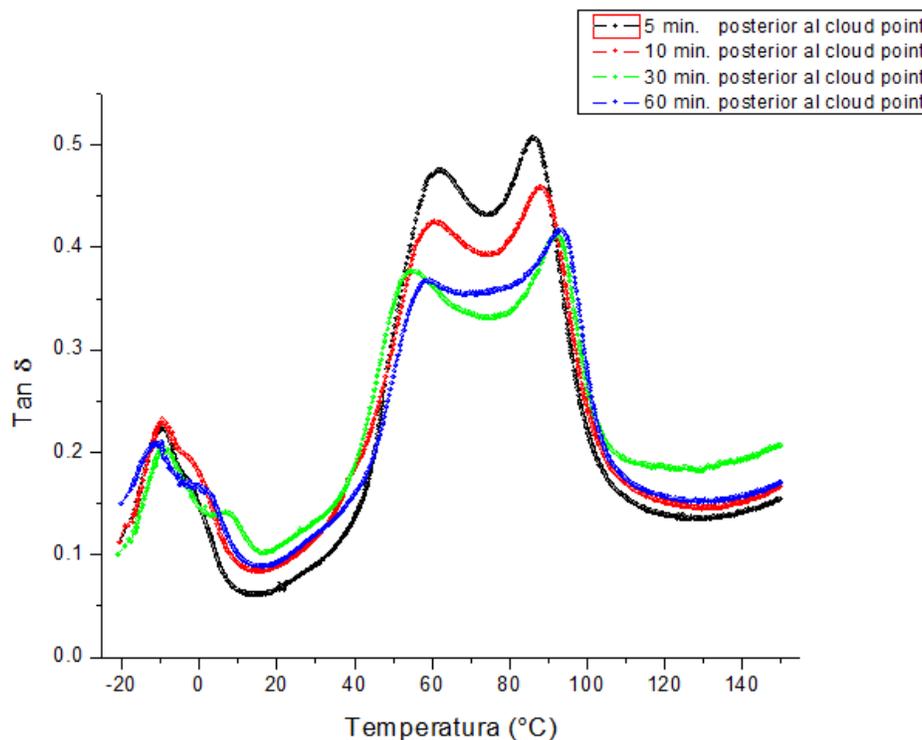
Las muestras caracterizadas por DMA presentadas en la Gráfica #3 están en proporción de 80% Resina Epóxico con amina JEFFAMINE D400 y 20% PS.

Las pruebas por Análisis Mecánico Dinámico (DMA) se realizaron desde -20°C hasta 150°C, en donde se observan los picos resultantes después del proceso de síntesis. La diferencia entre las muestras refiere al tiempo que se mantuvo a una temperatura de 100°C después de la separación de fase por RIPS, lo cual resulta en una distribución diferente de las moléculas.

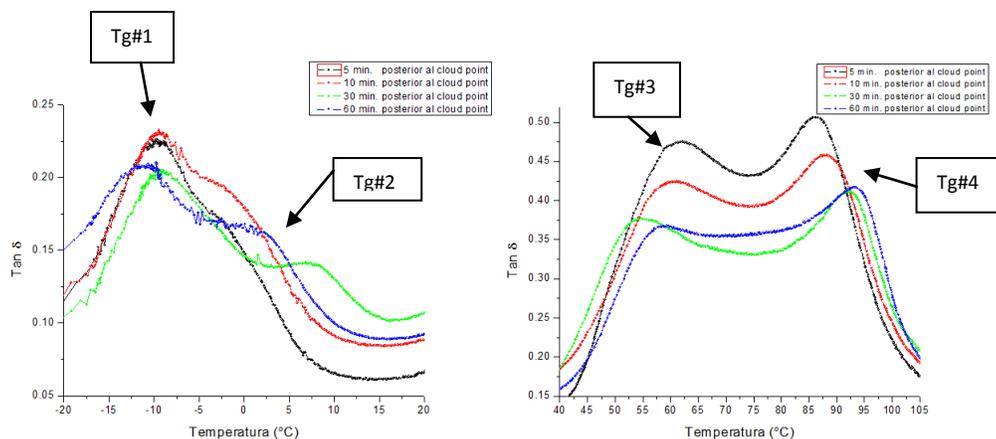
Los picos que se presentan cerca de la temperatura de -10°C, tienen un desplazamiento mínimo entre las diferentes curvas presentadas en los resultados por DMA. Sin embargo existe un pico que aparece y se desplaza en el rango entre las temperaturas de 0°C y 10°C como se muestra en la Gráfica #3. Los picos mencionados a -10°C pueden estar asociados a movimientos moleculares de las partículas DGEBA + Amina (acorde al modelo propuesto en secciones más

adelante), las cuales forman nódulos o partículas termofijas confinando macromoléculas de la matriz en su interior (esta conclusión se basa en una relación entre los resultados por DMA y las imágenes obtenidas por SEM y TEM, que se presentan en los siguientes capítulos), mientras el pico que tiene un movimiento en el rango de 0°C y 10°C tiene un desplazamiento junto al movimiento de primer pico. Existe la relajación de las partículas termofijas formadas al momento de aumentar la temperatura, por el método de caracterización, es por eso que existe un avance y un retroceso en el movimiento de los picos al relajarse e ir expulsando el PS.

Los picos que se muestran a una alta temperatura de 60°C y 90°C, hace referencia a un sistema miscible que surge de los monómeros de Resina Epóxica dentro de las macromoléculas de la matriz provocando una reducción en las transiciones en comparación al pico que resultaría en el PS cristal y de la acumulación de esfuerzos por la síntesis. Cierta cantidad de Resina Epóxica puede coexistir dentro de las macromoléculas de PS ya que tiene una mejor miscibilidad que los monómeros de la Amina.



Gráfica #3. – Muestras los resultados de $\tan \delta$ por DMA en el sistema de PS+DGEBA+JEFFAMINE D400 a diferentes tiempos posterior a la propagación del cloud point.

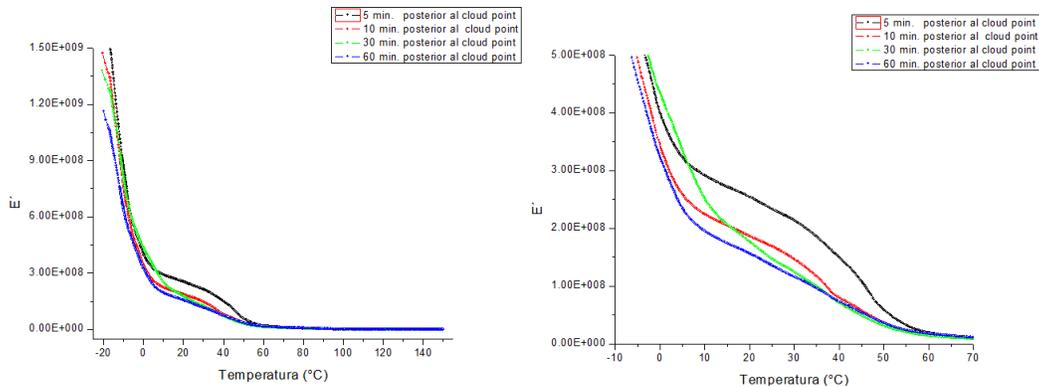


	Tg #1 (°C)	Tg #2 (°C)	Tg #3 (°C)	Tg #4 (°C)
5 min. posterior al cloud point	-10.9	-2.2	61	85
10 min. posterior al cloud point	-10.5	-0.8	59.3	87.1
30 min. posterior al cloud point	-10.4	6.2	54.1	91
60 min. posterior al cloud pint	-12.3	1.1	57.1	92.3

Tabla #10. – Se representan mediante un zoom los picos resultantes que se encuentran a bajas temperaturas y a altas temperatura. Los valores de los picos presentes se muestran tabulados.

Como se había mencionado anteriormente al momento de reaccionar el epóxico con la amina dentro de la matriz de PS, por la intensidad de la reacción y el enfriamiento rápido posterior a la síntesis ciertas macromoléculas de PS de manera forzada quedan confinadas dentro de las partículas termofijas originando una fase diferente. Al momento de volver aumentar la temperatura por la caracterización de DMA, las partículas termofijas y la matriz confinada se relajan (primer pico) y se empieza a expulsar el PS originando el segundo movimiento molecular (segundo pico) representado en la tabla #10. El segundo pico es la transición molecular de las partículas termofijas carente de PS.

Los módulos elásticos que se presentan en la Gráfica #4, muestran una reducción cuando la temperatura aumenta, debido a que existe un efecto plastificante que surge por la miscibilidad de los monómeros de los reactivos dentro de la matriz provocando un fácil movimiento de las moléculas a temperaturas inferiores. La reducción progresiva del módulo elástico también se le atribuye a la expulsión del PS de las redes interpenetradas.



Gráfica #4. - Muestra el resultado obtenido por DMA en donde se grafica el Modulo Elástico con respecto a la temperatura. Se realizó un zoom a las curvas que se muestran entre 0°C y 60°C.

La síntesis de nanopartículas se llevó a cabo en una matriz de un polímero amorfo y con un alto peso molecular. Las moléculas de los reactivos en este caso Resina Epóxica DGEBA y la amina JEFFAMINE D400 son miscibles durante la agitación junto con la matriz de Poliestireno, debido a que se forma una mezcla translúcida sin la formación de fases separadas. La miscibilidad de los reactivos y la matriz se origina a partir de la formación de los grupos hidroxilos entre la Resina Epóxica y la Amina.

La aparición del cloud point o punto de nube surge por la formación de una fase nueva provocada por la reacción entre el grupo oxirano o grupo epóxico y el grupo amino en donde empieza a crecer el número de moléculas hasta formar nódulos entre las macromoléculas de Poliestireno los cuales tienden a separarse por el crecimiento de las esferas. El cloud point es característico de la reacción RIPS, el cual se corrobora por el surgimiento de una nube en el centro de la muestra y la expansión de baja velocidad en todo el volumen. Al igual existen separaciones de fase que pueden surgir por la diferencia de temperatura entre la muestra y el ambiente externo dando una separación de fase instantánea la cual se le da el nombre de TIPS (Separación de Fase Inducida por Temperatura).

La reacción TIPS se origina por una diferencia de temperatura dando una inestabilidad en el sistema de varias moléculas originando una separación de fase, sin embargo a diferencia de la reacción RIPS las moléculas de los reactivos no tienen tiempo de seguir reaccionando entre ellas por la disminución en la entropía.

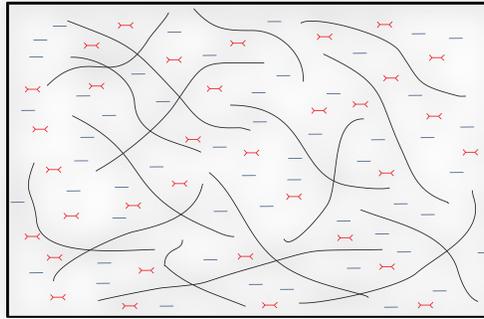


Figura #42. – La figura muestra la distribución ideal que surge en la mezcla de moléculas de dos reactivos dentro de macromoléculas de una matriz con alto peso molecular. Las moléculas coloreadas en rojo son las representantes de los monómeros de la amina, mientras que las líneas de color azul representan los monómeros del epóxico y las grandes líneas negras serían las que representarían a las macromoléculas del Poliestireno.

La Figura #42 muestra un escenario en el cual todas las moléculas de los reactivos se encuentran realizando un sistema miscible dentro de la matriz de Poliestireno previo al comienzo de la reacción entre la Resina Epóxica y la Amina.

Al tener una distribución de las moléculas de los reactivos Epóxico-Amina de manera homogénea tenderían a formar nanoesferas por la reacción. Las nanoesferas se formarían distribuidas dentro de la matriz termoplástica de PS, en donde las macromoléculas del Poliestireno funcionarían como un controlador en el tamaño y crecimiento de las esferas Epóxico-Amina. Sin embargo existe la posibilidad de que los monómeros de los reactivos no sean totalmente miscibles originando zonas de alta concentración de monómeros y zonas de alta concentración de PS.

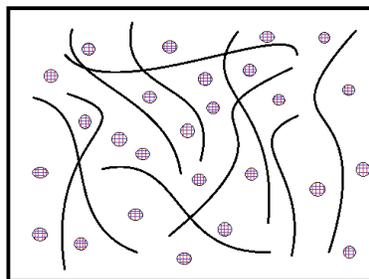


Figura #43. –La imagen muestra un escenario ideal en el cual se forman nanopartículas termofijas distribuidas dentro de la matriz termoplástica.

La Figura #43 muestra el aspecto ideal para la síntesis de nanopartículas termofijas controlando su tamaño y morfología con un polímero termoplástico. Sin embargo al mezclar tres componentes, los reactivos en su mayoría no son miscibles en la matriz dando lugares en el sistema con una concentración mayor de reactivos resultando en la formación de nódulos de mayor tamaño con un crecimiento descontrolado. Al igual que los escenarios mencionados también pueden existir esferas que pudieran atrapar a las moléculas de Poliestireno al momento de estar reaccionando, como se muestran en la Figura #44(a).

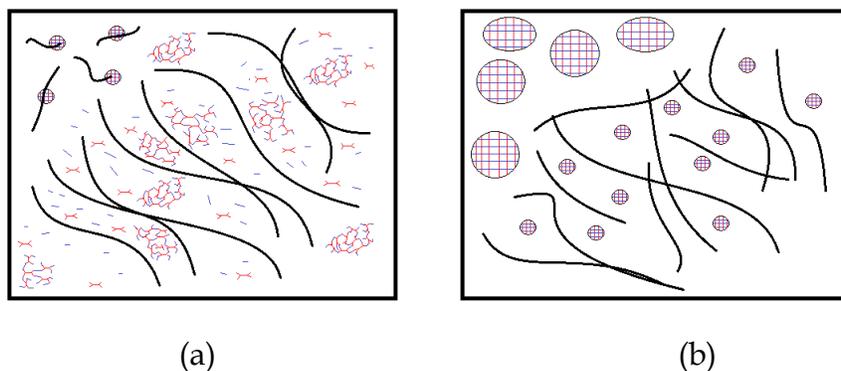


Figura #44.- La figura (a) muestra un escenario en donde existen oligómeros no estables dentro de las cadenas del termoplástico y esferas formadas atrapando las cadenas de Poliestireno durante la reacción. La figura (b) muestra la formación de nanoesferas homogéneas dentro de las cadenas de Poliestireno, sin embargo existen zonas donde las cadenas de la matriz se ven ausentes provocando que las esferas Epóxico-Amina crezcan de una forma descontrolada.

El momento en que las esferas de los reactivos epóxico y amina crecen, por la velocidad de reacción, es posible que las esferas termofijas atrapen macromoléculas de la matriz de PS. Sin embargo dichas macromoléculas se expulsaran con el crecimiento y con el tiempo debido a que no puede coexistir una macromolécula de un gran peso molecular dentro de la zona termofija, y como consecuencia se expulsará a la zona entre los nódulos que se están formando de Epóxico-Amina. Al mismo tiempo que surja la expulsión de las macromoléculas de PS, estas contendrán cierta cantidad de monómeros de epóxico, debido a que los monómeros de epóxico son más miscibles a temperatura ambiente dentro del PS.

Como la amina no es miscible en el PS tenderá a expulsarse dentro de los nódulos termofijos ya formados y una mínima cantidad se quedara reaccionando con los monómeros de epóxico dentro de la matriz dando como resultado la formación de

cierta cantidad de nanopartículas dentro de la matriz y donde quedan confinados debido al fenómeno TIPS. La representación del avance de la reacción se muestra en la Figura #45 y Gráfica #5.

Las muestras posteriores a la síntesis y previas a la disolución se caracterizaron por Microscopia de Fuerza Atómica (AFM), se realizó con la finalidad de observar la morfología superficial resultante que muestra el sistema completo de PS+DGEBA+Amina JEFFAMINE D400.

Las muestras que se caracterizaron por AFM, muestran los nódulos formados con un tamaño aproximadamente de 20 micras de diámetro, como se muestra en la Imagen #1. La muestra se preparó con un micrótomo a temperatura ambiente. La secuencia que se siguió para la obtención de una muestra con la superficie pulida se muestra en el Anexo #4.

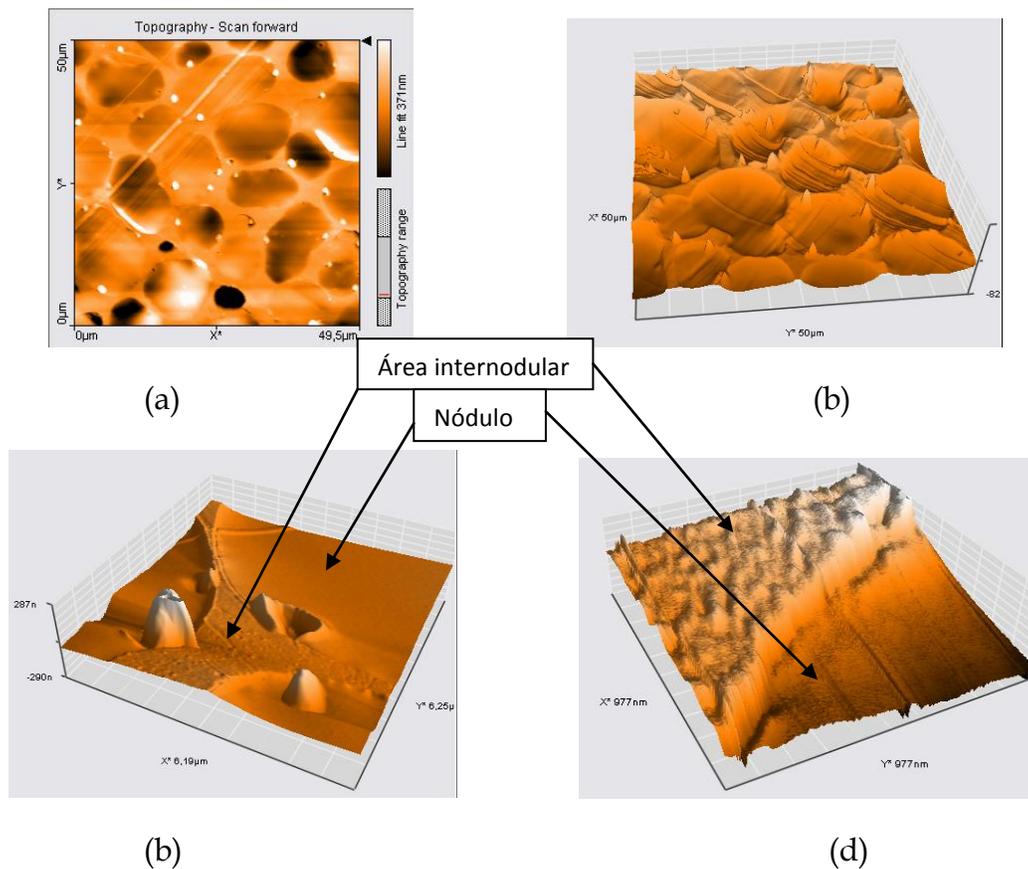


Imagen #1. –Presenta la morfología de la superficie de la muestra extraída posterior a la síntesis y previa a la disolución del sistema considerando el haber dejado la muestra a una temperatura de 100°C por 10 minutos.

Las imágenes en la Imagen #1 muestran la formación de nódulos los cuales tienen un aspecto liso que es concerniente a un nódulo termofijo, mientras que la fase presente entre los nódulos tiene un aspecto más irregular lo cual sería provocado por las macromoléculas de PS cristal, en donde se podría mencionar el confinamiento de pequeños nódulos de Epóxico-Amina y monómeros sin reaccionar.

La Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM), se utilizó para corroborar la morfología presentada en los resultados por AFM y tener una observación más exacta sobre el movimiento molecular en la síntesis de nanopartículas.

Se observó una muestra por microscopía electrónica TEM por el método STEM, la cual se preparó por medio de un micrótopo obteniendo rebanadas de aproximadamente una micra de espesor, en donde se extrajo una rebanada delgada de la muestra y se colocó en una rejilla de cobre. Se observó al igual que en las imágenes obtenidas por AFM, la formación de nódulos del orden de los micrómetros con zonas irregulares entre los nódulos.

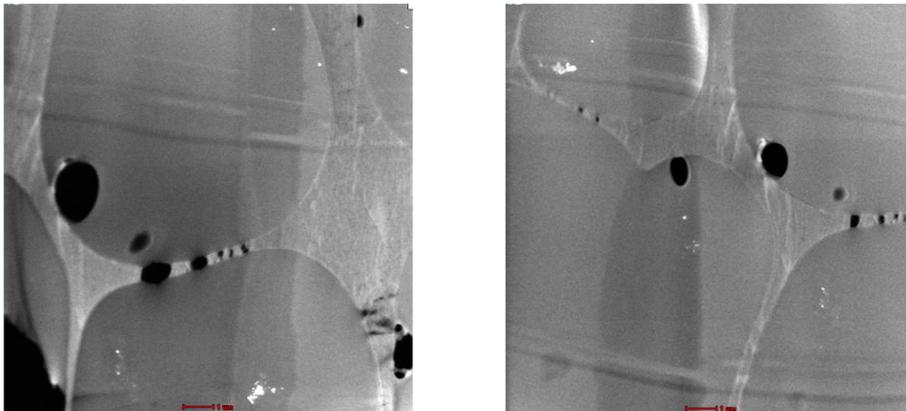
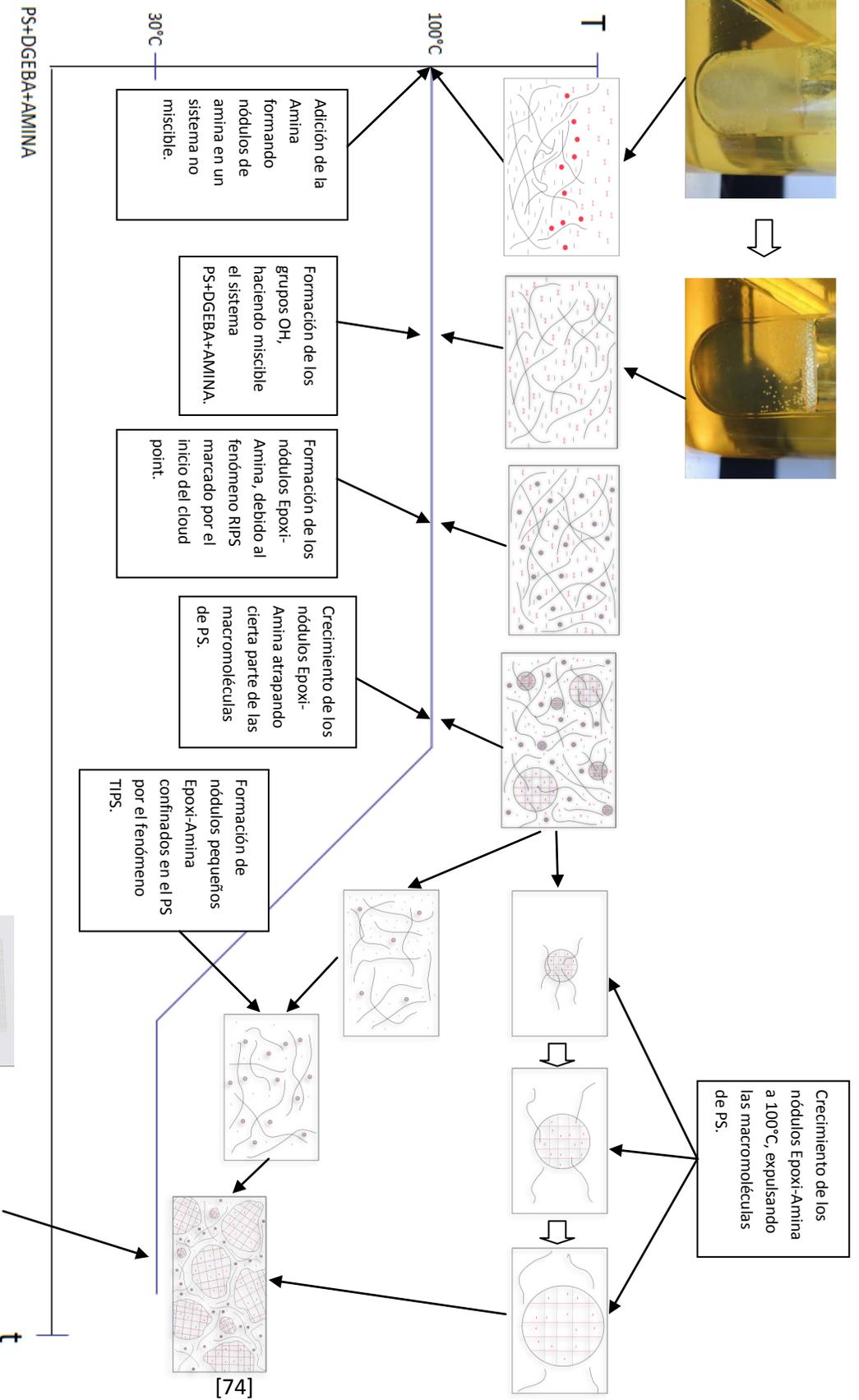
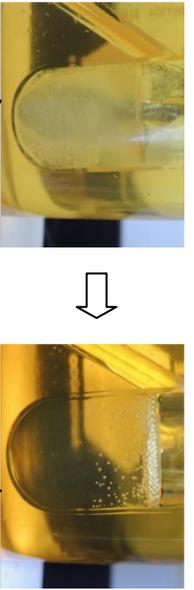
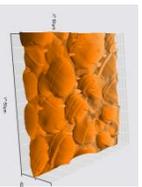


Imagen #2. – Morfología del sistema de polímeros PS+Epóxico+Amina JEFFAMIEN D400 posterior a la síntesis. Se aprecian grandes nódulos los cuales son el resultado de las diferentes miscibilidades y movimientos moleculares de los monómeros y la matriz presente. Las imágenes se obtuvieron por medio del TEM.

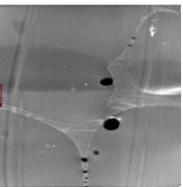
Los nódulos muestran una morfología consistente la cual es atribuida al crecimiento de las esferas Epóxico-Amina. Mientras que la parte internodular presenta una forma irregular como se presentó en la caracterización por AFM, debido a la alta presencia de macromoléculas de PS confinando cierta cantidad de nanopartículas Epóxico-Amina y monómeros, concerniente al modelo propuesto.



AFM



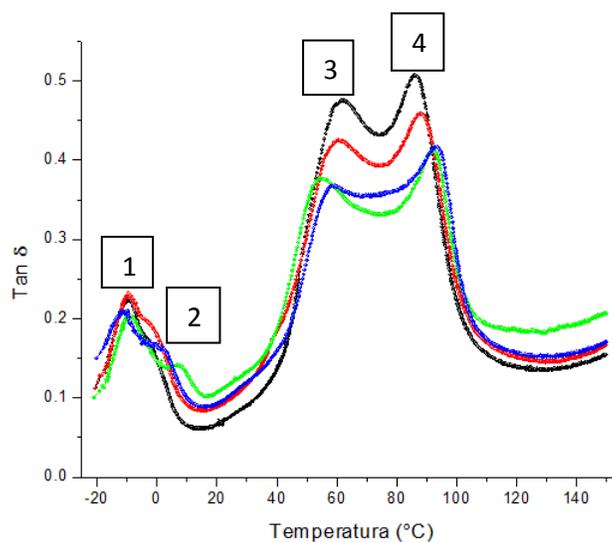
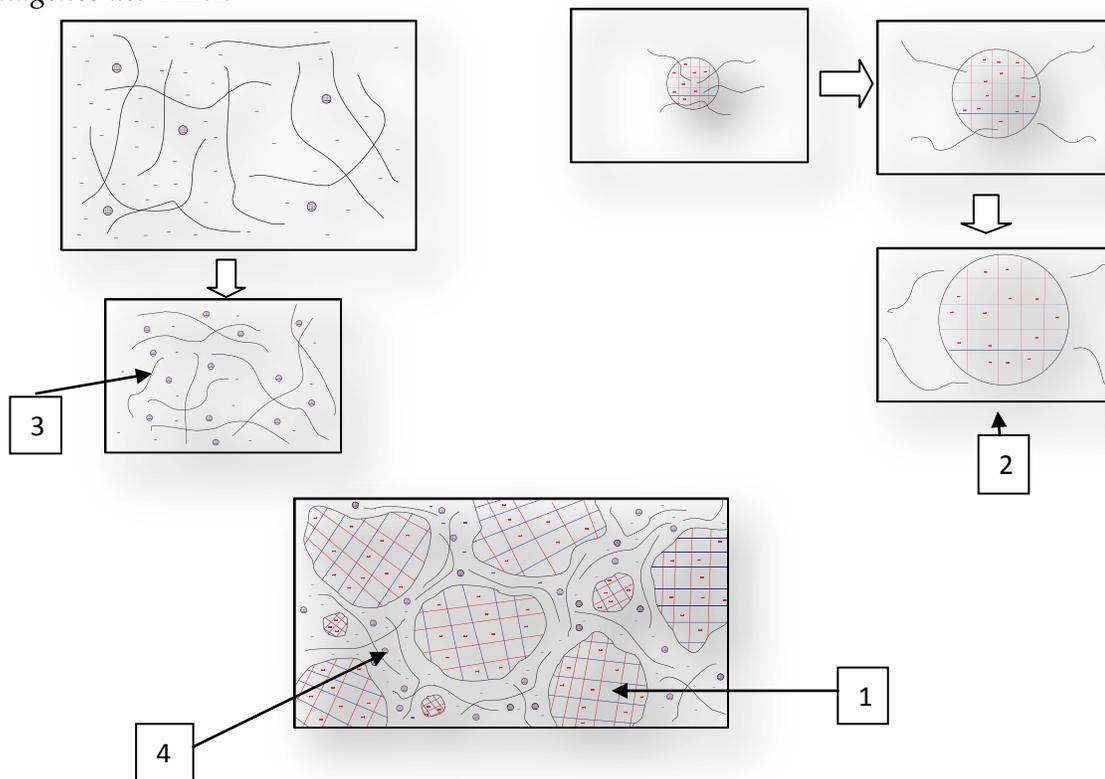
TEM



Resultado de la Separación de fase y formación de nodulos Epoxi-Amina.

- Nódulos Grandes Epoxi-Amina.
- PS en la parte intermodular.
- Nanosferas confinadas en el PS.

Figura #45.- Esquema del proceso de la reacción con respecto al tiempo. Muestra la evolución y el crecimiento de los nódulos de Epoxi-Amina hasta llegar a su morfología final a temperatura ambiente, como se muestra en el esquema en donde se relaciona con las imágenes obtenidas por AFM y con una relación con las imágenes del TEM.



Gráfica #5. Representación del movimiento molecular y morfología resultante con respecto al tiempo de estancia de la muestra a la temperatura de 100 $^{\circ}\text{C}$, mostrando una relación con

los picos de Tan δ . Las líneas grandes negras son la representación de las macromoléculas de PS y las esferas se representan como círculos con redes interpenetradas en el centro, mientras que los monómeros se representan mediante líneas azules (DGEBA) y líneas rojas (D400).

Los resultados mostrados por DMA en la Gráfica #5, es congruente al modelo propuesto de la separación de fase. Existe un efecto plastificante que es mostrado como una reducción a valores más bajos de temperatura en el Modulo Elástico en donde los monómeros se encuentran dentro de las macromoléculas de Poliestireno (PS) provocando un fácil movimiento de las macromoléculas.

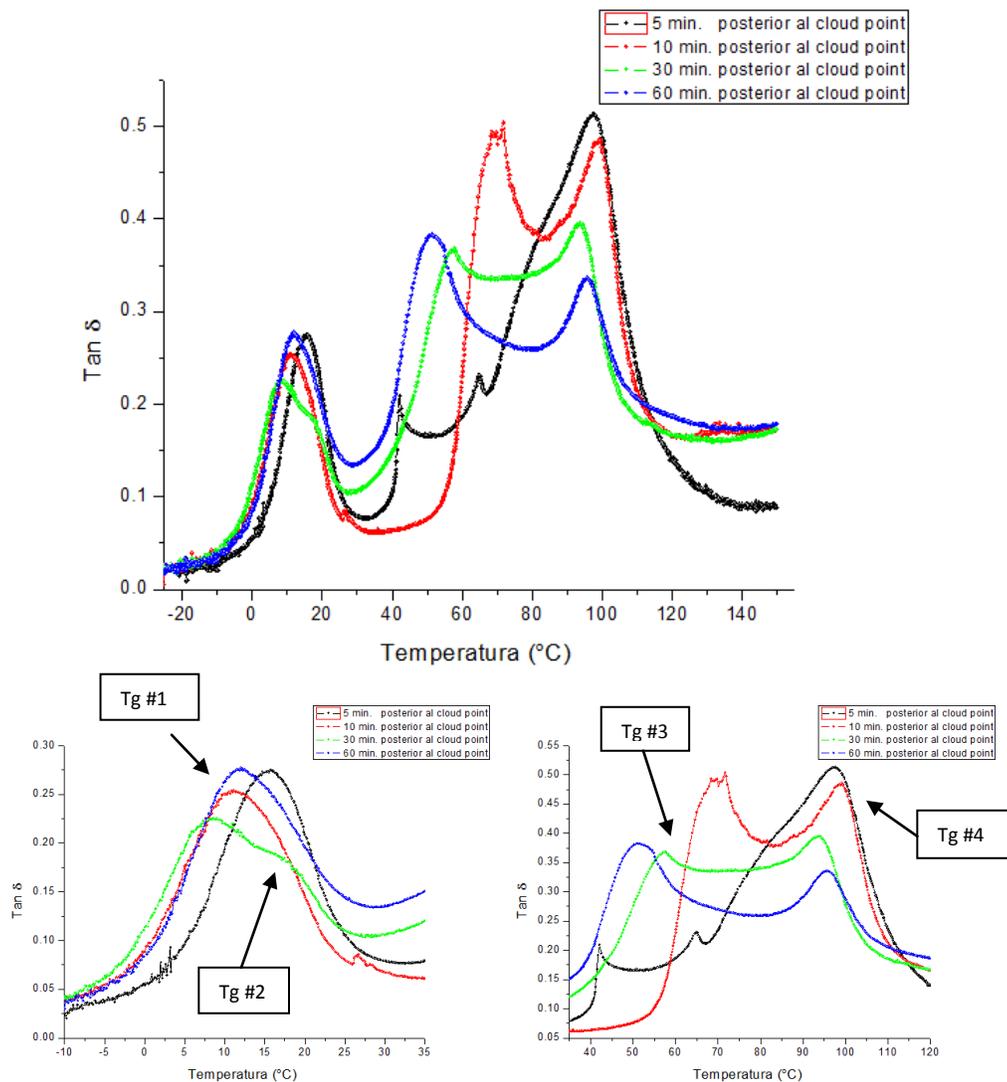
Los picos mostrados en Tan δ nos dan a conocer la presencia de varias fases que se generaron durante la policondensación de los reactivos junto con la matriz. En relación con los resultados del DMA, los resultados presentados por el primer pico se les pueden atribuir a la fase que presenta en su mayoría esferas de Epóxico-Amina. El pequeño pico que se desplaza a la derecha en las diferentes muestras que se encuentra cercano a la temperatura de los 0°C, podríamos mencionar que es la expulsión las macromoléculas confinadas dentro de las esferas, originando dicho movimiento en el segundo pico con el tiempo a temperaturas elevadas.

El pico presentado a una temperatura cercana a los 60°C se le atribuye a las macromoléculas de PS las cuales acumularon esfuerzos por el enfriamiento rápido posterior a la extracción del baño de temperatura, al mismo tiempo la síntesis de nanopartículas genera la acumulación de esfuerzos residuales. Mientras que el último pico se dirige hacia la T_g presentada por el PS cristal, se le podría atribuir a la fase que presenta mayoritariamente macromoléculas de Poliestireno con una concentración pequeña de monómeros de epóxico y nanopartículas originadas por el fenómeno TIPS.

La síntesis de las nanopartículas con la amina de JEFFAMINE T403, la cual es una triamina, los primeros picos presentes en las 4 muestras se presentan a una temperatura mayor que las muestras con la amina D400. El primer pico se muestra cerca de 10°C. Sin embargo existe un movimiento más notorio en el primer pico entre cada muestra al aumentar el tiempo a la temperatura de 100°C.

Existe una reducción en la Tan δ en los dos últimos picos, ver Grafica #5, conforme aumenta el tiempo de la muestra a una temperatura de 100°C, esto es posible debido a que al aumentar la reacción una mayor cantidad de monómeros de epóxico aumenta en la matriz termoplástica y al mismo tiempo los esfuerzos

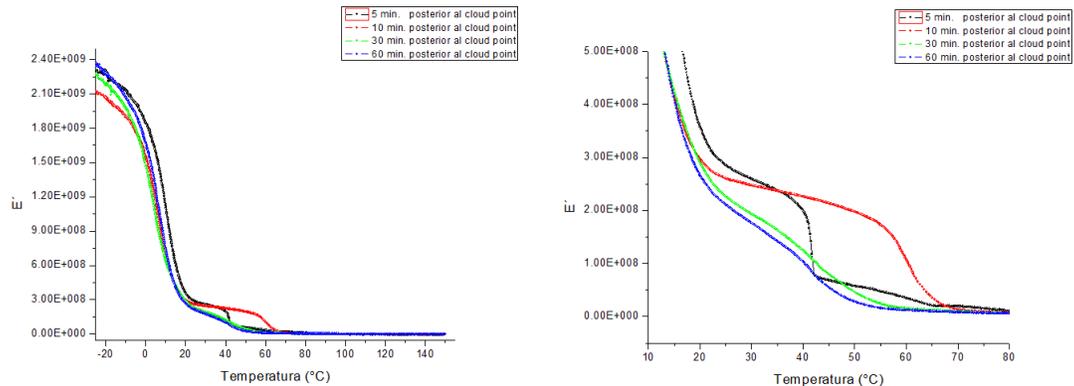
residuales se incrementan por la rapidez de reacción y la separación de fase. Los resultados por DMA de la síntesis con la amina T403 se muestran en la Gráfica #6.



	T _g #1 (°C)	T _g #2 (°C)	T _g #3 (°C)	T _g #4 (°C)
5 min. posterior al cloud point	14.2	-----	-----	96.3
10 min. posterior al cloud point	10	26.1	71.7	98.2
30 min. posterior al cloud point	7.8	17.1	56.9	93
60 min. posterior al cloud point	11.5	-----	50.2	94.8

Gráfica #6. – Se muestran los resultados de las pruebas realizadas mediante DMA, en donde se analizaron la combinación de PS+DGEBA+JEFFAMINE T403. Las muestras caracterizadas se mantuvieron a 100°C por 5, 10, 30 y 60 minutos posterior a la separación

de fase y se enfriaron hasta temperatura ambiente. También se muestra el zoom de los picos resultantes de la caracterización y la tabulación de las temperaturas de $T_{an\delta}$.

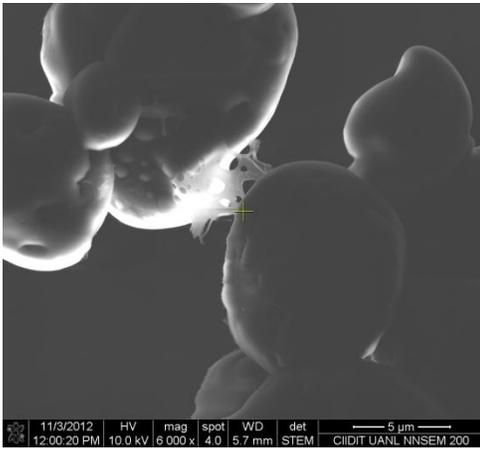


Gráfica #7.- Existe una reducción del modulo elástico al combinar la Resina Epóxica DGEBA y JEFFAMINE T403 junto con el PS originando un efecto plastificante. Se muestra el zoom de las curvas presentes.

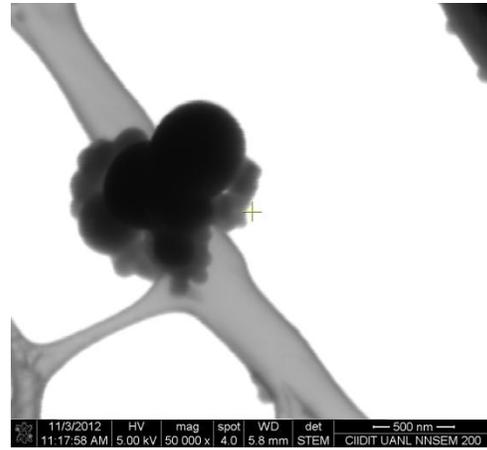
12.5 Análisis Posterior a la Extracción de las Nanopartículas

La caracterización por Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) por el método de Bright y Dark field, se utilizó con la finalidad de observar las nanopartículas en suspensión posterior a la centrifugación (extracción de las nanopartículas, se describe en la metodología experimental).

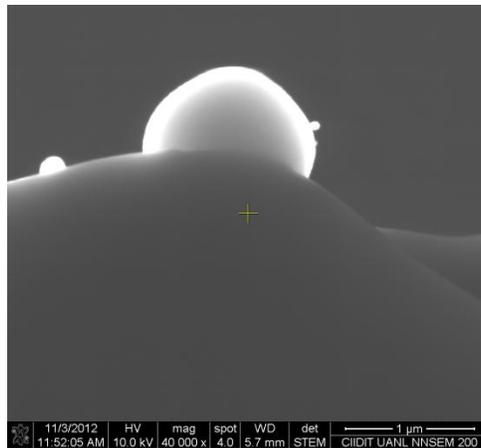
La preparación de la muestra para la caracterización por microscopia electrónica SEM, se llevó a cabo a partir de la síntesis cuyo sistema es de 80%Epóxico-Amina JEFFAMINE D400 y 20%PS. La muestra anteriormente extraída y diluida en un ependolf se colocó en una rejilla de cobre.



(a)



(b)



(c)

Imagen #3. – Extracción de nanopartículas por medio de centrifugación, se muestran nódulos en el orden de los micrómetros, (a), (c) en donde dichos nódulos contienen nanopartículas incrustada en la orilla, (b) al igual se muestran pequeñas esferas del orden de los nanómetros aglomerados.

Las imágenes en la Imagen #3 muestran la formación de nódulos durante la síntesis y persisten al momento de disolver la muestra. Se observa la presencia de esferas pequeñas incrustadas en la superficie de los micronódulos, también se encontraron áreas donde las nanoesferas se aglomeraron.

Al momento de disolver la muestra es posible que las nanopartículas formadas dentro de la matriz de PS se tiendan a aglomerar, debido a la disolución de la matriz. Como resultado se muestra la aglomeración entre las nanopartículas y la incrustación de nanopartículas en los micronódulos de Epóxico-Amina. El

movimiento de las nanopartículas al momento de disolver el sistema se encuentra representado en la Figura #46.

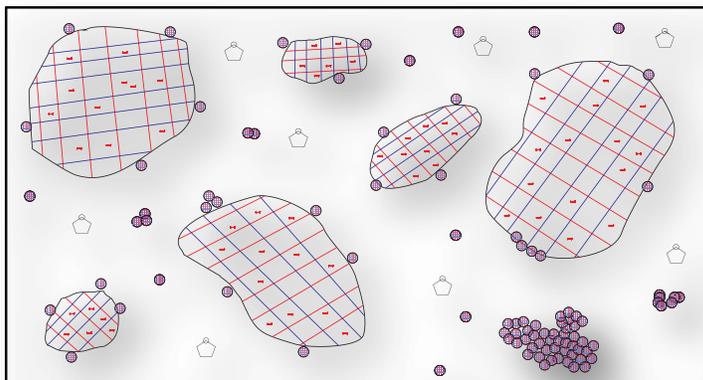
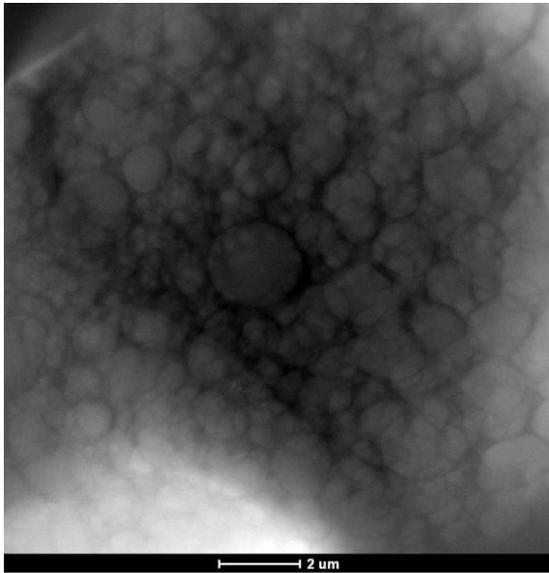


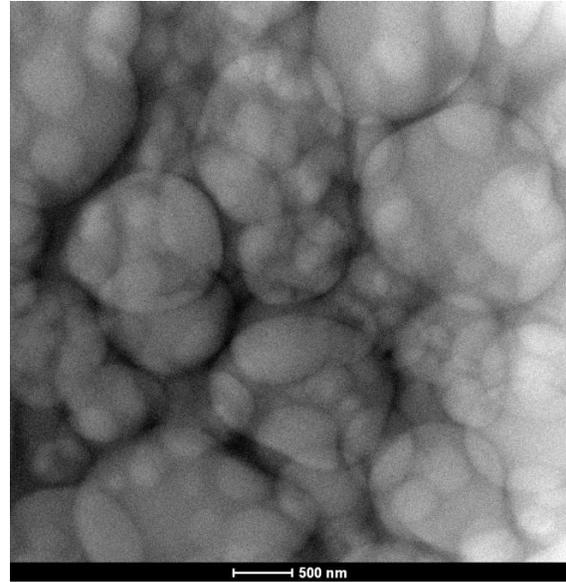
Figura #46.- La figura muestra la tendencia de la nanopartículas a aglomerarse al momento de disolver la matriz con el solvente THF. Las nanopartículas se aglomeran entre sí o se aglomeran junto a los microneódulos formados de Epóxico-Amina.

La Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM), se realizó para observar las nanopartículas en suspensión posterior a la centrifugación.

La muestra de 80%Epóxico-Amina JEFFAMINE D400 y 20%PS, se centrifugó a 3000 rpm por 10 minutos en tres ocasiones. Después la muestra centrifugada se colocó en suspensión en metanol. Posteriormente se colocó la muestra en una rejilla de cobre para su observación por TEM.



(a)



(b)

Imagen #4. – Se observan en las imágenes (a) y (b) pequeñas esferas aglomeradas en donde se confinan en una sola área. Las esferas muestran una apariencia en donde partículas se encuentran incrustadas en toda su superficie como se muestran en las dos imágenes que se encuentran en la parte superior.

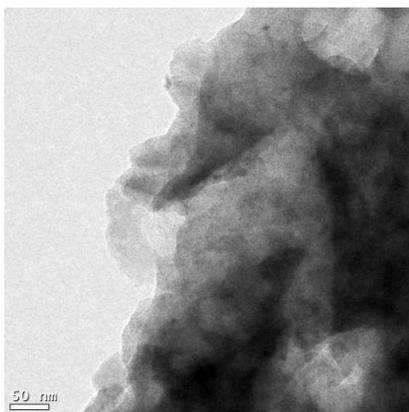
Existen esferas confinadas en la matriz que resultan de la síntesis de nanopartículas, las cuales pudieron haber precipitado junto con los micronódulos de Epóxico-Amina al momento de disolver el sistema provocando una aglomeración entre ellas o una incrustación de las partículas más pequeñas en la superficie de los nódulos más grandes, como se muestra en la Imagen #4.

12.7 Análisis de las Nanopartículas Funcionalizadas

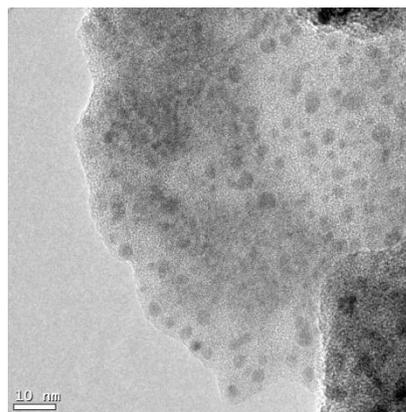
La Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM), en este caso se utilizó para observar la morfología presente después de la funcionalización de las partículas Epóxico-Amina, así como la interacción de las partículas de cobre junto con los grupos aminos para la formación de quelatos.

La muestra 80%Epóxico-Amina JEFFAMINED400 y 20%PS posterior a la centrifugación se colocó en agitación con la combinación de solventes de THF y diclorometano en 55%/45% respectivamente, para su funcionalización con Cu reducido.

Después de la funcionalización la muestra se sometió a un lavado por medio de una serie de centrifugaciones. El lavado consistió en dos centrifugaciones con metanol a 3000rpm por 10 minutos. Posterior al lavado la muestra se colocó en ultrasonido y se adicionó una gota a un ependolf en disolución con 2 mililitro de metanol. Por último se colocó una gota del ependolf en una rejilla de cobre.



(a)



(b)

Imagen #5. – La imagen (a) muestra una masa en donde contiene esferas pequeñas aglomeradas, sin embargo en la imagen (b) muestra las partículas de Cu reducido las cuales tienen una interacción con la superficie de la masa aglomerada.

La agitación de la muestra en presencia de un solvente da como resultado la continuación de la reacción o aglomeración de las nanoesferas Epoxi-Amina mostrando grandes masas aglomeradas, sin embargo se observa la formación de quelatos con las partículas de Cu reducido en la superficie de las partículas aglomeradas, como se muestran en la Imagen #5.

Capítulo 13. Conclusiones

La mezcla de los reactivos DGEBA y Amina JEFFAMINE D400 o DGEBA y Amina JEFFAMINE T403, tienen la capacidad de ser parcialmente miscibles en la matriz de Poliestireno cuando se encuentran con una baja conversión y a una temperatura de 100°C.

Los monómeros de Resina Epóxica presentan una mayor miscibilidad con la matriz de Poliestireno que los monómeros de amina a la temperatura de 100°C. A temperatura ambiente entre los monómeros de Epóxico y la matriz de Poliestireno surge una separación de fase.

Con los resultados después de la reacción de polimerización ponen en evidencia que existen zonas con una estequiometría variable. Lo anterior puede explicarse por las diferencias de miscibilidad que presentan los monómeros con la matriz termoplástica.

La separación de fases que induce la formación de las partículas es consecuencia de la reacción de polimerización.

El resultado de la síntesis del sistema de tres componentes PS+Epóxico+Amina muestra la formación de nódulos de Epóxico-Amina provocado a partir de la separación de fase con la matriz por el fenómeno RIPS. Dentro de las partículas Epoxi-Amina se encuentra contenido un porcentaje de Poliestireno. En contra parte la matriz de PS contiene a su vez un porcentaje de monómeros Epóxico-Amina.

El desplazamiento de los picos de $\text{Tan } \delta$ observados por DMA se debe al avance de la reacción entre la Resina Epóxica y la Amina a la temperatura de 100°C. Al mismo tiempo, a altas temperaturas, ocurre una expulsión continua de los reactivos que se encuentran dentro de la matriz y viceversa. También se muestra una relajación representada por el segundo pico de cada muestra, provocada por el aumento en la temperatura (a partir de temperatura ambiente) proporcionado por la prueba de DMA.

La reacción de polimerización induce cambios significativos en el comportamiento relógico de las fases presentes en el sistema E/A/PS.

- a) Existe un desplazamiento del primer pico de $\text{Tan } \delta$ mostrado a la temperatura de -10°C, dicho pico está asociado a la fase rica en E/A.

- b) El pico de $\text{Tan } \delta$ observada a la temperatura de 90°C , es desplazado de igual forma en función de la reacción de polimerización.

En ambos casos el desplazamiento de los picos obedece a la purificación de las fases en donde monómeros Epoxi-Amina residuales se encuentran en la matriz y de la misma forma moléculas de la matriz se encuentran en la zona rica en Epoxi-Amina. La purificación es consecuencia de la inmiscibilidad inducida durante la reacción.

El tercer pico de $\text{Tan } \delta$ en los resultados por DMA, son provocadas por la acumulación de esfuerzos residuales que resultan de la reacción de polimerización y la separación de fase a 100°C y el enfriamiento rápido al momento de extraer la muestra del baño de temperatura.

Los resultados obtenidos por DDA muestran que el sistema que se mantuvo por 5 minutos a 100°C y el sistema que se mantuvo por 60 minutos a 100°C tienen una mayor permitividad con respecto a las demás muestras. Esto resulta porque a reacciones tempranas o con la evolución del sistema existen dipolos libres originando una mayor ϵ' .

A bajas conversiones a 5 minutos 100°C la mayoría de los monómeros y las macromoléculas se encuentran libres debido a su baja conversión. Mientras que en el sistema que se mantuvo por 60 minutos a 100°C se originó una expulsión y purificación de la matriz así como la purificación de las zonas con altas concentración de monómeros o nanopartículas dando una liberación de los dipolos que resulta en una mayor ϵ' . La liberación de los dipolos surge por las situaciones antes mencionadas y por el aumento de temperatura proporcionado por el ensayo DDA.

Las nanopartículas con Cu reducido, en las imágenes de Microscopía Electrónica de Transmisión TEM, nos mostraron que el Cu forma quelatos, debido a que las partículas de Cu se muestran cubriendo la superficie de las nanopartículas aglomeradas. Acorde a los resultados obtenidos por el Análisis Elemental (EA) en los porcentajes de los elementos, existe una mayor cantidad de amina en la superficie de las partículas, obteniendo un sistema de nanopartículas con una alta capacidad de ser funcionalizadas.

El sistema en particular de 20%PS + 80%Epoxico-Amina dio como resultado la formación de nanopartículas y micronódulos los cuales se dieron a conocer en la caracterización por microscopia electrónica.

Las nanopartículas de Epoxi-Amina fueron injertadas con cobre en su superficie por el exceso de grupos amino, dicho grupo amino formó quelatos con las sales de cobre las cuales fueron posteriormente reducidas a su forma metálica.

Capítulo 14. Recomendaciones y Trabajos a Futuro

Recomendaciones

Trabajar con una matriz termoplástica que presente una alta y baja viscosidad.

Trabajar con una matriz termoplástica que pueda llegar a ser miscible junto con los reactivos a temperatura ambiente.

Explorar la posibilidad de utilizar las nanopartículas Epoxi-Amina como catalizadores o co-catalizadores, ver anexo #6.

Trabajos a futuro

Estudiar la dispersión de las nanopartículas en diferentes solventes.

Optimizar el proceso de funcionalización de las nanopartículas para obtener una distribución homogénea del cobre injertado.

Utilizar diferentes agentes funcionalizantes tales como plata, oro.

Seguir la línea de investigación propuesta en esta tesis pero con un cambio de Amina a la Amina JEFFAMINE T403.

Referencias

- [01] Ramanathan Nagarajan y T. Alan Hatton, *Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Passivation and Functionalization*, American Chemical Society, Washington, DC, copyright (2008).
- [02] Paul L. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University, first published 1953, 0-8014-0134-8.
- [03] Francisco López Carrasquero, *Fundamentos de Polímeros*, Escuela Venezolana para la Enseñanza de la Química, Diciembre 2004.
- [04] Xichen Zhang, David D. Macdonald, Mattheus F. A. Goosen, Mechanism of Lactide Polymerization in the Presence of Stannous Octoate: The Effect of Hydroxy and Carboxylic Acids Substances, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 32, 2965-2970 (1994).
- [05] Antonio Garcia-Loera, Jorge Torres-Perez, Edgar Reyes Melo, Thermoset nanoparticles obtained by reaction induced phase separation, Doctorado en Ingeniería en Materiales, Nuevo Leon, World Polymer Congress, Macro 2006.
- [06] Sherin A. Saraireh and Mohammednoor Altarawneh, Electronic Structure of the CuCl₂ (100) Surface: A DFT First-Principle Study, Physics Department, Faculty of Sciences, Al-Hussein bin Talal University, *Journal of Nanomaterials* volume 2012, Article ID 767128, 7 pages.
- [07] Hongyang Cai, Peng Li, Gang Sui, Yunhua, Gang Li, Xiaoping Yang, Seungkon Ryu, Curing Kinetics study of epoxy resin/flexible amine toughness systems by dynamic and isothermal DSC, 473 (2008) 101-105.
- [08] Introduction to PHYSICAL POLYMER SCIENCE, L. H. SPERLING, Fourth Edition, WILEY-INTERSCIENCE, Copyright 2006 by John Wiley & Sons, pg. 377.
- [09] Diana Berenice Hernandez Uresti, SINTESIS DE NANOPARTÍCULAS EPOXY-AMINA FUNCIONALIZADAS MEDIANTE LA SEPARACIÓN DE FASE INDUCIDA POR REACCIÓN CON INSERCIÓN DE COBRE, UANL, (2008).
- [10] Raffaele Mezzenga, Louis Boogh, and Jan-Anders E. Manson, Effects of the Branching Architecture on the Reactivity of Epoxy-Amine Groups, Laboratoire de

Technologie des Composites et Polymeres (LTC). Ecole Polytechnique Federale de Lausanne, Switzerland, *Macromolecules* 2000, 33, 4373-4379.

[11] Jan-Eric Ehlers, Nelson G. Rondan, Lam K. Huynh, Ha Pham, Maurice Marks, and Thanh N. Truong, Theoretical Study on Mechanisms of the Epoxy-Amine Curing Reaction, Department of Chemistry, University of Utah, Texas, *Macromolecules* 2007, 40, 4370-4377.

[12] Lanhong Xu, Tom Mase, and Lawrence T. Drzal, Improving Adhesion between Carbon Fibers and Vinyl Ester Resins, Department of Chemical Engineering and Materials Science, Michigan State University.

[13] Vijay I. Raman and Giuseppe R. Palmese*, Influence of Tetrahydrofuran on Epoxy-Amine Polymerization, Department of Chemical Engineering, Drexel university, Pennsylvania, *Macromolecules* 2005, 38, 6923-6930.

[14] Steven Swier, Guy Van Assche, Wendy Vuchelen, and Bruno Van Mele*, Role of Complex Formation in the Polymerization Kinetics of Modified Epoxy-Amine Systems, Faculty of Applied Sciences, Department of Physical Chemistry and Polymer Science-FYSC, Belgium, *Macromolecules* 2005, 38, 2281-2288.

[15] Stephen L. Rosen, *Fundamental Principles of Polymeric Materials*, Department of Chemical Engineering, Missouri, WILEY-INTERSCIENCE, copyright 1993.

[16] Gert Strobl, *The Physics of Polymers - Concepts for Understanding Their Structure and Behavior*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2007.

[17] Hiroshi Shimizu, Shin Horiuchi, An Appearance of Heterogeneous Structure in a Single-Phase State of the Miscible PVME/PS blends, National Institute of Materials, Japan, (1999).

[18] Llooyd M. Robeson, *Polymer Blends, A Comprehensive Review*, Lesesprobe, 2007.

[19] Wenjun Gan, Yingfeng, Kinetics of Phase Separation at the Early Stage of Spinodal Decomposition in Epoxy Resin Modified with PEI Blends, *Colloidal Polym Sci.* (2009)287:23-28.

[20] Mohammad A Parsa et al., Mathematical Modelling and Phase Separation Kinetics of Polystyrene/Polyvinylmethylether Blend, *Iran University of Science and Technology* (2011) 689-696.

- [21] David Samuel Simmons, Phase and Conformational Behavior of LCST-Driven Stimuli Responsive Polymers, The University of Texas at Austin, 2009.
- [22] Ai-Jen Hung, Shing-Fen Tsai, Ya-Yi Hsu, Kinetics of sodium borohydride hydrolysis reaction for hydrogen generation, 33 (2008) 6205-6215.
- [23] Bradley M. Chamberlain, Yongping Sun, Jhon R. Hagadorn, Eric W. Hemmesch, Discrete Yttrium(III) Complexes as Lactide Polymerization Catalysts, Department of Chemistry, Minnesota, *Macromolecules* 1999, 32, 2400-2402.
- [24] Jyh-Luen Chen and Feng-Chih Chang, Phase Separation Process in Poly(ϵ -caprolactone)-Epoxy Blends, Institute of Applied Chemistry, Taiwan, *Macromolecules* 1999, 32, 5348-5356.
- [25] AYSEL KANTURK FIGEN and SABRIYE PISKIN, Mechanism for formation of NaBH₄ proposed as low-pressure process for storing hydrogen in borosilicate glass-sodium solid system: a hydrogen storage material, Chemical Engineering Department, Yildiz Technical University, Istanbul, Turkey, Vol. 35, No. 2, April 2012, pp. 203-209.
- [26] Sasa Andjelic and Jovan Mijovic, Dynamics of Carbonyl-Modified-Epoxy/Amine Networks by FTIR and Dielectric Relaxation Spectroscopy, Department of Chemical Engineering, Chemistry and Materials Science, Polytechnic University, *Macromolecules* 1998, 31, 8463-8473.
- [27] Sasa Andjelic, Benjamin Fitz, and Jovan Mijovic*, Reorientational Dynamics and Intermolecular Cooperativity in Reactive Polymers. 2. Multifunctional Epoxy-Amine Systems, Department of Chemical Engineering, Chemistry and Materials Science, New York, *Macromolecules* 1997, 30, 5239-5248.
- [28] Yan Zhang, Weichao Shi, Fenghua Chen, and Charles C. Han, Dynamically Asymmetric Phase Separation and Morphological Structure Formation in the Epoxy/Polysulfone Blends, State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, China, *Macromolecules* 2011, 44, 7465-7472.
- [29] A. Cherdoud-Chihani, M. Mouzali et M. J. M. Abadie, PARAMETRES CINETIQUES DE SYSTEMES EPOXY/ACIDE PAR ANALYSE CALORIMETRIQUE DIFFERENTIELLE (DSC), Laboratoire de Chimie Macromoléculaire, Algérie, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 70 (2002) 527-540.

- [30] A.T. Nguyen, T. Aerts, D. Van Dam, P.P. De Deyn, Biogenic amines and their metabolites in mouse brain tissue: Development, optimization and validation of an analytical HPLC method, 878 (2010) 3003-3014.
- [31] A. Pihlajamaki, Y. Shabtai, J. Gilron, Detection of free primary amines in TFC membranes by microscopic fluorescence imaging, 286 (2012) 80-86.
- [32] Eva Dadáková, Martin Krížek, Determination of biogenic amines in foods using ultra-performance liquid chromatography (UPLC), 116 (2009) 365-370.
- [33] J. L. Espateros, I. Rashkov, S. M. Li, N. Manolova, and M. Vert, NMR Analysis of Low Molecular Weight Poly(lactic acid)s, Centre de Recherche sur les Biopolymères Artificiels, *Macromolecules* 1996, 29, 3535-3539.
- [34] Abdullah ISTEK, Ihsan OZKAN, Effect of Sodium Borohydride on *Populus tremula* L. Kraft Pulping, Zonguldak Karaelmas University, *Turk J Agric for* 32 (2008) 131-136.
- [35] Cabrera S., Irigaray R., Miguez D., Estudio comparativo de la determinación del tamaño de partícula por dos métodos: tamizado en seco y difracción laser, Departamento de Aguas y Productos Químicos. Laboratorio Tecnológico del Uruguay, LATU. Aprobado: 25/11/2010.
- [36] Ming Qiu Zhang, Min Zhi Rong, Shu Li Yu, Bernd Wetzels, Klaus Friedrich, Effect of particle treatment on the tribological performance of epoxy based nanocomposites, Materials Science Institute, Zhongshan University, Guangzhou 510275, PR China, *Wear* 253 (2002) 1086-1093.
- [37] Yunke Zhang, W. Rudolph Seltz and Donald D. Sundberg, Development of a membrane for in-situ optical detection of TNT, Cold Regions Research and Engineering Laboratory, special report 88-24, November 1988.
- [38] Bernard Lestriez, Jean-Paul and Jean-Francois Gerard, Gradient Interphase between Reactive Epoxy and Glassy Thermoplastic from Dissolution Process, Reaction Kinetics, and Phase Separation Thermodynamics, Laboratoire des Materiaux Macromoléculaires-UMR CNRS 5627 and Laboratoire des Materiaux Polymeres et Biomateriaux-UMR CNRS 5627, France, *Macromolecules* 2001, 34, 1204-1213.

[39] Yumi Kwon, Byung-seung Yim, Jong-min Kim, Jooheon Kim, Mechanical and wetting properties of epoxy resins: Amine-containing epoxy-terminated siloxane oligomer with or without reductant, School of Chemical Engineering and Materials Science, Chung-Ang University, Seoul, Republic of Korea, *Microelectronics Reliability* 51 (2011) 819-825.

[40] E. Girard-Reydet, C. C. Riccardi, H. Sautereau, and J. P. Pascault, Epoxy-Aromatic Diamine Kinetics, Influence on Epoxy-Amine Network Formation, Laboratoire des Matériaux Macromoléculaires, Lyon, France, *Macromolecules* 1995, 28, 7608-7611.

[41] K. Dean, W. D. Cook, M.D. Zipper, P. Burchill, Curing behavior of IPNs formed from model VERs and epoxy systems I amine cured epoxy, CRC for polymers, Department of Materials Engineering, Monash University, Clayton, Vic., Australia, Huntsman Chemical Company and Aeronautical and Maritime Research Laboratories, *Polymer* 42 (2001) 1345-1359.

[42] Renata S. Engel, and Jared S. Strait, CURE KINETIC MODEL OF EPOXY RESINS FOR LIQUID MOLDING PROCESSES, Department of Engineering Science and Mechanics, The Pennsylvania State University.

[43] Arturo López-Quintela, Pilar Prendes, Mercedes Pazos-Pellín, Marta Paz, and Senén Paz-Abuín, Cis/Trans Reactivity: Epoxy-Amine Systems, Department of Physical-Chemistry, Santiago University, Spain, *Macromolecules* 1998, 31, 4770-4776.

[44] Y. Sha and C. Y. Hui, Fracture Toughness and Failure Mechanisms of Epoxy/Rubber-Modified Polystyrene (HIPS) Interfaces Reinforced by Grafted Chains, Department of Theoretical and Applied Mechanics and the Materials Science Center, Cornell University, Ithaca, New York, *Macromolecules* 1996, 29, 4728-4736.

[45] Miaoling L. Huang and John G. Williams, Mechanisms of Solidification of Epoxy-Amine Resins During Cure, Department of Chemical Engineering, Michigan Technological University, Houghton, Michigan, *Macromolecules* 1994, 27, 7423-7428.

[46] Sandra Onard, Isabelle Martín, Jean-Francois Chailan, Alain Crespy, and Pascal Carriere, Nanostructuration in Thin Epoxy-Amine Films Inducing Controlled Specific Phase Etherification: Effect on the Glass Transition, Laboratoire des Matériaux, Polimeres, France, *Macromolecules* 2011, 44, 3485-3493.

- [47] Po-Han Lin and Rajesh Khare, Molecular Simulation of Cross-Linked Epoxy and Epoxy-POSS Nanocomposite, Department of Chemical Engineering, Texas Tech University, *Macromolecules* 2009, 42, 4319-4327.
- [48] Yong Ni and Sixun Zheng, Nanostructured Thermoset from Epoxy Resin and an Organic-Inorganic Amphiphile, Department of Polymer Science and Engineering, Shanghai, *Macromolecules* 2007, 40, 7009-7018.
- [49] Hongzhi Liu, Morphology and Thermomechanical Properties of Organic-Inorganic Hybrid Composites Involving Epoxy Resin and an Incompletely Condensed Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane, Department of Polymer Science and Engineering, China, *Macromolecules* 2005, 38, 5088-5097.
- [50] Hiroataka Ihara, Nobuyuki Nakamura, Shoji Nagaoka and Chuichi Hirayama, Linear Polystyrene-Grafted Silica Gels for High-Performance Liquid Chromatography, Department of Applied Chemistry, Japan, *Analytical Science* October 1995, Vol. 11.
- [51] Jovan Mijovic* and Sasa Andjelic, A Study of Reaction Kinetics by Near-Infrared Spectroscopy, Comprehensive Analysis of a Model Epoxy/ Amine System, Chemical Engineering Department, Polytechnic University, New York, *Macromolecules* 1995, 28, 2787-2796.
- [52] Jyotishkumar Parameswaran Pillai, Jurgen Pionteck, Effect of cure Conditions on the Generated Morphology and Viscoelastic Properties of a Poly(acrylonitrile-butadiene-styrene) Modified Epoxy-Amine System, School of Chemical Sciences and Centre for Nanoscience and Nanotechnology, India, *Eng.Chem. Res.* 2012, 51, 2586-2595.
- [53] Jovan Mijovic,* Arnon Fishbain, and Jony Wijaya, Mechanistic Modeling of Epoxy-Amine Kinetics. 1. Model Compound Study, Department of Chemical Engineering, New York, *Macromolecules* 1992, 25, 979-985.
- [54] Jovan Mijovic,* Arnon Fishbain, and Jony Wijaya, Mechanistic of Epoxy-Amine Kinetics. 2. Comparison of Kinetics in Thermal and Microwave Fields, Department of Chemical Engineering, New York, *Macromolecules* 1992, 25, 986-989.
- [55] Steven Swier and Bruno Van Mele*, Mechanistic Modeling of the Epoxy-Amine Reaction in the Presence of Polymeric Modifiers by Means of Modulated

Temperatures DSC, Department of Physical Chemistry and Polymer Science-FYSC, Belgium, *Macromolecules* 2003, 36, 4424-4435.

[56] Henghua Jin, Chris L. Mangun, Dylan S. Stradley, Self-healing thermoset using encapsulated epoxy-amine healing chemistry, Department of Aerospace Engineering, University of Illinois, USA, *Polymer* 53 (2012) 581-587.

[57] Jose Angel Ramos, Miren Blanco, Iñaki Zalakain, Nanoindentation study of interphases in epoxy/amine thermosetting systems modified with thermoplastics, Materials+Technology Group, Departamento de Ingeniería Química y M. Ambiente, Spain, *Journal of Colloids and Interface Science* 336 (2009) 431-437.

[58] Silvia Corezzi, Daniele Fioretto, Giovanni Santucci, Modeling diffusion-control in the cure kinetics of epoxy-amine thermoset resins: An approach based on configurational entropy, Departamento di Fisica, Università di Perugia, Italy, *Polymer* 51 (2010) 5833-5845.

[59] Jovan Mijovic*, and Jony Wijaya, Reaction Kinetics of Epoxy/Amine Model Systems. The Effect of Electrophilicity of Amine Molecule, Department of Chemical Engineering, Polytechnic University, New York, *Macromolecules* 1994, 27, 7589-7600.

[60] Baoyu Gao, Yuyan Jia, Yongqiang, Qian Li, Performance of dithiocarbamate-type flocculant in treating simulated polymer flooding procedure water, Shandong Key Laboratory of Water Pollution Control Resource Reuse, China, *Journal of Environmental Sciences* 2011, 23(1) 37-43.

[61] T. Petrov, I. Markova-Deneva, O. Chauvet, SEM AND FTIR SPECTROSCOPY STUDY OF Cu, Sn AND Cu-Sn NANOPARTICLES, University of Chemical Technology and Metallurgy, Bulgaria, *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, 47, 2, 2012, 197-206.

[62] Ivania MARKOVA-DENEVA, Tihomir PETROV, Ivan DENEV, TEMPLATE SYNTHESIS OF Cu AND Cu-Sn NANOPARTICLES USING CARBON FOAM AS A SUPPORT, University of Chemical Technology and Metallurgy, Bulgaria, 23.-25.5.2012, Brno, Czech Republic, EU.

[63] Antonio Hernando Grande, NANOTECNOLOGIA Y NANOPARTICULAS MAGNETICAS: LA FISICA ACTUAL EN LUCHA CONTRA LA ENFERMEDAD,

Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, España, Vol. 101, N°. 2, pp 321-327, 2007.

[64] A. Foyet, T.H. Wu, L. van der Ven, A. Kodentsov, Influence of mixing ratio on the permeability of wáter and the corrosión performance of epoxy/amine coated un-pretreated Al-2024 evaluated by impedance spectroscopy, Eindhoven University of Technology, Netherlands, Progress in Organic Coatings 64 (2009) 138-141.

[65] Jing Zhang, Xuming Xie, Influence of addition of silica particles on reaction-induced phase separation and properties of epoxy/PEI blends, Advanced Materials Laboratory, Department of Chemical Engineering, China, Composites: Part B 42 (2011) 2163-2169.

[66] Mariappan Periasamy*, Muniappan Thirumalaikumar, Methods of enhancement of reactivity and selectivity of sodium borohydride for applications in organic synthesis, School of Chemistry, University of Hyderabad, India, Journal of Organometallic Chemistry 609 (2000) 137-151.

[67] Juan José Llovera González, ESTUDIO DIELECTROMETRICO DE EMULSIONES Y AGENTES EMULSIFICANTES, energetic Vol. XXIII, No. 2/2002.

[68] F. Langmaier, P. Mokrejs, K. Kolomaznik, CROSS-LINKING EPOXIDE RESINS WITH HYDROLYSATES OF CHROME-TANNED LEATHER WASTE, Institute of Polymer Engineering, Czech Republic, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 88 (2007) 3, 857-862.

[69] Huai-Bin Hsueh, Chuh-Yung Chen, Preparation and properties of LDHs/epoxy nanocomposites, Department of Chemical Engineering, Taiwan, Polymer 44 (2003) 5275-5283.

[70] Ateeq Rahman and Salem S Al Deyab, TRANSITION METAL CATALYZED/ NaBH_4 /MeOH REDDUCTION OF NITRO, CARBONYL, AROMATICS TO HYDROGENATED PRODUCTS AT ROOM TEMPERATURE, Department of Chemical Engineering, Arabia, International Journal of Advances in Engineering and Technology, Sept 2011.

[71] Gui Zhi Li, Lichang Wang, H. Toghiani, Tyrone L. Daulton, Viscoelastic and Mechanical Properties of Epoxy/Multifunctional Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Nanocomposites and Epoxy/Ladderlike Polyphenylsilsesquioxane

Blends, Department of Chemistry, Mississippi State University, *Macromolecules* 2001, 34, 8686-8693.

[72] Motoyuki Lijima and Hidehiro Kamiya, Surface Modification for Improving the Stability of Nanoparticles in Liquid Media, Institute of Symbiotic Science and Technology, Tokyo, *KONA Powder and Particel Journal* No. 27 (2009).

[73] D. Ratna, Ajit K. Banthia, Rubber Toughened Epoxy, Naval and Materials Science Center, India, *Macromolecules Research*, Vol. 12, No.1, pp 11-21 (2004).

[74] Matteo Traina, Jocelyne Galy, Jean-Francois Gérard, Synthesis of cross-linked epoxy microparticles: Effect of the synthesis parameters, Université de Lyon, France, *Journal of Colloid and Interface Science* 368 (2012) 158-164.

[75] S.H. Vakili Tahami, Z. Ranjbar, S. Bastani, Preparation and stability behavior of the colloidal epoxy-1, 1-iminodi-2-propanol adducts, Department of Surface Coatings and Corrosion, Iran, *Progress in Organic Coatings* 71 (2011) 234-241.

[76] A. Mirmohseni, S. Zavareh, Preparation and characterization of an epoxy nanocomposite toughened by a combination of thermoplastic, layered and particulate nano-fillers, Polymer Research Technology Laboratory, Iran, *Materials and Design* 31 (2010) 2699-2706.

[77] Ningning Guan, Jian Xu, Liya Wang, Dejun Sun, One-step synthesis of amine-functionalized thermo-responsive magnetite nanoparticles and single-crystal hollow structures, Key Laboratory for Colloid and Interface Chemistry of Education Ministry, Shandong University, China, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 346 (2009) 221-228.

[78] Ernest C. Galgoci, Patap C. Komar, and Jim D. Elmore, High Performance Waterborne Coatings Based on Dispersions of a Solid Epoxy Resin and an Amine-Functional Curing Agent, Vol. 71, No. 891, April 1999.

[79] F. Fraga, J. Miragaya, A. Martinez, J.M. Martinez-Ageitos, E. Rodríguez, ESTUDIO CALORIMÉTRICO DE NANOCOMPUESTOS DE SISTEMA EPOXÍDICO DGEBA $n=0/m$ -XDA CON NANOPARTÍCULAS DE ORO, Departamento de Física Aplicada, España, *Rev. Iberoam. Polím*, 11(7), 632-641 (2010).

- [80] Yu. S. Kochergin, V. V. Shologon, T.I. Grigorenko, N.A. Nedolya, Properties of Composites Base don Epoxy-Modified Derivatives of 2-Vinyloxyethoxymethylloxirane, Tugan-Baranovskii Ukrainian State University, Ukraine, Polymer Science, Series D. Glues and Sealing Materials, 2008, Vol. 1, No.4, pp. 277-285.
- [81] E. Soulé, M. García de la Mata, J. Borrajo, P. A. Oyanguren, Reaction-induced phase separation in an epoxy/low molecular weight solvent system, Institute of Materials Science and Technology, Argentina, Journal of Materials Science 38 (2003) 2809-2814.
- [82] Ileana A. Zucchi, Maria J. Galante, Roberto J. J. Williams, Monofunctional Epoxy-POSS Dispersed in Epoxy-Amine Networks: Effect of a Prereaction on the Morphology and Crystallinity of POSS Domains, Institute of Materials Science and Technology, Argentina, Macromolecules 2007, 40, 1274-1282.
- [83] Shiyang Bai, Jian Liu, Jinsuo Gao, Qihua Yang, Can Li, Hydrolysis controlled synthesis of amine-functionalized hollow ethane-silica nanospheres as adsorbents for CO₂ capture, State Key Laboratory of Catalysis, China, Microporous and Mesoporous Materials 151 (2012) 474-480.
- [84] M. Abadyan, R. Bagheri, M.A. Kouchakzadeh, S.A. Hosseini Kordkheili, Exploring the tensile strain energy absorption of hybrid modified epoxies containing soft particles, Mechanical Engineering Group, Iran, Materials and Design 32 (2011) 2900-2908.
- [85] F.X. Perrin, N. Chaoui, A. Margaillan, Effects of octa(3-chloroammoniumpropyl)octasilsesquioxane on the epoxy self-polymerisation and epoxy-amine curing, Universite du Sud Toulon-Var, France, Thermochemica Acta 491 (2009) 97-102.
- [86] Kuo Chung Cheng and Wen Yen Chiu, Kinetic Models of Pregelation Stages for Epoxy Resin Cured with Mixed Amine Systems, Department of Chemical Engineering, China, Macromolecules 1993, 26, 4665-4669.
- [87] Nobuyoshi Nomura, Ryohei Ishii, Matsujiro Akakura and Keigo Aoi, Stereoselective Ring-Opening Polymerization of Racemic Lactide Using Aluminum-Achiral Ligand Complexes: Exploration of a Chain-End Control Mechanism, Laboratory of Polymer Chemistry, Japan, J. AM. CHEM. SOC. 2002, 124, 5938-5939.

[88] F. E. Kohn, J. W. A. Van Den Berg, G. Van De Ridder, The Ring-Opening Polymerization of D,L-Lactide in the Melt Initiated with Tetraphenyltin, Department of Chemical Technology, Netherlands, journal of Applied Polymer Science, Vol. 29, 4265-4277 (1984).

[89] Yodthong Baimark and Robert Molloy, Synthesis and Characterization of Poly(L-lactide-co- ϵ -caprolactone) Copolymers: Effects of Stannous Octoate Initiator and Diethylene Glycol Coinitiator Concentrations, Biomedical Polymers Technology Unit, Thailand, ScienceAsia 30 (2004): 327-334.

[90] Xu KAITIAN, Ahmet KOZLUCA, Emir B. DENKBAS, Poly(D,L-Lactic Acid) Homopolymers: Synthesis and Characterization, Chemical Engineering Department and Bioengineering Division, Turkey, Tr. J. of Chemistry 20 (1996), 43-53.

[91] Hui Yu, Xiaojuan Guo, Xueliang Qi, Synthesis and characterization of arginine-glycine-aspartic peptides conjugated poly(lactic acid-co-L-lysine) diblock copolymer, Mater Med (2008) 19:1275-1281.

[92] Asaf K. Sugih, Francesco Picchioni, Leon P.B.M. Janssen, Synthesis of poly-(ϵ)-caprolactone grafted starch co-polymers by ring-opening polymerization using silylated starch precursors, Chemical Engineering Department, Netherlands, Carbohydrate Polymers 77 (2009) 267-275.

Anexo #1

Análisis elemental

De una manera teórica a partir de la cantidad de carbono, hidrógeno, nitrógeno y oxígeno, se calculó la cantidad de cada elemento con los porcentajes de 0%, 10% y 20% de PS, presentes posterior a la centrifugación. Los cálculos teóricos se muestran en la Tabla #11.

Elements	PS	DGEBA	D400	0%PS	10%PS	20%PS
C	92.3	73.797	59.74	68.426875	70.81418732	73.20002
H	7.69	6.781	10.89	8.3479054	8.28211486	8.216189
O	0	19.402	22.81	20.700212	18.63019062	16.55978
N	0	0	6.54	2.49501	2.245509	1.996008

(a)

Elements	PS	DGEBA	T403(x+y+z=5.6)	0%PS	10%PS	20%PS
C	92.3	73.797	59.212	69.471	71.7539	74.0350338
H	7.69	6.781	11	8.029568	7.995611	7.961603
O	0	19.402	20.28	19.66004	17.69403	15.727658
N	0	0	9.506	2.814727	2.533254	2.2519714

(b)

Tabla #11.- Las gráficas mostradas hacen referencia a los porcentajes teóricos existentes de los átomos de Carbono, Hidrógeno, Nitrógeno y Oxígeno con los diferentes porcentajes de Poliestireno en 0%, 10% y 20%. (a) PS+DGEBA+JEFFAMINE D400, (b) PS+DGEBA+JEFFAMINE T403 con repetición de la unidad estructural de 5.6.

Anexo #2

Determinación de Transiciones y Relajaciones de sistemas Poliméricos

Introducción

El Análisis Mecánico Dinámico (DMA) es una técnica en la cual se aplica una carga para la obtención de un esfuerzo o deformación de una muestra, y se analiza la respuesta para obtener los datos de la deformación. Estos datos dan lugar al cálculo de tangente delta (δ) al igual que el modulo complejo y la información de la viscosidad. Dos aproximaciones son usadas : (1) frecuencia forzada, en el cual la señal es aplicada a cierta frecuencia y (2) la resonancia libre, en el cual el material es perturbado y da lugar al decaimiento de la resonancia libre. La mayoría de los DMA son del primer tipo, mientras que el analizador torsional (TBA) es el último.

Análisis Mecánico Dinámico

Las mediciones de fluencia y relajación de esfuerzos corresponden al uso de la técnica de respuesta de paso a paso para analizar los sistemas dinámicos eléctricos y de procesos.

Un proceso análogo, en la prueba mecánica dinámica, es aplicado al comportamiento mecánico de materiales viscoelásticos. Esto es basado en la respuesta fundamental diferente de los elementos viscosos y elásticos en una variación sinusoidal de esfuerzo y deformación.

Si una deformación sinusoidal, $y = Y \sin \omega t$ (donde ω es la frecuencia angular, radianes/seg) es aplicado a un resorte lineal, desde que $\tau = Gy$, el esfuerzo resultante $\tau = Gy \sin \omega t$, está en fase con la deformación. Para un amortiguador lineal, sin embargo, el esfuerzo es proporcional a la velocidad de deformación más bien que la deformación, $\tau = \eta \dot{y} = \eta \omega Y \cos \omega t$, el esfuerzo está fuera de fase 90° con la deformación.

Se podría esperar que los materiales viscoelásticos exhibieran alguna respuesta intermedia. Esto puede pensarse como la proyección de dos vectores, τ^* y y^* , rotando en un plano complejo. El ángulo entre estos vectores es el ángulo de fase δ ($\delta = 0$ para un material puramente elástico y 90° para un material puramente viscoso). Resolviendo el vector que representa la variable dependiente dentro de componentes en fase y 90° fuera de fase con la variable independiente.

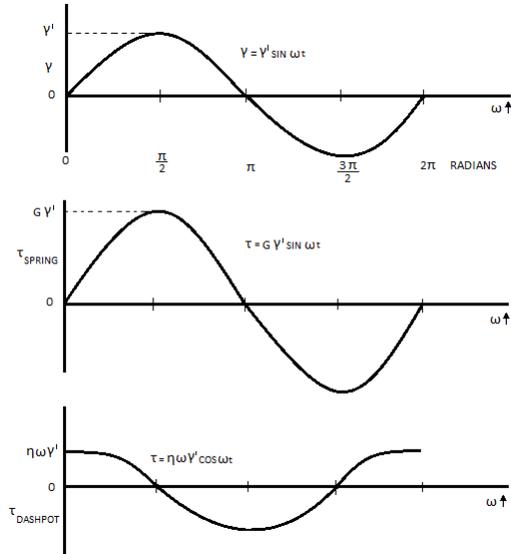


Figura #47.- Esfuerzo en un resorte y amortiguador lineal en respuesta a una deformación aplicada de manera sinusoidal.

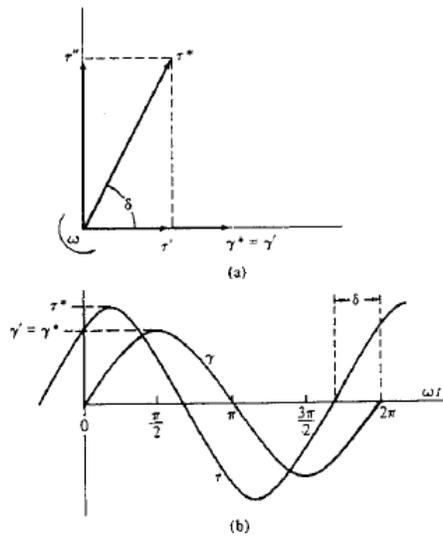


Figura #48.- Prueba dinámica: (a) diagrama del vector rotatorio; (b) esfuerzo y deformación.

Hongzhi Liu et al. [25], trabajó en la obtención de materiales porosos, donde mezcló DGEBA + POSS. La caracterización de esta mezcla se realizó por medio de métodos dinámicos como es DMA, con la finalidad de observar las transiciones moleculares que el material pudiera tener a diferentes temperaturas y frecuencias.



Figura #49.- Se muestra esquematizado las dimensiones y la posición de la probeta (muestra), dentro del DMA.

Anexo #3

Análisis Dieléctrico Dinámico

Desde la antigüedad se conoce la existencia de una interacción entre los objetos materiales. Hoy se sabe que la interacción eléctrica tiene su origen en una propiedad de las partículas elementales llamada carga eléctrica.

En una muestra de materia común donde hay el mismo número de protones que de electrones, por lo que sus efectos eléctricos sobre otros cuerpos tienden a cancelarse. Solo se perciben cuando hacemos que la muestra tenga un exceso o defecto de electrones transfiriéndolos a otro lugar.

El campo eléctrico en los medios materiales se puede estudiar de manera simplificada considerando dos tipos de sustancias: los conductores (típicamente metales) y los dieléctricos o aislantes. La conductividad de estos últimos no es muy grande pero aumenta con la temperatura, a diferencia de la de los metales.

Condensadores

Cuando existen varios conductores, la presencia de cada uno influye en la distribución de las cargas y potencia. Un condensador es un dispositivo para almacenar carga eléctrica. La capacidad indica la cantidad de carga que puede almacenar por unidad de diferencia de potencial.

Condensador Plano

El condensador práctico más sencillo está formado por dos placas planas y paralelas de superficie A , situadas a distancia d .

El campo eléctrico fuera de la región entre placas es despreciable y en el interior es uniforme. Esto sería estrictamente cierto si las laminas fuesen infinitas, es aproximado cuando d es pequeño comparado con las dimensiones de las placas.

El condensador se forma con dos placas de cargas opuestas separadas una distancia d . Los campos se suman en la región intermedia pero se cancelan en la zona externa, donde son opuestos.

$$E = E_+ + E_- = \frac{\sigma}{\epsilon_0} = cte \quad (\text{Ec. \#16})$$

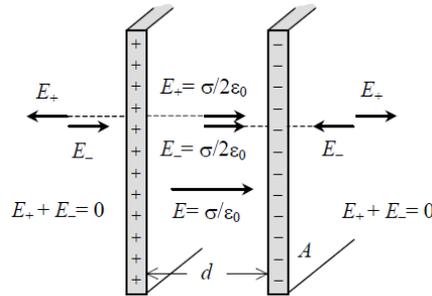


Figura #50.- Esquema de condensadores planos.

Si los conductores tiene una superficie A, su carga será $Q = \sigma A$ y finalmente la capacitancia del condensador es:

$$C = \frac{Q}{\Delta V} = \frac{\sigma A}{\sigma d / \epsilon_0} = \epsilon_0 \frac{A}{d} \quad (\text{Ec. \#17})$$

Materiales Dieléctricos

En los materiales dieléctricos o aislantes no existen electrones libres que se puedan desplazar por ellos; todos se encuentran ligados a sus átomos. Por eso, cuando se aplica un campo externo a un dieléctrico su comportamiento es muy distinto al de los conductores. Las moléculas de los dieléctricos pueden ser de dos tipos: polares o no polares.

Dieléctricos Polares

En estas moléculas las cargas positivas y negativas no tienen la misma distribución espacial y sus centros geométricos no coinciden, incluso en ausencia de campo externo. Un ejemplo es la molécula de agua, en la que los dos átomos de hidrógeno se enlazan al oxígeno formando un ángulo de $104,5^\circ$ con la carga negativa desplazada hacia el oxígeno.

Las cargas + y - separadas forman lo que se denomina un dipolo dieléctrico. Su propiedad más interesante consiste en la capacidad de orientarse en la dirección de un campo externo E_0 . En efecto, el campo ejerce dos fuerzas opuestas sobre los

centros de carga + y -, dando lugar a un momento (τ) que hace girar la molécula hasta orientarla en dirección al campo. En ausencia de un campo los dipolos moleculares están orientados al azar e interaccionan continuamente unos con otros.

Dieléctricos no Polares

En las moléculas no polares los centros geométricos de las cargas eléctricas positivas y negativas coinciden debido a su disposición simétrica. En ausencia de campo no existe separación de cargas y por tanto $p=0$.

Un campo externo atrae a las cargas negativas y empuja a las positivas produciendo una deformación de la molécula, una pequeña separación de las cargas. Se crea un momento dipolar en la dirección del campo, que desaparece cuando cesa éste.

Vector Polarización y Carga Inducida

Los dipolos moleculares del material (permanentes o inducidos) tienden a orientarse en la dirección del campo. Como consecuencia, el interior del material sigue siendo eléctricamente neutro pero las caras perpendiculares al campo, de su superficie A , aparecen cargas de polarización con densidad superficial $+\sigma_i$ y $-\sigma_i$.

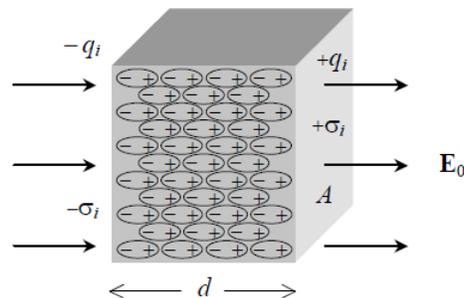


Figura #51.- Esquema de cargas internas en un material dieléctrico en presencia de un campo eléctrico externo.

El efecto de las cargas inducidas sobre el campo en el interior del dieléctrico es distinto que en los conductores. En los dieléctricos las cargas inducidas no son libres sino ligadas y están limitadas por las propiedades de las moléculas.

Producen un campo E' que se opone al campo externo E_0 , siendo el campo neto en el material.

El campo total disminuye por la presencia del dieléctrico entre los condensadores; esta reducción es característica de cada material y se cuantifica por una constante dieléctrica.

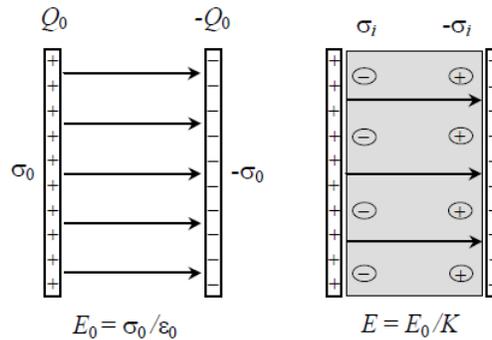


Figura #52.- Se representa el campo eléctrico aplicado a través del aire y a través de un cuerpo sólido.

La constante dieléctrica $K = \epsilon / \epsilon_0$ es la permitividad relativa del medio respecto del vacío. Valores típicos de K son 1,0006 para el aire (y del mismo orden en otros gases); entre 1 y 10 para líquidos no polares y de 20 a 80 en los líquidos polares. Estos últimos valores son tan grandes debido a que el campo externo solo tiene que orientar los dipolos moleculares, no crearlos.

Sasa Andjelic and Jovan Mijovic, trabajaron en la relajación dieléctrica de sistemas de Epóxico/Amina, en donde encontraron que la interacción de los grupos funcionales de los monómeros más cercanos, afecta las propiedades dieléctricas del sistema el cual existe una variación al momento de incrementar el factor de conversión. [26]

Mangion and Johari estudiaron la relajación de los dipolos durante el curado de un sistema Epóxico-Amina [27]. Este tipo de experimentación ha llamado la atención de los científicos debido a la interacción que surge en la reacción de curado de un sistema epóxico y como se ve afectado los dipolos eléctricos a lo largo del entrecruzamiento.

Anexo #4

Preparación de muestras para el Microscopio de Fuerza Atómica (AFM).

Preparación de la muestra por medio de un micrótopo a temperatura ambiente con cuchillas de diamante. La muestra se preparo después del corte que se le realizó al sistema 20%PS con 80%DGEBA+AMINA JEFFAMINE D400 por medio de una cortadora de precisión.

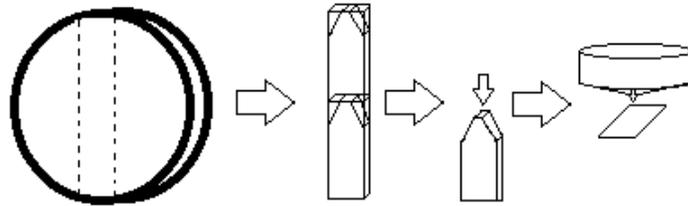


Figura #53.- Secuencia que se siguió posterior al corte transversal con la cortadora de precisión para la caracterización por AFM.

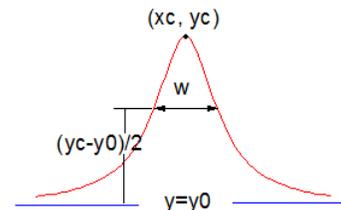
Por medio de la cortadora de precisión se obtuvo una rebanada de la muestra posterior a la síntesis, seccionándola en un rectángulo. A partir del rectángulo extraído se obtienen dos muestras que se les da la forma de lápiz. La punta de las muestras, como se muestra en la Figura #53, se pulen por medio del micrótopo para ser analizados por el AFM y observar la morfología general que se presenta en toda la muestra.

Anexo #5

Deconvolución de los Resultados de DMA (80%Epoxi-Amina JEFFAMINE D400 y 20%PS cristal)

Por medio de la ecuación de Lorentz se realizó un ajuste de manera cualitativa obteniendo las áreas bajo la curva en la deconvolución de los resultados obtenidos por el DMA. Los ajustes se realizaron de manera aproximada, en donde se obtuvieron los porcentajes de las fases presentes en la mezcla de PS+Epóxico+Amina a partir de los picos de la deconvolución. La ecuación de Lorentz se muestra en la Ec. #15.

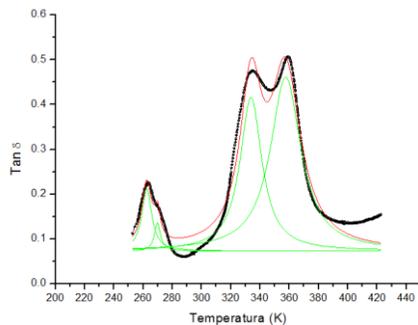
$A, w > 0$
 offset: $y_0 = 0$
 center: $x_c = 5$
 width: $w = 2$
 area: $A = 1$



$$y = y_0 + \frac{2A}{\pi} \frac{w}{4(x - x_c)^2 + w^2} \quad (\text{Ec. \#18})$$

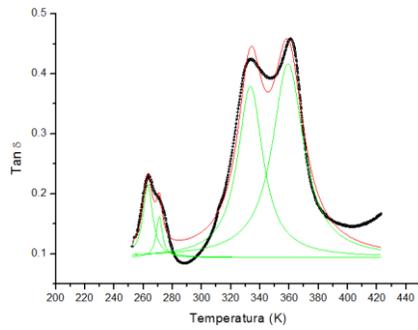
$yc = y_0 + 2A / (w * \pi)$

Los ajustes por medio de la ecuación de Lorentz se realizaron a la gráfica completa en las diferentes muestras obtenidas por DMA haciendo una excepción en el resultado de la muestra dejada por 30 minutos a 100°C. Las muestras tienen una diferencia en el tiempo en la cual se mantuvieron a 100°C por 5, 10, 30 y 60 minutos posterior a la separación de fase.



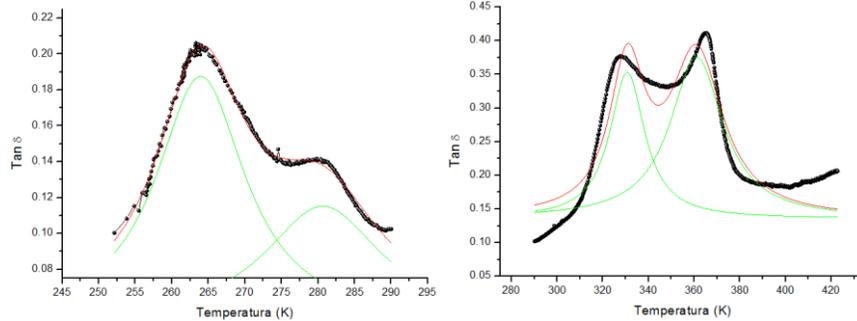
80%E/A-D400 y 20%PS		
5 minutos posteriores al RIPS		
Gráfica completa		
	Area	% de fases
1	1.807959143	6.571138507
2	0.488199731	1.774391897
3	9.763225735	35.48504337
4	15.45425159	56.16942623
Suma	27.5136362	100

(a)



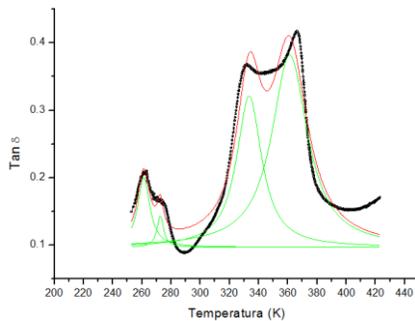
80%E/A-D400 y 20%PS		
10 minutos posteriores al RIPS		
Gráfica completa		
	Area	% de fases
1	1.533067504	6.220815773
2	0.55955184	2.270525534
3	9.432500719	38.27479813
4	13.1190353	53.23386056
Suma	24.64415537	100

(b)



80%E/A-D400 y 20%PS		
30 minutos posteriores al RIPS		
Gráfica por partes		
	Area	% de fases
1	3.219941571	14.49708825
2	2.026645299	9.124530713
3	6.341604857	28.55169985
4	10.62276205	47.82668119
Suma	22.21095378	100

(c)



80%E/A-D400 y 20%PS		
60 minutos posteriores al RIPS		
Gráfica completa		
	Area	% de fases
1	1.66822492	7.335064901
2	0.400971642	1.76304345
3	7.366228843	32.38877803
4	13.30772605	58.51311362
Suma	22.74315146	100

(d)

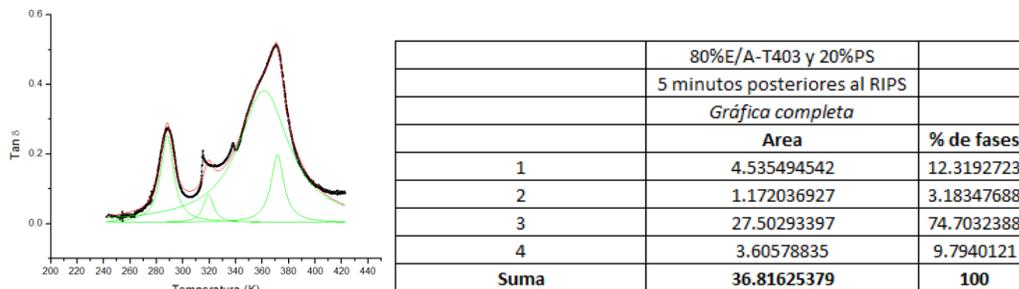
Gráfica #8 - A partir de los resultados obtenidos por el DMA se realizó una deconvolución de los picos con el ajuste a partir de la ecuación de Lorentz. La gráfica (a) es la muestra que se mantuvo a 100°C después de la separación de fase por 5 minutos, la gráfica (b) se

mantuvo por 10 minutos, la gráfica (c) por 30 minutos y la gráfica (d) se mantuvo por 60 minutos. Se muestra al mismo tiempo los porcentajes obtenidos de las fases presentes, representados por los picos de la deconvolución.

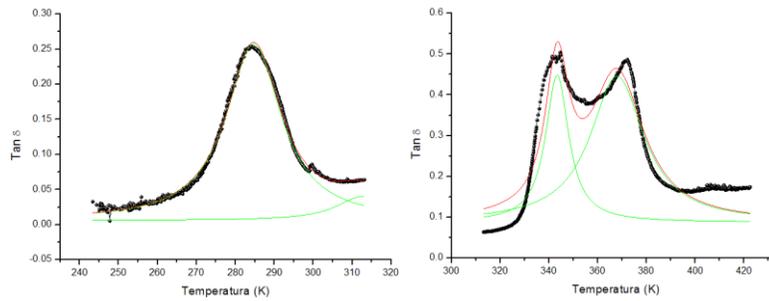
El cálculo de los porcentajes de las fases se realizó de manera cualitativa, dado que es una forma directa de corroborar los porcentajes de las fases que resultaron de la síntesis por la separación de fases. En la Gráfica #15 la línea roja representa el ajuste por la ecuación de Lorentz mientras que las curvas con líneas verdes representan la deconvolución de los picos.

Deconvolución de los Resultados de DMA (80%Epoxi-Amina JEFFAMINE T403 y 20%PS cristal)

La deconvolución de los resultados por el Análisis Mecánico Dinámico (DMA) se realizó por medio del programa origin, en donde se obtuvieron los picos por separado. Al obtener la deconvolución de los picos, se obtuvieron las áreas bajo cada curva deconvolucionada dando una sumatoria total. A partir de la suma total de las áreas se obtuvieron los valores fraccionales para así obtener el porcentaje de cada curva de una forma cualitativa. La deconvolución se realizó en las 4 muestras que se dejaron a 100°C por 5, 10, 30 y 60 minutos en la combinación de PS+DGEBA+Amina T403 con la ecuación de Lorentz como se muestra en la Eq. #15. La deconvolución se muestra en la Gráfica #16.

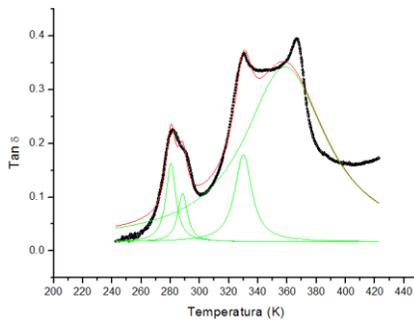


(a)



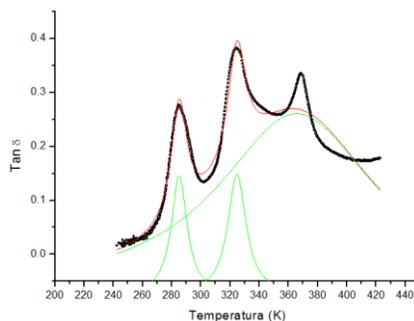
80%E/A-T403 y 20%PS		
10 minutos posteriores al RIPS		
Gráfica por partes		
	Area	% de fases
1	6.795854554	23.27796223
2	0.858885387	2.94195487
3	6.521825664	22.33932617
4	15.01780496	51.44075611
Suma	29.19437057	100

(b)



80%E/A-T403 y 20%PS		
30 minutos posteriores al RIPS		
Gráfica completa		
	Area	% de fases
1	1.878324235	4.54118682
2	1.127646858	2.72628918
3	3.583778331	8.66442897
4	34.77221852	84.068095
Suma	41.36196794	100

(c)



80%E/A-T403 y 20%PS		
60 minutos posteriores al RIPS		
Gráfica completa		
	Area	% de fases
1	4.509433049	5.6855998
2		
3	5.273964741	6.64953944
4	69.52983573	87.6648608
Suma	79.31323352	100

(d)

Gráfica #9.- Las deconvoluciones de las gráficas se realizaron por medio del programa origen, en donde se realizó una sumatoria total del área bajo las curvas resultantes. Se obtuvieron los porcentajes de fase presentes en los resultados por DMA como se muestran

en las tablas anexas a las gráficas. La figura (a) es la muestra que se mantuvo a 100°C por 5 minutos, mientras que la (b) por 10 minutos, (c) por 30 minutos y (d) por 60 minutos.

Los porcentajes obtenidos de las curvas deconvolucionadas muestran un decremento en el primer pico, que acorde al modelo propuesto por la distribución de fases, es la parte donde se encuentra una mayor cantidad de esferas o nódulos termofijos junto con pequeñas cantidades miscibles de la matriz de PS. El decremento en el porcentaje del primero pico se puede referir a la expulsión de las macromoléculas de PS. Mientras que el incremento en el último pico es debido a que la fase con mayor cantidad de PS se purifica al igual que la zona de mayor cantidad de nódulos, enriqueciéndose de moléculas de PS y expulsando los monómeros de los reactivos que no pudieran permanecer miscibles en la matriz.

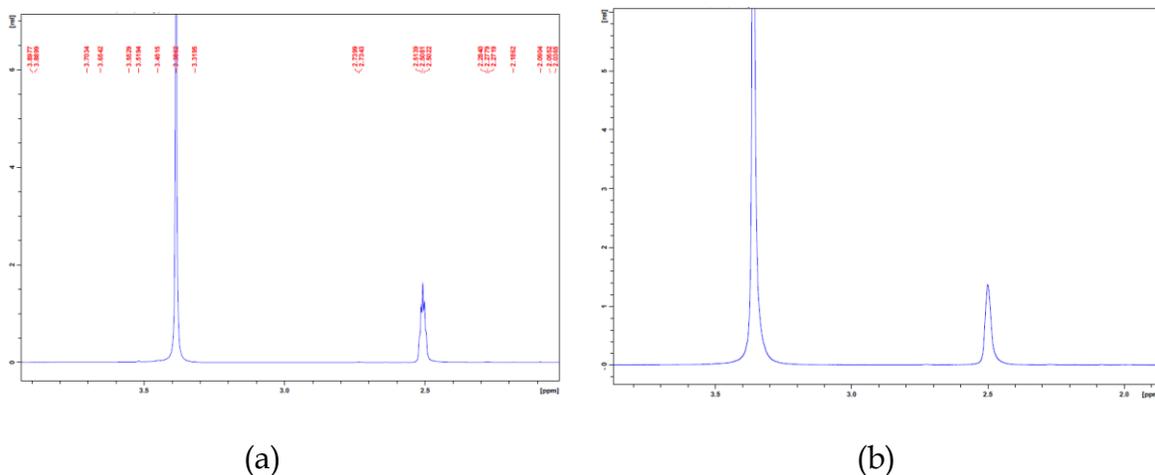
Anexo #6

La mayoría de los polímeros orgánicos pueden ser sintetizados usando cualquiera de los siguientes tres métodos generales de síntesis:

- Polimerización orgánica insaturada de monómeros: condensación de dos monómeros difuncionales entre ellos.
- Polimerización de apertura de anillo: del anillo de los polímeros orgánicos cíclicos a polímeros de cadena lineal.

Espectroscopia por Resonancia Magnética Nuclear (NMR)

La muestra que se extrajo para la caracterización por AFM, SEM y TEM de 80%Epóxico-Amina JEFFAMINE D400 y 20%PS, se colocó en una disolución de solvente de THF y Diclorometano para la extracción de las nanopartículas y usarlas como co-iniciadores en la catálisis de Ácido Láctico (LA) y ϵ -caprolactona. Se obtuvieron NMR de las nanopartículas en suspensión sin Cu, con Cu reducido y de la catálisis de los polímeros biodegradables, las cuales se presentan a continuación.

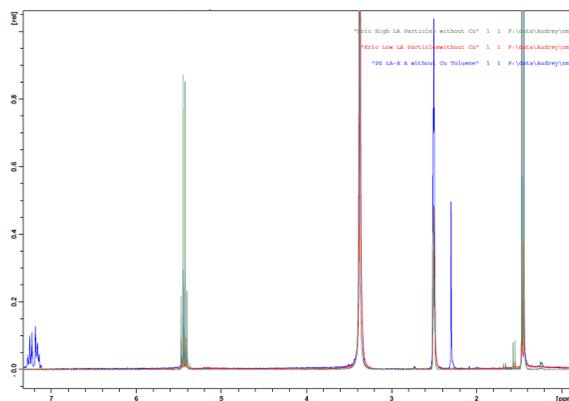


Gráfica #10. – La gráfica (a) muestra el espectro por NMR de las nanopartículas extraídas de la matriz sin Cu reducido, mientras que la imagen (b) muestra el espectro por NMR de las partículas funcionalizadas con Cu reducido. La caracterización se realizó en suspensión con DMSO.

En el espectro por NMR mostrados en las Gráfica #12 se muestran signos a 3.4 y 2.5 ppm los cuales representan a las nanopartículas y al solvente DMSO

respectivamente. En el espectro con las nanopartículas funcionalizadas se muestra el signo en 3.35 ppm, es un poco menor que las nanopartículas sin Cu reducido.

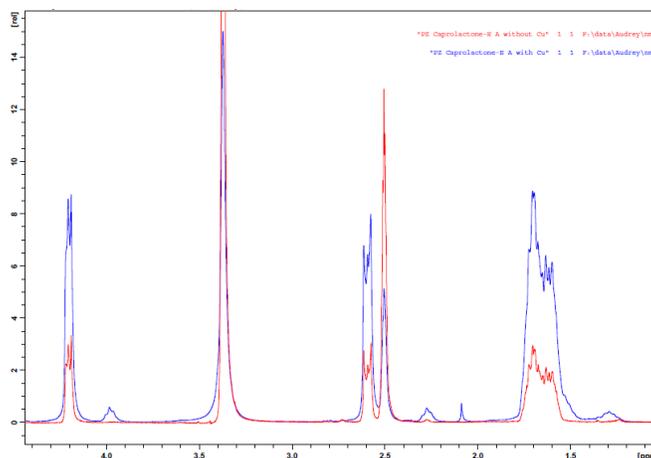
Usualmente los espectros obtenidos en 4.2 ppm referencian a PLA100 (Ácido poliláctico) con bajo peso molecular mientras que las unidades carboxílicas se muestran cerca de 4.8 ppm. Las muestras se colocaron en DMSO para realizar la caracterización por NMR. [22]



Gráfica #11. – Low (línea roja) and High (línea verde) LA polimerizada con partículas Epoxi-Amina sin funcionalizar, (línea azul) se adicionó Tolueno a la catálisis de LA. La imagen muestra una comparación de los espectros.

En la comparación de espectros de la catálisis de Ácido Láctico en la Gráfica #13, muestran signos a 1.4, 5.4 y 7.2 ppm. El pico que aparece en 7.2 ppm aproximadamente, hace referencia a la presencia de grupos aromáticos. El pico perteneciente al 1.4 ppm aproximadamente es referente a los protones metilo del ácido láctico [23]. El tolueno presenta signos en el espectro de NMR en los puntos de 7.2 y 2.3 ppm.

El signo a 5.4 ppm muestra el PLA mientras que a 5.1 ppm muestra los monómeros de LA.



Gráfica #12. – Comparación de espectros obtenidos por NMR de la polimerización de ϵ -caprolactona con partículas Epoxi-Amina sin Cu reducido (línea roja) y con Cu reducido (línea azul).

Los signos mostrados en el espectro de NMR en el rango de 1.2 - 4.0 ppm aproximadamente, mostrados en la Gráfica #14, son representativos de la polimerización por apertura de anillo. [24]

Para el mejor entendimiento del movimiento molecular durante la síntesis de nanopartículas del sistema epóxico y amina es posible la deconvolución de los picos mostrados por el DMA que representan movimientos moleculares con respecto al aumento en la temperatura y los movimientos oscilatorios proporcionados por el tipo de caracterización.

Para la extracción y completa funcionalización es necesario un solvente adecuado para tener una disolución completa de la matriz y al momento de liberar las nanopartículas un medio ácido en el cual se pudieran estabilizar las nanopartículas.

Para la obtención completa de nanopartículas es necesario realizar una caracterización de la fase dispersante (es la parte superior que se encuentra en el tubo después de la centrifugación).

El desarrollo de este sistema de nanopartículas es de gran utilidad, debido a que el sistema Epóxico-Amina tiene un amplio rango de uso. Las nanopartículas pueden funcionar como recubrimiento de sistemas electrónicos o bien como un recubrimiento de piezas complejas guiados por un campo eléctrico. Al mismo tiempo tiene una utilidad como resanación en los pegamentos industriales que

utiliza los mismos monómeros como reactivos. En el aspecto biotecnológico es posible utilizar este sistema de nanopartículas funcionalizadas, como agentes encapsulantes de tumores en la inhibición de la angiogenesis.

Por otro lado las nanopartículas tiene la gran posibilidad de usarse en la catálisis de polímeros biodegradables, en la cual se obtuvieron espectros por NMR de la polimerización de ϵ -caprolactona y ácido láctico, el cual mostro un resultado como co-inicador.

Listado de Figuras

<i>Figura #1.- Representación de la formación de nanopartículas por los diferentes métodos de obtención, por depositación de vapor, por reacción química o por precipitación</i>	<i>11</i>
<i>Figura #2.- Ejemplos de monómeros vinílicos que generan radicales libres a partir de algunos peróxidos.</i>	<i>16</i>
<i>Figura #3.- Distribución de los grupos de las unidades estructurales en una polimerización por condensación y el subproducto formado durante la reacción.</i>	<i>17</i>
<i>Figura #4.- Nivel de ramificaciones y entrecruzamientos que pueden llegar a tener las moléculas.</i>	<i>18</i>
<i>Figura #5.- La figura muestra una representación de la conformación en el espacio de las macromoléculas de un polímero termoplástico</i>	<i>19</i>
<i>Figura #6.- Se muestra la distribución y las posibles conformaciones que pueden llegar a tener un polímero semicristalino como son las partes amorfas (conformación aleatoria) y las partes cristalinas (conformación ordenada).</i>	<i>20</i>
<i>Figura #7.- Formula química del etilbenceno y de la formación del Poliestireno a partir del estireno por radicales libres</i>	<i>21</i>
<i>Figura #8.- Reticulación característica de los elastómeros, la cual da como resultado un material elástico</i>	<i>22</i>
<i>Figura #9.- Entrecruzamiento de los polímeros termofijos, haciendo de estos materiales rígidos.</i>	<i>22</i>
<i>Figura #10. Conformación que puede llegar a tener las macromoléculas dependiendo de la funcionalidad del o de los monómeros que estén presentes en la polimerización o síntesis.</i>	<i>24</i>
<i>Figura #11.- Muestra las moléculas de la Resina Epóxica DGEBA y un agente de curado que es la Amina JEFFAMINE T403 en comparación con la Amina D230. También se muestra una gráfica donde se obtiene la temperatura. Se realiza el curado con las dos tipos de aminas por medio de Calorimetría Diferencial de Barrido DSC.</i>	<i>26</i>
<i>Figura #12- Volumen "V" contra temperatura "T" para un material de formación vítrea en dos tipos diferentes de velocidades de enfriamiento. Glass 1 ha sido enfriada rápidamente, resultando en un alto valor de T_g que la que se observa a una velocidad de enfriamiento más bajo de Glass 2</i>	<i>27</i>

<i>Figura #13.- Se ilustra las zonas de reacción de los sistemas termofijos por el diagrama de reacción tiempo-temperatura- transformación</i>	<i>29</i>
<i>Figura #14.-El aumento en la conversión a través del tiempo en un sistema miscible de varios componentes da como resultado el aumento en la viscosidad debido a la progresión en la reacción resultando un polímero viscoelástico</i>	<i>30</i>
<i>Figura #15.- Formación de una Resina Epóxica a partir del grupo bisfenol-A y epiclorohydrina</i>	<i>31</i>
<i>Figura #16.- Reacción de un grupo amino y grupos epóxicos</i>	<i>32</i>
<i>Figura #17.- Modelo de Flory-Huggins de solubilidad de red. (a) soluto de bajo peso molecular; (b) soluto polimérico. ○, Solvente; ●, Soluto.</i>	<i>33</i>
<i>Figura #18.- Variable usada en la descripción del proceso de mezclado de dos polímeros denotados como A y B.....</i>	<i>34</i>
<i>Figura #19.- Diagrama de fase para una mezcla de polímero ilustrando la alta temperatura crítica de solución (UCST), y la temperatura baja crítica de solución (LCST). Debido a la baja entropía de la mezcla y el alto peso molecular de los polímeros exhibe el fenómeno LCST. Si las cadenas son cortas, sería UCST</i>	<i>37</i>
<i>Figura #20.- Métodos que causan la separación de fases en mezclas polímero-polímero, (a) comportamiento LCST, (b) corresponde al comportamiento de una función de presión , (c) mezcla de solvente y dos polímeros al igual que la figura (d) pero con una concentración un poco mayor de solvente</i>	<i>37</i>
<i>Figura #21.- Forma esquemática de las concentraciones de los segmentos durante la separación de fase, para (a) nucleación y crecimiento y (b) descomposición espinodal.....</i>	<i>38</i>
<i>Figura #22.-Separación de fase por descomposición espinodal (○), nucleación y crecimiento (●), del PS y PVME.....</i>	<i>39</i>
<i>Figura #23.- Efecto del peso molecular en el comportamiento de una fase en solución. Las curvas pueden representar tanto descomposición espinodal como binodal. Las curvas punteadas corresponden al incremento en el peso molecular de las cadenas.....</i>	<i>40</i>
<i>Figura #24.- Clases de estructuras de polímeros que contienen partículas metálicas</i>	<i>41</i>
<i>Figura #25.- Diferentes métodos de modificación de superficie en una partícula, (a) tratamiento de superficie, (b) absorción en la superficie, (c) modificación de la superficie ..</i>	<i>42</i>

<i>Figura #26. – Unidad estructural de la molécula del poliestireno(PS), donde n hace referencia al número de repeticiones de la unidad estructural</i>	44
<i>Figura #27.- –Espectro Infrarrojo por transmitancia realizada al Poliestireno “cristal” atáctico, donde los picos hacen referencia a los diferentes modos de vibración de la estructura molecular.</i>	44
<i>Figura #28.- Estructura molecular de la Resina Epóxica (DGEBA).</i>	45
<i>Figura #29.- Estructura molecular de la Amina JEFFAMINE D400</i>	45
<i>Figura #30.- Estructura molecular de la triamina JEFFAMINE T403.</i>	46
<i>Figura #31.- Estructura molecular del Tetrahidrofurano (THF)</i>	47
<i>Figura #32.- Estructura molecular de diclorometano (Cl₂CH₂)</i>	47
<i>Figura #33.- Coordinación geométrica que presenta el dicloruro de cobre (Cl₂Cu).</i>	48
<i>Figura #34.- Estructura molecular del Boro hidruro de Sodio (NaBH₄), que funcionó como agente reductor en la funcionalización de la nanopartículas termofijas.</i>	48
<i>Figura #35. – El PS cristal es colocado en un tubo de ensaye para su disolución con el solvente THF.</i>	50
<i>Figura #36. – Posterior a la disolución del PS, el tubo de ensaye se coloca en un baño de aceite siliconado a 60°C y se adiciona DGEBA</i>	50
<i>Figura #37. – Se agrega Amina JEFFAMINE D400 a la mezcla de PS+DGEBA en donde se muestra un poco turbia en la parte inicial del mezclado de los tres componentes</i>	51
<i>Figura #38.- Después que los tres componentes forman un (a) sistema miscible, se remueve el agitador dejándola a 100°C para inducir el (b) cloud point o punto de nube y su propagación</i>	51
<i>Figura #39. – La figura muestra los tiempos utilizados durante el mezclado y la síntesis de nanopartículas termofijas Epóxico-Amina dentro de una matriz de Poliestireno. Donde (0) empieza la disolución de los pelets de PS junto con el THF, (1) surge una disolución completa del PS, (2) se añade la resina epóxica DGEBA al PS disuelto en THF. El numero (3) muestra el sistema miscible después de 60 minutos, mientras que el número (4) muestra el sistema heterogéneo al momento de añadir la amina. El número (5 cloud point) es el momento en que aparece el cloud point o punto de nube en el centro del sistema miscible. Después de que se expande el cloud point se deja la muestra a diferentes tiempos dentro del</i>	

<i>baño de temperatura. Por último en el número (6) muestra el sistema que se extrajo del baño de temperatura, dejándolo a temperatura ambiente por un periodo de 48 horas.</i>	<i>53</i>
<i>Figura #40. - Las imágenes muestran la aparición del cloud point y su propagación durante el tiempo de 1.75 minutos en todo el volumen de la mezcla PS+DGEBA+Amina D400.</i>	<i>54</i>
<i>Figura #41.- Secuencia en la experimentación posterior a la síntesis que se tomó como base en la extracción de las nanopartículas termofijas mostrada en la tesis “SINTESIS DE NANOPARTICULAS EPOXY-AMINA FUNCIONALIZADAS MEDIANTE SEPARACION DE FASE INDUCIDA POR REACCIÓN CON INSERCIÓN DE COBRE”.....</i>	<i>55</i>
<i>Figura #42. – La figura muestra la distribución ideal que surge en la mezcla de moléculas de dos reactivos dentro de macromoléculas de una matriz con alto peso molecular. Las moléculas coloreadas en rojo son las representantes de los monómeros de la amina, mientras que las líneas de color azul representan los monómeros del epóxico y las grandes líneas negras serían las que representarían a las macromoléculas del Poliestireno.....</i>	<i>71</i>
<i>Figura #43. –La imagen muestra un escenario ideal en el cual se forman nanopartículas termofijas distribuidas dentro de la matriz termoplástica</i>	<i>71</i>
<i>Figura #44.- La figura (a) muestra un escenario en donde existen oligómeros no estables dentro de las cadenas del termoplástico y esferas formadas atrapando las cadenas de Poliestireno durante la reacción. La figura (b) muestra la formación de nanoesferas homogéneas dentro de las cadenas de Poliestireno, sin embargo existen zonas donde las cadenas de la matriz se ven ausentes provocando que las esferas Epóxico-Amina crezcan de una forma descontrolada.</i>	<i>72</i>
<i>Figura #45.- Esquema del proceso de la reacción con respecto al tiempo. Muestra la evolución y el crecimiento de los nódulos de Epoxi-Amina hasta llegar a su morfología final a temperatura ambiente, como se muestra en el esquema en donde se relaciona con las imágenes obtenidas por AFM y con una relación con las imágenes del TEM.....</i>	<i>76</i>
<i>Figura #46.- La figura muestra la tendencia de la nanopartículas a aglomerarse al momento de disolver la matriz con el solvente THF. Las nanopartículas se aglomeran entre sí o se aglomeran junto a los micronódulos formados de Epóxico-Amina.</i>	<i>81</i>
<i>Figura #47.- Esfuerzo en un resorte y amortiguador lineal en respuesta a una deformación aplicada de manera sinusoidal</i>	<i>101</i>

<i>Figura #48.- Prueba dinámica: (a) diagrama del vector rotatorio; (b) esfuerzo y deformación.</i>	101
<i>Figura #49.- Se muestra esquematizado las dimensiones y la posición de la probeta (muestra), dentro del DMA</i>	102
<i>Figura #50.- Esquema de condensadores planos</i>	104
<i>Figura #51.- Esquema de cargas internas en un material dieléctrico en presencia de un campo eléctrico externo</i>	105
<i>Figura #52.- Se representa el campo eléctrico aplicado a través del aire y a través de un cuerpo solid</i>	106
<i>Figura #53.- Secuencia que se siguió posterior al corte transversal con la contadora de precisión para la caracterización por AFM</i>	107

Listado de Tablas

<i>Tabla #1.- Muestra las cantidades utilizadas a lo largo del protocolo de síntesis en donde las cantidades que se muestran de la Resina Epóxica y la Amina son las ideales para obtener una estequiometría de 1 al llegar a la reacción completa o gelación.</i>	<i>49</i>
<i>Tabla #2. – Estructura molecular y porcentaje teórico de los átomos presentes en la molécula de PS cristal</i>	<i>56</i>
<i>Tabla #3.- Porcentaje teórico de los grupos moleculares presentes en la Resina Epóxica DGEBA.</i>	<i>57</i>
<i>Tabla #4.- La letra (a) presenta el porcentaje teórico de los átomos en la molécula de JEFFAMINE D400. También se representa en la letra (b) los porcentajes teóricos de los átomos de la Amina JEFAMINE T403.....</i>	<i>58</i>
<i>Tabla #5. – Porcentaje de Carbono, Hidrogeno y Nitrógeno, resultado de la caracterización por Análisis Elemental en comparación con los porcentajes teóricos</i>	<i>60</i>
<i>Tabla #6.- En la tabla se menciona los aspectos visuales en la miscibilidad de la combinación entre los reactivos por separado y la matriz termoplástica. También se menciona que las dos aminas nos son miscibles en la matriz. El criterio de *Miscibilidad se basó en una inspección visual de las muestras.</i>	<i>62</i>
<i>Tabla #7.- Muestra las T_{gs} de los monómeros, la matriz y de la mezcla entre ellos. Estos resultados se obtuvieron acorde a la literatura y la T_{g∞} a partir de la ecuación de Fox.....</i>	<i>65</i>
<i>Tabla #8.- Concentración entre las aminas D400+Poliestireno y T403+Poliestireno</i>	<i>65</i>
<i>Tabla #9.- Transiciones múltiples del Poliestireno cristal amorfo en comparación con mecanismos generales de otros tipos de polímeros.</i>	<i>67</i>
<i>Tabla #10. – Se representan mediante un zoom los picos resultantes que se encuentran a bajas temperaturas y a altas temperatura. Los valores de los picos presentes se muestran tabulados.</i>	<i>69</i>
<i>Tabla #11.- Las gráficas mostradas hacen referencia a los porcentajes teóricos existentes de los átomos de Carbono, Hidrógeno, Nitrógeno y Oxígeno con los diferentes porcentajes de Poliestireno en 0%, 10% y 20%. (a) PS+DGEBA+JEFFAMINE D400, (b) PS+DGEBA+JEFFAMINE T403 con repetición de la unidad estructural de 5.6.</i>	<i>99</i>

Listado de Gráficas

- Gráfica #1.- Se muestra los resultados de $Tan \delta$ de las muestras de PS cristal, PS+JEFFAMINE D400, PS+JEFFAMINE T403, DGEBA+JEFFAMINE D400 y DGEBA+JEFFAMINE T403 64
- Gráfica #2.- Se consideraron tres resultados por DMA del PS cristal. Los resultados que se graficaron son de muestras que se sometieron a diferentes procesos en la obtención de una lámina delgada de PS cristal a partir de una temperatura controlada de 180°C. La gráfica con la línea negra se obtuvo de la preparación de una lámina de PS con un enfriamiento rápido. Por otro lado el espectro rojo se preparó la lámina de PS con un enfriamiento lento, mientras que el espectro verde es la misma muestra que el espectro rojo sin embargo en esta ocasión se sometió el espectro verde a un ensayo previo 67
- Gráfica #3. – Muestras los resultados de $Tan \delta$ por DMA en el sistema de PS+DGEBA+JEFFAMINE D400 a diferentes tiempos posterior a la propagación del cloud point..... 68
- Gráfica #4. – Muestra el resultado obtenido por DMA en donde se grafica el Modulo Elástico con respecto a la temperatura. Se realizó un zoom a las curvas que se muestran entre 0°C y 60°C. 70
- Gráfica #5. Representación del movimiento molecular y morfología resultante con respecto al tiempo de estancia de la muestra a la temperatura de 100°C, mostrando una relación con 76
- Gráfica #6. – Se muestran los resultados de las pruebas realizadas mediante DMA, en donde se analizaron la combinación de PS+DGEBA+JEFFAMINE T403. Las muestras caracterizadas se mantuvieron a 100°C por 5, 10, 30 y 60 minutos posterior a la separación de fase y se enfriaron hasta temperatura ambiente. También se muestra el zoom de los picos resultantes de la caracterización y la tabulación de las temperaturas de $Tan\delta$ 78
- Gráfica #7.- Existe una reducción del modulo elástico al combinar la Resina Epóxica DGEBA y JEFFAMINE T403 junto con el PS originando un efecto plastificante. Se muestra el zoom de las curvas presentes. 79
- Gráfica #8 - A partir de los resultados obtenidos por el DMA se realizó una deconvolución de los picos con el ajuste a partir de la ecuación de Lorentz. La gráfica (a) es la muestra que se mantuvo a 100°C después de la separación de fase por 5 minutos, la gráfica (b) se mantuvo por 10 minutos, la gráfica (c) por 30 minutos y la gráfica (d) se mantuvo por 60

minutos. Se muestra al mismo tiempo los porcentajes obtenidos de las fases presentes, representados por los picos de la deconvolución..... 109

Gráfica #9.- Las deconvoluciones de las gráficas se realizaron por medio del programa origin, en donde se realizó una sumatoria total del área bajo las curvas resultantes. Se obtuvieron los porcentajes de fase presentes en los resultados por DMA como se muestran en las tablas anexas a las gráficas. La figura (a) es la muestra que se mantuvo a 100°C por 5 minutos, mientras que la (b) por 10 minutos, (c) por 30 minutos y (d) por 60 minutos .. 112

Gráfica #10. – La gráfica (a) muestra el espectro por NMR de las nanopartículas extraídas de la matriz sin Cu reducido, mientras que la imagen (b) muestra el espectro por NMR de las partículas funcionalizadas con Cu reducido. La caracterización se realizó en suspensión con DMSO. 113

Gráfica #11. – Low (línea roja) and High (línea verde) LA polimerizada con partículas Epoxi-Amina sin funcionalizar, (línea azul) se adicionó Tolueno a la catálisis de LA. La imagen muestra una comparación de los espectros..... 114

Gráfica #12. – Comparación de espectros obtenidos por NMR de la polimerización de ϵ -caprolactona con partículas Epoxi-Amina sin Cu reducido (línea roja) y con Cu reducido (línea azul). 115

Listado de Imágenes

- Imagen #1. –Presenta la morfología de la superficie de la muestra extraída posterior a la síntesis y previa a la disolución del sistema considerando el haber dejado la muestra a una temperatura de 100°C por 10 minutos 73*
- Imagen #2. – Morfología del sistema de polímeros PS+Epóxico+Amina JEFFAMIEN D400 posterior a la síntesis. Se aprecian grandes nódulos los cuales son el resultado de las diferentes miscibilidades y movimientos moleculares de los monómeros y la matriz presente. Las imágenes se obtuvieron por medio del TEM..... 74*
- Imagen #3. – Extracción de nanopartículas por medio de centrifugación, se muestran nódulos en el orden de los micrómetros, (a), (c) en donde dichos nódulos contienen nanopartículas incrustada en la orilla, (b) al igual se muestran pequeñas esferas del orden de los nanómetros aglomerados. 80*
- Imagen #4. – Se observan en las imágenes (a) y (b) pequeñas esferas aglomeradas en donde se confinan en una sola área. Las esferas muestran una apariencia en donde partículas se encuentran incrustadas en toda su superficie como se muestran en las dos imágenes que se encuentran en la parte superior 82*
- Imagen #5. – La imagen (a) muestra una masa en donde contiene esferas pequeñas aglomeradas, sin embargo en la imagen (b) muestra las partículas de Cu reducido las cuales tienen una interacción con la superficie de la masa aglomerada 83*