



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS
QUÍMICAS

“Síntesis y caracterización de nanocompuestos producidos a partir de una matriz polimérica y nanopartículas de BaSO₄ sintetizadas por precipitación controlada”.

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

DOCTOR EN CIENCIAS

PRESENTA

M en C. ISSIS CLAUDETTE ROMERO IBARRA



TUTOR: DR. OTAVIO MANERO BRITO AÑO:2011.



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Agradecimientos***Al pueblo de México.***

Mi profunda gratitud por darme el privilegio de formar parte de la UNAM. Por permitir y mantener la existencia de esta institución.

A la UNAM y al Posgrado en Ciencias Químicas.

Por esta invaluable oportunidad para desarrollarme profesionalmente.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales.

Por todas las facilidades y equipos para desarrollar este proyecto. Además, quiero agradecer por la beca de fomento a la graduación para concluirlo.

A CONACYT.

Por la beca otorgada para la realización de esta tesis. Registro 181930.

Al Dr. Octavio Manero Brito.

Por sus sugerencias, la supervisión y la disposición de recursos. Muchas gracias por brindarme las herramientas necesarias para elaborar y culminar este proyecto.

A los miembros del comité: Dr. Antonio Sánchez Solís y Dr. Ángel Enrique Chávez Castellanos.

Agradezco todo el tiempo dedicado, las observaciones y los comentarios brindados a lo largo del desarrollo de este trabajo.

A los miembros del jurado: Dr. David Díaz, Dr. Bernardo Antonio Frontana Uribe, Dr. Julio César Aguilar Cordero, Dr. Jaime Santoyo Salazar, Dr. Ernesto Rivera García y Dr. Humberto Vázquez Torres.

Muchas gracias por sus valiosas observaciones y sugerencias que enriquecieron la tesis.

Al Dr. Geonel Rodríguez Gattorno.

Un especial reconocimiento a su disposición por compartir no solo su conocimiento, sino también su amistad. Sin ti no habría podido culminar mi objetivo.

Al Dr. Ismeli Alfonso López.

Agradezco su invaluable ayuda en la escritura de la patente y sus valiosos consejos.

A Mario Fidel García Sánchez.

Por tu ayuda, amor y paciencia.

Al Dr. Guillermo Santana y a la Dra. Marel Monroy.

Por su amistad y apoyo incondicional.

A la Dra. Mirna Estrada.

Gracias por las facilidades y el laboratorio para desarrollar este proyecto.

Al Ing. Ernesto Sánchez y al Dr. Alfredo Maciel.

Por su ayuda en la caracterización mecánica de las muestras poliméricas.

Al M. en C. Fausto Calderas.

Por su apoyo en la caracterización reológica.

A la Q. Leticia Baños y a la Dra. Adriana Tejeda.

Por las determinaciones en la difracción de rayos X.

Al Q. Miguel Ángel Canseco y al Ing. Esteban Fregoso Israel.

Por el apoyo técnico brindado y la realización de las mediciones térmicas.

Al Dr. Omar Novelo.

Por su disposición en todo momento para la observación de las muestras en el microscopio electrónico de barrido.

Al técnico Luis Rendón.

Por su apoyo en la microscopía electrónica de transmisión de alta resolución en las nanopartículas.

Al técnico Rodolfo Paredes.

Por los cortes y la preparación de las muestras poliméricas para su caracterización microscópica.

Al Ing. Carlos Flores.

Por su rápida respuesta en la microscopía electrónica de transmisión para las muestras poliméricas.

Al Q. Gerardo Cedillo.

Por la realización de los espectros de resonancia magnética nuclear y por la gran disposición para resolver dudas.

Al Instituto Nacional de Ciencias Médicas y Nutrición “Salvador Zubirán, a las Clínicas de medicina familiar del ISSSTE “Balbuena y Moctezuma”.

Mi gratitud a las autoridades correspondientes por brindarme el tiempo, personal técnico y el equipo para la realización de las pruebas de radiopacidad.

A Carmen Vázquez.

Por su amable ayuda y asesoría en los trámites durante mi estancia en el IIM.

Al Ing. José Camacho, Oralia Jiménez, Teresa Vázquez y a todo el personal del IIM.

Por todo el apoyo y las facilidades para el término de este proyecto.

A todas aquellas personas, amigos y compañeros que han contribuido a la realización de este trabajo. Muchas gracias.



Este trabajo fue realizado en:
Instituto de Investigaciones en Materiales, IIM
UNAM.

A Rosa Armida Ibarra Vega
A mi madre y mi ángel.



A José Luis Romero Zamora
A un buen padre.



A José Luis y Josué
En mi corazón habitan dos almas.



A Mario F.
Cantares 8:7.

Resumen.

En este trabajo se sintetizaron nanopartículas de sulfato de bario (BaSO_4) con diferentes morfologías para producir nanocompuestos poliméricos, usando un extrusor doble husillo contrarrotatorio como mezclador. Se prepararon dos series de nanocompuestos empleando diferentes matrices poliméricas, el poliuretano (PU) y el polioximetileno (POM). La síntesis de las nanopartículas de BaSO_4 se llevó a cabo por el método de precipitación controlada en medio acuoso y orgánico. Éste es un método sencillo, económico y reproducible que nos permite obtener nanopartículas con morfologías bien definidas. Se realizó un estudio de la influencia de condiciones de reacción tales como la concentración de los reactivos, el valor del pH, el agente estabilizante, el medio de reacción y el envejecimiento sobre la forma del aglomerado y el tamaño de la partícula primaria y secundaria de BaSO_4 . Al utilizar la sal de ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) como agente estabilizante en medio acuoso se obtuvieron partículas secundarias de 500 nm de diámetro, las cuales están formadas por partículas primarias de 4 nm de diámetro. Al cambiar el medio acuoso a un medio orgánico, en este caso dimetilsulfóxido (DMSO), también se obtuvieron partículas esféricas de diámetros del orden de 1 μm . Al envejecer la solución, y dependiendo del proceso de evaporación, se pueden obtener fibras cortas. Al mezclar DMSO con 5 % vol. de agua y EDTA el proceso de envejecimiento permitió la producción de fibras largas. Estas fibras están formadas por una organización jerárquica de las nanopartículas de BaSO_4 . Las imágenes de microscopía de transmisión de alta resolución (HRTEM) permitieron la observación directa del autoensamble de las partículas primarias que conforman las fibras. A partir de estos resultados se propuso un mecanismo de formación de las fibras, el cual se basa en las atracciones multipolares que permiten una organización jerárquica bloque a bloque a lo largo de una orientación preferencial. En medio acuoso al cambiar el agente estabilizante a poliacrilato de sodio también se obtuvieron nanofibras con 100 nm de diámetro. Finalmente, utilizando un polímero asociativo (HASE) como agente estabilizante en medio acuoso se obtuvieron estructuras tipo ciclos. De estos resultados se concluyó que el agente estabilizante desempeña un papel importante en el crecimiento, el autoensamble y la auto organización de las nanopartículas. En este proyecto las nanopartículas de BaSO_4 con diferentes

morfologías fueron introducidas a la matriz polimérica. Las propiedades físicas y químicas de los nanocompuestos poliméricos dependen del tamaño, forma y contenido de las nanopartículas. Las condiciones de procesamiento de la mezcla también tienen un papel importante en las propiedades del sistema polímero-nanopartícula. Al mezclar las nanopartículas y la matriz polimérica en estado fundido, las propiedades mecánicas del sistema compuesto resultante no cumplió con las propiedades de ingeniería del material. Esto se atribuye a la presencia de moléculas de agua atrapadas en la nanoestructura. Para evitar este efecto, se introdujo un agente antiespumante. Los nanocompuestos obtenidos fueron caracterizados estructural, mecánica, térmica y reológicamente. El objetivo es analizar el efecto de la morfología, el tamaño y la concentración de las partículas de BaSO₄ en la correspondiente matriz polimérica. La introducción de las partículas, en cuanto a tamaño y morfología, no demerita las propiedades mecánicas del nanocompuesto. A bajos porcentajes de nanopartículas de BaSO₄ el nanocompuesto es opaco a los rayos X. Estos materiales son fácilmente procesables, no presentan formación de burbujas y se pueden preparar a bajo costo. El nanocompuesto polimérico obtenido es también radiopaco, translúcido, biocompatible, bioinerte y con propiedades mecánicas comparadas con el polímero precursor. Estas características les permiten su aplicación en el área biomédica: en el caso del PU como catéteres y en el del POM para producir válvulas cardíacas, prótesis, entre otros.

Abstract.

In this work, the synthesis of barium sulfate, BaSO₄, nanoparticles to produce polymeric nanocomposite using a twin counter-rotation extruder is presented. The polyurethane (PU) and polyacetal (POM) were the polymer matrix in two different series of nanocomposites. BaSO₄ nanoparticles with controlled morphologies were successfully synthesized via one-step process through precipitation in aqueous and organic media. This method is simple, economic and reproducible. The influence of the reaction conditions such as initial reactants concentration, pH, complex/[Ba²⁺] ratio, complex agent, reaction media, and aging on the BaSO₄ nanoparticles organization (primary and secondary particles) is studied. Modifications on the synthesis using the complex formation agent produce nanospheres y nanofibers. Using disodium dihydrogen ethylenediaminetetraacetate (EDTA) in aqueous media, spherical secondary particles of 500 nm diameter are obtained, which are formed by 4 nm size primary particles. In organic media, with dimethyl sulfoxide (DMSO), spherical particles of 1 μm diameters were obtained. On the other hand, changing the reaction time and depending on the evaporation process, short fibers can be obtained. With dimethyl sulfoxide (DMSO) and small amounts of water (5 %) and EDTA, the aging process allows the production of long homogeneous fibers, related to hierarchical organization of BaSO₄ nanoparticles. High resolution transmission electron microscopy (HRTEM) observations allowed a direct assessment of self-assembled primary barium sulfate nanoparticles, which suggest a brick-by-brick assembling mechanism via hierarchical organization during the aging processes. A mechanism for fiber formation is proposed, which is based on multipolar attractions that lead to a brick-by-brick organization along a preferential orientation. Moreover, using sodium polyacrylate in aqueous media renders nanofibers of BaSO₄ with 100 nm of diameter. Finally, using hydrophobically alkali-soluble emulsion polymer (HASE) as stabilizing agent cyclic structures were obtained. The presence of a complexing agent affects the growth, self-assembly and self-organization of the nanoparticles. In this study, we mixed BaSO₄ nanoparticles having different morphologies with the polymer matrix. Once BaSO₄ nanoparticles and polymer are blended in the melt state, mechanical properties of the resulting composite did not comply with properties of an engineering material. This low performance is attributable to the presence of water molecules trapped in the nanostructure. To enhance

properties we are conducting the synthesis of the polymer-BaSO₄ with an anti-foam agent. It is well known that the physical and chemical properties of polymeric nanocomposites depend on particle size, shape and content of the nanoparticles. Processing conditions also play an important influence in the final nanocomposite properties. The nanocomposites were characterized by structural, mechanical, thermal and rheological techniques. The effect of the morphology, size and concentration of the particles into the polymer was studied. The introduction of the particles did not decrease the nanocomposite properties. Results indicated that the low concentrations of nanoparticles of BaSO₄, the nanocomposite is opaque to the X-rays. These materials are easily processing, do not form bubbles, and they are obtained at low prices. The melt processing of the polymer nanocomposite (nanoparticles + polymer) produces a system with opacity to X-rays radiation and similar mechanical properties as compared to the pristine polymer. These materials could be potentially applied in biomedical sector. These materials have biomedical applications as catheters (PU) and cardiac valves (POM) considering that it is biologically inert, revealed, biocompatible and radiopaque.

Agradecimientos

Resumen.	<i>i</i>
Abstract.	<i>iii</i>

Índice

Abreviaturas

Introducción.	<i>1</i>
Objetivos del proyecto.	<i>5</i>
Planteamiento del problema.	<i>6</i>
Hipótesis.	<i>7</i>
Originalidad del proyecto.	<i>7</i>

1

Capítulo 1. Generalidades y antecedentes.

1.1 Nanopartículas.	<i>9</i>
1.1.1 Precipitación controlada.	<i>9</i>
1.1.2 Estructura de las nanopartículas.	<i>10</i>
1.1.3 Relación superficie/volumen.	<i>11</i>
1.1.4 Mecanismos de formación de las nanopartículas.	<i>14</i>
1.1.4.1 Nucleación y crecimiento.	<i>14</i>
1.1.4.2 Teoría de nucleación no clásica.	<i>18</i>
1.1.5 Procesos de estabilización coloidal.	<i>19</i>
1.1.5.1 Agentes estabilizantes.	<i>21</i>
1.1.6 Biomineralización.	<i>21</i>
1.1.7 Sulfato de bario (BaSO ₄).	<i>23</i>
1.1.8 Antecedentes de la síntesis de sulfato de bario.	<i>25</i>
1.2 Polímeros.	<i>25</i>
1.2.1 Poliuretano (PU).	<i>28</i>
1.2.2 Polioximetileno (POM).	<i>30</i>
1.3 Nanocompuestos poliméricos.	<i>32</i>
1.3.1 Síntesis de nanocompuestos poliméricos.	<i>33</i>
1.3.2 Nanocompuestos poliméricos con BaSO ₄	<i>34</i>
1.3.2.1 Nanocompuestos poliméricos base poliuretano.	<i>35</i>
1.3.2.2 Nanocompuestos poliméricos base polioximetileno.	<i>36</i>
1.3.3 Radiopacidad.	<i>37</i>
1.3.3.1 Radiopacidad del sistema BaSO ₄ -matriz polimérica.	<i>39</i>
1.3.4 Biocompatibilidad del nanocompuesto.	<i>39</i>

2

Capítulo 2. Desarrollo experimental.

2.1 Reactivos químicos y materias primas.	<i>41</i>
2.2 Instrumentos y equipos.	<i>45</i>
2.3 Metodología experimental.	<i>46</i>

2.3.1	Síntesis de las nanopartículas.	46
2.3.2	Preparación de los nanocompuestos poliméricos.	50
2.4	Caracterización de las muestras.	52
<hr/>		
3		
Capítulo 3. Resultados y discusión.		
3.1	Síntesis de nanopartículas.	55
3.1.1	Síntesis de nanopartículas en medio acuoso.	55
3.1.1.1	Síntesis en presencia del EDTA: influencia del pH.	56
3.1.1.2	Síntesis en presencia del EDTA: influencia de la concentración.	60
3.1.1.3	Síntesis en presencia del poliacrilato de sodio (PA-Na ⁺).	63
3.1.1.4	Síntesis en presencia del HASE.	65
3.1.2.	Síntesis de las nanopartículas en un medio orgánico.	66
3.1.2.1	Síntesis en DMSO.	66
3.1.2.2	Síntesis en DMSO/5 % vol. H ₂ O.	68
3.2	Preparación de los nanocompuestos poliméricos.	72
3.2.1	Nanocompuestos BaSO ₄ /PU.	72
3.2.1.1	Procesamiento: espumación.	72
3.2.1.2	Morfología.	74
3.2.1.3	Propiedades mecánicas.	76
3.2.1.4	Propiedades térmicas.	79
3.2.1.5	Propiedades reológicas.	81
3.2.1.6	Radiopacidad.	89
3.2.2	Nanocompuestos BaSO ₄ /POM.	90
3.2.2.1	Morfología.	90
3.2.2.2	Propiedades mecánicas.	94
3.2.2.3	Propiedades térmicas.	96
3.2.2.4	Propiedades reológicas.	98
3.2.2.5	Radiopacidad.	105
<hr/>		
4		
Capítulo 4. Conclusiones y perspectivas.		
4.1	Conclusiones.	107
4.2	Perspectivas.	110
<hr/>		
Anexos.		
I.	Síntesis de BaSO₄.	111
II.	Micrografías y espectros obtenidos.	119
	II - A- DRX	119
	II - B- MEB	123
	II - C- TGA, DSC	129
III.	Glosario.	135
IV.	Trabajos: publicación y patente.	138
<hr/>		
Referencias bibliográficas.		139
<hr/>		

Abreviaturas y símbolos

A = área superficial.

Å = angstrom (10^{-10} m).

(ac) = en medio acuoso.

ASTM = sociedad americana de pruebas de materiales.

AMP = 2-amino-2-metilpropanol

Ba-EDTA' = complejo que se forma entre el bario y el EDTA en función del pH.

DMSO = dimetilsulfóxido ($(\text{CH}_3)_2\text{SO}$).

DRX = difracción de rayos X

DSC = calorimetría diferencial de barrido.

EDTA = ácido etilendiaminotetraacético disódico. $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

EDTA' = [EDTA condicional] especie de EDTA que se forma en función del pH.

Las posibles especies son: H_3EDTA^- , $\text{H}_2\text{EDTA}^{2-}$, HEDTA^{3-} , EDTA^{4-} .

EGTA = ácido bis(2-aminoetil) etilenglicoltetraacético.

ESCA = espectroscopía de fotoelectrones

G' = módulo de almacenamiento o elástico.

G'' = módulo de pérdida o viscoso.

HASE = polímero asociativo (hydrophobically alkali-soluble emulsion polymer).

HRTEM = microscopía electrónica de transmisión de alta resolución.

IR = espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier.

(l) = líquido.

MDI = difenilmetano-4-4'-diisocianato.

MEB = microscopía electrónica de barrido.

MET = microscopía electrónica de transmisión

Nano BaSO_4 = nanopartículas de sulfato de bario.

NTA = ácido nitriloacético.

PA- Na^+ = poliacrilato de sodio.

POM = polioximetileno.

DTP = distribución de tamaño de partícula.

phr = por cien partes de resina

PU = poliuretano

RPM = revoluciones por minuto.

(s) = sólido

RMN = resonancia magnética nuclear.

S/V = relación superficie/volumen.

TDI = 2,4-tolueno diisocianato

TGA = termogravimetría.

TF = análisis de Transformada de Fourier.

T_g = temperatura de transición vítrea.

$\Delta G_{\text{superficial}}$ = energía libre superficial.

σ^o = tensión superficial.

γ = deformación

$\dot{\gamma}$ = velocidad de deformación

η = viscosidad cortante.

η^* = viscosidad compleja.

τ = esfuerzo.

Introducción.

Actualmente, el desarrollo de nuevos materiales ha adquirido un especial interés en diferentes áreas de la ciencia y la tecnología. Una de las áreas más importantes es la de los materiales nanocompuestos debido a su aplicación potencial en varios sectores, como el automotriz, farmacéutico, biomédico, electrónico, entre otros ¹⁻³. Los nanocompuestos son una combinación de dos o más fases de diferentes composiciones o estructuras donde al menos una de estas fases está en escala nanométrica ⁴. Estos materiales pueden estar formados por nanopartículas de diversas morfologías (lamelares, fibrilares, esféricas, etc.) embebidas en medios cerámicos, metálicos o poliméricos ^{2,5}. Frecuentemente presentan propiedades físicas y químicas diferentes con respecto a los compuestos que les dieron origen. Su estructura depende del grado de compatibilidad entre la matriz y las nanopartículas (las fases) y sus propiedades están relacionadas al tamaño de la unidad estructural (nanopartículas), a su morfología y a su relación superficie/volumen ^{2,6-7}. Uno de los grandes retos para la química es la preparación de nanopartículas con morfología definida y tamaño uniforme.

Uno de los primeros nanocompuestos poliméricos fabricados en serie es la resina reforzada con una arcilla, conocida como la Baquelita. Este material se introdujo al mercado a principios de 1900 y su aplicación tuvo un gran impacto en la producción de materiales para uso en el hogar. Sin embargo, no es hasta finales de los años 80 que se retoma el interés en los nanocompuestos, cuando el Centro de Investigaciones de Toyota demostró que la introducción de 2 al 5 % de nanopartículas de arcilla montmorillonita al nylon incrementa las propiedades mecánicas, térmicas, entre otras. Estos incrementos en las propiedades fueron acompañados de una ganancia en la rigidez y la resistencia a la tensión del material sin pérdida en la resistencia al impacto, lo cual es inusual ^{3,8}. Actualmente existen múltiples aplicaciones de los nanocompuestos poliméricos debido al incremento de las propiedades físicas, como la deformación al rompimiento, módulo de Young y el esfuerzo a la tensión, con respecto al polímero virgen o a los materiales compuestos convencionales utilizando concentraciones relativamente pequeñas de nanopartículas ⁹.

Las propiedades físicas y químicas de los nanocompuestos poliméricos dependen del tamaño, forma, concentración y composición de la nanopartícula, así como del tipo de interacción polímero-partícula y su procesamiento. Las nanopartículas

deberán estar dispersas y distribuidas homogéneamente en la matriz polimérica para la obtención de propiedades mecánicas comparables o superiores a las del polímero virgen¹⁰⁻¹². Cuando las nanopartículas están uniformemente dispersas en el polímero se forma un gran número de regiones interfaciales, las cuales pueden incrementar las propiedades mecánicas y térmicas del material compuesto en comparación con el polímero precursor¹³. Sin embargo, cuando las nanopartículas se auto-agregan, debido a su alta energía superficial⁶, pueden actuar como defectos y demeritar el efecto reforzante sobre el material polimérico. El procesamiento de las mezclas y su reología, dependen, además de factores como la forma, tamaño, distancia entre las partículas, su orientación en la fase dispersa, la distribución de tamaño de partícula y el tipo de interacción polímero-partícula^{11,14}. El reto es diseñar una combinación de materiales que puedan actuar de forma sinérgica en una aplicación determinada.

Uno de los compuestos inorgánicos de gran interés es el sulfato de bario (BaSO_4), también conocido como barita o baritina (del griego βαρος “pesado”). Este mineral muy común que aparece frecuentemente con la calcita y el cuarzo es químicamente inerte, insoluble, no modifica sustancialmente la transparencia y es biocompatible¹⁵⁻¹⁷. Además es radiopaco, propiedad conferida por el catión bario. Esta última propiedad es una de las más importantes para su posible aplicación en el sector biomédico^{1,18}. En México la producción de la barita ocupa el sexto lugar en su obtención a nivel mundial. Nuevo León es uno de los estados que explota este recurso, el cual participa con el 85.8 % del total nacional, con una producción de 103 691 ton durante el 2009 y 10 632 ton en el mes de abril del 2010¹⁹. Esto ha llevado a que la síntesis de nanopartículas de BaSO_4 haya recibido una atención considerable, tanto por su interés científico como por su aplicación en áreas como las cerámicas, pigmentos, pinturas, cosméticos y aditivos para productos farmacéuticos y poliméricos²⁰⁻²².

Existen muchos métodos de síntesis de nanopartículas, como son la microemulsión, ultrasonificación, métodos electroquímicos, sol-gel, deposición química en fase vapor o mediante reactores químicos²³. Entre estos métodos el de precipitación controlada se ha convertido en uno de los más utilizados debido a su simpleza y facilidad para controlar los tamaños y morfologías del precipitado resultante. La precipitación es un método de síntesis simple, rápido, operable a temperatura ambiente y fácilmente reproducible para producir partículas del orden de micras o incluso nanómetros y no requiere procedimientos e instrumentos costosos²⁴. Para llevar a cabo la síntesis por este método es importante considerar las condiciones de reacción, ya que

al variarlas se ve afectada la distribución de tamaños, la morfología y la composición de las partículas resultantes. El uso de agentes ligantes, modificadores de superficies o estabilizantes como aditivos orgánicos o complejos funcionalizados en la reacción nos permite generar morfologías controladas²⁵. Los factores más importantes para controlar el crecimiento y la aglomeración (mecanismo de agregación) son el pH, temperatura, el agente estabilizante, el tiempo de crecimiento de la partícula y la relación molar de los reactivos. Las variaciones en las condiciones de reacción nos permitirán desarrollar estructuras con morfologías y tamaños controlados.

El desarrollo de nanocompuestos poliméricos con nanopartículas de BaSO₄ ofrece interesantes oportunidades en el sector biomédico. Es importante señalar que en el campo biomédico los polímeros son ampliamente usados por su biocompatibilidad con el cuerpo humano y sus propiedades mecánicas.

El poliuretano (PU) es uno de los polímeros más utilizados en dispositivos biomédicos, tales como corazones artificiales, catéteres, marcapasos y reemplazos de los tejidos estructurales²⁶. Este material a su vez ha tenido gran impacto en el campo de la preparación de nanocompuestos con diferentes aditivos. Ejemplo de ello son los nanocompuestos con arcilla montmorillonita y arcillas modificadas²⁷⁻³² con nanotubos de carbono, carburo de silicio, negro de humo, con metales, aditivos inorgánicos y óxidos como el TiO₂³⁴. Yilgor y cols. demostraron que la mezcla con BaSO₄ se espumaba y no fue posible procesarla³⁵⁻³⁶.

Otro polímero de gran interés es el polioximetileno (POM). Este material es un poliacetal termoplástico comúnmente usado para sustituir los metales o aleaciones debido a su alta rigidez, estabilidad dimensional, resistencia de corrosión, dureza, buena resistencia química y buenas propiedades de deslizamiento y abrasión³⁷. Las resinas de poliacetal también se han usado en prótesis debido a su módulo elástico similar al del hueso³⁸. Además, este material ha ganado interés en el campo de los materiales compuestos. Strazar y cols.³⁸ estudiaron la mezcla de poliacetal con granos micrométricos de BaSO₄, pero no se llega a esclarecer la respuesta biológica del tejido periprotésico en presencia de la mezcla y la importancia biológica de las partículas de BaSO₄. Kongklang y cols.³⁷ reportaron nanocompuestos de POM/bentonita modificada que mejoran las propiedades mecánicas del POM precursor.

En el presente trabajo sintetizamos partículas de BaSO₄ con tamaños y formas controladas que posteriormente se introdujeron en una matriz polimérica de poliuretano o polioximetileno para obtener nanocompuestos usando un extrusor doble husillo como

mezclador. Se preparó una serie de materiales compuestos con micro y nanopartículas de diferentes morfologías para su potencial aplicación en dispositivos biomédicos.

Las partículas de BaSO₄ fueron sintetizadas por el método de precipitación controlada. Se estudió el efecto del pH, la temperatura, el medio de reacción, el agente estabilizante y las relaciones molares [complejo]/[Ba²⁺] en el tamaño y la morfología de las nanopartículas. El agente estabilizante permite controlar el tamaño y forma geométrica de las partículas, ya que está involucrado en el proceso de nucleación y el control del crecimiento³⁹⁻⁴¹. Se realizaron modificaciones en la síntesis usando diferentes agentes estabilizantes (EDTA, poliacrilato de sodio y HASE) y medios de reacción (medio acuoso y dimetilsulfóxido). Una vez obtenidas las nanopartículas se estudiaron las distintas variables del procesamiento de su mezcla con el polímero. El primer paso es lograr una mezcla con distribución uniforme, es decir, donde las partículas estén distribuidas y dispersas. Se analizó la influencia del tamaño, la morfología y la concentración de las nanopartículas en el comportamiento mecánico, térmico y reológico de la matriz polimérica y se comparó con el polímero virgen.

El presente trabajo se organiza de la siguiente manera:

Capítulo 1: se mencionan algunas generalidades y los antecedentes bibliográficos relacionados con la síntesis de BaSO₄ y los nanocompuestos poliméricos.

Capítulo 2: se describen las materias primas, los equipos y las técnicas de caracterización empleadas. También se describe la metodología experimental utilizada para la obtención de las nanopartículas y los respectivos sistemas compuestos.

Capítulo 3: se presentan y se discuten los resultados de cada sistema. Se aborda la ruta de síntesis propuesta para la obtención de las nanopartículas y las diferentes condiciones de reacción, así como su mecanismo de formación. Se analizan las mezclas partículas-matriz polimérica y los resultados obtenidos por cada una de las técnicas de caracterización realizadas (morfología y su caracterización espectroscópica, mecánica, térmica y reológica). Finalmente se presentan los resultados de radiopacidad para los sistemas compuestos.

Capítulo 4: se concluyen las contribuciones y perspectivas de esta tesis.

Anexos: I.- Resumen de los resultados previos de la síntesis de BaSO₄. II.- Micrografías y espectros obtenidos, III.- Glosario y IV. Trabajos publicados.

Objetivos del proyecto.

Objetivo general:

El objetivo general de este trabajo es la **preparación de un nanocompuesto radiopaco y translúcido de BaSO₄ - POM o PU que muestre propiedades mecánicas similares al polímero precursor con potencial aplicación biomédica.**

Objetivos particulares:

- ♦ Desarrollar una ruta de síntesis de partículas de BaSO₄ con tamaños y morfologías controladas.
- ♦ Determinar los parámetros de procesamiento de la mezcla partícula-matriz polimérica. Las variables a estudiar son: tiempo y temperatura de mezclado, concentración de las nanopartículas y velocidad del husillo.
- ♦ Lograr una dispersión y distribución uniforme de las partículas en el polímero.
- ♦ Caracterizar las diferentes nanopartículas y los sistemas compuestos obtenidos mediante difracción de rayos X (DRX), análisis térmico (TGA, DSC*), microscopía electrónica de barrido (MEB), de transmisión (MET) y de alta resolución (HRTEM*), espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (IR), propiedades mecánicas (pruebas de tensión ASTM*-D638) y reológicas.
- ♦ Comparar las propiedades de los nanocompuestos obtenidos con los respectivos polímeros precursores en relación a sus propiedades mecánicas, térmicas, reológicas y de radiopacidad (ASTM* F640-79).
- ♦ Mantener los valores de las pruebas de tensión del nanocompuesto en comparación con el polímero virgen.
- ♦ Determinar la mejor formulación de nanopartículas de BaSO₄ mezcladas con el polímero, sus propiedades y las condiciones de procesamiento para su potencial aplicación.

* Por sus siglas en inglés TGA: Thermogravimeter Analyzer, DSC: Differential Scanning Calorimeter, HRTEM: High Resolution Transmission Electron Microscopy, ASTM: American Society for Testing Materials.

Planteamiento del problema.

Actualmente México no produce polímeros radiopacos con aplicaciones biomédicas. Los dispositivos con que se cuenta son importados a altos costos. Para conferirle opacidad a un polímero es necesario introducir un agente o marcador de contraste. Una variante para resolver este problema es mezclar BaSO_4 con el polímero para suministrar radiopacidad al plástico (conferida por el catión bario). Pero algunos estudios previos de mezclas de BaSO_4 y polímeros presentan problemas con el procesamiento y las propiedades mecánicas obtenidas están por debajo de los valores del polímero precursor, lo que no es recomendable para estas aplicaciones. Se han reportado mezclas poliméricas con altos contenidos de refuerzos (aditivos), entre 80 y 20 %. Cabe señalar que en ninguno de estos reportes se controla la distribución de tamaño de partícula y además se emplean tamaños micrométricos.

México es el sexto productor de barita en el mundo, con lo que cualquier investigación que permita aumentar el valor agregado de este producto es de gran importancia. Este mineral es ampliamente usado en la industria petrolera, cosmética, médica, farmacéutica, cerámica, papelera, de recubrimientos y pigmentos. Sin embargo, no se produce en nuestro país BaSO_4 con tamaño en la escala nanométrica y mucho menos con la posibilidad de obtener una morfología deseada, lo que tiene una demanda cada vez más creciente en el mercado. Producir nanopartículas con tamaño y distribución controlada incrementa las aplicaciones de este material. Por ejemplo, si se logra una distribución y dispersión uniforme de estas nanopartículas dentro de una matriz polimérica, se podrían producir nanocompuestos poliméricos con menores cantidades de partículas y evitar afectar las propiedades mecánicas. También es importante estudiar como se arreglan las nanopartículas para generar estructuras jerárquicamente complejas, lo que aporta nuevas potencialidades. La producción de nanocompuestos poliméricos a base de nanopartículas de sulfato se puede realizar acorde a los procesos de extrusión e inyección de polímeros. De este modo los métodos empleados en este trabajo son reproducibles, controlados, operables bajo condiciones suaves de reacción y a bajos costos.

Hipótesis.

La adición de nanopartículas de BaSO₄ a una matriz polimérica producirá nanocompuestos químicamente inertes, translúcidos, biocompatibles y radiopacos con potenciales aplicaciones en el sector biomédico. Los materiales obtenidos mantendrán sus propiedades mecánicas (módulo, elongación y tenacidad) en comparación al polímero virgen debido a la relación superficie/volumen de la nanopartícula, su compatibilidad y dispersión en la matriz polimérica, y serán radiopacos.

Originalidad.

La originalidad de este proyecto se basa en los siguientes puntos:

1. Se sintetizaron partículas con diferentes morfologías y tamaños controlados por medio de un proceso operable bajo condiciones suaves de reacción. Se evalúa el papel del agente estabilizante y del medio de reacción sobre la morfología. Las diferentes morfologías se asocian a la agregación preferencial de las nanopartículas primarias. En este trabajo la observación directa de estas partículas autoensambladas por HRTEM evidenció que las fibras se forman por la organización jerárquica de las nanopartículas de BaSO₄ durante el proceso de envejecimiento.
2. Se obtuvieron materiales compuestos del sistema BaSO₄-polímero con dos diferentes matrices poliméricas PU y POM con propiedades mecánicas similares a las del polímero precursor.
3. La radiopacidad del material fue incrementada con un bajo porcentaje de partículas de BaSO₄. Asimismo se mantiene translúcido a contenidos de BaSO₄ menores al 12%.
4. La producción de estos materiales con potenciales aplicaciones biomédicas, como catéteres y válvulas cardiacas, es un método reproducible, fácilmente procesable y operable a bajo costo.

Capítulo 1: Generalidades y antecedentes.

“The day was not far off when substances could be assembled at the molecular level”.

R. Feynman (1959).

En esta sección se exponen los conceptos básicos para el estudio de los nanocompuestos poliméricos. Se detallan las materias primas que los conforman y su compatibilidad; el PU y el POM como matrices poliméricas y el sulfato de bario como nanopartícula. También se presentan los antecedentes reportados de estos sistemas.

1.1 Nanopartículas.

En las últimas décadas las nanopartículas han sido objeto de enorme interés. Se caracterizan por un tamaño de 10^{-9} m con propiedades diferentes a los micro y macromateriales y presentan potenciales aplicaciones industriales y científicas^{23,42}. Las nanopartículas son un arreglo o conjunto de átomos o moléculas en escala nanométrica, es decir un diámetro de 1 a 100 nm^{2,43}. Éstas pueden ser metálicas, cerámicas, poliméricas, etc. y pueden encontrarse en diversas morfologías (laminares, fibrilares, tubulares, esféricas, etc.). La tendencia general que presentan a aglomerarse para flocular o coagular es el resultado de su propensión a minimizar el exceso de energía libre superficial ($\Delta G_{\text{superficial}}$). La aglomeración se debe a la gran energía superficial presente en cualquier sistema formado por materiales con dimensiones pequeñas^{6,44-45}. La distribución estrecha de tamaño de partícula (DTP), en dispersión coloidal, es un reto para la química.

1.1.1 Precipitación controlada.

Los procesos generales de síntesis de nanopartículas se clasifican en métodos físicos y químicos. Dentro de los físicos encontramos evaporación, chisporroteo (sputtering), ablación láser, entre otros. Los métodos químicos incluyen: precipitación, microemulsión, ultrasonificación, métodos electroquímicos, método de sol-gel, descomposición térmica, deposición química en fase vapor o mediante reactores

químicos⁴⁶. Entre estos métodos destaca la precipitación controlada por ser operable a bajo costo, no requiere de instrumentos costosos, es reproducible y se realiza en condiciones suaves de reacción²⁴. Asimismo, se pueden obtener materiales con tamaño, distribución de tamaño de partícula (DTP) y composición uniforme^{21,47}. El control de la DTP durante el proceso de precipitación es principalmente afectado por el primer paso de la cristalización (nucleación primaria)⁴⁷. Por ésta técnica se pueden preparar dispersiones coloidales de diferentes materiales. El punto más significativo en la preparación de las partículas monodispersas es la uniformidad de las propiedades fisicoquímicas de cada partícula individual en un sistema disperso⁷.

Los fenómenos de precipitación involucran la presencia simultánea y rápida de procesos diferentes. Es posible identificar un número de procesos primarios, como la mezcla de los reactantes, la reacción química, la nucleación y el crecimiento de las partículas sólidas. Las partículas primarias que se forman por nucleación del cristal y el crecimiento molecular generan partículas secundarias, las cuales están sujetas a procesos como la aglomeración, agregación y maduración. Estos mecanismos pueden cambiar significativamente las propiedades del producto final⁴⁷⁻⁴⁹.

Existen múltiples factores que ejercen una influencia decisiva sobre la preparación de nanopartículas coloidales monodispersas, dependiendo de cada caso individual. Entre estos se encuentran factores como la concentración, el pH, la temperatura del medio de reacción y la introducción de agentes estabilizantes (agentes quelantes, sales iónicas, inhibidores poliméricos, surfactantes y otros aditivos orgánicos)⁵⁰⁻⁵². La modificación de alguno de estos parámetros puede promover la nucleación y el proceso de crecimiento controlado.

1.1.2 Estructura de las nanopartículas.

Para entender el comportamiento de las nanopartículas en los sistemas requerimos determinar la forma de las nanopartículas (amorfos o de sólo unas celdas unitarias de material cristalino), su fase estable, su reactividad superficial (tendencia a adsorber iones inorgánicos u orgánicos), su agregación, reactividad catalítica dependiente de tamaño, las propiedades físicas, entre otras⁴⁴. Las nanopartículas son determinadas por planos atómicos que no son comunes en las superficies de los materiales convencionales. Éste y otros efectos relacionados con el tamaño y la sobresaturación nos permiten modificar la estabilidad y los cambios cinéticos en la

reacción⁴⁷. La reactividad depende del tamaño de la nanopartícula, el cual implica un cambio en las propiedades físicas y químicas. El análisis de la reactividad de las nanopartículas requiere una cuidadosa síntesis de materiales homogéneos y estudios experimentales detallados. Las nanopartículas poseen características no encontradas en iones, átomos, moléculas aisladas, cúmulos de átomos o en materiales macroscópicos⁴⁴. Los cúmulos pueden combinarse para formar nanopartículas o aportar al crecimiento de éstas. Estos cúmulos pueden ser estabilizados por absorción de moléculas orgánicas u otros iones^{25,50}. Las formas o maneras en las cuales los ángulos de enlace y la distancia de enlace cambian al crecer los cúmulos moleculares en las nanopartículas aún no se comprenden, así como las formas en las cuales estos cambios varían con el ambiente de la partícula (en solución, en vacío, etc.)⁵³. La superficie y la interfase son factores importantes para explicar el comportamiento de los nanomateriales. Una fracción muy grande de sus átomos está cerca de la superficie. La estructura de la superficie sobre una nanopartícula puede distinguirse esencialmente de una superficie equivalente en el cristal macroscópico, si los átomos coordinados son ordenados cuando se crea la superficie. La importancia de la química interfacial de la nanopartícula con sus alrededores debe incrementarse en tanto su tamaño disminuye⁴⁵. En los nanomateriales, la característica de su tamaño pequeño asegura que algunos átomos, quizás la mitad o más en algunos casos, estén cerca de la interfase. Esta es la condición donde la relación nanopartícula-nanopartícula empieza a ser importante, debido a las complicadas reacciones cinéticas.

1.1.3 Relación superficie/volumen.

La relación superficie/volumen también conocida como superficie específica de un material se puede definir con unidades de volumen o de masa (si se conoce la densidad del material). A medida que las dimensiones de las partículas de un material disminuyen, la relación superficie/volumen (S/V) crece exponencialmente^{23,24}. En la figura 1.1 podemos observar el fenómeno mencionado si graficamos la relación superficie/volumen contra tamaño de partícula. Esta dependencia explica la gran importancia que adquieren los fenómenos de superficie en materiales con dimensiones nanométricas. Se observa que a partir de un tamaño determinado la mayor parte de los átomos que conforman el nanocristal se encuentran en la superficie.

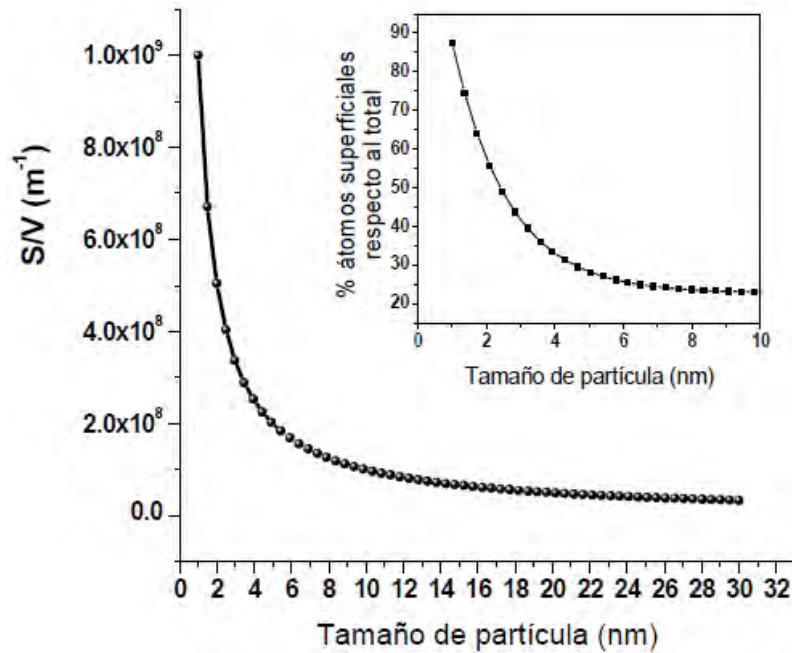


FIG. 1.1 Representación gráfica del aumento exponencial de la relación S/V al disminuir el tamaño de partícula. Gráfica insertada: ejemplo de la variación del % átomos en la superficie en relación con el tamaño de la partícula. [G. Rodríguez, 2004].

La energía libre superficial depende directamente del área superficial. En la siguiente ecuación se observa la relación que guarda con el área de la partícula ⁵⁴:

$$\Delta G_{\text{superficial}} = 2\sigma^{\circ}A \dots \text{(Ecuación 1.1)}$$

donde $\Delta G_{\text{superficial}}$ es la energía libre superficial, σ° es la tensión superficial y A es el área superficial.

La ecuación 1.1 explica la tendencia natural de los coloides a aumentar su tamaño. Las partículas pequeñas tienden a adsorber iones de la solución en su superficie. La adsorción involucra iones que constituyen el material o puede involucrar otros iones. La fuerza motora o directriz para que se genere el fenómeno de adsorción es la reducción de la energía superficial (determinante en el crecimiento del cristal). Zhang y cols. sugieren que la afinidad de la superficie de las partículas pequeñas con los iones en solución (a concentraciones por debajo de la saturación de la superficie) debe ser dependiente del tamaño. La adsorción está favorecida en partículas pequeñas ⁵⁵.

Una superficie está definida como una capa o lámina atómica que consiste en iones con geometrías coordinadas modificadas. Existe una región que comienza cerca de esta zona superficial, descrita anteriormente con una estructura equivalente a un

cristal macroscópico. La energía total de la partícula pequeña puede ser descrita por la siguiente ecuación ⁴⁴:

$$E_{(\text{partícula pequeña})} = E_{(\text{masa+región cercana a la superficie})} + E_{(\text{superficie})} \dots (\text{Ecuación 1.2})$$

En comparación, si consideramos una partícula lo suficientemente pequeña (nanopartículas) que su interior consista en la región cercana a la superficie, la energía total puede ser descrita como:

$$E_{(\text{nanopartícula})} = E_{(\text{región cercana a la superficial})} + E_{(\text{superficie})} \dots (\text{Ecuación 1.3})$$

Para muchos materiales, $E_{(\text{superficie})} > E_{(\text{región cercana a la superficial})} > E_{(\text{masa})}$. Entonces la energía total de un mol de nanopartículas es más grande que un mol de partículas pequeñas (razón por la que los cristales crecen). La contribución de la energía de la superficie es definida como una cantidad de “exceso”. La energía/mol de las nanopartículas menos la del material en masa es igual al exceso de energía/mol debida a la superficie. Al normalizar el área superficial, obtenemos la cantidad conocida como la energía superficial (energía de la superficie) ⁴⁸.

En la ecuación 1.1 se observa también que la energía superficial es proporcional a la tensión superficial. Los fenómenos de tensión superficial están relacionados con la estabilidad de fase, morfología, desarrollo, nucleación, crecimiento, etc., de los materiales nanocristalinos. El término energía libre superficial (ecuación 1.1) es definido como el trabajo reversible realizado en la creación de una nueva superficie por unidad de área. Cuando se crea una nueva superficie, es imposible mantener la configuración espacial de los átomos superficiales exactamente igual a la configuración del material en masa. Los átomos de la superficie tratarán de reorganizarse de modo que la energía total del cristal sea reducida al mínimo. La deformación superficial (*surface strain*) se refiere al desplazamiento relativo de las posiciones de los átomos de la superficie a partir de su estado de mínima energía. El esfuerzo superficial (*surface stress*) es la fuerza ejercida por unidad de longitud en el borde de una superficie por los átomos de la superficie (en líquidos, esta fuerza es la tensión superficial) ⁴⁴.

La tensión superficial causa distancias interatómicas más cortas. Por otro lado, si la formación de uniones o enlaces sobre la superficie no es energéticamente favorecida, los átomos se repelen y se genera una tensión superficial compresiva. Esto incrementa las distancias interatómicas sobre la superficie. El rearrreglo de los átomos superficiales que generan una disposición completamente diferente en la superficie en comparación con la estructura macroscópica se llama reconstrucción superficial. La reconstrucción siempre debe estar por debajo o ser menor a la energía libre total del sistema ⁴⁴.

1.1.4 Mecanismo de formación de las nanopartículas.

El crecimiento de las partículas en una sola dimensión en una disolución homogénea típica involucra tres etapas básicas: (1) nucleación, (2) crecimiento a partir de las especies disueltas y (3) crecimiento por movimientos netos entre las partículas (agregación) ⁵⁶.

1.1.4.1 Nucleación y crecimiento.

Numerosas rutas de síntesis operan bajo diferentes condiciones para generar las nanopartículas. La figura 1.2 muestra de manera general el proceso de formación de nanocristales.

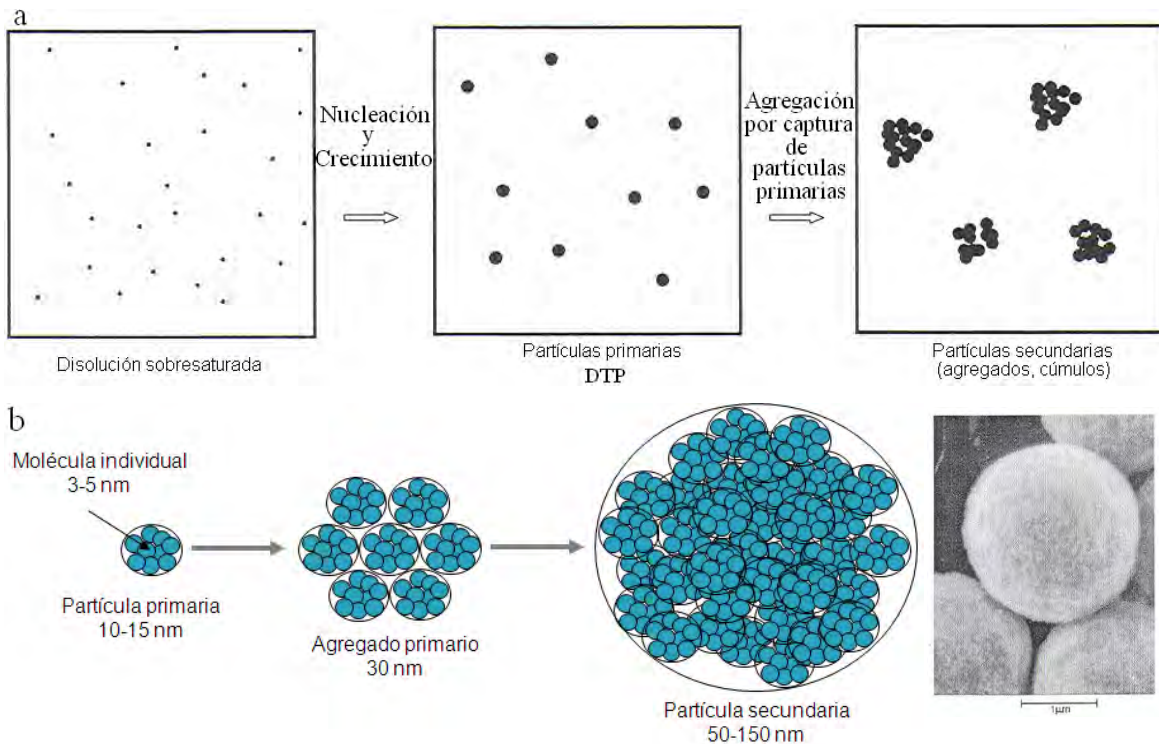


FIG. 1.2. Proceso general de formación de nanopartículas.

- Representación esquemática la formación de coloides monodispersos. [Modificada de V. Privaman. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 2002].
- Estructura del aglomerado o cúmulo, *cluster*.

La formación comienza con el desarrollo de un *núcleo crítico* (nucleación). Este núcleo es conformado por fluctuaciones aleatorias de unidades pequeñas, generalmente átomos o moléculas. Una vez formado este núcleo tiene una mayor probabilidad de crecer y el sistema puede entrar a una etapa de crecimiento. Se requieren altos niveles

de sobresaturación para una nucleación homogénea, en este caso el *núcleo crítico* sólo puede generarse por las colisiones al azar de un alto número de cúmulos (clusters) de soluto que se mueven en el medio de reacción. En una disolución, las nanopartículas interactúan con otras en diferentes maneras. Las nanopartículas que se encuentran ampliamente separadas pueden entrar en contacto a través del movimiento Browniano. En adición al movimiento Browniano, las fuerzas electrostáticas, de Van der Waals (0.25-0.5 nm) y los puentes de hidrógeno pueden hacer que dos nanopartículas giren una con respecto a la otra y colisionen. Evidentemente, bajo ciertas condiciones, las colisiones que resultan en fusión son las que involucran dos nanopartículas en la orientación apropiada para formar una interfase coherente (o semicoherente) ⁵⁷. Dependiendo del nivel de sobresaturación, el fenómeno de nucleación es generalmente muy rápido ya que la fuerza de gradiente del proceso de nucleación es la sobresaturación local ^{47,58}. El crecimiento típico ocurre por *coarsening* y agregación. En *coarsening* ⁵⁶ las nanopartículas grandes crecen a expensas de las pequeñas vía difusión de las especies a escala molecular de las partículas pequeñas a las grandes. La agregación resulta de la producción de nuevas partículas secundarias que son compuestas de dos o más partículas primarias, las cuales son un nuevo cristal compuesto por partículas primarias orientadas ^{48,56}. La agregación ocurre por las fuerzas atractivas entre las partículas. Las fuerzas Coulómbicas tienen un intervalo de interacción grande en agua, de modo que éstas tienen mayor efecto sobre la agregación de la partícula. Para interacciones cercanas, las cargas de sólidos iónicos se empiezan a hacer significativas y pueden conducir a interacciones atractivas entre las superficies cargadas. Las fuerzas de Van der Waals están integradas por las fuerzas dipolo-dipolo, dipolo-dipolo inducido y las fuerzas de dispersión o de London. Los iones y los dipolos se atraen entre sí mediante fuerzas electrostáticas conocidas como fuerzas ion-dipolo. Las fuerzas dipolo-dipolo son fuerzas de atracción que actúan entre moléculas polares. Su origen es electrostático y se pueden entender en función de la ley de Coulomb ^{*}. Se debe considerar a estas fuerzas como “direccionales”, ya que dirigen a una orientación “preferente” de las moléculas. Las fuerzas de dispersión son fuerzas de atracción que se generan por los dipolos temporales inducidos en los átomos o moléculas. Además de la variación en el tipo, estas fuerzas también tienen intervalos específicos de acción.

* $F = \frac{1}{4\pi\epsilon} \frac{q_1q_2}{r^2}$ también explica las fuerzas ion-dipolo.

Si lo que buscamos es obtener una DTP de pocos nanómetros (estrechas), tenemos que limitar este proceso de crecimiento. La DTP se ve afectada principalmente por el primer paso del proceso de cristalización: la nucleación primaria. La figura 1.3 muestra de manera gráfica el esquema del crecimiento de la partícula en relación al tiempo basado en los estudios realizados por La Mer^{7,59-60}.

La preparación de partículas coloidales “monodispersas” es un término que fue inicialmente propuesto por La Mer y se refiere al crecimiento de los núcleos en nanopartículas, las cuales son agregadas de manera controlada en coloides uniformes. Este proceso consiste en el control de tamaño, DTP, forma y composición uniforme (lo que realmente significa “atómicamente idénticos”⁴⁸).

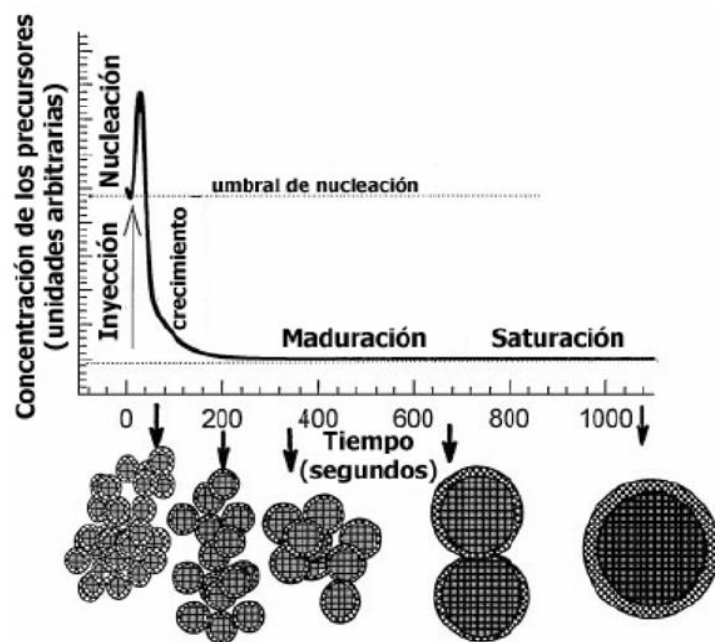


FIG. 1.3. Representación esquemática del crecimiento en el tiempo de partícula. [C. Murray et al. *Annu. Rev. Mater Sci.* 2000].

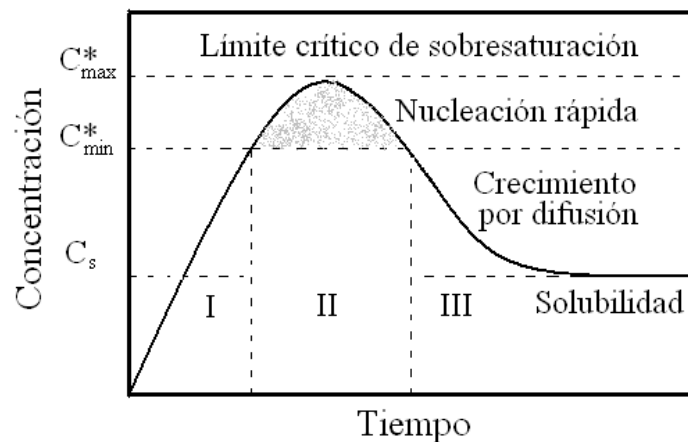


FIG. 1.4. Representación esquemática de la formación de coloides monodispersos. [V. La Mer. *J. Am. Chem. Soc.* 1950].

La figura 1.4 muestra el diagrama original para el modelo de La Mer: “Teoría de nucleación”. Durante la etapa I no hay precipitación. Cuando la concentración de soluto C (monómero) alcanza la concentración mínima C^*_{\min} , la nucleación tiene lugar a partir de un núcleo crítico (etapa II). En esta etapa, la concentración todavía sigue aumentando hasta un valor máximo C^*_{\max} y luego desciende como consecuencia del consumo de soluto por la nucleación. El proceso de crecimiento del núcleo estable a partir de partículas discretas puede proceder por difusión. Cuando C alcanza la C^*_{\min} otra vez, la nucleación termina e inicia la etapa de crecimiento (etapa III) que dura hasta que la concentración de soluto sea lo suficientemente cercana a la solubilidad del nivel de C_s . Existe un balance entre la producción de partículas por la reacción química y el consumo por difusión de los núcleos. El crecimiento posterior continúa a través del proceso de maduración. En el mecanismo llamado maduración tipo Ostwald *ripening*^{42,49,61}, la mayor solubilidad que presentan las pequeñas partículas favorece el crecimiento de las partículas más grandes debido a la dependencia de solubilidad sobre la superficie (*coarsening*). Este proceso está relacionado con los equilibrios químicos de los componentes del material que forman la partícula. Existe una dependencia de la solubilidad de las partículas o cristalitas más pequeños con el inverso de su radio.

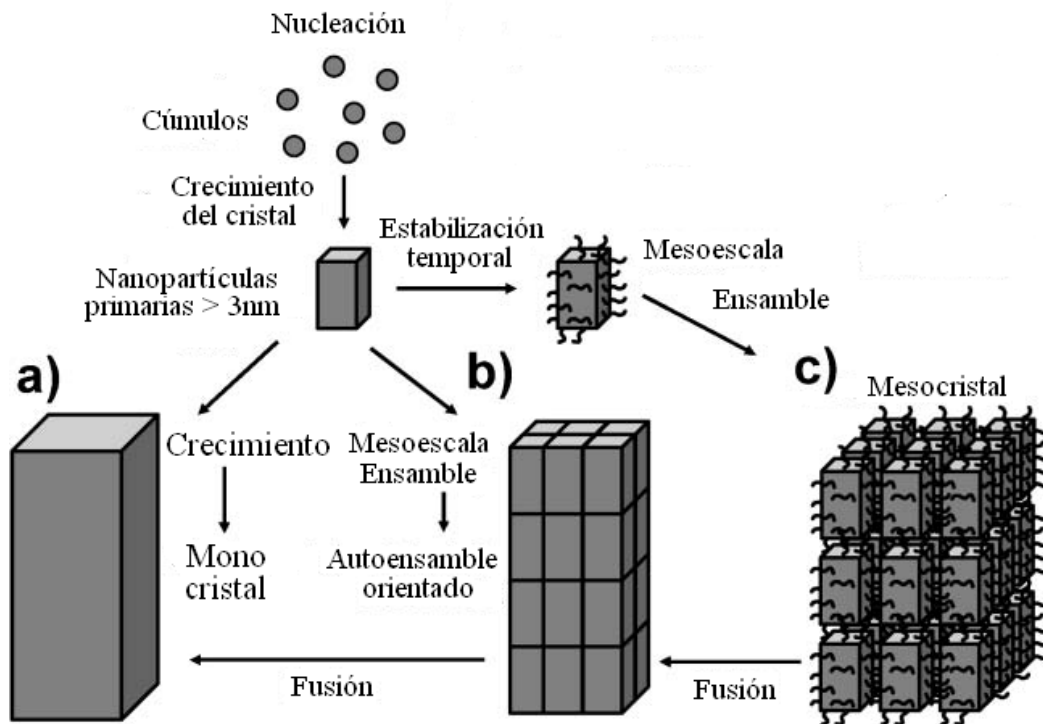


FIG. 1.5. Representación esquemática de los mecanismos de cristalización: a) Teoría clásica, b) Teoría no clásica por autoensamble orientado y c) Teoría no clásica por formación de mesocristales. [A-W. Xu, *J. Mater. Chem.* 2007].

En la figura 1.5 se muestra la representación esquemática de las rutas de cristalización para la formación de cristales.

En resumen la teoría clásica de la nucleación de La Mer consiste en una nucleación corta seguida de un crecimiento por difusión del núcleo crítico para formar cristales. Durante la nucleación, los cúmulos se forman y crecen hasta que alcancen el tamaño del núcleo crítico generando partículas primarias, las que dan lugar al crecimiento de un monocristal (figura 1.5a).

1.1.4.2 Teoría de nucleación no clásica.

En la última década, el crecimiento de los nanocristales por agregación orientada ha sido establecido como un mecanismo importante por el cual los nanocristales crecen con morfologías únicas. La agregación orientada es un caso especial de agregación donde las partículas secundarias forman un monocristal. Este crecimiento puede proveer una ruta en la cual el tamaño de partícula, morfología y microestructura puede ser controlada ⁶¹.

A diferencia de la teoría clásica de nucleación, las partículas también pueden formar cristales isorientados en una transformación mesoscópica a partir de una partícula precursora amorfa. Esta transformación mesoscópica es llamada cristalización no clásica e involucra múltiples momentos de nucleación de nanopartículas, las cuales forman estructuras complejas en contraste con una sola etapa de nucleación que forma un cristal. La cristalización no clásica involucra una auto organización de las nanopartículas preformadas a una superestructura ordenada. Bajo condiciones de crecimiento que favorecen la agregación orientada como oposición de otro mecanismo de crecimiento (por ejemplo *coarsening*), el control del tamaño del cristal secundario puede lograrse controlando el tamaño de la partícula precursora. La aglomeración constituye un mecanismo de agregación de forma ordenada (*self-assembled* y *self-organization*), debido a interacciones en su superficie ⁶². Este mecanismo de autoensamble orientado (*oriented attachment* – figura 1.5b) fue propuesto por Penn y Banfield ^{53,61}. Consiste en un autoensamble de nanopartículas (colisión entre nanocristales en una suspensión coloidal) con una orientación cristalográfica en su superficie de alta energía y subsecuentemente se funde cristalográficamente causando una eliminación del área de superficie de alta energía promoviendo un crecimiento preferencial ^{25,63}. Si la superficie de las nanopartículas primarias es modificada por un

polímero o un aditivo antes de su ensamble, ellas pueden formar un mesocristal (figura 1.5c). Por lo tanto, los mesocristales son cristales coloidales y están formados por nanocristales individuales, los cuales están alineados en un arreglo cristalográfico común. Sin embargo, si la superficie del nanocristal no está lo suficientemente estabilizada, el mesocristal puede fácilmente transformarse en un solo cristal por la fusión de las nanopartículas. Un típico ejemplo de la ruta de cristalización no clásica de la formación de mesocristales es la calcita CaCO_3 en presencia de poli(sulfonato de estireno)⁶⁴.

1.1.5 Procesos de estabilización coloidal.

Las partículas pequeñas tienden a adsorber iones de la disolución sobre su superficie. La adsorción puede involucrar iones que constituyen el material en masa o puede involucrar otros iones. La fuerza directriz de la adsorción es la reducción de la energía superficial (en el caso especial del crecimiento de un cristal). El concepto de tamaño y estabilidad de fase están íntimamente relacionados con el diámetro de partícula y la energía superficial. Esto significa que factores que modifican la energía superficial pueden cambiar las transiciones de fase. Cada fase presente en el sistema es estable en la condición de especificidad. El crecimiento depende de la energía libre superficial, la cual es efectivamente proporcional a la densidad de los iones de la superficie bajo coordinación. La persistencia del diámetro de un nanocristal, a pesar de la enorme fuerza (directriz) de crecimiento, sugiere que el subsiguiente desarrollo del cristal es inhibido por algún mecanismo. Una posible explicación es que los iones superficiales no coordinados son cubiertos por moléculas adsorbidas orgánicas o inorgánicas²⁵ que pueden inhibir el crecimiento en esa dirección y así actuar como directores del crecimiento formando partículas con morfologías complejas (superestructuras)⁶⁵. Esta estrategia ha sido usada para limitar el crecimiento del cristal en la síntesis. Las moléculas adsorbidas también protegen a las nanopartículas contra la formación de partículas grandes debidas a su aglomeración o ruptura en partículas más pequeñas⁶⁵. Cuando se forma una superficie, el ordenamiento de los átomos coordinados permite distinguir la estructura de la superficie de una nanopartícula de la superficie de un cristal macroscópico. Al disminuir el tamaño de la partícula se incrementa la importancia de las interacciones entre la interfase de la nanopartícula y sus alrededores.

La nucleación, el crecimiento y el autoensamble de una superestructura se puede controlar por medio de la composición de la mezcla de reacción, el disolvente, la temperatura, la presión y aditivos específicos ²⁵. A diferentes tamaños, las nanopartículas se pueden presentar como fases diferentes con estructuras diferentes. Por ejemplo, un mineral precipitado a partir de una disolución acuosa diluida puede formar nanocristales polimorfos, en relación con la fase macroscópica estable, debido a su más baja energía superficial. Sin embargo, la adición de compuestos que ligan o unen iones superficiales y la disminución de la energía superficial (energía interfacial) de la fase macroscópica estable podría conducir su precipitación. Así, una nanopartícula podría cambiar de una estructura a otra en respuesta al cambio de la disolución química (si la barrera de activación para la transformación es pequeña) ⁴⁴.

Las moléculas y las partículas en una disolución se encuentran sometidas a interacciones entre ellas (atractivas y repulsivas). Las fuerzas atractivas dependen de la naturaleza química, el tamaño y forma del material en solución ⁶⁶. Las fuerzas repulsivas entre las partículas tienen una naturaleza electrostática y dependen de la densidad de carga en la superficie de la partícula y del espesor de su doble capa eléctrica. Para estabilizar a la partícula deben predominar las fuerzas repulsivas, lo cual se puede lograr con la introducción de sustancias, por ejemplo sales iónicas, capaces de absorberse en la superficie de la partícula modificando la densidad de carga (repulsión eléctrica). También se puede lograr la estabilidad con moléculas que generen impedimentos estéricos para evitar el contacto entre partículas y/o con impedimentos electroestéricos, como es el caso de los compuestos poliméricos funcionalizados con grupos capaces de disociarse generando cargas. También se han empleado aditivos orgánicos tales como polímeros, surfactantes o moléculas de bajo peso molecular como modificadores de superficies de cristales que inducen el autoensamble de las superestructuras ⁵¹.

Mecanismos de estabilización coloidal ^{24,66}:

- a) Estabilización estérica: moléculas funcionalizadas o con impedimentos estéricos.
- b) Estabilización electroestérica: compuestos capaces de disociarse generando cargas, generalmente polímeros funcionalizados.
- c) Estabilización por repulsión eléctrica: sustancias capaces de absorberse en la superficie de la partícula, modificando la densidad de carga (repulsión eléctrica).

1.1.5.1 Agentes estabilizantes.

Los agentes modificadores de superficie reducen el proceso de crecimiento y tienen la función de estabilizador. Los inhibidores pueden alterar la disolución química y cambiar la supersaturación; se pueden adsorber sobre la superficie; pueden alterar el núcleo crítico y afectar la nucleación o se pueden combinar los efectos⁶⁷. La función de estos modificadores es la de interactuar con las valencias de átomos en la superficie de la partícula formando especies más estables o como moduladores del comportamiento físico y químico del material. Algunos inhibidores orgánicos o ligantes tienen efectos importantes en limitar o retardar la nucleación/crecimiento del cristal⁶⁸. Algunos ligantes (moléculas o iones que rodean al metal en un ion complejo) tienen la capacidad de sujetar al átomo de un metal como una pinza (del griego *κελε*, pinza)⁶⁹. Existe una gran variedad de ellos²³:

- ♦ Hidroxicarboxilatos.
- ♦ Aminopolicarboxilatos: Son fuertes agentes quelantes y entre ellos el más común es indudablemente el ácido etilendiaminotetraacético.
- ♦ Polifosfatos.
- ♦ Fosfonatos.
- ♦ Policarboxilatos o poliacrilatos.
- ♦ Copolímeros en bloque⁷⁰.

La inhibición es causada por adsorción en los sitios de crecimiento o por incorporación en la red cristalina de tal manera que distorsionan al cristal. Ya que los inhibidores orgánicos son generalmente poliácidos débiles, su especificidad en solución es sensible a la temperatura, a la fuerza iónica, a la variación del pH y a las concentraciones (composición iónica) de la solución. De igual manera estos factores también tienen una fuerte influencia sobre el efecto de inhibición. Por lo tanto, la eficiencia del inhibidor está relacionada con la disolución química.

1.1.6 Biomineralización.

En la naturaleza existe una abundancia de biomateriales, los cuales usualmente están compuestos de materiales orgánicos e inorgánicos con una forma de organización en formas y estructuras fascinantes. Recientemente, la exploración de nuevas estrategias bio-inspiradas por autoensambles o ensamble superficial de moléculas o coloides para

generar materiales con morfología controlada, complejidad estructural y propiedades únicas se ha convertido en un tema de investigación ⁵². Es de interés copiar y adaptar materiales optimizados y perfeccionados por la naturaleza a nuevos procesos. Para imitar la síntesis de estos sistemas se han explorado nuevas estrategias, como la biomineralización, que permite producir materiales complejos con tamaño específico, forma, composición y organización jerárquica controlada que mimetizan los procesos naturales ²⁵. Su objetivo es controlar la nucleación, crecimiento, morfología y orientación de los compuestos inorgánicos a través de un alineamiento simultáneo de las nanopartículas en materiales jerárquicamente estructurados. La morfología de un nanocrystal o una micropartícula coloidal es clásicamente controlada con la adición de una sal, un sólido amorfo, un aditivo orgánico y/o condiciones de cristalización especiales. La estabilización de las partículas primarias y su subsecuente agregación en macroestructuras es facilitada por las estructuras de los agentes modificadores o directores ^{21,50,71}. La organización jerárquica de las nanopartículas, a partir de una cristalización coloidal para dirigir partículas coloidales autoensambladas, es promovida por interacciones covalentes y no covalentes ³⁹⁻⁴⁰. La figura 1.6 muestra una representación esquemática de varias estrategias para la generación de estructuras de partículas coloidales jerárquicamente organizadas basadas en partículas que involucran transformaciones mesoscópicas de la fase precursora de las nanopartículas. Estos mecanismos de cristalización se conocen como autoensamble orientado (*oriented attachment*) y formación de mesocristales. El autoensamble orientado involucra la unión directa de partículas primarias orientadas construyéndose a base de bloques de partículas bajo una subsecuente fusión cristalográfica, la cual usualmente conduce a la formación de un nanomaterial en una dimensión. Este proceso implica la auto organización espontánea de los nanobloques y su subsecuente coalescencia (proceso por el cual dos o más partículas se fusionan para formar una partícula más grande) ^{52,63,71}. Los mesocristales por otro lado, son cristales coloidales compuestos por nanopartículas cristalinas en un arreglo cristalográfico tridimensional. Esto implica que los mesocristales dispersan la luz como un sólo cristal, aunque estén formados por estructuras de nanopartículas. Un posible mecanismo de formación basado en el autoensamble de nanopartículas son las interacciones de partículas bloque a bloque. Esto implica que el crecimiento del cristal nano-agregado, inducido generalmente por una matriz orgánica, es una característica básica que permite la producción de materiales con morfologías complejas. La razón de un alineamiento perfecto de las

nanopartículas bloque a bloque ²¹ en los mesocristales sugiere la generación de campos multipolares vectorialmente alineados ⁵⁰. Sin embargo, aun no es claro el mecanismo final.

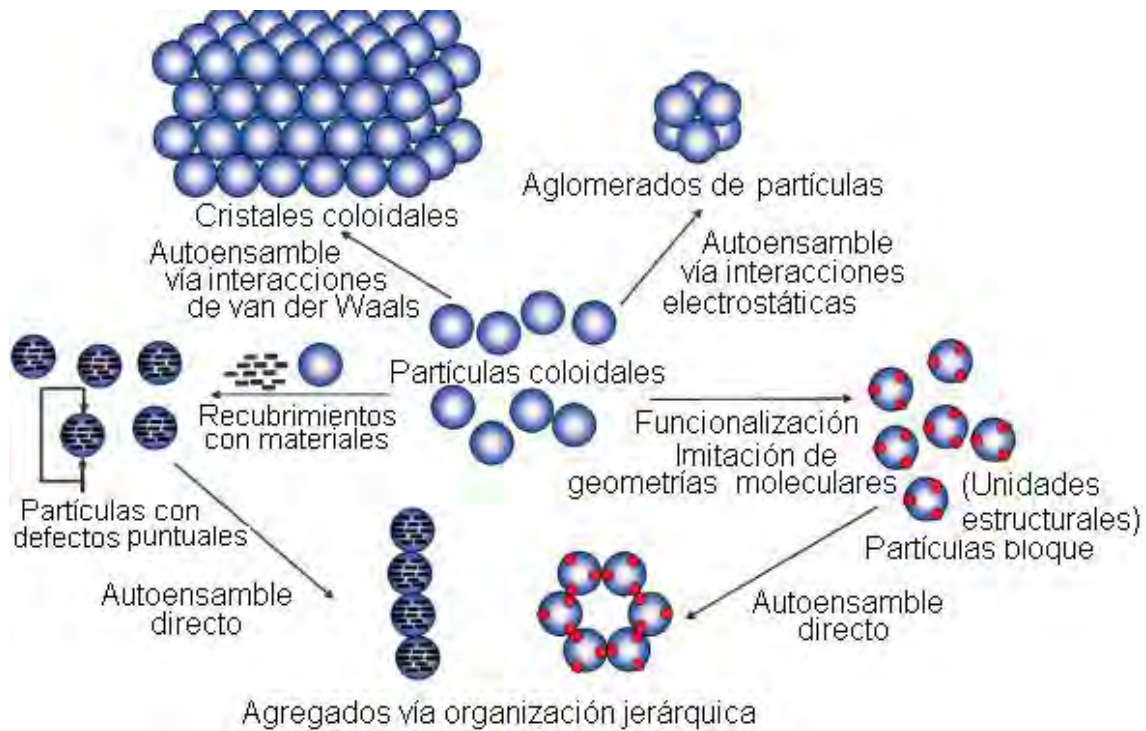


FIG. 1.6. Representación esquemática de varias estrategias para la generación de estructuras de partículas coloidales jerárquicamente organizadas [E.W. Edwards. *Macromol. Chem. Phys.* 2007].

1.1.7 Sulfato de bario (BaSO_4).

El bario (Ba) con número atómico 56 y peso atómico 137.3 g/mol, es un elemento metálico (alcalinotérreo, $[\text{Xe}] 6s^2$), inerte, blando, dúctil, altamente reactivo y no se encuentra en estado puro porque reacciona rápidamente con otros elementos de la naturaleza. En general se encuentra formando compuestos que se obtienen de la minería como el carbonato y el sulfato de bario. En la biósfera se encuentra en un 0.047 % ⁷².

El BaSO_4 también es conocido como barita o baritina, del griego βαρος, “pesado”. Este mineral es muy común, ocupa el lugar 18 entre los compuestos con mayor abundancia en la corteza terrestre ⁷³, y aparece frecuentemente con la calcita y el cuarzo. Se presenta en la naturaleza con una estructura ortorrómbica (figura.1.7).

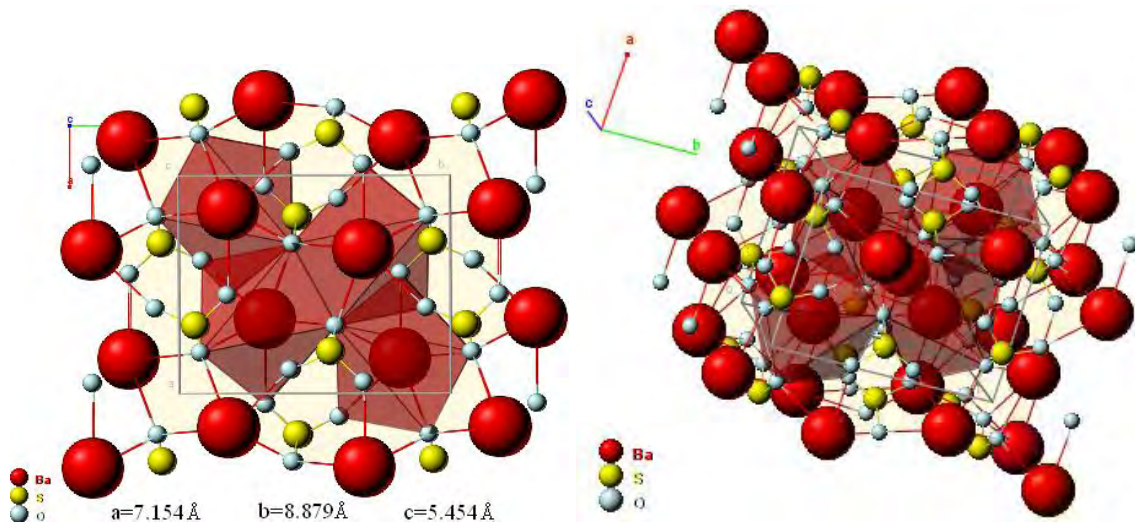


FIG. 1.7. Representación de la estructura cristalina del BaSO₄.

La preparación de BaSO₄ ha recibido una atención considerable por sus propiedades: químicamente inerte, transparente, tener dureza relativamente baja (aprox. tres en la escala de Mohs), por su brillo, propiedad nucleante, durabilidad, insolubilidad y sus propiedades ópticas, tales como su resistencia a la radiación ultravioleta y opacidad a los rayos X ^{65,70,74-75}. Es usado como agente radiopaco en el sector biomédico ¹. Las principales aplicaciones de la barita son como lodo de perforación, debido a su gran peso, en pigmentos y en la industria del papel. Además, es ampliamente utilizado en áreas como: las cerámicas, pigmentos (recubrimientos, pinturas, tintas, etc.) y aditivos en productos farmacéuticos y polímeros ^{22,58,76}. Como aditivo de materiales poliméricos puede mejorar propiedades como la resistencia de impacto, resistencia química, resistencia al calor, la estabilidad dimensional y el esfuerzo a la tensión. Estos materiales compuestos presentan densidad baja, elevada capacidad aislante, la conductividad térmica baja y además son opacos a los rayos X ⁷⁷. La radiopacidad (propiedad conferida por el catión bario) y la biocompatibilidad ⁷⁸ son propiedades muy importantes para su aplicación en el sector biomédico ¹.

Recientemente, se ha generado un nuevo interés en el BaSO₄ debido a sus aplicaciones industriales y por sus procesos de síntesis, los cuales han desarrollado métodos para producir partículas de tamaños nanométricos, suprapartículas formadas por un número de nanopartículas bien controlado y mesocristales que imitan procesos de biomineralización ^{52,79-80}.

1.1.8 Antecedentes de la síntesis de sulfato de bario.

El control de las formas y tamaños del BaSO₄ ha sido objeto de numerosos estudios^{20-22,25,40-41,47-51,59,64-65,68,71,75,81-95}. En el Anexo I se presenta un resumen de los diferentes métodos de síntesis reportados en BaSO₄ y los resultados obtenidos. Cabe destacar algunos trabajos: Li y cols.⁹⁶ prepararon nanocristales elipsoidales usando EDTA. Yu y cols.²¹ obtuvieron fibras en presencia de poliacrilato de sodio. Con el mismo agente estabilizante Wang y cols.⁷⁹⁻⁸⁰ reportaron un método para obtener conos, agregados de fibras así como la elucidación de su cristalización y su mecanismo cinético asociado. La cinética del proceso de cristalización involucra la nucleación y el crecimiento del cristal, el cual es directamente dependiente de la razón de saturación de la disolución. Judat y cols.⁴⁹ proponen un mecanismo de formación de que involucra un crecimiento molecular y agregativo, seguido de un proceso de recristalización rápido, generando una estructura porosa. Este mecanismo también explica la inclusión y la estructura interna de un cristal por un crecimiento molecular, es decir por incorporación de monómeros en el cristal. Qi y cols.⁵⁰ sintetizaron una variedad de morfologías bien definidas usando un copolímero hidrofílico como modificador del crecimiento de los cristales en dependencia de la variación del pH durante la precipitación. Ellos proponen un posible mecanismo para la formación de agregados de nanofilamentos de BaSO₄ a partir de un precursor amorfo por medio de fuerzas atractivas de Van der Waals y fuerzas multipolares.

Hasta el momento, la alineación de nanopartículas ensambladas es inferida de la forma externa de las estructuras, pero aún no se han reportado evidencias directas de las nanoestructuras que conforman las estructuras secundarias. La química de suprapartículas involucrada en estos procesos es un tema de investigación en desarrollo, inspirado en materiales que encontramos en la naturaleza (biomineralización). Aun no se propone un mecanismo claro que presente los detalles relacionados con la alineación de nanopartículas en unidades que se auto organizan para construir mesocristales.

1.2 Polímeros.

La palabra polímero se deriva del griego “πολις”, muchos y “μερος”, partes. La base de estas macromoléculas son las moléculas de bajo peso molecular (monómeros) unidas repetidamente a través de enlaces químicos covalentes⁹⁷⁻⁹⁸. Las unidades de

repetición influyen notablemente en las propiedades del polímero. La estructura es consecuencia de la manera en que se unen los monómeros, la constitución de los mismos y las interacciones que se dan entre las cadenas formadas. Considerando su síntesis existen dos tipos generales de reacciones de polimerización: por etapas (condensación) y por adición. Un polímero de adición tiene el mismo tipo de átomos en su unidad repetitiva que en el monómero que le dio origen. La polimerización por adición ocurre mediante reacciones en cadena en las que participan radicales libres o intermediarios iónicos. Por el contrario, los polímeros de condensación se obtienen mediante la eliminación de moléculas sencillas (como el agua) de los compuestos bifuncionales o polifuncionales que son los monómeros ⁹⁷.

La movilidad de los segmentos de la cadena a causa de la rotación libre de los enlaces covalentes se produce a partir de una temperatura característica llamada *temperatura de transición vítrea* (T_g) ⁹⁹. La T_g representa la temperatura en la que ocurre un cambio de comportamiento reológico, valores inferiores a la T_g el polímero se comporta como un material vítreo, valores mayores a la T_g el material comienza a comportarse como un material viscoelástico. En el estado fundido las propiedades viscoelásticas de los polímeros son importantes porque son éstas las que gobiernan el comportamiento del flujo cuando los plásticos son procesados ¹⁰⁰. La reología (del griego $\rho\eta\epsilon\omicron\sigma$, que significa corriente o flujo) es la ciencia que estudia las relaciones entre flujo y deformación ¹⁰¹ de los materiales cuando se ven sometidos a esfuerzos ¹⁰². Por este motivo es importante su estudio, para comprender su conducta durante la transformación, la dispersión y el mezclado de polímeros y/o aditivos. Se puede decir que hay dos tipos de deformación de la materia: la deformación reversible (elasticidad) y la deformación irreversible (flujo). En la figura 1.8 se muestra una gráfica del esfuerzo en función de la velocidad de corte. En base a su comportamiento reológico, los fluidos se clasifican en:

- 1) Fluidos newtonianos: la viscosidad de estos fluidos es constante por lo que el esfuerzo es una función lineal de la rapidez de deformación (independiente de la rapidez de corte). Este es el modelo más simple que describe el comportamiento de fluidos reales, por ejemplo líquidos de bajo peso molecular tales como el agua y la mayoría de los líquidos orgánicos.
- 2) Dilatante (*shear-thickening*): la viscosidad de estos fluidos se incrementa con el aumento de la rapidez de corte, el esfuerzo crece con una pendiente cada vez

mayor al incrementarse la rapidez de corte. Como ejemplo de este fluido tenemos las suspensiones de almidón de maíz o arroz.

- 3) Pseudoplásticos (*shear-thinning*): la viscosidad de estos fluidos disminuye con el aumento de la rapidez de corte, en consecuencia el esfuerzo crece con una pendiente cada vez menor a medida que la velocidad de corte se incrementa. Un ejemplo de esto es la pintura. Ésta es la respuesta más común para los polímeros fundidos.
- 4) Viscoplastico (plástico de *Bingham*): este tipo de fluidos requieren de un esfuerzo finito para empezar a fluir, como ocurre con el barro y algunos coloides.

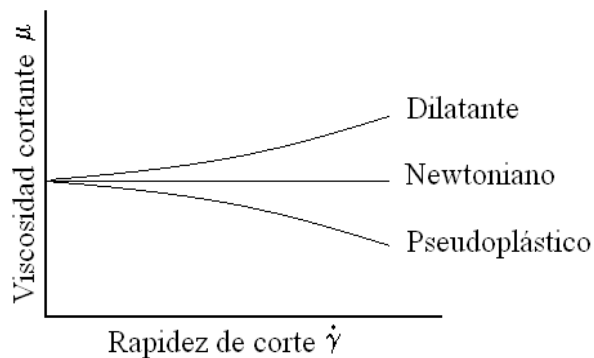


FIG. 1.8. Esfuerzo en función de la velocidad de corte.

Existe cierta clase de materiales donde la viscosidad cambiará durante el experimento aún a rapidez de corte constante, estos efectos no son debidos a la elasticidad sino que son causa de cambios estructurales que ocurren en el tiempo que dura el experimento.

En términos clásicos, el comportamiento de los materiales como el de los fluidos ideales (líquidos) se describen por medio de la ley de Newton[†]: el esfuerzo (τ) es independiente de la deformación (γ) y proporcional a la velocidad de deformación ($\dot{\gamma}$). Las propiedades mecánicas de sólidos elásticos pueden ser descritas por la ley de Hooke[‡]: un esfuerzo (τ) aplicado es proporcional a la deformación (γ) resultante, pero independiente de la velocidad de deformación ($\dot{\gamma}$). Si los materiales exhiben características tanto de líquidos como de sólidos, se dice que el sistema es viscoelástico. Los polímeros son materiales viscoelásticos. Estos materiales presentan un

[†] Líquido Newtoniano $\tau = \eta_0 \dot{\gamma}$

[‡] Sólido elástico (Hooke) $\tau = G\gamma$

comportamiento intermedio entre un sólido y un fluido viscoso (fluido de Newton) debido a que en esas condiciones las fuerzas intermoleculares son más débiles. Cuando el tiempo de deformación es corto se comportan como un sólido elástico y cuando el tiempo de deformación es largo se comportan como un fluido viscoso. Sus propiedades dependerán de la temperatura (T_g), las moléculas de agua adsorbidas o la humedad, entre otras. Sus propiedades pueden ser modificadas mediante aditivos, cargas, refuerzos o la unión con otros polímeros (mezclas o copolímeros), así como mediante variantes en los procesos de transformación. La componente elástica de un material se puede caracterizar por el módulo elástico o de almacenamiento, G' , y la componente viscosa por el módulo viscoso o de pérdida, G'' .

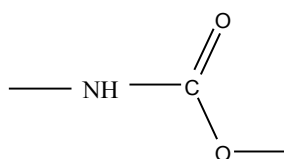
1.2.1 Poliuretano (PU).

Los poliuretanos (elastómeros) sólidos son ampliamente usados por sus propiedades como la dureza, el desgarre y la resistencia al agua y al aceite. El PU fue originalmente desarrollado en Alemania cuando el Dr. Otto Bayer en 1937 descubre el principio de la poliadición, logrando producir la primera espuma flexible de poliuretano con fines militares (Carothers en Estados Unidos). En 1957 aparece como espuma rígida y en los años 60's se desarrollan los elastómeros de poliuretano con propiedades termoplásticas. Son hules termoplásticos que poseen la cualidad de soportar temperaturas extremas sin fracturarse. También lo encontramos en áreas como pinturas, recubrimientos y adhesivos. Uno de los grandes beneficios del poliuretano es su versatilidad (depende de la aplicación) ¹⁰³. En la tabla 1.1 se presentan algunas de sus propiedades.

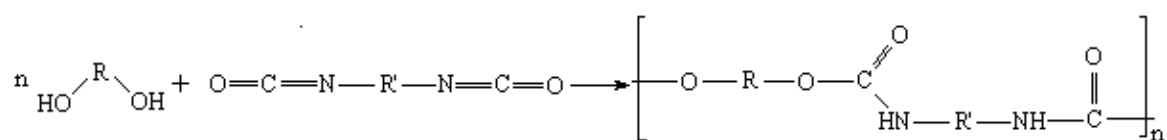
TABLA 1.1. Propiedades del PU.

• Aislante térmico y acústico.	• Resistencia a la abrasión.
• Resistencia de rasgado y corte.	• Capacidad de carga.
• Resistencia de acumulación de calor.	• Resistencia a disolventes e hidrocarburos.
• Resistencia al agua.	• Resistencia eléctrica.
• Durabilidad.	• Reducción de peso sobre el metal.
• Reducción de ruido.	• Resistencia al impacto.

Con cambios en la estructura química, podemos obtener productos que van desde una suave espuma hasta bombas de automóvil. Sus propiedades pueden ser explicadas por las diferentes estructuras químicas presentes en el poliuretano. Aunado al grupo uretano las propiedades del polímero final pueden ser modificadas por la presencia de grupos estructuralmente importantes en la cadena. Otros nombres también usados son: poliesteruretano, polieteruretano, poliurea-uretano. Los poliuretanos contienen, entre otros grupos, una unidad repetitiva, grupo uretano, en la cadena polimérica. El grupo uretano se representa de la siguiente manera ¹⁰⁵:



Los poliuretanos son sintetizados por un proceso de polimerización por adición o por condensación. En la polimerización por adición, un monómero insaturado es polimerizado vía una reacción en cadena por un mecanismo iónico o por radicales libres. La polimerización por condensación o por pasos involucra el uso de calor o de un catalizador entre moléculas polifuncionales de tamaño pequeño y mediano y la formación de productos de altos pesos moleculares por eliminación de agua o compuestos de bajo peso molecular. El PU se obtiene a partir de dos materias primas: isocianatos y polioles tipo poliéter o poliéster. Existe una gran cantidad de métodos para preparar los poliuretanos, pero el más usado es una reacción de compuestos hidroxilo, di o polifuncionales, tal es el caso del poliéster con un hidroxilo terminal o el poliéter con isocianatos di o polifuncionales. Cuando sólo los reactivos difuncionales son usados, se produce un poliuretano lineal, como se ejemplifica en la siguiente reacción ¹⁰⁶:



Si la funcionalidad del grupo hidroxilo o isocianato es de 3 o más, se forman polímeros ramificados o entrecruzados. Los diisocianatos más comerciales son: difenilmetano-4-4'-diisocianato (MDI) y 2,4-tolueno diisocianato (TDI) ^{104,105}. Las propiedades de los poliuretanos dependen del peso molecular, del grado de entrecruzamiento y de las fuerzas intermoleculares ¹⁰⁷.

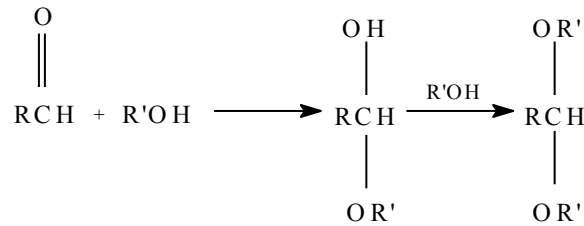
1.2.2 Polioximetileno (POM).

En 1956 se inició la producción comercial de polioximetileno, también llamado resina acetálica, acetal, poliacetal, poliformaldehído, poliformal y polióxido de metileno. Desde los años 20 H. Staudinger y W. Ken realizaron estudios sobre la polimerización del formaldehído ¹⁰⁸. Desafortunadamente no consiguieron obtener productos con la estabilidad y el grado de polimerización suficiente para que tuvieran un uso práctico ¹⁰⁹. Comercializado en 1960, la compañía Du Pont produce el primer homopolímero de acetal, térmicamente estable, obtenido a partir del formaldehído y denominado con la marca “Delrin”. Por otro lado, la compañía Celanese inició la producción de acetales bajo el nombre de “Celcon”. Posteriormente en 1962 Hoechst desarrolla su propio acetal bajo el nombre comercial de “Hostaform”. En consecuencia, en 1963 Celanese desarrolla junto con compañías japonesas el copolímero acetal denominado “Kematal”, y en 1970 la compañía BASF en unión con DEGUSSA, fabrica un copolímero acetal bajo el nombre de “Ultraform” ¹¹⁰. El poliacetal tiene sus aplicaciones más importantes en artículos del hogar, equipos de oficina, en el sector automotriz, ingeniería mecánica y de instalación.

Estos polímeros tienen excelentes propiedades mecánicas, térmicas y químicas debido a sus cadenas rígidas en la base polimérica. Son utilizados comúnmente como materias primas en implantes ¹¹¹. El POM es un polímero biocompatible ¹¹²⁻¹¹⁴ ampliamente usado debido a sus excelentes propiedades comparado con otros plásticos de ingeniería. El polioximetileno también conocido comercialmente como “Delrin[®]”, es un polímero altamente cristalino (75-80 %) ¹¹⁸, con un peso molecular > 20,000 g/mol, excelentes propiedades mecánicas (deformación y fatiga) y un material térmicamente inestable que se descompone para producir formaldehído gaseoso. Muestra una alta resistencia a la mayoría de las sustancias químicas ¹¹⁵. Es un polímero termoplástico estable y resistente a los disolventes orgánicos (excepto fenoles), con una temperatura de 110-120°C de trabajo máximo y un bajo valor de fricción, pero tiene baja resistencia a las bases y ácidos ¹¹⁶.

La reacción de adición-sustitución de un aldehído con alcohol para formar un acetal es una reacción con alto rendimiento y conversión de elevado peso molecular ¹¹⁷⁻

¹¹⁸.



El formaldehído es un monómero muy importante porque forma polímeros que tienen una combinación de propiedades físicas y mecánicas que los hacen atractivos comercialmente. Numerosos métodos han sido empleados para preparar polioximetileno. Uno de ellos es la condensación del formaldehído gaseoso sobre una superficie fría en presencia de iniciadores como alcóxidos y alquilos metálicos, ácidos de Lewis y HCl ^{117,118}. Las materias primas para su fabricación son el formaldehído, trioxano y pequeñas cantidades de óxido de etileno. El formaldehído se obtiene mediante la vaporización del metanol mezclado con aire, pasándolo sobre una cama de catalizador metálico entre 300 y 600°C. En el proceso se pierde agua y la mezcla se alimenta a una columna de destilación fraccionada, donde se separa el formaldehído puro y de una solución de formaldehído con agua (formalina) y algo de metanol. Esta disolución se recicla para obtener más formaldehído ¹⁰⁸. Cuando la destilación se realiza en soluciones concentradas de formaldehído, en presencia de ácido sulfúrico como catalizador, se obtiene trioxano, sustancia que también se utiliza para la fabricación de acetal. La ruta de DuPont para la producción del poliacetal homopolímero a través de una reacción de condensación (eliminación de moléculas sencillas como el agua) de los monómeros bifuncionales o polifuncionales se muestra en la figura 1.9. La reacción de terminación ocurre mediante una condensación intermolecular por pasos del poliformaldehído y ácido acético (o anhídrido acético) ¹¹⁹.

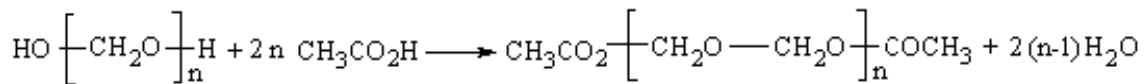


FIG. 1.9. Reacción de terminación de la polimerización del POM.

El poliacetal está sujeto a la oxidación y degradación ácida, la cual induce un deterioro o degradación del peso molecular. Una vez que la cadena del homopolímero está rota, los extremos opuestos del poliformaldehído se descomponen en formaldehído y ácido acético ¹¹⁸.

1.3 Nanocompuestos poliméricos.

Los *nanocompuestos* son una combinación de dos o más fases que contienen diferentes composiciones o estructuras en donde al menos una de las fases está en la escala nanométrica. En general se utilizan partículas inorgánicas como fase nanométrica, las cuales pueden estar contenidas en diferentes matrices: de tipo metálico, cerámico o polimérico ⁴.

Los nanocompuestos poliméricos son una pequeña división de los nanomateriales. En este caso las nanopartículas están dispersas en una matriz polimérica. Los nanocompuestos poliméricos forman una nueva clase de polímeros reforzados en el cual las partículas tienen al menos dimensiones de 100 nm ¹²⁰. La estructura de los nanocompuestos depende del grado en el cual los compuestos orgánicos e inorgánicos son transformados en compatibles ¹²¹.

El campo de los nanocompuestos tiene como objetivo generar estructuras con una nueva organización molecular, las cuales exhiben nuevos fenómenos, propiedades físicas, químicas y biológicas. Existen una gran variedad de sistemas orgánicos/inorgánicos. Para obtener un material con propiedades diferentes a los materiales convencionales se requiere una dispersión uniforme de las nanopartículas en la matriz y una gran interacción interfacial entre los dos materiales. La compatibilidad se debe principalmente al tamaño de la unidad estructural y a su relación superficie/volumen ¹²². Si el área superficial para una masa determinada aumenta, el esfuerzo también. Entonces el efecto reforzante se incrementa cuando el tamaño de la partícula decrece, ya que las cadenas poliméricas están restringidas en su movimiento. Las cadenas cercanas a la superficie no tienen la movilidad de las cadenas en el centro del polímero ¹²³.

Los factores estructurales de la nanopartícula (tamaño, morfología y la distribución), la composición y las propiedades de interfase polímero-partícula tienen gran influencia en el comportamiento del nanocompuesto. La composición química de las fases se relaciona directamente con el uso final de los materiales que requieren un manejo y proceso específicos. En el comportamiento del material también se deben tomar en cuenta la composición y la pureza de las fases, así como la estequiometría en la combinación de las mismas. Otro factor importante es el número y la naturaleza de las interacciones entre las fases constituyentes, ya que el número de interfases en

materiales nanoestructurados suele ser elevado. Todos estos factores son importantes en la síntesis de estos materiales ¹²⁴.

Los avances tecnológicos nos han llevado al desarrollo de nanomateriales o materiales compuestos reforzados, sin olvidar buscar procesos de bajo costo. Para ello se ha investigado en temas como son: el desarrollo de cargas y/o reforzantes avanzados (inorgánicos), desarrollo tecnológico y de procesamiento y la implementación de nuevas aplicaciones.

1.3.1 Síntesis de nanocompuestos poliméricos.

La síntesis de los nanocompuestos poliméricos ha atraído considerablemente la atención debido a que podemos mejorar las propiedades de los polímeros y extender sus aplicaciones. Los métodos más comunes para preparar estos nanocompuestos son: polimerización “*in situ*”, intercalación del monómero o modificación del monómero, covalcanización, disolvente común e intercalación en un polímero fundido ³. El paso crítico en la elaboración de nanocompuestos con una dispersión homogénea es la compatibilidad entre las fases. Con respecto a la producción de nanocompuestos poliméricos en estado fundido el proceso más usado ha sido el de extrusión. En éste, la obtención de una exfoliación completa y una dispersión uniforme de las partículas en la matriz polimérica dependen del grado del esfuerzo de corte y del esfuerzo elongacional alcanzado en el proceso ¹²⁵. Los estudios de materiales compuestos partícula/polímero han mostrado que la distribución de partículas en las matrices poliméricas depende principalmente del tamaño de partícula, la interacción partícula/polímero, el peso molecular del polímero y la densidad del polímero injertado ¹²⁶.

Las partículas del orden de nanómetros tienen una gran relación superficie/volumen y pueden tener fuertes interacciones con la matriz polimérica. Se pueden obtener propiedades mecánicas mejoradas (módulos de Young altos, resistencia, dureza, etc.) en comparación con el polímero virgen. Las propiedades del compuesto resultante dependen de la concentración del aditivo, de su forma y tamaño, así como el tipo de interacción con la matriz polimérica ¹²⁷.

Varios tipos de partículas inorgánicas del orden de los nanómetros, tal como TiO₂, CaCO₃, SiO₂, arcillas y BaSO₄, han sido utilizadas como refuerzos en la preparación de materiales compuestos orgánicos/inorgánicos. Sin embargo, el problema más sobresaliente para la aplicación de estos materiales compuestos es la distribución y

dispersión de las nanopartículas en matrices poliméricas. Por ejemplo, la aglomeración de nanopartículas tiende a demeritar las propiedades mecánicas de los materiales resultantes ¹²⁸.

1.3.2 Nanocompuestos poliméricos con BaSO₄.

Yao C. y Yang G. ¹²⁹ por medio de una polimerización “*in situ*” fabricaron un nanocompuesto de poli(tereftalato de trimetileno) (PTT) con BaSO₄. La morfología de los nanocompuestos fue estudiada por MET, la cual muestra que no se formaron aglomerados de BaSO₄ hasta el 8 % de su contenido. La termogravimetría reveló un pico (triple) endotérmico en las muestras con 4 %. El porcentaje de cristalinidad fue aumentado con la introducción del BaSO₄, lo cual indica que el BaSO₄ podría inducir una cristalinidad uniforme. Adicionalmente el comportamiento reológico mostró que las curvas del módulo de almacenamiento (G') y de pérdida (G'') se modifican con la adición de BaSO₄ a valores de módulos altos. Todas las muestras exhiben un adelgazamiento al corte. Con 8 % se observa una viscosidad equivalente a la del polímero virgen. Por lo tanto, con contenidos menores a 4 % las partículas se dispersan mejor. Por otro lado Wang y cols. ¹³⁰ con el mismo sistema dispersaron porcentajes de 2 a 12 %. Al aumentar la concentración a 16 % se observaron aglomerados. La tasa de cristalización del nanocompuesto se incrementó con la adición del BaSO₄. Las partículas de BaSO₄ generaron esferulitas uniformes y de menor tamaño que las observadas en el PTT virgen. Qu y cols. ¹³¹ prepararon un nanocompuesto con un copoliéster (modificado con fósforo) mezclado con BaSO₄ vía polimerización “*in situ*”. El compuesto obtenido presentó un efecto importante en la flamabilidad del PET, ya que el material exhibió un comportamiento antigoteo y disminuyó la tasa de liberación de calor. Sin embargo, la estabilización térmica oxidativa no tuvo un cambio considerable comparada con el polímero precursor. Ujhelyiová y cols. ¹³² prepararon mezclas de polipropileno con 30, 50, 60 y 70 % de BaSO₄ con el objetivo de analizar los procesos de cristalización y nucleación. Las muestras presentaron interacciones débiles (mínimas) del aditivo con la matriz polimérica. Lai y cols. ¹³³ estudiaron el comportamiento reológico y las interacciones del sistema policarbonato-micro BaSO₄. La mezcla exhibió una reducción de la viscosidad en comparación con el policarbonato puro, indicando que el sulfato de bario modifica la movilidad del polímero fundido. También proponen que las partículas de BaSO₄ interactúan con las cadenas poliméricas

de la matriz. Los oxígenos de los grupos carbonilos de policarbonato interactúan con los iones bario de las partículas de BaSO_4 . Otro nanocompuesto fue preparado por Qu y cols. a base de PET y BaSO_4 . Ellos reportan un efecto térmico debido a la introducción de las partículas ¹³⁴. Guo X. ¹³⁵ en su trabajo del sistema poli(éter-bloque-amida)copolímero con BaSO_4 a 10, 29 y 48 % encuentra que el BaSO_4 actúa como agente nucleante, sin embargo no demerita las propiedades mecánicas. Concluye que el balance sinérgico entre las propiedades mecánicas y la radiopacidad del compuesto está por debajo del 29 % de BaSO_4 .

1.3.2.1 Nanocompuestos poliméricos base poliuretano.

Recientemente se han reportado una amplia variedad de aditivos para obtener nanocompuestos de poliuretano, tal es el caso de la arcilla montmorillonita y arcillas modificadas ²⁷⁻³², nanotubos de carbón, carburo de silicio, negro de humo ³³, metales, aditivos inorgánicos y óxidos como el TiO_2 ³⁴.

Liu y cols. ³⁵ estudiaron el comportamiento reológico y el procesamiento de un poliuretano termoplástico mezclado con micropartículas de BaSO_4 . La reología y el proceso de extrusión usando un extrusor doble husillo fueron afectadas por la humedad y el aire que entraron a la suspensión al incorporar el refuerzo de BaSO_4 . Con la introducción del 20 % vol. de BaSO_4 al polímero (figura 1.11) se observó una disminución de la viscosidad y de la elasticidad (como manifestación de un módulo de almacenamiento pequeño a baja amplitud en un

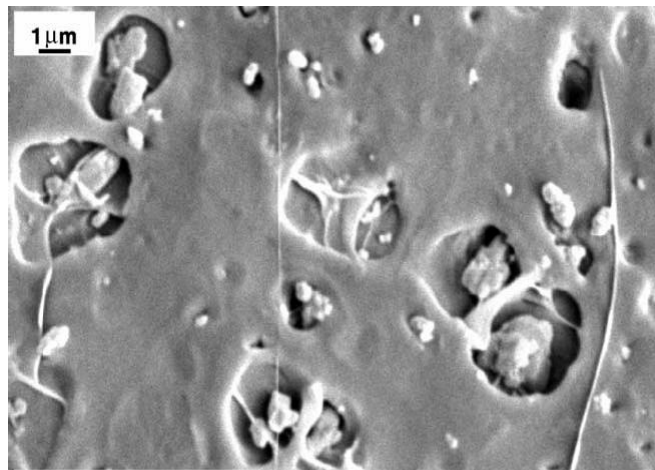


FIG. 1.10. Micrografía de aglomerados de BaSO_4 .

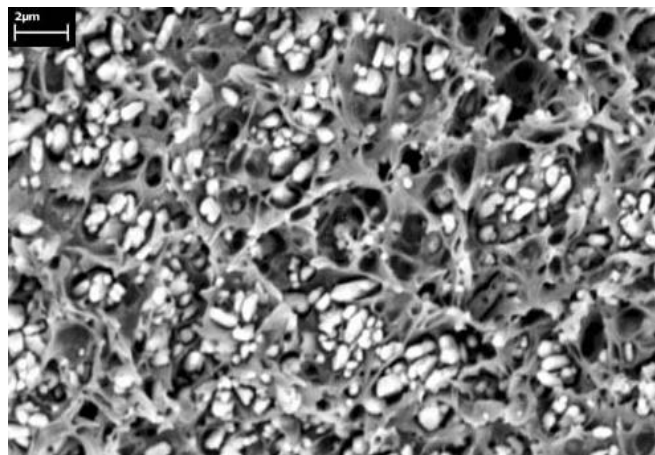


FIG. 1.11. Micrografía de la porosidad del sistema 20 % BaSO_4 -PU. [G. Lu. *Polym. Eng. Sci.* 2000].

flujo oscilatorio) en comparación con el polímero virgen en un intervalo de temperatura de 190 a 200°C. Las moléculas de agua adsorbidas sobre la superficie del BaSO₄ hidrolizaron a la cadena polimérica, generando una disminución en el peso molecular. Sin embargo, este fenómeno no es suficiente para explicar la disminución de la viscosidad y la elasticidad de la suspensión. Ellos demostraron que el factor más importante en la reducción del valor de elasticidad y viscosidad es la humedad que contiene el aire que entra en el extrusor durante la alimentación del BaSO₄. Este aire que es acarreado con el refuerzo en el extrusor hidroliza al poliuretano y provee la generación de una espuma.

1.3.2.2 Nanocompuestos poliméricos base polioximetileno.

G. Zachariev y cols.¹³⁶ estudiaron el proceso de fractura del poliacetal reforzado con fibra de vidrio sujeto a un esfuerzo de tensión durante un período corto de tiempo. Se usó un modelo teórico para analizar el daño en el material y para la tasa de carga aplicada. La acumulación del daño depende del porcentaje de carga aplicada y no del tiempo aplicado. J. Chen¹³⁷ usó un método de modificación superficial de nano-silica y una polimerización vía injerto de tolueno 2,4-di-isocianato (TDI) con poliacetal, obteniendo una tasa de injerto de 79.6 %. Esta tasa es mayor que la presentada para el poliacetal injertado directamente. H. Rudolph y cols.¹³⁸ estudiaron la micro interfase del material compuesto: fibra de vidrio/polioximetileno por medio de una técnica de refracción de rayos X. Este método reveló la superficie interna y la concentración interfacial en nanómetros. Se determinó fácilmente la ubicación de las fracturas y los tamaños de poro. La caracterización fue no destructiva y se realizó después de aplicarle una carga mecánica. R. Piticescu y cols.¹³⁹ estudiaron un copolímero basado en anhídrido maleico/ hidroxiapatita. Desarrollaron la investigación en tres direcciones: Síntesis, caracterización y pruebas de citotoxicología del nanocompuesto. T. Creasy y cols.¹⁴⁰ encontraron que en un proceso de corte a gran escala, se puede controlar la orientación de las fibras en el nanocompuesto fibra de vidrio/ poliacetal. Sin embargo, esta orientación depende de la ruta de su procesamiento. K. Strazar y cols.³⁸ cuantificaron la cantidad de partículas de BaSO₄, poliacetal y la mezcla BaSO₄/poliacetal en el tejido periprotésico. La importancia de este estudio es observar la actividad biológica en el tejido alrededor de una prótesis de poliacetal, usando un micro haz de protones en una sección de tejido delgado para identificar (análisis

elemental) las partículas “revestidas” de tejido y determinar su distribución en el tejido periprotésico.

Uso de materiales de sulfato de bario en medicina.

Algunas de las aplicaciones médicas de estos materiales compuestos con sulfato de bario se basan en el principio de que estos materiales son biocompatibles y promueven el crecimiento del tejido óseo. Por lo tanto se han elaborado prótesis dentales o se ha empleado como cemento óseo en la fijación de prótesis ortopédicas, en este último, cuando se adiciona con polimetilmetacrilato. También el BaSO_4 es susceptible de adicionarse con antibióticos como gentamicina, lo cual pretende reducir el riesgo de infecciones protésicas.

1.3.3 Radiopacidad.

La denominación rayos X designa a una radiación electromagnética, invisible, capaz de atravesar cuerpos opacos y de imprimir las películas fotográficas. La longitud de onda está entre 10 a 0.1 nm. En 1895 el físico alemán Wilhelm Conrad Rontgen descubrió lo que hoy conocemos como “Rayos X” mientras llevaba a cabo experimentos con un tubo de rayos catódicos en el Instituto de Física de la Universidad de Wurzburg. Por su descubrimiento Rontgen recibió el primer premio Nobel de Física en el año de 1901, y sugirió la utilización de los rayos X en la medicina. La formación de una imagen radiográfica involucra tres etapas: la producción de los rayos X, el transporte de esta radiación a través del paciente y la detección de la radiación transmitida. Los rayos X se producen siempre que una sustancia es irradiada con electrones de alta energía. Un tubo convencional de rayos X consiste básicamente de un cátodo y un ánodo colocados dentro de un envase de vidrio al vacío. El cátodo consiste de un filamento de tungsteno que al ser calentado emite electrones. Estos electrones son acelerados, debido a una diferencia de potencial aplicada entre el cátodo y el ánodo, hacia un blanco montado en el ánodo. Los electrones al ser frenados en el blanco, emiten radiación electromagnética con un espectro continuo de energías entre 15 y 150 KeV ¹⁴¹⁻¹⁴², que es lo que se conoce como rayos X. El número atómico del material del que está construido el blanco y la velocidad del haz de electrones, determinan la energía máxima y la forma del espectro. Generalmente, los rayos X pueden ser usados para

visualizar dispositivos médicos o implantes en el cuerpo. Éstos constituyen una herramienta ideal para sondear, de manera “no invasiva”, el interior del cuerpo humano.

Los agentes radiopacos son generalmente introducidos en dispositivos biomédicos debido a la necesidad de determinar la ubicación de partes plásticas de diámetros pequeños en el cuerpo ¹⁴². Estos marcadores son insolubles en el organismo y no son metabolizados. La radiopacidad está relacionada de manera proporcional con el número atómico (número de electrones en un átomo) del elemento o material y su densidad. La atenuación es el cambio en el número de fotones en el haz incidente (rayos X) debido a la interacción con el absorbedor ¹⁴³.

TABLA 1.2. Descripción de número atómico y coeficiente de atenuación de diferentes materiales. ¹⁴⁴

Elemento o material	Número atómico o num. atómico efectivo	Coefficiente de atenuación lineal a 50 KeV, cm⁻¹
Hidrógeno	1	0.000028
Carbón	6	0.417
Grasa	6.46	0.1925
Agua	7.51	0.2245
Músculo	7.64	0.2330
Aire	7.78	0.000247
Nitrógeno	7	0.000228
Oxígeno	8	0.00028
Hueso	12.31	0.573
Titanio	22	5.46
Hierro	26	15.42
Cobalto	27	18.94
Bromo	35	13.29
Zirconio	40	40.04
Yodo	53	60.76
Bario	56	49.68
Tantalio	73	94.95
Platino	78	149.08
Oro	79	140.12
Plomo	82	91.17
Bismuto	83	82.12
Níquel	28	21.98

La radiopacidad es proporcional al coeficiente de atenuación lineal y al grosor del material absorbedor. Una manera de cuantificar esta absorción característica es con el coeficiente de atenuación atómica, el cual está directamente relacionado con el

coeficiente de atenuación lineal y el número atómico del elemento absorbedor. Para hacer un implante radiopaco la sustancia que absorbe rayos X puede ser mezclada o depositada en el material. Los marcadores candidatos para ser radiopacos deben tener números atómicos más altos que los elementos presentes en el cuerpo y deben ser biocompatibles. Elementos como el zirconio, bario, bismuto y yodo son conocidos como no tóxicos en ciertas concentraciones y son candidatos para hacer radiopaco a un polímero en un implante, debido a sus altos números atómicos y biocompatibilidad. La tabla 1.2 presenta algunos elementos o materiales, sus números atómicos y los coeficientes de atenuación lineal.

1.3.3.1 Radiopacidad del sistema BaSO₄-matriz polimérica.

El desarrollo de un sistema radiopaco se basa en la necesidad de localizar las partes plásticas de diámetros pequeños insertadas en el cuerpo (prótesis, catéteres, entre otros dispositivos). Para esto se necesita que el dispositivo médico tenga un contraste de densidad óptico moderado. Un marcador perceptible a los rayos X comúnmente usado es un filamento polimérico o listón cargado con un aditivo opaco a los rayos X, como es el caso del sulfato de bario (coeficiente de atenuación lineal a 50 KeV = 50 cm⁻¹), lo que hace radiopaco a un polímero dentro del implante^{142,145}. Debido a que los polímeros son difíciles de detectar por rayos X, el sulfato de bario ha sido adicionado para hacer materiales poliméricos visibles mediante fluoroscopia y mediante técnicas de rayos X (radiografías)¹⁴⁶, lo cual permite identificar su posición exacta en el cuerpo humano con fines diagnósticos.

1.3.4 Biocompatibilidad del nanocompuesto.

Todos los metales tienen niveles óptimos de concentración, por encima de los cuales resultan tóxicos. La toxicidad de un metal depende de su vía de administración y del compuesto químico al que está ligado. En cambio, la combinación de un metal con el azufre, en forma de sulfuro, da lugar a un compuesto menos tóxico que el hidróxido u óxido correspondiente, debido a que el sulfuro es menos soluble en los fluidos corporales que el óxido. El límite máximo permisible de bario en agua de acuerdo a la Norma Oficial Mexicana, PROY-127-SSA1-250-2007 es 0.7 mg/L. En el cuerpo

humano, los efectos tóxicos del BaSO₄ comienzan con dosis de 200 mg y la concentración mínima letal oscila entre 1 a 30 g¹⁴⁷.

Llamamos biocompatible a un material que presenta ciertas propiedades, las cuales no deben sufrir degradación dentro del cuerpo y no debe causar ninguna reacción adversa¹⁴⁸. Actualmente en la práctica de la medicina cotidiana se emplean catéteres de poliuretano recubiertos de ciertos antibióticos como la clorhexidina, entre otros. Además de emplear los dispositivos biomédicos para administrar medicamentos también se han empleado para diagnóstico¹⁴⁹. Los polímeros se utilizan extensamente como materiales de implantes porque sus características físicas son muy similares a las de los tejidos¹⁵⁰. El poliuretano 2363-65 es un elastómero termoplástico grado farmacéutico, usado en aplicaciones médicas. El poliacetal Delrin es un polímero fácil de fabricar con características físicas que incluyen una alta resistencia mecánica, a la deformación y a la fatiga. Por ello se ha propuesto para el uso de prótesis¹⁵¹. Asimismo, se ha reportado en la literatura^{1,15-18,142-146,151-152} que los componentes del sistema nanocompuesto BaSO₄-polímero se consideran no tóxicos y biocompatibles. Los polímeros pueden ser mezclados con sulfato de bario antes de moldearse o extrudirse para adquirir la propiedad de ser radiopacos¹⁵³.

Capítulo 2: Desarrollo experimental.

En este capítulo se describen los materiales y equipos, así como la caracterización empleada para cada producto. Finalmente, se describe el procedimiento experimental desarrollado.

2.1 Reactivos químicos y materias primas.

En este trabajo se utilizaron los siguientes reactivos:

- ♦ Cloruro de bario, $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (Baker, 99.9 %).
- ♦ Sulfato de sodio, Na_2SO_4 , (Baker, 99 %).
- ♦ Sal del ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) $\text{EDTA} \cdot 2\text{Na} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Baker, 99.9 %). $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.
- ♦ Poliacrilato de sodio (PA-Na^+) (Fluka, 99 %) $M_n = 5100$ g/mol.
- ♦ Polímero asociativo HASE, por sus siglas en inglés Hydrophobically alkali-soluble emulsion polymer, (HASE) (Primal TT-935; Rohm and Haas).
- ♦ 2-amino-2-metilpropanol (AMP).
- ♦ Dimetilsulfóxido (DMSO) $(\text{CH}_3)_2\text{S}=\text{O}$ (Aldrich, 99.9 %). En la tabla 2.1 se comparan las propiedades físicas del DMSO con las del agua.
- ♦ Malla molecular Zeolita 4 Å, Linde. $\text{Na}_{12}\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48} \cdot 27\text{H}_2\text{O}$.
- ♦ Agua destilada.

Los polímeros que se utilizaron como materiales de investigación fueron:

- ♦ Poliuretano Pellethane 2363-65D Thermoplastic Polyurethane Elastomer, producido por Dow Chemical Company.
- ♦ Poliacetal llamado polioximetileno (POM), con nombre comercial: Delrin II 150SA NC010 de la compañía DuPont.
- ♦ Agente antiespumante A-204 ó A-289 (a base de silicones, R-Si-O-R, sustancia químicamente estable e inerte) de Aldrich (99.9 %), el cual fue utilizado para evitar la espumación de la mezcla polimérica.

A continuación se presenta una breve descripción de algunas propiedades importantes de los reactivos empleados:

EDTA: Ácido etilendiaminetetraacético disódico. Es un agente quelante y estabilizante. Su peso molecular es 372.24 g/mol y su fórmula molecular $C_{10}H_{18}N_2Na_2O_{10}$. El ácido etilendiaminetetraacético es un ácido poliprótico y un ligando hexadentado, enlazándose a través de cuatro grupos carboxilato (átomos de oxígeno) y dos grupos amino (nitrógeno). El ligante es una base de Lewis (sustancia capaz de donar uno o más pares de electrones). Por otra parte el átomo metálico (en su estado neutro o carga positiva) actúa como ácido de Lewis al aceptar (y compartir) pares de electrones provenientes de las bases de Lewis. De esta manera, los enlaces metal-ligante casi siempre son enlaces covalentes coordinados, también conocidos como enlaces dativos (en el cual uno de los átomos cede dos electrones). El EDTA puede representarse como YH_4 cuyas constantes de disociación de los grupos ácidos son: $K_1=1.02 \times 10^{-2}$, $K_2=2.14 \times 10^{-3}$, $K_3=6.92 \times 10^{-7}$, $K_4=5.5 \times 10^{-11}$. El ion EDTA, Y (con carga -4) forma complejos muy fuertes 1:1 con muchos iones metálicos M, según la ecuación $M^{+n} + Y^{-4} \leftrightarrow MY^{n-4}$, y la constante de formación (o constante de estabilidad) K_f esta dada por $K_f = [MY^{n-4}]/[M^{+n}][Y^{-4}]$. La K_f para el complejo [EDTA-Ba]²⁻ es 5.8×10^7 . El EDTA además de poseer propiedades de ligando, también es un ácido débil. La forma totalmente protonada de EDTA H_6EDTA^{2-} , es un ácido débil hexaprótico con valores sucesivos de pK de: $pK_1=0.0$, $pK_2=1.5$, $pK_3=2.0$, $pK_4=2.7$, $pK_5=6.1$, $pK_6=10.2$. Los cuatro primeros valores de pK se refieren a los protones carboxílicos y los dos últimos a los de los átomos de nitrógeno¹⁵⁴⁻¹⁵⁶. Su estructura puede representarse como se muestra en la figura 2.1.

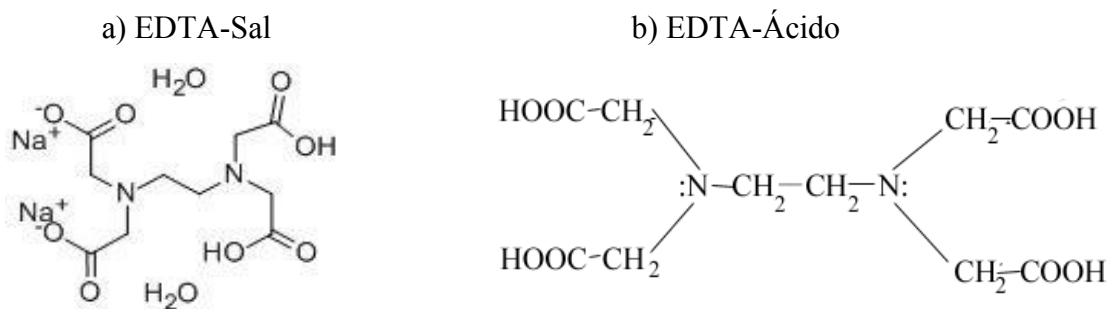


FIG 2.1 Estructura química del EDTA.

El HASE es un polímero asociativo soluble en pH básico (~9). Los polímeros asociativos son polímeros hidrosolubles a los cuales se les injertan grupos hidrófobicos con la finalidad de promover un mayor número de interacciones. El HASE tiene un peso molecular promedio de 92071 g/mol, una viscosidad de 8 Pa·s y

una concentración de 28 % en peso. En la siguiente imagen se muestra una representación general de su estructura.

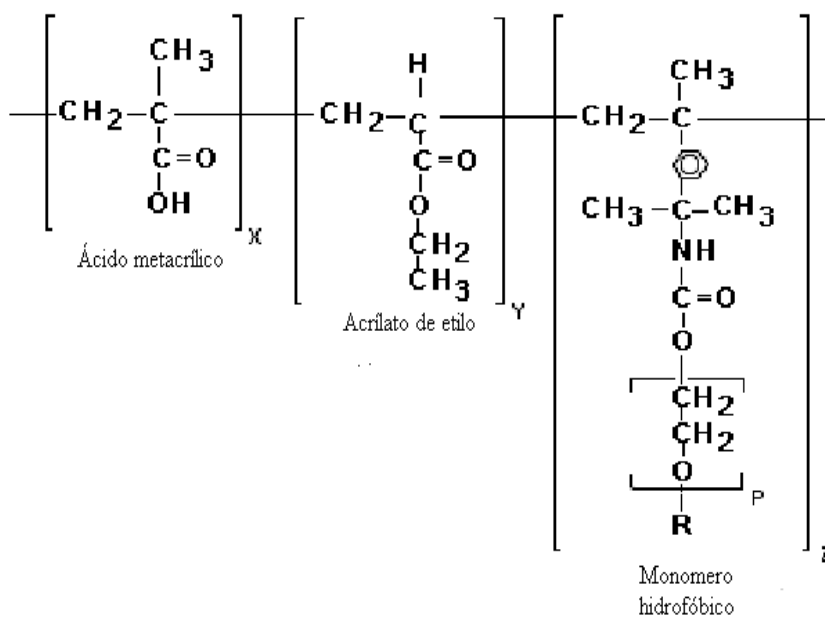


FIG 2.2 Estructura generalizada para el HASE.

TABLA 2.1. Propiedades físicas del DMSO - H₂O

Propiedades Físicas	DMSO	H ₂ O
Momento dipolar (D)	4.3	1.84
Constante dieléctrica	46.70	78.30
Viscosidad (cP)	1.99	0.89
P. Vapor 20°C (mm Hg)	0.41	15.0
Parámetro de solubilidad (MPa ^{1/2})	26.4	48.0

EL DMSO es un disolvente orgánico, polar y miscible. Es líquido a temperatura ambiente, aprótico, no es tóxico y con temperatura de ebullición de 189°C. Aun cuando este disolvente no se ioniza de manera considerable, es un buen disolvente coordinante, debido a su polaridad (alta). En la tabla 2.1 se presentan las propiedades físicas de DMSO y se comparan con las del agua. El valor del momento dipolar del DMSO es mayor que el del H₂O, lo cual indica su gran capacidad de solvatación dada la facilidad con la que pueden interactuar fuertemente con muchas moléculas o iones mediante interacciones tipo ión-dipolo o dipolo inducido. La constante dieléctrica indica la capacidad del disolvente de solvatar, aislar y estabilizar cargas. Es una medida de la polaridad del disolvente y en el caso del

DMSO tiene la mitad del valor que presenta el agua. El valor de la viscosidad para el DMSO es mayor lo cual favorece procesos de difusión lentos disminuyendo el choque entre partículas y reduciendo la agregación o crecimiento de las nanopartículas. Por lo tanto el DMSO resulta ser un buen candidato para estabilizar una dispersión debido a su viscosidad.

TABLA 2.2. Propiedades físicas del PU (Pellethane 2363-65D termoplástico).

^(a) Propiedades	Método de ensayo	Valores ⁽¹⁾
Físicas		
Gravedad específica	ASTM D 792	1,17
Mecánicas		
Dureza, Shore (+/-4)	ASTM D 2240	62D
Módulo de tensión a	ASTM D 412	
Elongación del 50%, MPa		16,2
Elongación del 100%, MPa		20,0
Elongación del 300%, MPa		34,5
Resistencia última a tracción, MPa	ASTM D 412	44,5
Elongación, %	ASTM D 412	450
Elongación permanente después de la rotura, %	ASTM D 412	50
Deformación permanente a compresión	ASTM D 395 Método B	
22 horas a 25°C, %		30
22 horas a 70°C, %		35
Módulo a flexión, MPa	ASTM D 790	221
Térmicas		
Temperatura de reblandecimiento Vicat, °C	ASTM D 1525	107
Coefficiente de dilatación térmica lineal, 10^{-6} mm/mm/°C	ASTM D 696	104
Temperatura de transición a estado vítreo, °C	DSC	-
Reológicas		
Indice de fluidez, 224°C, 2160 g, g/10 min	ASTM D 1238	40
Información de proceso		
Temperatura de secado recomendada, °C		100–110
Temperatura de fusión recomendada (moldeo), °C		210–225
Temperatura de fusión recomendada (extrusión), °C		205–220
Temperatura de moldeo recomendada, °C		15–60

(a)Esta resina se ha sometido a pruebas de biocompatibilidad con arreglo a las directrices de US Pharmacopoeia XXII Clase VI.

(1)Valores característicos. No deben considerarse especificaciones. Los usuarios deben confirmar los resultados con sus propias pruebas.

TABLA 2.3. Propiedades físicas del POM Delrin®.

ASTM	Propiedades	Homopolímero
<i>Físicas</i>		
D792	Densidad (lb/in ³) (g/cm ³)	0.051 1.41-1.44
D570	Absorción de agua, 24 hrs. (%)	0.2
<i>Mecánicas</i>		
D638	Fuerza de tensión (psi)	11,000
D638	Módulo de tensión (psi)	450,000
D638	Elongación al rompimiento (%)	30
D790	Fuerza de flexión (psi)	13,000
D790	Módulo de flexión (psi)	450,000
D695	Fuerza de compresión (psi)	16,000
D695	Módulo de compresión (psi)	450,000
D785	Dureza, Rockwell	M89 / R122
D256	IZOD Impacto (ft-lb/in)	1.0
<i>Térmicas</i>		
D696	Coefficiente de expansión térmica lineal (x 10 ⁻⁵ in./in./°F)	4.70
D648	Calor de deflexión (°F / °C) a 264 psi	250 / 121
D3418	Temperatura de fusión (°F / °C)	347 / 175
-	Temperatura máx. de operación (°F / °C)	180 / 82
C177	Conductividad térmica (BTU-in/ft ² -hr-°F) (x 10 ⁻⁴ cal/cm-sec-°C)	2.5 8.6

2.2 Instrumentos y equipos.

Los equipos de procesamiento fueron: Un extrusor Haake Rheocord 90 TW100 doble husillo contrarrotatorio de 331 mm de longitud. Éste fue usado para mezclar los gránulos de polímero y las partículas de BaSO₄. Las determinaciones mecánicas fueron hechas en una máquina Instron modelo 1125 con base en la norma ASTM D638-91. Todas las materias primas fueron previamente secadas en un

deshumidificador Pagani Leeson Latinoamérica, modelo DHF-25. Posteriormente el polímero resultante fue cortado en un molino de cuchillas de baja velocidad de la marca Colortronic, modelo M82L. Finalmente los gránulos de la mezcla polimérica (polímero + BaSO₄) se moldearon en una máquina de inyección marca Mannesman Demag Ergotech 50-200 compact con un diámetro de husillo de 25 mm y una relación L/D=20.

2.3 Metodología experimental.

La obtención de los nanocompuestos poliméricos se presenta en dos etapas: La síntesis de las nanopartículas y la preparación del nanocompuesto. A continuación se presenta la metodología de esta investigación, donde los dos primeros puntos corresponden a la primera etapa y el resto a la segunda.

- 1.- Desarrollo de la ruta de síntesis para la obtención de nanopartículas de BaSO₄.
- 2.- Determinación de las condiciones de reacción de síntesis.
- 3.- Mezcla de las nanopartículas con la matriz polimérica en estado fundido por medio de un extrusor doble husillo.
- 4.- Moldeo por inyección de las probetas para su posterior caracterización.
- 5.- Evaluación y caracterización mecánica, térmica, reológica, microscópica.
- 6.- Pruebas de radiopacidad.

2.3.1 Síntesis de las nanopartículas.

Las nanopartículas empleadas en este estudio fueron aglomerados esféricos de tamaño nano y micro-métricos, tipo “ciclos” y fibras de BaSO₄. La ruta de síntesis de las partículas de BaSO₄ se llevó a cabo por medio de una reacción de precipitación, usando un agente estabilizante para controlar el tamaño, la forma y la distribución de tamaño de partícula.

En la figura 2.3 se presenta una representación esquemática del proceso de formación del BaSO₄. Asimismo, se realizaron variaciones en las condiciones de reacción: pH, tiempo de crecimiento de la partícula, agente estabilizante, concentración [complejo]/[Ba²⁺] y medio de reacción. Los agentes estabilizantes utilizados fueron: EDTA, poliacrilato de sodio y HASE. En medio acuoso se varió la concentración con EDTA en relación al bario en 0.5, 0.1 y 0.01.

Cabe señalar que el orden en que los reactivos se agregan puede modificar la morfología y el tamaño uniforme de la partícula, ya que la formación de la especie intermediaria (agente estabilizante- Ba^{2+}) es un factor determinante en el mecanismo de nucleación y crecimiento.

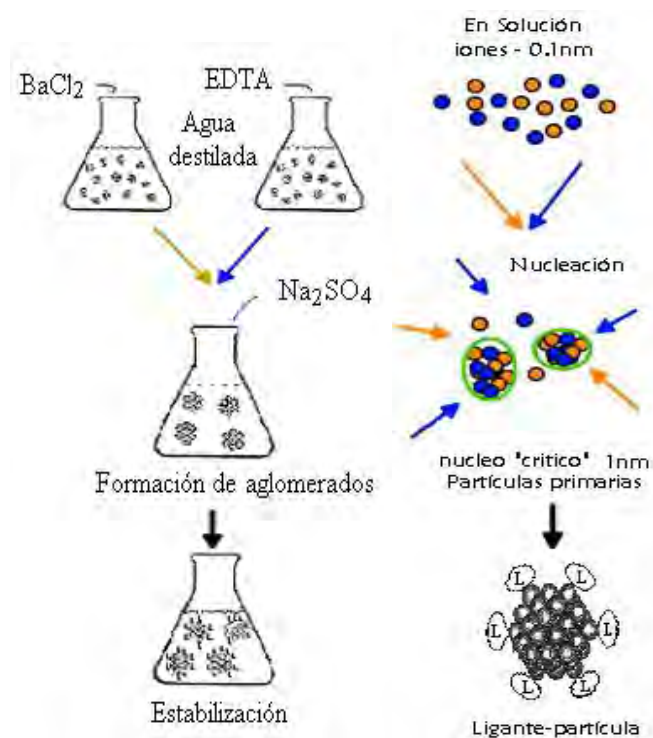


FIG. 2.3. Representación esquemática de la formación del BaSO₄.

Precipitación en medio acuoso.

- *Precipitación de agregados de BaSO₄ en presencia de EDTA.*

Se preparan 100 mL de una disolución 0.1 M de BaCl₂ y 100 mL de 0.1 M de EDTA. Las disoluciones se mezclan bajo agitación a temperatura ambiente. A continuación se ajusta el valor del pH con una disolución de HCl. Para estudiar la influencia de este parámetro se realizó un experimento en el cual se varió el pH entre 4 y 8. Posteriormente se agregó una tercera disolución de 100 ml 0.1 M de Na₂SO₄. El precipitado resultante fue decantado y lavado con agua destilada. Una variante para lavar el precipitado es usar etanol y colocarlo en un aparato de ultrasonido por 30 min. Finalmente, las partículas obtenidas se secaron a una temperatura de 110°C por 24 h.

Para determinar la influencia del EDTA en el tamaño y la morfología de las nanopartículas se realizó un experimento a pH=4 donde se disminuyó la concentración del EDTA a 0.05 M, 0.01 M y 0.001 M.

El otro parámetro que se varió en esta síntesis fue el tiempo de envejecimiento. En este caso se trabajó a pH=4 y a una concentración de EDTA de 0.1 M. La disolución obtenida se dejó envejecer por 1, 9 y 180 días.

- *Preparación de agregados de BaSO₄ en presencia de poliacrilato de sodio.*

Se mezclan 100 mL de una disolución 0.1 M de BaCl₂ y 100 ml de PA-Na⁺ a una concentración de 0.1 M. Del mismo modo que en el caso del EDTA se modificó el pH, también en este experimento se varió el pH de 4 a 8. A continuación se agregan 100 mL de una disolución 0.1 M de Na₂SO₄ bajo agitación y temperatura ambiente. La reacción se dejó en reposo por 7 días. Posteriormente se decanta el precipitado y se lava con agua destilada. La muestra se seca a 110°C por 24 h.

- *Preparación de agregados de BaSO₄ en presencia de HASE.*

La reacción se llevó a cabo en una disolución 0.5 M de 2-amino-2-metilpropanol (AMP) y 2 % en peso de HASE como medio de reacción. El pH fue ajustado a 9. Después se agregó una disolución 0.1 M de BaCl₂ y otra 0.1 M de Na₂SO₄ al medio de reacción. El precipitado obtenido se lavó con agua destilada y se secó a 110°C por 24 h.

Precipitación en medio orgánico.

- *Preparación de agregados de BaSO₄ en presencia de EDTA en DMSO.*

Para trabajar con DMSO se necesita primero eliminar la humedad, ya que es un disolvente higroscópico. Para esto se puso en contacto con el disolvente durante 24 h una malla o tamiz molecular de zeolita 4 Å, previamente activada a 500°C por 16 h¹⁵⁷. Las zeolitas están formadas por estructuras con poros o cavidades que permiten el intercambio de cationes o moléculas de agua¹⁵⁸. Una vez seco el DMSO se disuelven por separado 2.19 g de BaCl₂ en 200 mL de DMSO y 3.21 g de EDTA en 200 mL de DMSO a 60°C y se agitan vigorosamente durante 30 min. Posteriormente, las disoluciones son mezcladas y se adiciona 1.42 g de Na₂SO₄ manteniendo la agitación y el calentamiento. Esta síntesis se realizó bajo atmósfera inerte. Una vez formado el precipitado la solución se decantó y las partículas se secaron en un horno a vacío a 110°C por 24 h para eliminar el disolvente residual.

- *Preparación de agregados de BaSO₄ en presencia EDTA en DMSO-5 % vol H₂O.*

Se agregó una alícuota de 5 % vol. de agua al DMSO. En este caso el procedimiento de síntesis es análogo a la precipitación en DMSO. La disolución coloidal obtenida se dejó envejecer por 9 días.

En la tabla 2.4 se resumen las condiciones experimentales utilizadas en cada una de las síntesis.

TABLA 2.4. Variaciones de las condiciones de reacción para la síntesis de BaSO₄.

Agente estabilizante	pH	Concentración del estabilizante	Tiempo de envejecimiento	Medio de reacción	Temperatura
EDTA	2	0.1 M	0	Agua destilada	Ambiente
EDTA	4	0.1 M	0 24 h 9 días 6 meses	Agua destilada/ DMSO	Ambiente
		0.5 M			
		0.01 M			
		0.001 M			
EDTA	6	0.1 M	0 24 h 5 días	Agua	Ambiente
EDTA	7	0.1 M	“	Agua	Ambiente
EDTA	8	0.1 M	42 h	Agua	Ambiente
Poliacrilato de Sodio	2	0.1 M	0	Agua	Ambiente
“	4	0.1 M	1,6,7,8,9 días	Agua	Ambiente
“	5	0.1 M	“	Agua	Ambiente
“	6	0.1 M	0 24 h 8-9 días	Agua	Ambiente
			0 24 h 8-9 días		
			0 24 h 8-9 días		
“	7	0.1M	0 24 h 8-9 días	Agua	Ambiente 40 °C 60°C
“	8	0.1M	“	Agua	Ambiente
HASE	6	0.1 M	0	Agua	Ambiente.
HASE	9	0.1 M	24 h	Agua	Ambiente
		0.05 M			
		0.01 M			
		0.001 M			

2.3.2 Preparación de los nanocompuestos poliméricos.

La preparación de los nanocompuestos polímero/BaSO₄ se llevó a cabo por medio de un proceso de extrusión. Primero, los gránulos de polímero fueron secados en un deshumidificador a 110°C por 12 h para lograr que el contenido de humedad estuviera por debajo de 0.06 % en peso. Es importante mencionar que la humedad influye en las propiedades físicas del material. Posteriormente, las partículas de BaSO₄ (6 g) de cada una de las morfologías obtenidas se agregaron a 600 g de gránulos de polímero con el agente A204 ó A289 al 0.5 % (3 g). El agente antiespumante a base de silicones también fue usado como agente dispersante. La mezcla polimérica final fue molida e introducida en una máquina de inyección por moldeo para obtener las probetas. Las condiciones de procesamiento (extrusión e inyección) se establecieron previamente de acuerdo a la temperatura de fusión del polímero y del comportamiento de éste al introducirse en el extrusor para determinar los parámetros de procesamiento (ver tabla 2.2 y 2.3). Se determinó la temperatura de fusión por DSC, con una velocidad de calentamiento de 10°C/min bajo atmósfera de nitrógeno, la cual fue de 170°C para el POM y 180°C para el PU. Las probetas obtenidas del proceso de inyección se caracterizaron mecánicamente y reológicamente. La prueba de tensión consiste en aplicar un esfuerzo para deformar y romper el espécimen. Las pruebas reológicas son muy importantes para entender la procesabilidad y la relación estructura-propiedad de los compuestos poliméricos en estado fundido. Entonces, la reología se refiere al estudio de la deformación, así como al flujo de materiales bajo la influencia de esfuerzos aplicados.

TABLA 2.5. Condiciones de procesamiento PU – POM

Formulaciones	Velocidad extrusión (RPM)	Temperatura Extrusión (°C)	Velocidad inyección (RPM)	Temperatura Inyección (°C)
		Zonas [§] : 1 – 2 – 3 – 4		Zonas ^{**} : 1 – 2 – 3 – 4
PU	5	175–180–180–188	60	180-210–210–220
PU/BaSO ₄ +A204	5	175–180–180–188	60	180-210–210–220
POM	25	180–180–185–185	60	220-210–210–200
POM/BaSO ₄ +A289	25	180–180–185–185	60	220-210–210–200

[§] La zona 1 en la extrusión es la tolva de alimentación y la zona 4 es el dado.

^{**} La zona 1 en la inyección es la alimentación y la zona 4 es la boquilla.

En las tablas 2.5 y 2.6 se indican las condiciones de operación y procesamiento del polímero virgen y del sistema mezclado con BaSO₄. El resto de las muestras (con diferentes morfologías y porcentajes) se procesan a las mismas condiciones termomecánicas. En la figura 2.4 se muestran los equipos empleados.

TABLA 2.6. Condiciones de inyección. PU – POM

Velocidad de inyección	40 - 30 cm/s
Parada de dosificación	86 - 82 cm ³
Tiempo de enfriamiento	35 - 50 s
Presión de inyección	14993 - 14993 psi

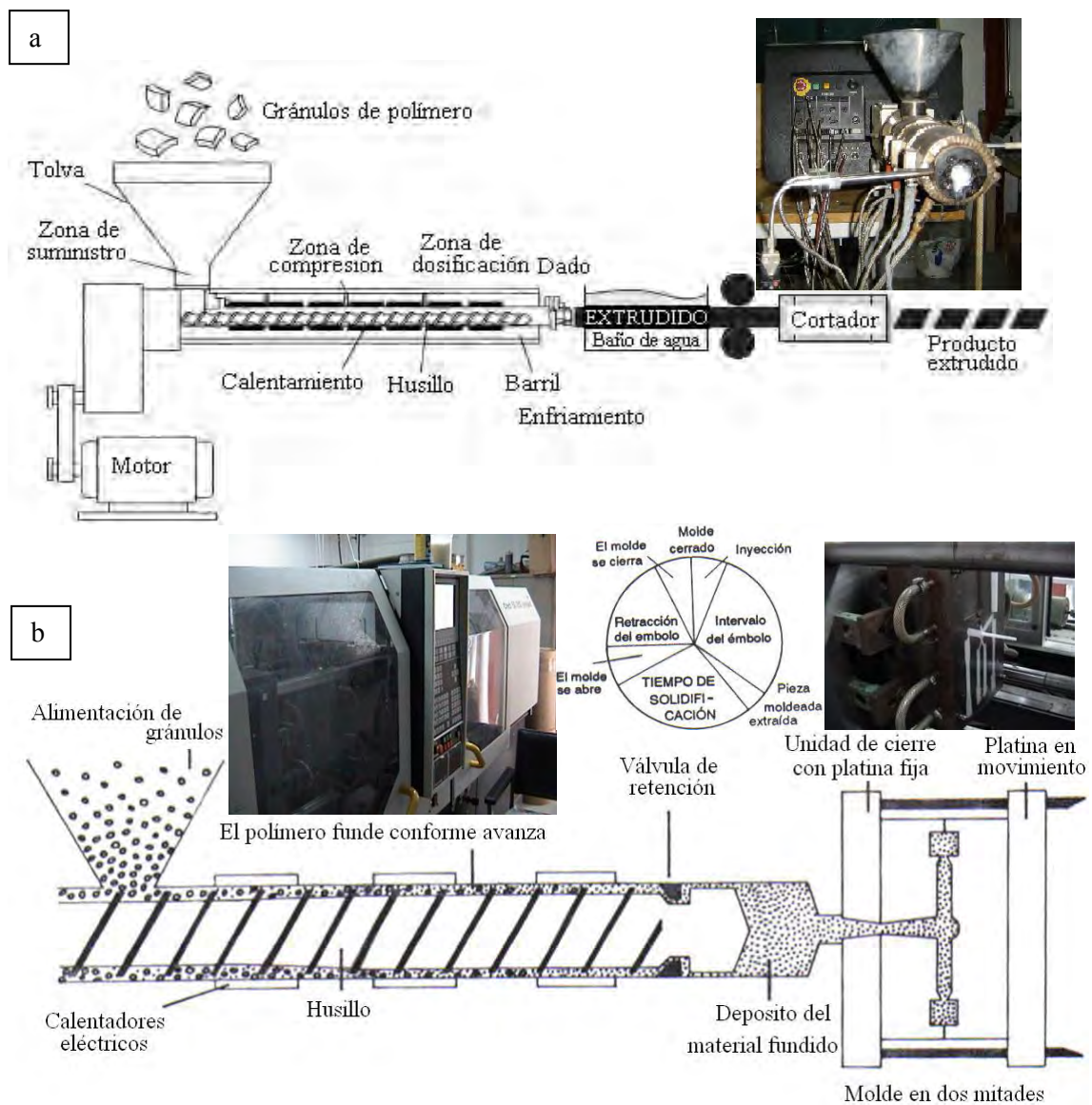


FIG. 2.4. Representación esquemática de un equipo de a) extrusión e b) inyección [R. Seymour. *Introduction to Polymer Chemistry*. 1995].

La mezcla PU/BaSO₄ fue extrudida con una velocidad del husillo de 5 RPM y un perfil de temperaturas de 175°C para la zona de alimentación, 180°C para el cañón y 188°C para el dado. El proceso de inyección se llevó a cabo a temperaturas de 180, 210, 210 y 220°C respectivamente. Se obtuvieron materiales compuestos con un contenido de partículas de BaSO₄ a 1, 2 y 3 %. En todos los casos se agregó 0.5 % en peso de A204. Se determinó la humedad en 0.07 %.

La mezcla POM/BaSO₄ se extrudió a 25 RPM y 0.5 % en peso (3 g) de A289. Se prepararon mezclas a 1, 2 y 3 % solamente con las nanopartículas agregadas esféricamente. Las temperaturas del proceso de extrusión fueron 180-180-185-185°C y las de inyección 220-210-210-200°C.

En la tabla 2.7 se describen las composiciones de las mezclas preparadas.

TABLA 2.7. Formulaciones de los nanocompuestos.

Formulación	PU/POM (g)	BaSO₄ (g)	Agente anti- espumante (g)
PU ó POM +...	595	-	3
+ 1 % BaSO ₄ con morfología esférica de tamaño nanométrico	595	6	3
+ 1 % BaSO ₄ con morfología esférica de tamaño micrométrico	595	6	3
+ 1 % fibras de BaSO ₄		6	3
+ 1 % ciclos de BaSO ₄	595	6	3
+ 2 % BaSO ₄ con morfología esférica de tamaño nanométrico	595	6	3
+ 3 % BaSO ₄ con morfología esférica de tamaño nanométrico	595	6	3

2.4 Caracterización de las muestras.

Los patrones de difracción de rayos X fueron obtenidos con un equipo Bruker–AXSD8-Advanced Diffractometer (CuK α , $\lambda=1.54184\text{\AA}$ a 35 KV y 30 μA con una velocidad de 1° 2 θ /min). Los estudios de microscopía se realizaron en un microscopio electrónico de barrido (MEB) de la marca Leica Stereoscan Scanning

modelo 440. Las muestras fueron recubiertas al vacío con una película delgada de oro en un equipo Coating Sputtering Jeol JFC-110. La estructura interna espacial de las fases y de los defectos en la estructura de las muestras se observaron por microscopía electrónica de transmisión (MET) con un microscopio Carl Zeiss EM910 con un voltaje de aceleración de 120 KV para el sistema polímero-partícula. Las muestras provenientes de las probetas de tensión del nanocompuesto previamente fracturadas, se cortaron en láminas delgadas (~70 nm) con un ultramicrotomo, provisto de cuchillas de diamante, en nitrógeno líquido. Para observar la estructura de las nanopartículas se utilizó un microscopio de transmisión de alta resolución (HRTEM) Jeol JEM-2010FASTEM a 200 KeV. Las muestras fueron preparadas por evaporación de una gota de la dispersión coloidal (suspensión acuosa) de las nanopartículas sobre una rejilla de cobre recubierta de carbono amorfo. La distribución de tamaños de partículas fue estimada de la medición de al menos 100 partículas observadas en las imágenes de HRTEM. El análisis morfológico de las fibras de BaSO₄ fue efectuado usando el programa SHAPE versión 7.1.2 basado en consideraciones geométricas de acuerdo a la metodología (BFDH) Bravais-Friedel-Donnay-Harker¹⁵⁹⁻¹⁶¹. El análisis térmico de las primeras muestras se llevó a cabo en un calorímetro diferencial modelo 910 y un analizador termogravimétrico modelo 951 de la compañía Dupont Instruments a una velocidad de calentamiento de 10°C/min en N₂. También se utilizó un equipo TA Advanced, Universal Analysis 2000 y Instruments modelo SDTQ600, un crisol de alúmina, a un flujo de 100 mL/min. En la interpretación de los resultados se usó el programa del equipo. La estabilidad térmica para los polímeros no pudo ser determinada por la degradación de la mezcla a temperaturas por arriba de 200°C. Los espectros de infrarrojo (IR) se realizaron en un equipo FT-IR Nicolet modelo 510P, usando bromuro de potasio para preparar las pastillas. Las pruebas de tensión fueron determinadas usando una máquina de pruebas universales INSTRON modelo 1125 con base a la norma ASTM D638-91 con dimensiones de lo=64 mm, espesor de 2.8 mm y ancho de 12.5 mm, a una velocidad de prueba de 50 mm/min. Las pruebas de resistencia al impacto se realizaron bajo la norma ASTM D256 tipo Izod-ranurado. Las mediciones reológicas del material fueron realizadas en un reómetro de esfuerzo controlado TA Instruments AR 1000-N con platos paralelos de 25 mm de diámetro a una temperatura de 190°C. Las muestras se sometieron a un proceso de secado a 110°C por 12 h previo al análisis. Las pruebas realizadas fueron flujo de corte en

2 | Desarrollo experimental

estado estacionario y flujo oscilatorio a 190°C. Flujo de corte en estado estacionario: Intervalo de deformación de 0.1 a 100 s⁻¹. El fluido de la prueba experimenta una deformación de tipo cortante y el equipo mide el torque necesario para mantener la velocidad angular. El estado estacionario se determinó cuando el valor del torque variaba menos del 0.5 % del valor anterior durante 5 s continuos. Para la prueba de barrido de frecuencias el intervalo de frecuencias fue de 0.1 a 100 rad/s. En esta prueba se determinó el comportamiento del módulo elástico o de almacenamiento G' y el módulo viscoso o de pérdida G'' en función de la frecuencia. Los datos obtenidos fueron procesados en el programa del reómetro. Las pruebas de radiopacidad fueron determinadas de acuerdo a la norma ASTM F640-79. Las determinaciones se realizaron a 1.4 μA·s x 69 KV.

Capítulo 3: Resultados y discusión.

En este capítulo se presentan y discuten los resultados obtenidos del proyecto de investigación. Los resultados están organizados de acuerdo a la metodología experimental sugerida en el capítulo anterior.

3.1 Síntesis de las nanopartículas.

Los primeros experimentos se realizaron en medio acuoso y en presencia del EDTA a pH=2, 4, 6, 7 y 8. De cada uno de los ensayos realizados se obtuvo un precipitado fino de color blanco que fue observado por MEB y caracterizado por DRX.

3.1.1 Síntesis de las nanopartículas en medio acuoso.

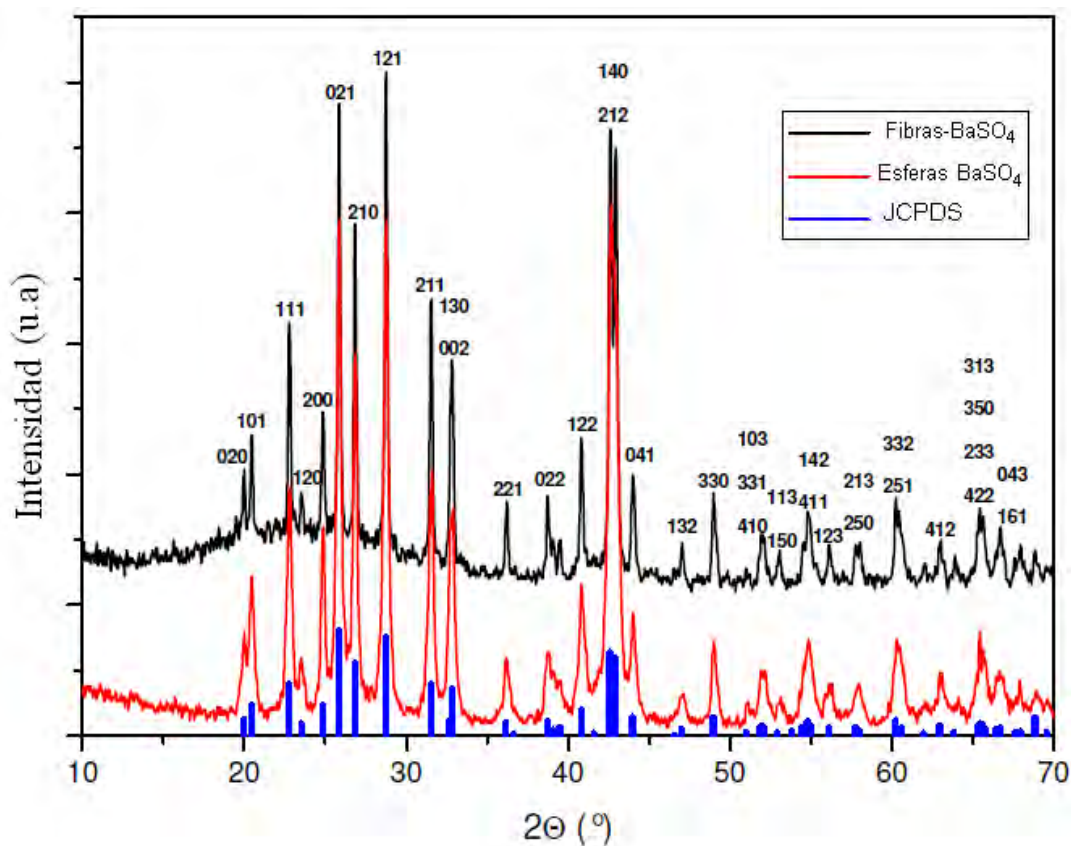


FIG. 3.1. Patrón de difracción de rayos X de las nanopartículas (esféricas y en forma de fibras) de BaSO₄.

La figura 3.1 muestra el espectro de difracción de rayos X para las nanopartículas de BaSO₄ obtenidas en medio acuoso en presencia de EDTA a pH=4 y temperatura ambiente (ver sección 3.1.1.1 y figura 3.2a). También se presenta el difractograma obtenido para las fibras de BaSO₄ sintetizadas en presencia de poliacrilato de sodio (ver sección 3.1.1.3 y figura 3.8c). La estructura cristalina obtenida del difractograma corresponde a una estructura ortorrómbica y no se aprecian segundas fases. Este difractograma coincide con el reportado en la literatura para el BaSO₄ (JCPDS ^{††} No. 24-1035. Ver Anexo II-A1), cuyo espectro se muestra también en la figura 3.1. Los parámetros de red (a, b y c) calculados de la posición del pico promedio son a=(0.7152±0.0015) nm, b=(0.8885±0.0033) nm y c=(0.5448±0.0013) nm. Este resultado está de acuerdo con los valores reportados para este material ^{22,162}. Para el resto de las muestras, sintetizadas a diferentes valores de pH, se obtuvieron difractogramas similares (ver Anexo II-A).

Con la ecuación de Scherrer (ecuación 3.1) se estimó el tamaño promedio del cristal, D, a partir del pico (021) de los difractogramas:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \Theta_B} \quad (\text{Ecuación 3.1})$$

donde λ es la longitud de onda de haz incidente, β es la mitad del ancho del pico de la línea hkl y Θ_B es el ángulo de difracción de Bragg.

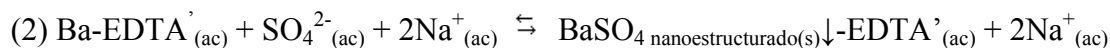
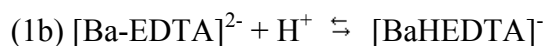
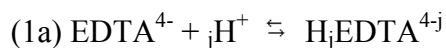
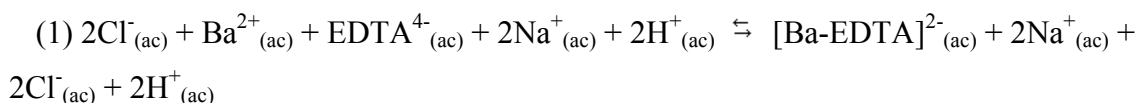
El tamaño promedio obtenido de los cristallitos fue de 4 nm para los aglomerados esféricos y 12 nm para las fibras.

3.1.1.1 Síntesis en presencia del EDTA: influencia del pH.

Para controlar la morfología y el tamaño de partícula se utilizó EDTA como agente estabilizante. La precipitación con agentes estabilizantes (modificadores de la superficie que inhiben el crecimiento del cristal) puede generar morfologías que no se forman por los mecanismos de nucleación convencional ^{7,45,163}. Además éstos pueden controlar la distribución de tamaños de partícula (DTP). El EDTA ha sido ampliamente utilizado en diferentes métodos de síntesis ^{76,96}.

^{††} Por sus siglas en inglés JCPDS: Joint Committee on Powder Diffraction Standards.

La síntesis de BaSO₄ en medio acuoso en presencia de EDTA involucra las siguientes reacciones:



En estas reacciones Ba-EDTA' y EDTA' denotan todas las posibles especies complejas intermediarias formadas. En la reacción 1 el cloruro de bario y la sal disódica del EDTA forman el complejo [Ba-EDTA]²⁻. Las reacciones 1a y 1b muestran que la formación del complejo depende del valor del pH del medio, influyendo así en el rendimiento del BaSO₄ en la reacción 2. La concentración inicial del EDTA determina la concentración del precursor, por tanto este parámetro también es crucial en la formación de BaSO₄ (reacción 2), además de su influencia en el control de la nucleación y el crecimiento de la especie nanoBaSO₄-EDTA. Por lo anterior se realizaron experimentos variando el pH y la concentración de EDTA. Los resultados obtenidos se discuten a continuación.

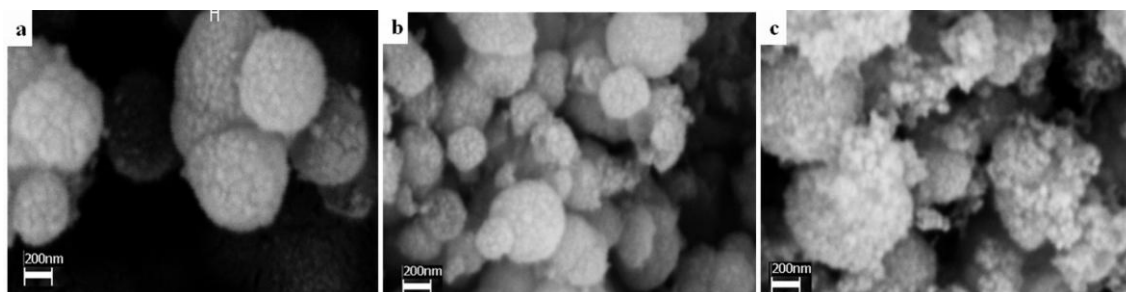


FIG. 3.2. Imágenes de MEB de los agregados de BaSO₄ obtenidas en medio acuoso en presencia de EDTA [0.1M]: (a) pH=4, (b) pH=7 y (c) pH=8.

Se estudió la variación de los valores de pH en 4, 7 y 8 modificando el medio de reacción. En la figura 3.2 se muestran micrografías de MEB obtenidas a diferentes valores de pH en presencia de EDTA. A pH=4 (figura 3.2a) se observan aglomerados esféricos de tamaño de aproximadamente 500 nm conformado a su vez por partículas de ~50 nm. Al aumentar el pH de 4 a 7 el tamaño del aglomerado disminuye y la distribución de tamaño de partícula es menos homogénea (figura 3.2b). Con el incremento a pH=8 el aglomerado pierde su forma esférica (figura 3.2c). El tamaño de las partículas secundarias pierde su uniformidad y forma esférica al incrementar el pH.

Este comportamiento es una consecuencia de que el EDTA se disocia a valores de pH menores a 6.5 en la forma $[\text{Ba-EDTA}]^{2-}$ (figura 3.3a). Esta disociación favorece la disponibilidad de las cargas negativas para absorberse en la superficie, lo cual incrementa las repulsiones interpartículas.

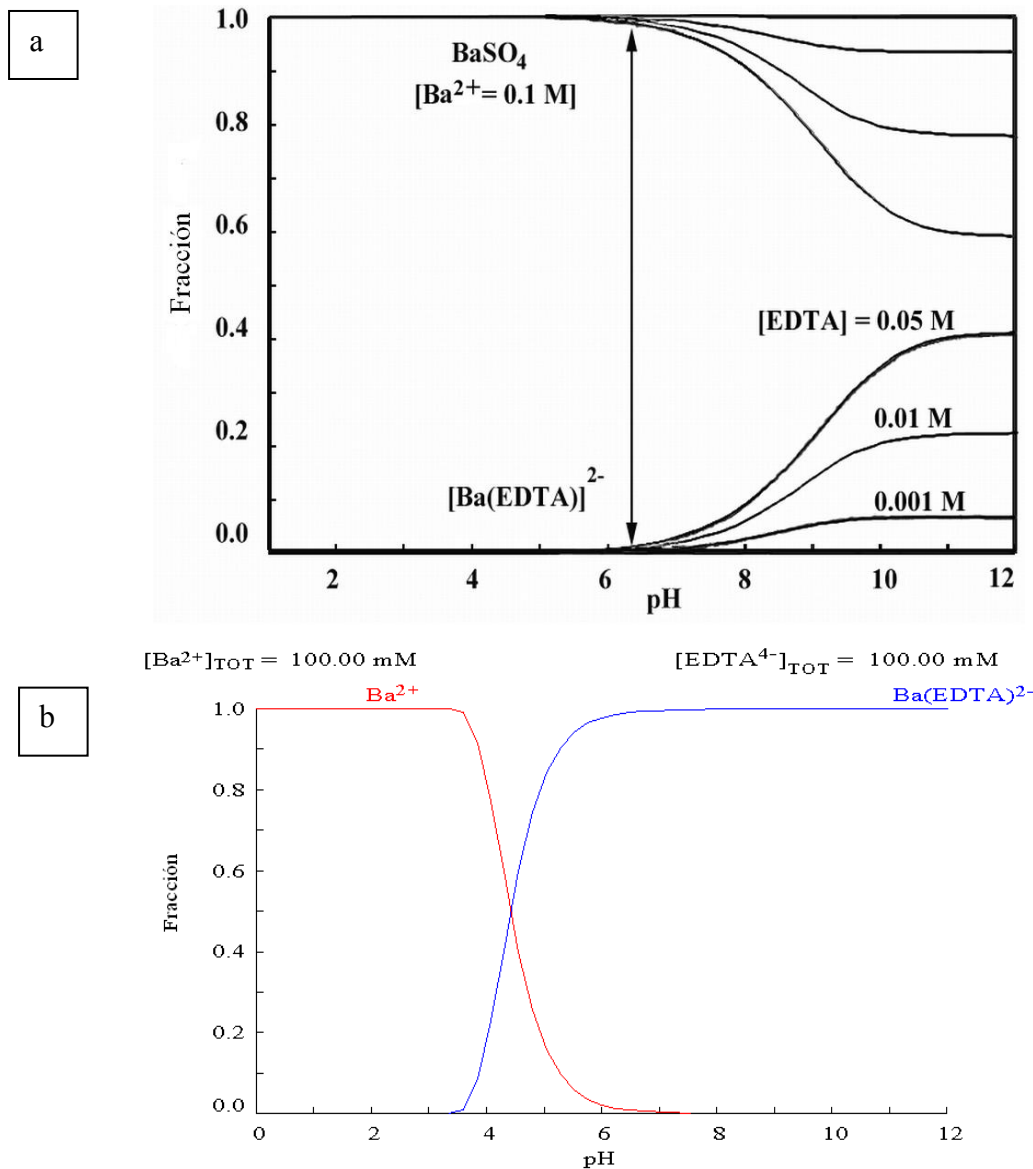


FIG. 3.3. Diagrama de predominio de especies. (a) complejo $[\text{Ba-EDTA}]^{2-}$ y $\text{BaSO}_{4(s)}$ en función del valor de pH y la concentración del EDTA y (b) complejo $[\text{Ba-EDTA}]^{2-}$ y Ba^{2+} libre en función del pH. $C_{\text{Ba}}=0.1\text{M}$ y $C_{\text{EDTA}}=0.1\text{M}$. Los diagramas fueron generados usando Hydra and Medusa Software (<http://www.kemi.kth.se/medusa/>).

La figura 3.3a presenta el diagrama calculado para las fracciones a las concentraciones del experimento¹⁶⁴, mostrando la tendencia de formación del BaSO_4 sólido y de las fracciones de las especies intermediarias del complejo $[\text{Ba-EDTA}]^{2-}$ en

función del pH. Es notable, de acuerdo a la termodinámica del sistema, que a valores de pH por arriba de 6.5 el BaSO_4 es parcialmente disuelto por la formación del complejo. Existe una competencia entre la concentración de Ba^{2+} para formar el BaSO_4 o el complejo. Sin embargo, en la síntesis de BaSO_4 a pH básico una fracción de Ba^{2+} permanece asociado en el complejo $[\text{Ba-EDTA}]^{2-}$, afectando el rendimiento de la reacción. La reacción de cristalización e interacción entre los iones del cristal y el agente estabilizante es dependiente del pH. En la figura 3.3b se presenta el diagrama de predominio de especies para el Ba^{2+} libre y el complejo $[\text{Ba-EDTA}]^{2-}$ el cual muestra la formación de $[\text{Ba-EDTA}]^{2-}$ a pH=4. Existe una correlación entre la morfología del BaSO_4 y la formación del complejo Ba-EDTA. La razón de disociación del complejo Ba-EDTA está relacionada con la concentración de Ba^{2+} libre en la disolución. Si la constante de disociación es grande el complejo es inestable y los iones Ba^{2+} son fácilmente liberados a la disolución, por lo tanto la tasa de precipitación de BaSO_4 será rápida y muchos núcleos críticos serán producidos. De este modo se inhibe el crecimiento de las partículas primarias permitiendo que las partículas se agreguen (figura 3.2a).

La morfología y distribución de tamaño de las partículas primarias a pH=4 fue observada por HRTEM (figura 3.4).

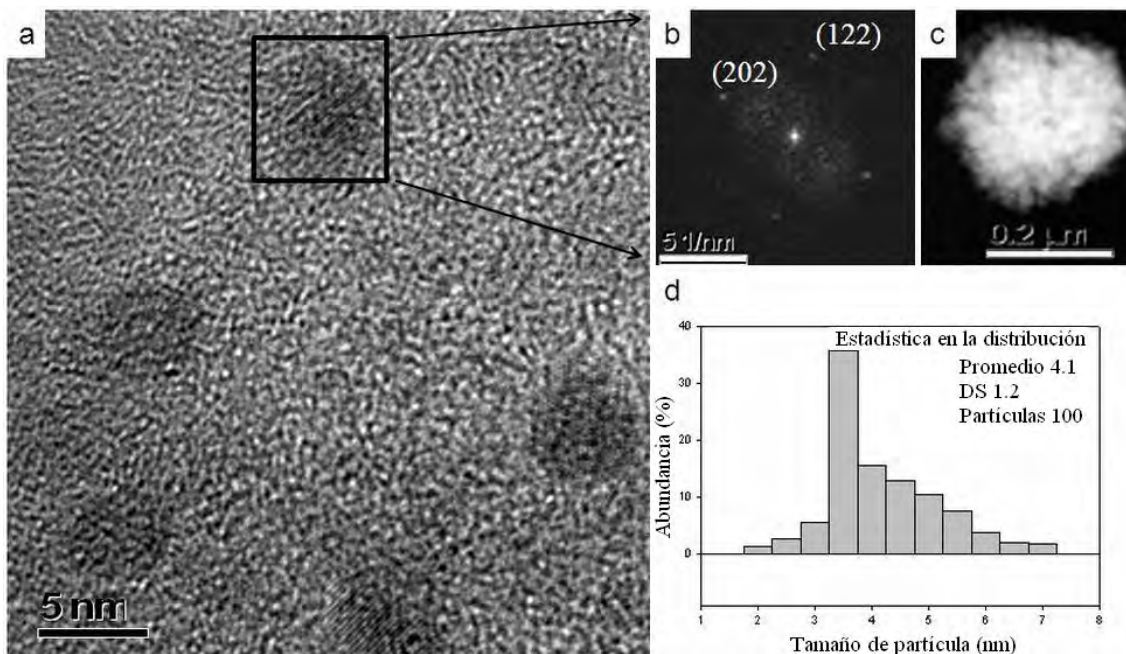


FIG. 3.4. Imágenes de HRTEM de los agregados de BaSO_4 . (a) Imagen de alta resolución de los cúmulos de BaSO_4 , (b) Análisis de Transformada de Fourier de un nanocrystal, (c) Imagen de campo oscuro y (d) Histograma de la distribución de tamaño de partícula.

A altas magnificaciones pueden ser observadas las nanopartículas cristalinas (figura 3.4a). Las partículas tienen un tamaño promedio de 4.1 ± 1.2 nm (figura 3.4a y 3.4d). Este valor coincide con el estimado a partir de los patrones de difracción de rayos X. Los nanocristales presentan una forma esférica. El análisis por Transformada de Fourier local muestra reflexiones equivalentes esperadas para el BaSO_4 (figura 3.4b). La figura 3.4c muestra imágenes de campo oscuro de los aglomerados esféricos con tamaños mayores a 200 nm, lo que está en concordancia con las imágenes observadas por MEB.

3.1.1.2 Síntesis en presencia del EDTA: influencia de la concentración.

El valor del pH fue ajustado a 4 para estudiar la influencia de la concentración del EDTA en el mecanismo de formación y aglomeración de partículas. El equilibrio entre los iones Ba^{2+} y las especies del EDTA afecta fuertemente la tasa de sobresaturación.

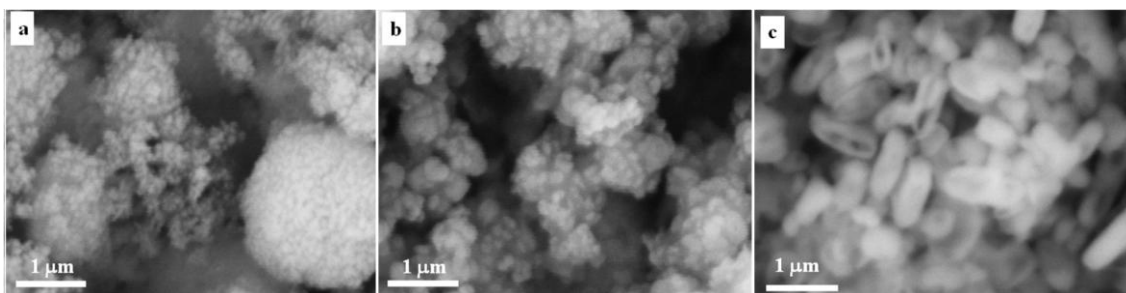


FIG. 3.5 Imágenes de MEB de agregados de BaSO_4 en medio acuoso a $\text{pH}=4$ a diferentes concentraciones de EDTA: (a) 0.05M, (b) 0.01M y (c) 0.001M.

La figura 3.5 muestra como cambia la morfología del BaSO_4 con la disminución de la concentración del EDTA. Para una concentración de EDTA de 0.05 M y una relación molar $[\text{Ba}^{2+}/\text{EDTA}]$ de 1:0.5 los aglomerados incrementan su tamaño y pierden uniformidad con respecto a la concentración 0.1 M (figura 3.2a). La distribución de tamaño del aglomerado es más ancha y la forma esférica se pierde. Esta tendencia continúa con la disminución de la concentración del EDTA hasta 0.01 M, con la relación $[\text{Ba}^{2+}/\text{EDTA}] = 1:0.1$. En este caso los aglomerados de partículas ya no forman esferas, pero aun se preserva la forma esférica de las partículas primarias (figura 3.5b). A concentraciones de EDTA 0.001 M, con relación $[\text{Ba}^{2+}/\text{EDTA}] = 1:0.01$, se observan unos cúmulos con forma de discos o tipo “plaquetas” y no se distinguen las partículas

primarias. Al eliminar totalmente el EDTA, las partículas presentan una morfología ligeramente elongada (figura 3.6).

En la figura 3.6 se presentan las imágenes de la morfología del BaSO₄ preparado a pH=4 sin el agente estabilizante. Las imágenes de MEB (figura 3.6a) muestran la presencia de una morfología alargada, con una distribución de tamaño de partícula amplia. El estudio de HRTEM (figuras 3.6b-3.6d) revela que estos aglomerados consisten en partículas monocristalinas de tamaños de ~200 x 400 nm, elongados en la dirección [001].

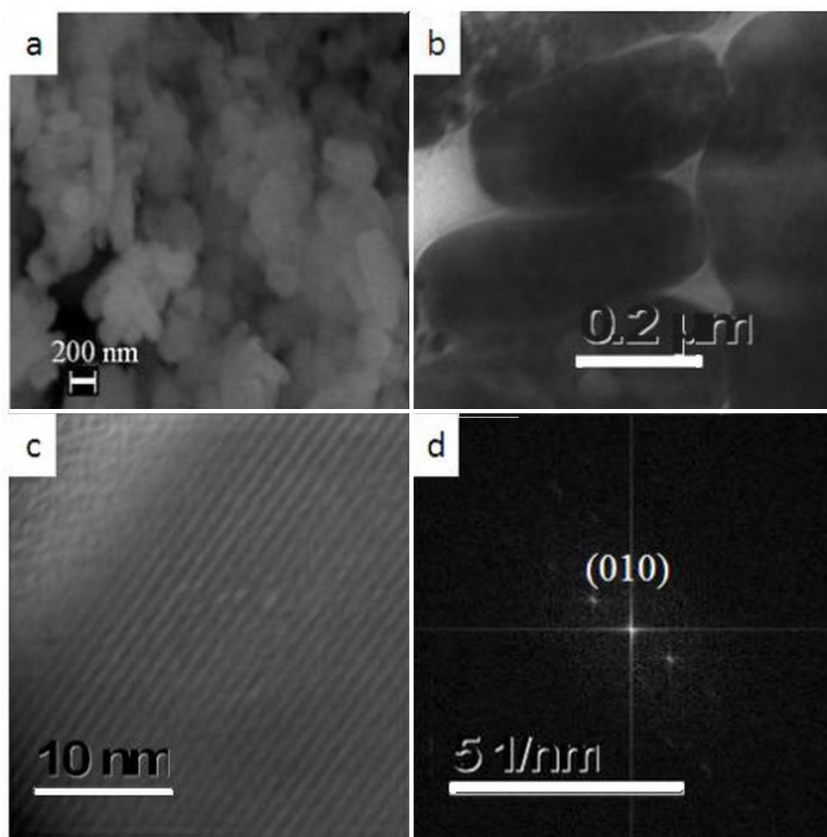


FIG. 3.6 (a) MEB y (b) MET de aglomerados de BaSO₄ preparados en ausencia de EDTA, (c) Imagen de HRTEM de los aglomerados de BaSO₄ y (d) Análisis de Transformada de Fourier de una imagen de HRTEM.

Es importante hacer notar que aunque en la figura 3.3 el EDTA permanece protonado a pH=4, la evidencia mostrada en la figura 3.5 y 3.6 demuestran claramente el rol del EDTA como agente modificador de la superficie. La concentración del EDTA no sólo determina la morfología, sino el tamaño de la partícula primaria, secundaria y la distribución de tamaño de partícula. Esto podría estar dado por la absorción superficial de éste, lo que se puede comprobar por espectroscopía de infrarrojo.

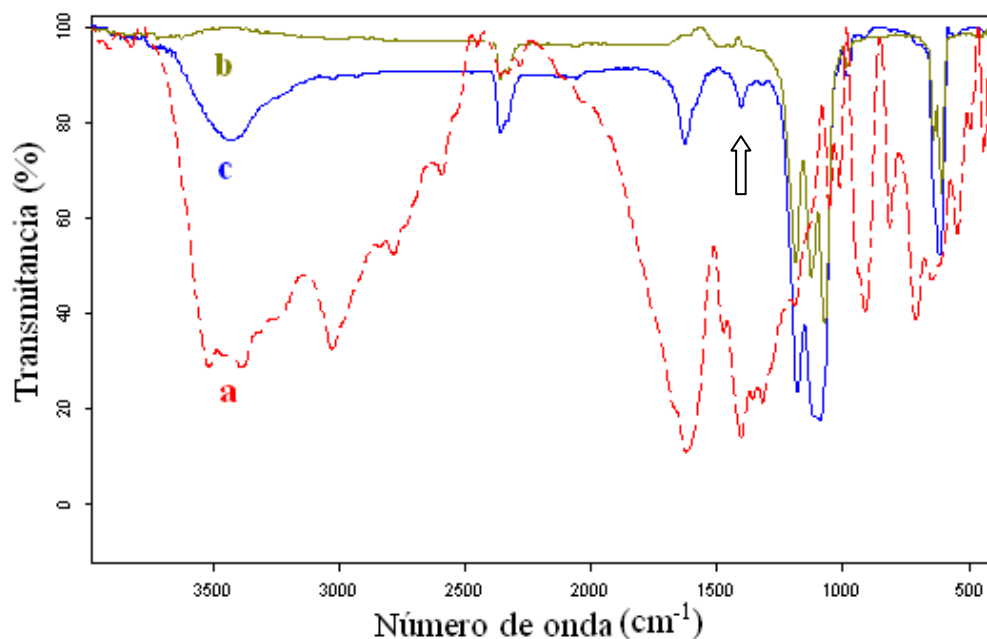


FIG. 3.7 (a) Espectro de IR del EDTA, (b) de las micropartículas de BaSO₄ preparados en ausencia de EDTA, (c) de las nanopartículas de BaSO₄ en presencia de EDTA.

La figura 3.7 muestra los espectros de IR para las partículas de BaSO₄ en presencia de EDTA, micropartículas de BaSO₄ sin EDTA y EDTA puro. El espectro entre las nano y micropartículas (con tamaños mayores a 3 micrómetros) difieren en la presencia del EDTA residual de la síntesis. Los picos característicos para el BaSO₄ son 1179, 1120, 1084 983, 637 y 614 cm⁻¹. Las señales para el anión SO₄²⁻ son 1105, 983, 611 y 451 cm⁻¹. Las bandas en 1050 y 1179 cm⁻¹ pertenecen al grupo S=O¹⁶⁵. Cuando hay presencia de moléculas de agua en la muestra las señales características se presentan a 3430 y 1650 cm⁻¹. En el espectro de infrarrojo la barita¹⁶⁶ tiene dos señales fuertes (ν_2 y ν_3) y una banda débil ν_1 . Las bandas características aparecen a 980 cm⁻¹ asignada a ν_1 ; 470 y 439 cm⁻¹ asignada al modo vibracional ν_2 y para el modo vibracional ν_3 se han reportado las bandas a 1180, 1120 y 1080 cm⁻¹, aunque otros autores han reportado¹⁶⁰⁻¹⁶¹ estas señales a 1205, 1136, 1100 y 1042 cm⁻¹. El modo vibracional ν_4 aparece en 641, 633 y 608 cm⁻¹. Otras bandas son observadas en la región lejana del infrarrojo a 198, 167, 142, 125 y 100 cm⁻¹. También se han observado bandas a 2350, 1470, 1330 y 725 cm⁻¹. Los picos de absorción observados alrededor de 3450-3500 y 1650 cm⁻¹ se asocian a la deformación y al estiramiento de las moléculas de agua. En el caso del espectro del EDTA (figura 3.7a), podemos apreciar una señal ancha de 3500 a 3000 cm⁻¹ aproximadamente, que se asocia al grupo COOH debido a las vibraciones del grupo -OH. Es posible que la presencia de moléculas de agua

adsorbidas también contribuyan con esta banda ($3450\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$). La absorción debida a vibraciones por estiramiento de los grupos metilenos ($-\text{CH}_2$) está en el intervalo de 2850 a 2925 y 1470 cm^{-1} . El grupo funcional $-\text{C}=\text{O}$ se presenta en 1730 cm^{-1} aproximadamente y en el intervalo de 1200 a 1050 cm^{-1} , mientras que para $-\text{COO}^-$ la señal aparece en $1580\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$. Es importante hacer notar que los picos en 1630 y 1406 cm^{-1} presentes en el espectro del EDTA también se encuentran en el espectro de las nanopartículas de BaSO_4 , mientras que las bandas en 814 , 709 , 540 , 490 cm^{-1} no se aprecian. El espectro de las nanopartículas de BaSO_4 (figura 3.7c) presentan señales en 1400 y 1600 cm^{-1} aproximadamente que podrían atribuirse al EDTA, ya que el espectro de las micropartículas no las presenta. Sin embargo la señal de 900 cm^{-1} en el EDTA ya no se presenta en el nano- BaSO_4 . Esto indica que el ion bario interacciona con el EDTA, el cual posiblemente se adsorbe sobre la superficie del BaSO_4 . Este comportamiento es similar al reportado por Bala y cols., asociado al mecanismo de deposición de la especie adsorbida sobre la superficie de la partícula. Otra evidencia de la adsorción de las moléculas del EDTA sobre la superficie de las partículas de BaSO_4 es el incremento del pico 101 en los difractogramas con respecto al patrón de la barita sin EDTA (figura 3.1). Además, del análisis termogravimétrico de la muestra de BaSO_4 sintetizado en EDTA se observó una pérdida de peso de 2.1% en 256°C (ver Anexo II C-1) que corresponde a la temperatura de descomposición del EDTA, el cual corrobora la presencia de EDTA superficial.

Estos resultados confirman el papel del EDTA como agente estabilizador en la obtención de partículas pequeñas con tamaños controlados.

3.1.1.3 Síntesis en presencia del poliacrilato de sodio (PA-Na^+).

La figura 3.8 muestra las imágenes de fibras de BaSO_4 obtenidas después de dejar el precipitado en el seno de la reacción por 9 días en presencia de poliacrilato de sodio. El valor del pH fue ajustado a 2, 4, 6 y 7. A $\text{pH}=2$ y $\text{pH}=4$ no se obtuvieron fibras, solo aglomerados de partículas (figura 3.8a). En la figura 3.8a se presenta la morfología de la muestra sintetizada a $\text{pH}=4$. La figura 3.8b muestra la formación bimodal de dos morfologías diferentes, agregados esféricos y fibras agrupadas. Las esferas formadas tienen un tamaño del orden de 500 nm . Estos resultados son consistentes con los encontrados por Yu^{40,52} y Wang⁷⁹. Ellos obtuvieron agregados de

fibras y conos. Además proponen un mecanismo de formación y la presencia de un intermediario (precursor amorfo), [poliacrilato- Ba^{2+}].

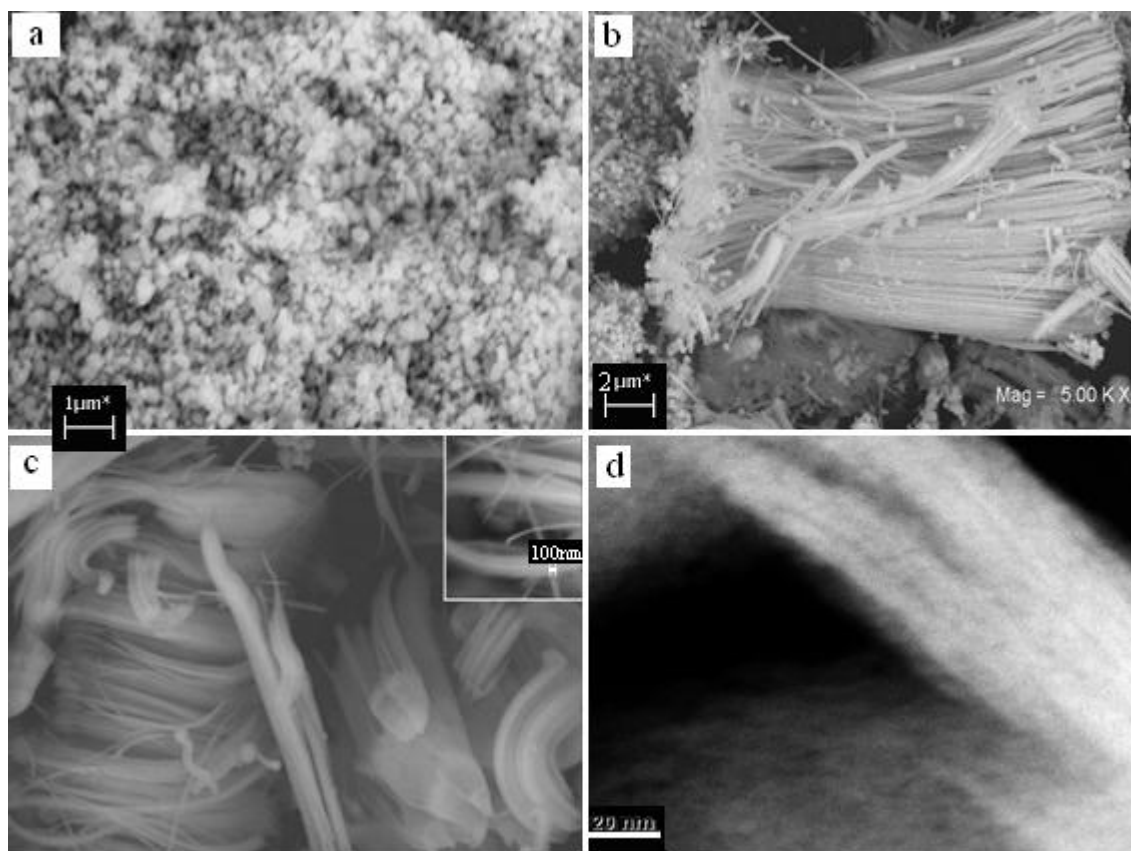


FIG. 3.8 Imágenes de MEB de fibras de BaSO_4 en presencia de poliacrilato de sodio con 9 días de crecimiento a) pH=4, b) pH=6, c) pH=7 y d) Imagen de HRTEM.

Recientemente Li y cols.⁷¹ reportan la síntesis de fibras por medio de una microemulsión. El mecanismo que ellos proponen es la formación de una reconstrucción superficial estructural guiada por un surfactante adsorbido en la superficie, permitiendo fibras coalineadas en filamentos. Los filamentos crecen a través de una coalescencia y fusión de las nanopartículas primarias como bloques estructurales, debido a las interacciones electrostáticas y a la formación del intermediario surfactante-partícula del agregado para la formación del filamento. Los iones Ba^{2+} están interaccionando con moléculas de poliacrilato, por el grupo carboxílico formando un complejo. El bario es el centro de nucleación para la adición de los iones sulfato. La reacción de cristalización o de interacción entre los aditivos y los iones del cristal son dependientes del pH. La figura 3.8c muestra fibras con diámetros menores (~ 100 nm). En la figura 3.8d se aprecia la formación de una fibra ordenada a partir de las nanopartículas.

Li y Mann ⁷¹ demostraron que los surfactantes no sólo actúan como plantilla en la formación de las nanopartículas, también modifican el autoensamble de éstas en superestructuras a diferentes niveles de organización jerárquicos. Los agentes estabilizantes pueden adsorberse o interaccionar selectivamente sobre la superficie del cristal (cara selectiva) y retardar el crecimiento (cara específica) de la estructura y posteriormente obtener morfologías específicas ^{52,70,167-168}. El poliacrilato de sodio permite la generación de una estructura secundaria con morfología de fibra de diámetros de ~100 nm que se forman por la orientación de las partículas primarias.

Los iones Ba^{2+} que forman el complejo, [complejo-Ba], también pueden actuar como centros de nucleación para la formación del $BaSO_4$. La estabilidad de la especie [complejo-Ba] es alta. Como las reacciones se realizan al aire se podría pensar en una posible precipitación de $BaCO_{3(s)}$ proveniente del CO_2 disuelto del aire. Para descartar la formación del $BaCO_{3(s)}$ es importante señalar que el ion carbonato CO_3^{2-} reacciona con las moléculas del agua para formar el ácido carbónico (ácido débil y ácido conjugado del ion carbonato en la reacción inversa del equilibrio, $HCO_3^- + OH^- \rightleftharpoons CO_3^{2-} + H_2O$) y iones hidroxilos. En términos de solubilidad se favorece la formación de $BaSO_4$ ya que el $BaSO_4$ es menos soluble que el $BaCO_3$, pues la constante de solubilidad del $BaCO_3$ ($K_{sp}=2.58 \times 10^{-9}$ mol/L) es 20 veces mayor que la del $BaSO_4$ ($K_{sp}=1.07 \times 10^{-10}$ mol/L ¹⁶⁹). Al adicionar los iones sulfato, se presenta una competencia de los iones sulfato con los grupos carboxílicos del polímero. Por lo tanto el Ba^{2+} debería ser liberado del complejo para formar $BaSO_4$, pero con el estabilizante aun interaccionando para formar la partícula. Esto explica porque la formación primaria, a una concentración de polímero determinada, puede inhibir la cristalización.

3.1.1.4 Síntesis en presencia del HASE.

La figura 3.9 muestra la morfología formada en presencia del HASE como agente estabilizante. El HASE es un polímero que consiste en una cadena larga hidrofílica en la cual están unidas pequeñas cantidades de constituyentes hidrofóbicos ¹⁷⁰. En la micrografía 3.9 se observan agregados de $BaSO_4$. Muchas de las partículas son agregados esféricos que forman estructuras tipo ciclos de aproximadamente 500 nm. El HASE presenta un aumento en la viscosidad de la disolución acuosa al incrementar el pH de la misma. Caram y Manero reportan que la conformación del polímero depende fuertemente del pH ¹⁷¹. Cuando el valor del pH está entre 6 y 6.8 el HASE tiene una

estructura compacta, debido a las fuerzas intermoleculares. A pH neutro, los grupos carboxilo permanecen en su forma ácida y sin cargas, mientras que a pH básico los grupos carboxilo están en forma de carboxilato facilitando la solubilidad del polímero en el agua debido a las cargas presentes. En el intervalo de pH entre 7 y 8 las interacciones hidrofóbicas y polímero-disolvente se incrementan drásticamente, incrementando a su vez la viscosidad de la disolución debido a la repulsión electrostática entre los grupos carboxilatos. Este tipo de macromoléculas son importantes durante el control del crecimiento y nucleación de las partículas. Existen fuerzas direccionales y orientación preferencial de las moléculas para agregarse^{21,50}. La orientación por agregación sugiere la formación de las partículas esféricas primarias, las que se aglomeran en partículas secundarias con forma de ciclos.

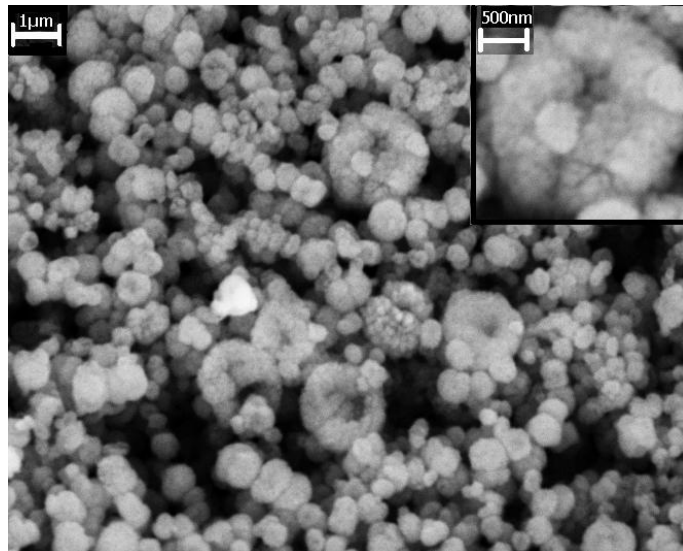


FIG. 3.9 Imagen de MEB de aglomerados de BaSO₄ sintetizados en HASE a pH=9 con 1 día de crecimiento a temperatura ambiente.

3.1.2 Síntesis de las nanopartículas en un medio orgánico.

3.1.2.1 Síntesis en DMSO.

El DMSO es un disolvente orgánico cuyas propiedades particulares lo hacen muy utilizado como medio para preparar diferentes nanopartículas en dispersiones coloidales. Su alta constante dieléctrica (46.7) y su habilidad para actuar como agente complejante, debido a su alto carácter básico y su alta viscosidad, ayudan a modular la tensión interfacial y estabilizar nanopartículas de tamaños pequeños¹⁷². Muchas síntesis se han realizado en este disolvente¹⁷³.

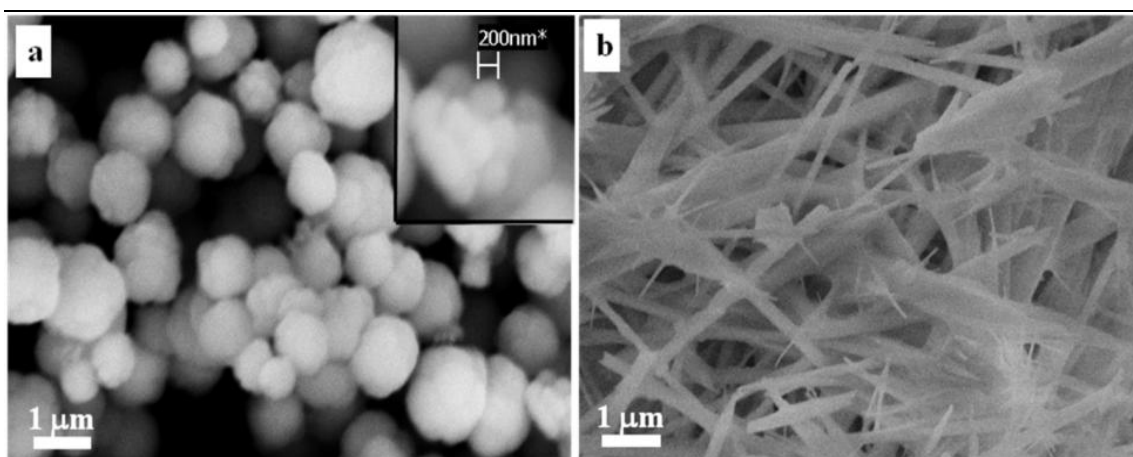


FIG. 3.10 Imágenes de MEB de fibras de BaSO_4 en presencia de EDTA en DMSO a temperatura ambiente a) después de la reacción y b) 8 días de crecimiento.

La figura 3.10a muestra la imagen de MEB sintetizada en DMSO/EDTA a 60°C . Bajo estas condiciones, se obtuvieron agregados esféricos con tamaños entre los 500 y 700 nm, formados por partículas primarias de 200 nm (magnificación en la figura 3.10a). Estos tamaños son más grandes que los obtenidos en agua. Este comportamiento es inesperado ya que los núcleos críticos tienden a ser más pequeños en DMSO, debido a la baja solubilidad del BaSO_4 en este disolvente. Para mejorar la solubilidad del EDTA la temperatura se incrementó, entonces el tamaño del núcleo crítico y la tasa de crecimiento permitieron el incremento del tamaño de partícula. Por otro lado, la disociación del EDTA (en general, cualquier molécula carboxílica) es fuertemente afectada cuando el disolvente es cambiado de un medio acuoso a uno orgánico como el DMSO ¹⁷⁴. Por lo tanto, el papel de EDTA como agente estabilizante en un disolvente orgánico es compensado hasta cierto punto debido a cambios en el valor del pKa.

Después de 8 días de crecimiento se observó la formación de fibras de BaSO_4 (figura 3.10b). La morfología de las fibras es tipo aguja con diámetros de 500 nm aproximadamente. El cambio en la morfología está relacionado a la reorganización preferencial de las nanopartículas para formar una arquitectura elongada.

Los valores de pH y la baja solubilidad del EDTA, entre otros factores, afectan la morfología de la partícula final. Debido a la fuerte dependencia de las propiedades del DMSO con respecto al contenido de agua ¹⁷⁵ y la baja solubilidad del EDTA en DMSO puro, se decidió estudiar la influencia de pequeñas cantidades de agua en DMSO.

3.1.2.2 Síntesis en DMSO/5 % vol. H₂O.

La figura 3.11a muestra la imagen de MEB de los agregados sintetizados en presencia de 5 % vol. de agua después de 9 días de envejecimiento. Las figuras 3.11b y 3.11c muestran imágenes de HRTEM donde se observa que las fibras están formadas a su vez por partículas organizadas jerárquicamente sobre planos bien definidos (figura 3.11d). Las fibras tienen diámetros monodispersos de ~ 200 nm. La imagen de campo oscuro (figura 3.11b) muestra que las fibras están formadas por agregados de partículas primarias.

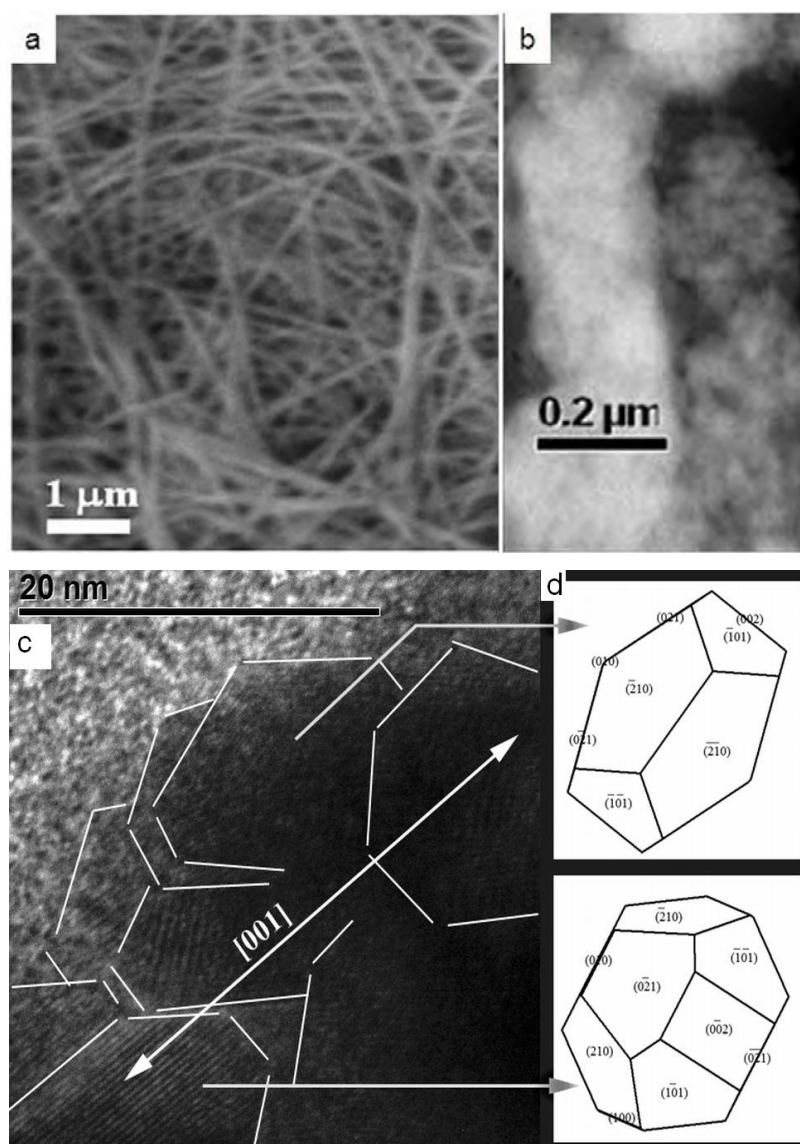


FIG. 3.11 Imágenes de las fibras de BaSO₄ obtenidas a temperatura ambiente en DMSO-EDTA/5 % H₂O, después de 9 días de envejecimiento. (a) Imagen de MEB, (b) Imagen de MET, (c) Imagen de HRTEM de los cúmulos de BaSO₄. (d) Representación esquemática de la morfología estimada (programa SHAPE).

Estos resultados sugieren que el agua tiene una influencia sustancial durante el proceso de envejecimiento, favoreciendo el mecanismo de absorción superficial del EDTA y permitiendo el cambio de morfología de aglomerados esféricos a fibras elongadas formadas por meso cristales. La caracterización de HRTEM nos permitió elucidar detalles relacionados al mecanismo químico que permite la formación de fibras de BaSO₄ (figura 3.12).

En las imágenes de MET (figura 3.11c) se observa que las fibras están compuestas de varias partículas primarias orientadas. Por tanto se hace necesario el estudio de la orientación cristalina de estas partículas para poder entender el mecanismo de crecimiento de las fibras. El análisis por medio de la transformada de Fourier (TF) (figura 3.13) realizado sobre los nanocristales mostró que: 1) los d_{hkl} tienen valores acordes a las reflexiones esperadas para el BaSO₄ (figura 3.13a), 2) la morfología del nanocristal tiene una geometría ortorrómbica dipiramidal, la cual es muy común en los cristales de barita¹⁷⁶⁻¹⁷⁷. En base a las reflexiones medidas, es posible estimar la orientación del nanocristal, el cual revela que las fibras están formadas en un tipo de auto organización jerárquica de nanopartículas a lo largo de las direcciones [001] y [010], como se muestra en las figuras 3.11c, 3.11d y 3.13b. Adicionalmente, las superficies estimadas como más importantes por medio del estudio de HRTEM fueron {210}, {001}, {011}, y {101}. Estos resultados sugieren que la organización de las partículas en las fibras elongadas está dado por un mecanismo tipo bloque a bloque (“brick by brick”), en el cual la interacción partícula-partícula más importante toma lugar a través de las superficies {011} y {101}.

De la estructura modelada (representación esquemática de la figura 3.12) se puede reconocer que las familias de planos {210} y {001} están asociados con distribuciones alternadas de Ba²⁺ y SO₄²⁻ a lo largo de las superficies. Por otro lado las familias de planos {011} y {101} están relacionadas exclusivamente a Ba²⁺ o SO₄²⁻, respectivamente. Estas superficies no tienen su carga compensada, ya que la superficie que contiene Ba²⁺, por ejemplo, está positivamente cargada (figura 3.12b). De acuerdo a las distribuciones superficiales del estudio de HRTEM, se puede sugerir que la adsorción preferencial del EDTA ocurre en las superficies que contienen Ba²⁺ (es decir, en la superficie {011} representada en la figura 3.12c), mientras que los cationes H₃O⁺ o Na⁺ se espera que sean adsorbidos sobre la superficie {101}, relacionada a las superficies que contienen los aniones SO₄²⁻.

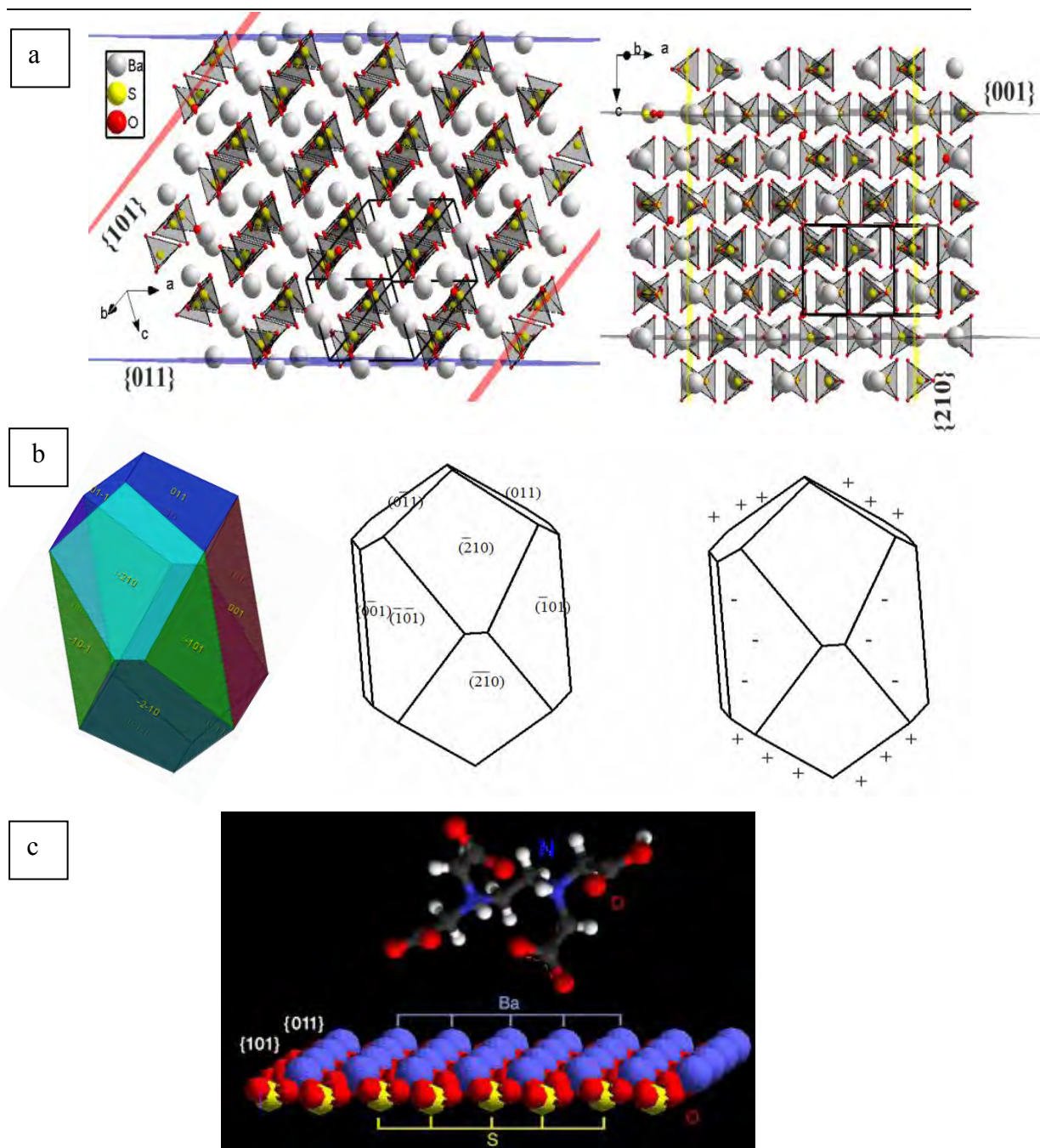


FIG. 3.12 (a) Representación esquemática de los planos $\{101\}$, $\{210\}$, $\{001\}$ y $\{011\}$ del BaSO₄. Los poliedros representan los iones SO₄²⁻ y las esferas grises corresponden a los cationes Ba²⁺. La simulación de la estructura fue generada usando Diamond Software Demo 3.1 (<http://www.crystalimpact.com/diamond/Default.htm>). (b) Representación esquemática de la superficie de los nanocristales de BaSO₄. El signo + representa las superficies relacionadas solo con los iones Ba²⁺, mientras que el signo negativo - representa las superficies que contienen SO₄²⁻. (c) Representación esquemática del BaSO₄ mostrando los planos donde se adsorbe el EDTA.

Es importante señalar que el BaSO₄ alterna su deficiencia de carga superficial de tal manera que la distribución de campos multipolares de las nanopartículas a lo largo de la suprapartícula se inclina como vectores del centro de las superficies {011} hacia las superficies {101}. Tal arreglo de dipolos no debería tener una componente neta apreciable, entonces las partículas tenderían a ser orientadas al azar en aglomerados esféricos. Sin embargo, esta situación se espera que cambie durante el proceso de envejecimiento, donde cambia la interacción partícula-EDTA. La molécula de EDTA minimiza las interacciones partícula-partícula por medio de los planos superficiales {011}, causando un componente neto dipolar, porque la interacción Ba-EDTA es más fuerte y está menos disociada que las interacciones ion-ion sobre la superficie {101}.

La figura 3.14 muestra la representación esquemática de la posible formación de las fibras a partir de la organización jerárquica de nanopartículas con una orientación preferencial, donde se pueden apreciar partículas organizadas en meso estructuras bloque a bloque. Lo anterior puede ser una explicación plausible de la organización espacial preferencial de las partículas en meso cristales formando fibras. R. L. Penn⁶² ha reportado que las partículas pueden reducir su energía superficial por medio de un mecanismo de autoensamble orientado, donde la alta energía superficial de las dos nanopartículas cristalográficamente se combina y funde para formar un solo cristal. No obstante, una explicación definitiva queda sujeta a futuras investigaciones. Recientemente Whetten¹⁷⁸ reporta un mecanismo en la interfaz líquido-vapor durante la evaporación del disolvente.

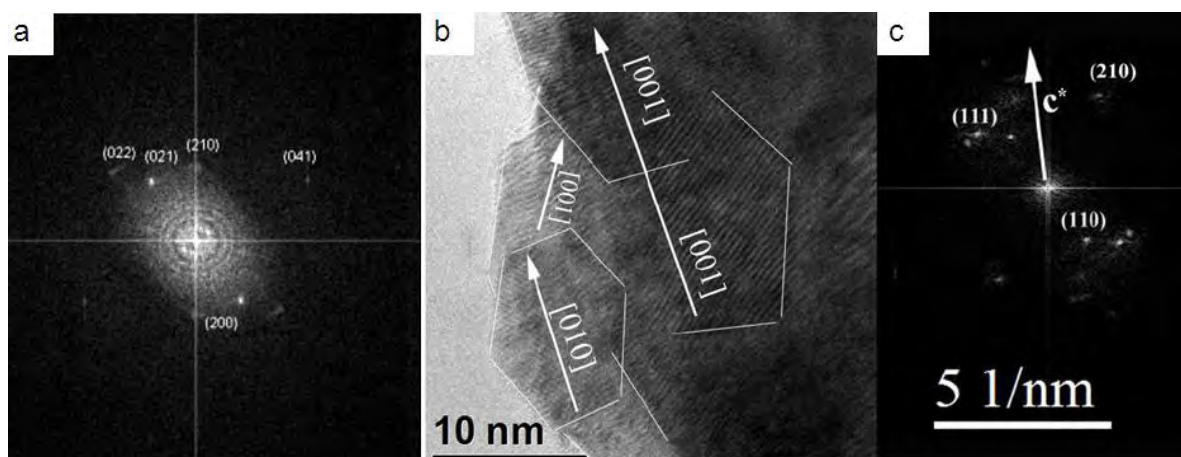


Fig. 3.13 (a) Análisis de TF de la fibra de BaSO₄ mostrada en la figura 3.11c. (b) Micrografía de HRTEM de la fibra de BaSO₄. (c) Análisis de TF correspondiente de b. Las flechas indican la orientación de los cristales.

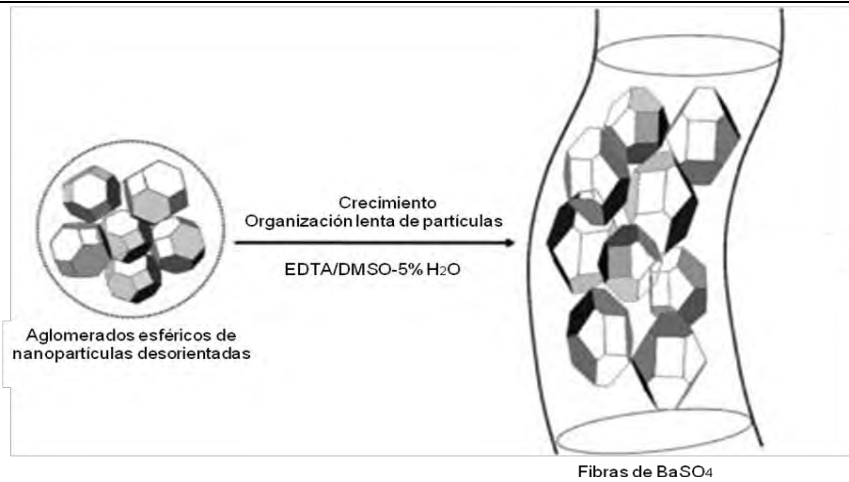


FIG. 3.14 Representación esquemática de la posible formación de las fibras de BaSO₄ a partir de la organización jerárquica de nanopartículas.

3.2 Preparación de los nanocompuestos poliméricos.

Las nanopartículas sintetizadas en agua se mezclaron con la matriz polimérica. Sin embargo, al agregar las nanopartículas sintetizadas en DMSO al extrusor, todas las muestras se degradaron (PU y POM) y no fue posible extruirlas (ver Anexo II figura B-32 a 36). En consecuencia, las partículas sintetizadas en DMSO no se utilizaron para producir nanocompuestos poliméricos. En este proceso se involucran variables como la temperatura, la espumación, el tiempo de residencia de los gránulos en el equipo y la rapidez de mezclado. El DMSO tiene un punto de ebullición de 189°C. Considerando que la temperatura de extrusión está en el intervalo de 175 a 190°C (ver Anexo II-C9), posiblemente el DMSO sea responsable de la degradación del material y su espumación.

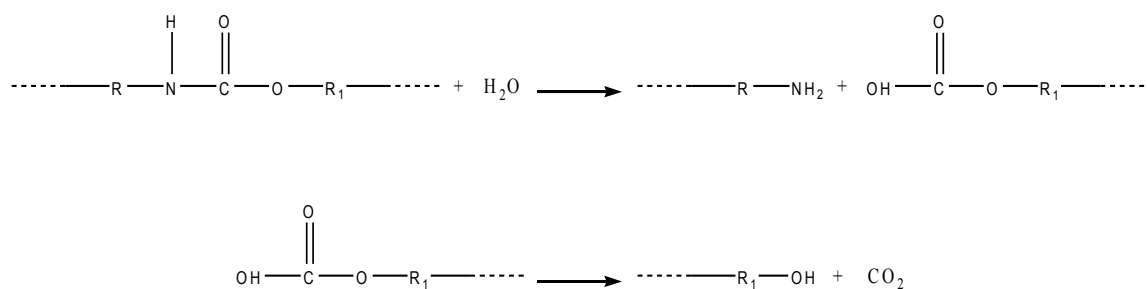
3.2.1 Nanocompuestos BaSO₄/PU.

El primer sistema que se discute es la mezcla del poliuretano (PU) 2363-65D con las nanopartículas sintetizadas previamente en agua. Los polímeros (gránulos) se utilizan como se reciben.

3.2.1.1 Procesamiento: espumación.

El PU generalmente produce un material espumado cuando no se trabaja a las condiciones de procesamiento idóneas. La humedad en el material puede generar

defectos aparentes como burbujas, reducir el peso molecular del polímero extrudido y cambiar el estado físico de la performa final. Uno de los principales problemas para obtener un material procesable es la presencia de burbujas que quedan atrapadas en la matriz polimérica, generando un polímero de fractura frágil (ver Anexo II figura B-34). Lu G. y cols.³⁵ encontraron que la espumación es generada por las rupturas de los enlaces del PU debidas a la presencia de humedad y moléculas de agua. Los enlaces uretanos en el poliuretano termoplástico son hidrolizados. La reacción de hidrólisis de los grupos uretanos genera fragmentos de la cadena polimérica: grupo amino y de grupos terminales de ácido carbónico. El ácido carbónico es una especie inestable y se descarboxila inmediatamente. Como resultado de la degradación hidrolítica se producen segmentos de la cadena polimérica, hidroxilos terminales, aminas y dióxido de carbono



La tabla 3.1 presenta las muestras preparadas, a la cuales se adicionó un agente antiespumante A204 que evitó la formación de burbujas. El agente A204 está constituido por silicones que no intervienen en el procesamiento. Se realizaron mezclas del agente A204 y la matriz polimérica bajo las mismas condiciones termomecánicas y no se presentó ninguna variación significativa en los valores de las pruebas mecánicas.

TABLA 3.1. Formulaciones de las muestras de BaSO₄ con poliuretano.

Muestra	Formulación
1	PU virgen y extrudido
2	PU + 1 % nano BaSO ₄ /EDTA aglomerados esféricos + A204.
3	PU + 1 % micro BaSO ₄ / EDTA + A204.
4	PU + 1 % fibras BaSO ₄ /poliacrilato de sodio + A204.
5	PU + 2 % nano BaSO ₄ /EDTA aglomerados esféricos + A204.
6	PU + 3 % nano BaSO ₄ /EDTA aglomerados esféricos + A204.

Una vez controladas las condiciones de procesamiento y la presencia de burbujas se comenzó a añadir las nanopartículas (sintetizadas en medio acuoso) al polímero. Las mezclas sometidas a temperaturas mayores de 190°C y a un tiempo de residencia prolongado en el extrusor presentaron un efecto de espumación. La caracterización reológica para las mezclas al 2 y 3 % no fue determinada, debido a que las mezclas se degradaron, espumándose y saliéndose de la geometría reológica, lo que dificulta una medición confiable.

3.2.1.2 Morfología.

El nivel de dispersión de las partículas de BaSO₄ en la matriz de poliuretano se determinó sobre el área de fractura de las probetas de las muestras por medio de imágenes de MEB y MET.

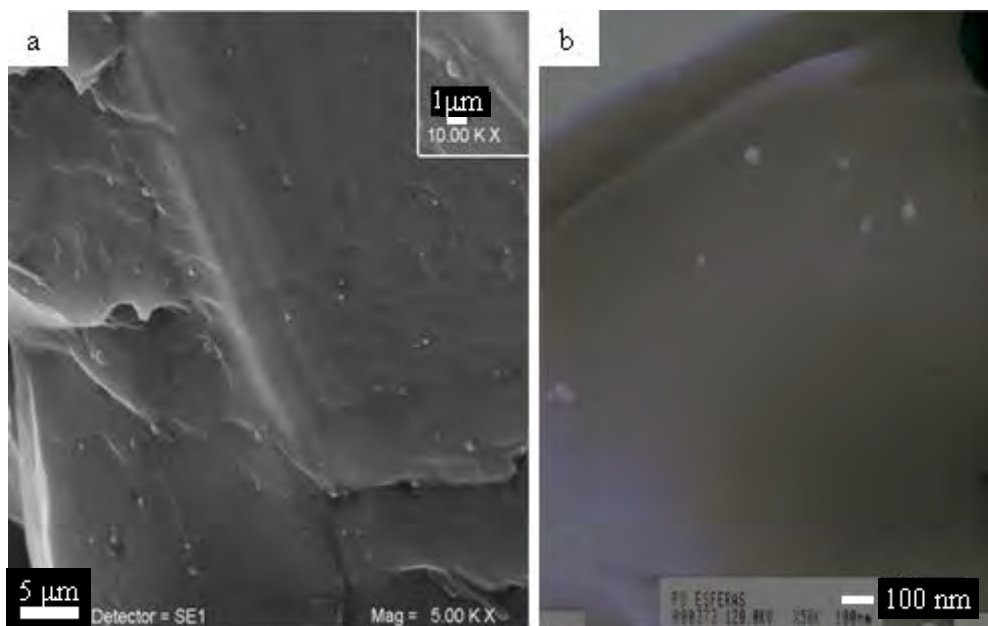


FIG. 3.15 (a) Imagen de MEB de una fractura del material compuesto, poliuretano reforzado con aglomerados esféricos de BaSO₄ (1 %), (b) Imagen de MET.

La figura 3.15 muestra la distribución y dispersión de 1 % de partículas esféricas de BaSO₄ embebidas en la matriz polimérica de PU. En las imágenes de MEB y MET (3.15a y 3.15b respectivamente) se observa que la distribución de las partículas en el polímero es uniforme y se distinguen dos aspectos: 1) Las imágenes de MEB permiten observar un efecto de autoagregación de las nanopartículas durante el proceso de

extrusión. El tamaño de las partículas secundarias al sintetizarlas fue del orden de 500 nm y después del procesamiento se observan aglomerados de diámetro aproximadamente de 1 μm (figura 3.15a). 2) En las imágenes de MET se observa que los cúmulos de las partículas de BaSO_4 están formados por aglomerados de nanopartículas con tamaños de ~ 50 nm de diámetro (figura 3.15b), indicando que algunos de los aglomerados se destruyeron con el procesamiento por los esfuerzos de corte generados. Cuando las partículas forman granos o tactoides, pueden comportarse como cargas que demeritan el efecto reforzante en el polímero. Los aglomerados sirven como puntos de concentración de esfuerzos, sitios iniciadores de fracturas, limitando sus propiedades mecánicas. Adicionalmente, el sulfato de bario es un agente nucleante¹³⁶ que puede aumentar el porcentaje de cristalinidad. Los especímenes (polímero + nanopartículas) mostraron una mezcla de tamaños de partículas que van de 50 nm a 1 μm . Aunque la distribución de tamaño de partícula obtenida de la reacción de precipitación fue estrecha, al mezclar las partículas con el polímero en estado fundido se aglomeran y/o se destruyen, provocando que la distribución de tamaño de partícula se vuelva heterogénea. Sin embargo, su distribución y dispersión en el polímero es uniforme y no se observaron tactoides o granos. Ésta es una de las condiciones más importantes para obtener materiales con propiedades mecánicas comparables a las del polímero precursor.

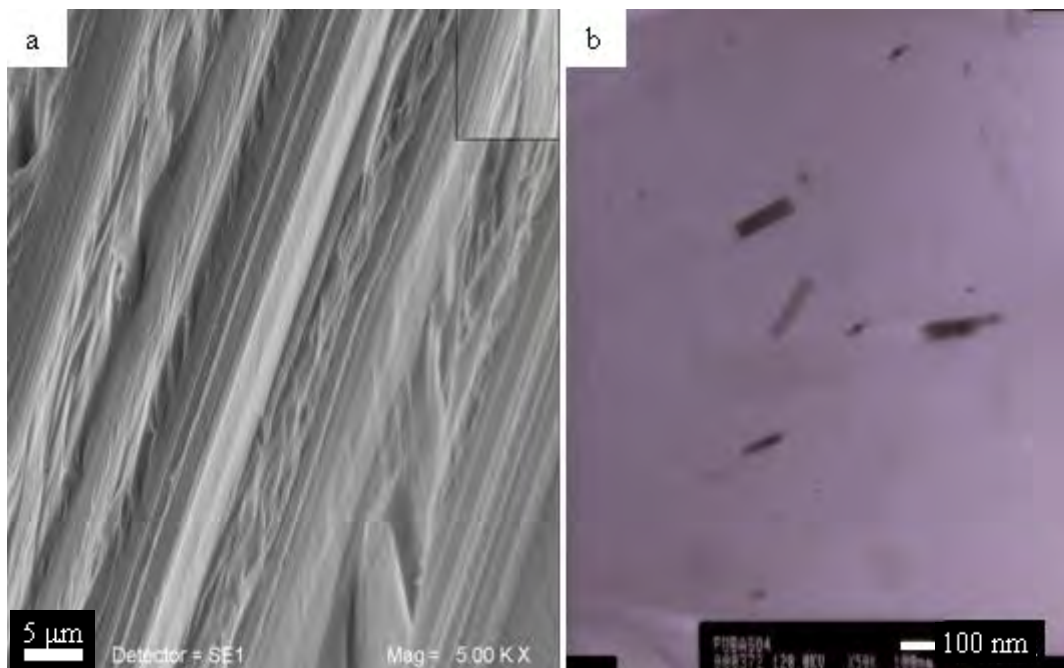


FIG. 3.16. (a) Imagen de MEB de una fractura de un nanocompuesto PU/fibras de BaSO_4 (1 %), (b) Imagen de MET.

La figura 3.16 muestra la micrografía de la mezcla de PU con 1 % de fibras de BaSO₄. Al igual que para las esferas, en este caso se observa una dispersión y distribución uniforme de las fibras de BaSO₄ en la matriz polimérica, ya que no se aprecia un sistema heterogéneo con granos o tactoides. En comparación con la imagen 3.15a, bajo las mismas condiciones de procesamiento, las partículas aglomeradas propician una fractura lisa mientras la figura 3.16a genera una fractura estriada. Las diferencias observadas por MEB en las fracturas de la muestra con partículas esféricas (figura 3.15a) y la muestra con fibras (figura 3.16a) son evidencia del efecto de la morfología de las nanopartículas en las propiedades físicas del nanocompuesto. El tipo de fractura estriada en el caso de PU+1% fibras indica que las cadenas poliméricas y las fibras de sulfato de bario se alinean con la dirección del flujo. Las fibras (figura 3.8c) sufren rupturas transversales (figura 3.16b) debidas a los esfuerzos de corte durante el mezclado en el extrusor. Asimismo se observa que las partículas mantienen su morfología alargada sin autoagregarse (figura 3.16b), una de las razones por las cuales se espera que no se demeriten las propiedades mecánicas.

Si la dispersión y distribución de las nanopartículas no es adecuada, los agentes nucleantes serán los iniciadores de fracturas. Los aglomerados sirven como puntos de concentración de esfuerzos limitando sus propiedades mecánicas. Entonces, las propiedades del nanocompuesto dependen directamente de la afinidad entre las fases, así como su distribución y dispersión.

3.2.1.3 Propiedades mecánicas.

En la tabla 3.2 se exponen los resultados de la caracterización mecánica (valores obtenidos por medio de una prueba de tensión) de una serie de nanocompuestos con diferentes formulaciones. Se observa que la introducción de las nanopartículas con concentraciones del 1 % (en sus diferentes morfologías) no demerita las propiedades mecánicas de la matriz polimérica.

TABLA 3.2. Propiedades mecánicas de tensión de las diferentes muestras de BaSO₄ con poliuretano.

Formulación	Deformación al Pico (%)	Esfuerzo a la Tensión (MPa)	Deformación al Rompimiento (%)	Esfuerzo al Rompimiento (MPa)	Módulo de Young (MPa)	A204 0.5 %
PU+...						
PU gránulos	5.3±0.3	41±4	> 562	41±4	268±14	No
PU extrudido	5.1±0.1	40±3	> 560	40±3	252±6	No
1 % BaSO ₄ Comercial	5.3±0.4	39±3	> 554	39±3	266±16	Si
1 % nano BaSO ₄ /EDTA	5.9±0.1	40±3	> 551	40±3	248±5	Si
1 % micro BaSO ₄ /EDTA	5.4±0.2	41±3	> 563	41±3	295±12	Si
1 % fibras BaSO ₄ /PA-Na ⁺	5.4±0.1	40±2	> 548	40±2	175±6	Si
1 % fibras BaSO ₄	5.5±0.1	38±3	> 555	38±3	217±14	Si
2 % BaSO ₄ /EDTA		38±2	> 532	38±2	201±4	Si
3 % BaSO ₄ /EDTA		37±3	> 528	37±3	93±5	Si

Condiciones de procesamiento:**5 RPM****Temperatura de extrusión (°C)** 175-180-180-188.**Temperatura de inyección (°C)** 220-210-210-180.**Muestra obtenida en probetas:** 600 g+6 g BaSO₄+ 3 g A204.

Analizando los valores del módulo de Young observamos que la formulación con 1 % de micro partículas de BaSO₄ presenta un incremento de 17 % con respecto al polímero puro y extrudido. El incremento es atribuido a la formación de microdominios cristalinos debido a la alineación de las cadenas poliméricas por efecto mecánico^{33,180}. Un mayor módulo se atribuye al gran número y espaciamiento regular de los espacios intermoleculares en las estructuras cristalinas. Un polímero parcialmente cristalino, generalmente tiene mayor resistencia mecánica que el mismo material con estructura amorfa. En los polímeros amorfos, el número de estas interacciones es menor y su espaciamiento es errático, así que al aplicarles esfuerzos, muchas secciones del polímero se extienden o deforman libremente. Por otra parte, el módulo de Young del nanocompuesto con 1 % de nanopartículas tiene un valor similar al polímero puro y extrudido. Los valores elevados de módulo de Young indican que el material es rígido y resistente al alargamiento. En este sistema se observa también que el módulo de Young disminuye con el incremento del contenido de BaSO₄. Este valor disminuye aproximadamente 18.9 % de 1 a 2 % de BaSO₄ y 37.5 % de 2 a 3 %. Con respecto al PU virgen, el 2 % de BaSO₄ disminuye 20.3 % y el 3 % 62.5 %. Esta disminución puede ser atribuida a un proceso de degradación térmica. Durante el proceso de extrusión la degradación aumenta en función del aumento de concentración de partículas de BaSO₄. Por tanto, al aumentar la concentración de las partículas esféricas disminuyen los valores de las propiedades mecánicas. Finalmente la mezcla con fibras de BaSO₄ al 1 % presenta un valor de módulo de Young menor al del PU puro (30.5 %), es decir, la muestra de mayor deformación. Este valor puede ser atribuido a la alineación de la morfología tipo fibra con el flujo del polímero en estado fundido.

En la tabla 3.2 se observa que todos materiales compuestos mostraron una deformación al rompimiento mayor a 560 %. Las probetas obtenidas presentaron una elongación parcialmente reversible de aproximadamente el doble de su tamaño original después de retirarles el esfuerzo aplicado. El alargamiento inicial del polímero sometido a un esfuerzo se observa como una deformación reversible debida a la vibración de los enlaces covalentes y a la distorsión de los ángulos de enlace¹⁸¹. Es notable que la presencia de las nanopartículas en la matriz polimérica no demerite la memoria de forma del polímero¹⁸². En estas formulaciones las partículas están bien distribuidas y dispersas en el polímero huésped, ya que se deforman. Si la dispersión y distribución de estas partículas no es la suficiente las partículas serán agentes nucleantes iniciadores de fracturas, convirtiendo al sistema en un material frágil.

Los valores de esfuerzo a la tensión y al rompimiento no mostraron un cambio considerable y ninguno de los especímenes se fracturó durante la prueba realizada en el equipo de resistencia al impacto Izod (tenacidad).

En conclusión y de acuerdo a los resultados que se muestran en la tabla 3.2, el nanocompuesto con 1 % de BaSO₄ mantiene las propiedades mecánicas en comparación con el polímero precursor. A mayor cantidad de BaSO₄ disminuye el módulo de Young y se mantiene una alta deformación al rompimiento. Las formulaciones con 2 y 3 % se degradan a temperaturas altas y tiempos largos de residencia en el extrusor.

3.2.1.4 Propiedades térmicas.

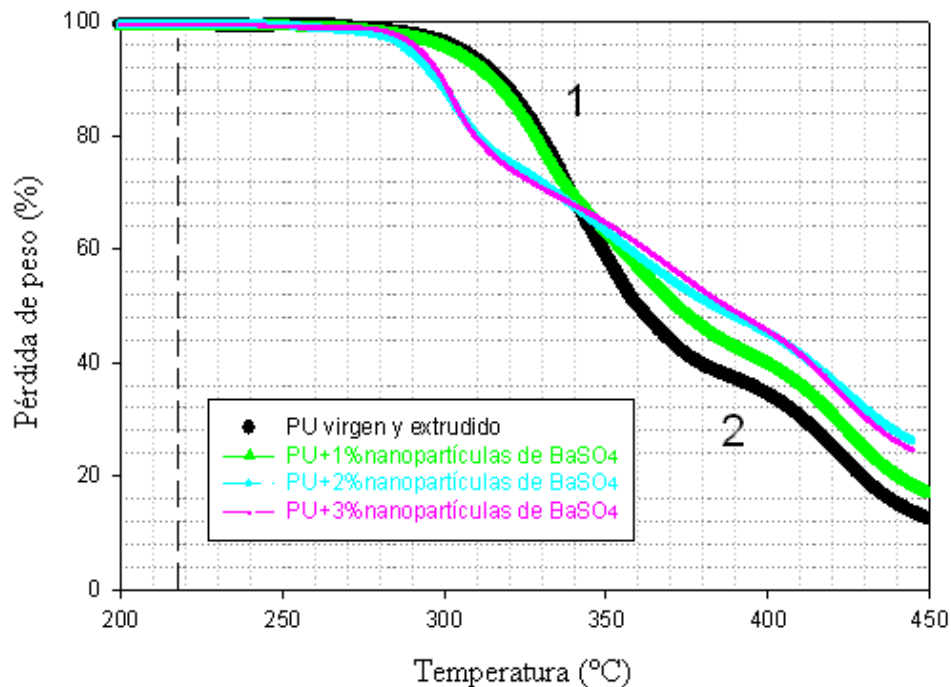


FIG. 3.17. TGA del sistema BaSO₄/PU.

En la figura 3.17 observamos la estabilidad térmica de las muestras por medio de la pérdida de peso con respecto al aumento de la temperatura. En el intervalo de 175 a 220°C, temperatura de procesamiento, se observa que los sistemas no tienen pérdidas de peso significativas. El PU presenta una pérdida de peso inicial en 270°C. Las muestras con nano y microsulfato de bario presentan tendencias similares. Sin embargo, al aumentar la concentración a 2 y 3 % la pérdida de peso comienza en 255°C. En el TGA observamos un primer segmento (1) que corresponde a las cadenas cortas de dioles y diisocianato, la fase cristalina (segmento rígido). El segmento (2) es la parte

3 | Resultados y discusión

conformada por poliéteres (segmento suave o flexible). Los nanocompuestos son estables térmicamente en el intervalo de temperaturas que se trabajaron. Por otro lado, con el incremento de la concentración de BaSO₄ la estabilidad térmica disminuye alrededor de 15°C.

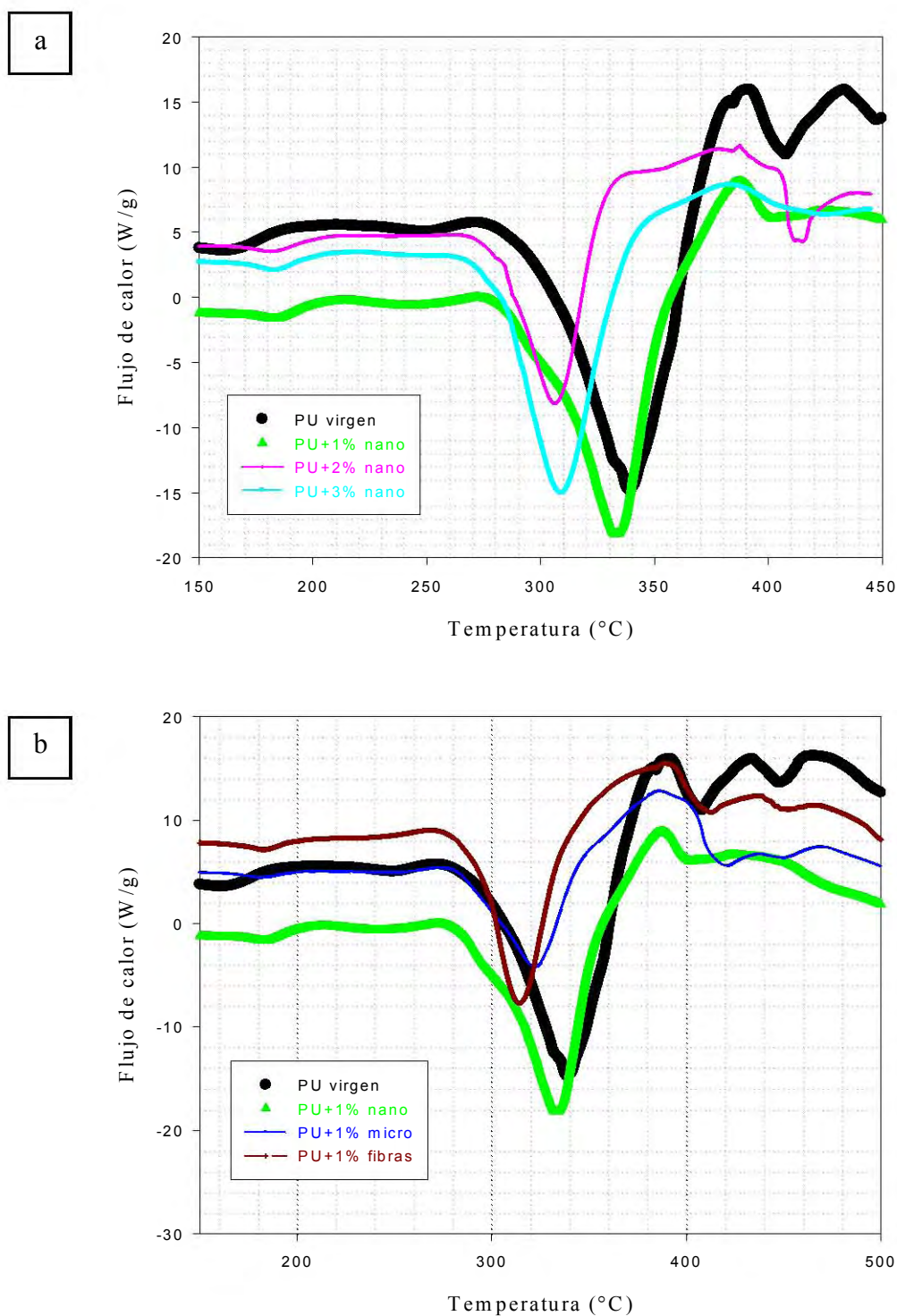


FIG. 3.18. Resultados de DSC del nanocompuesto BaSO₄/PU. (a) Efecto de la concentración, (b) Efecto de la morfología.

Por DSC se determinó en 89.5°C la temperatura de reblandecimiento de las cadenas poliméricas (ver Anexo II-C11). El aumento ulterior de la temperatura produce una reorganización cristalina del segmento rígido hasta el primer pico endotérmico (178°C), que corresponde al punto en el cual el polímero se encuentra en un estado fundido (figura 3.18). Al seguir aumentando la temperatura aparecen otros dos picos, los que se atribuyen al orden de empaquetamiento del polímero. El pico de valores a bajas temperaturas se relaciona a la parte de las cadenas cortas de los dioles e isocianato y el de más alta temperatura se relaciona a los segmentos de poliéter.

Por lo anterior, se concluye que los sistemas son estables en el intervalo de temperaturas manejadas durante su procesamiento (180-210°C). No hay procesos de cristalización, cambio de fase o reacciones químicas producidas durante el proceso de extrusión. Los aditivos usados durante la preparación de estos materiales compuestos, el agente antiespumante y el agente estabilizante empleado durante la síntesis del BaSO₄, no modifican o alteran el comportamiento del polímero con que se mezclan.

Los nanocompuestos orgánicos/inorgánicos han atraído gran interés científico y tecnológico. Como consecuencia se han realizado varios estudios sobre su preparación y caracterización¹⁸³. Sin embargo, las interacciones entre la matriz y el refuerzo aún no han sido ampliamente estudiadas. La morfología del refuerzo o aditivo tiene un factor clave en la investigación de nanocompuestos, ya que la morfología (aglomeración) juega un papel importante sobre sus propiedades. Lai y cols.¹³³ reportan la interacción de micropartículas de BaSO₄ y una matriz de policarbonato. Ellos concluyen que el oxígeno del grupo carbonilo de las cadenas de policarbonato está interaccionando fuertemente con el Ba²⁺ de las partículas de BaSO₄. Por lo tanto, en el nanocompuesto PU/BaSO₄ pueden existir interacciones físicas entre la cadena polimérica y las partículas de BaSO₄. Estudios de este tipo de interacciones se están llevando a cabo por medio de RMN y ESCA. Sin embargo, las mediciones reológicas también pueden darnos información de las interacciones polímero-partícula.

3.2.1.5 Propiedades reológicas.

En la mayoría de las aplicaciones comerciales los polímeros se presentan en estado sólido, sin embargo, en su producción y procesamiento pueden estar en estado líquido. Los polímeros termoplásticos son aquellos que pueden ser moldeados transformándolos en estado líquido por medio de calor y después de que adquieren la

forma deseada se enfrían para que se endurezcan nuevamente. Los métodos de transformación o procesamiento (moldeo) más importantes son la extrusión y la inyección. En estos métodos además del calor, los plásticos se ven sometidos a esfuerzos con objeto de hacerlos fluir en estado fundido y plastificarlos para su moldeo. Los polímeros fundidos poseen unas características muy definidas y su comportamiento en el flujo depende de varios factores como son: su estructura, su peso molecular, así como la temperatura y presión a que se ven sometidos. El estudio de las propiedades reológicas permite explicar la relación estructura-propiedades de los materiales obtenidos. La reología es importante en el estudio de los polímeros, no sólo para comprender mejor su conducta durante la transformación, sino también en otras aplicaciones como son: la dispersión, mezclado de polímeros, aditivos para la fabricación de pinturas, compuestos de moldeo entre otros. En el caso de los nanocompuestos poliméricos existen dos clases de interacciones entre el aditivo y la matriz. Si las interacciones entre la partícula y sus alrededores son fuertes, alguna fuerza ejercida en una fase puede transmitirse a través de la interfase hacia la otra fase. En este caso, las partículas son reforzantes. Si las interacciones son débiles, la fuerza en una fase no puede transmitirse a través de la interfase entre las componentes. En tal caso, las partículas son solamente cargas que ocupan espacios en el material.

En el estudio del procesamiento de polímeros deben tomarse en consideración las propiedades relacionadas con la elasticidad y la viscosidad. Las propiedades elásticas se manifiestan cuando el sólido se ve sometido a fuerzas normales, el trabajo requerido para deformar el material se almacena como energía potencial que se elimina cuando el cuerpo retorna a su forma original.

La caracterización reológica de las mezclas se llevó a cabo en el intervalo de 0.1 a 100 s⁻¹ a 190°C. Se realizaron mediciones de flujo cortante simple para obtener la viscosidad simple (de corte) y de flujo oscilatorio para los módulos de almacenamiento o elástico (G') y de pérdida o viscoso (G''). G' representa la respuesta elástica del material, la cual está relacionada a la energía potencial almacenada por el material durante la deformación. El valor del módulo de almacenamiento representa la rigidez del material. G'' representa la respuesta viscosa del material. El valor del módulo de pérdida nos da información de la energía de disipación durante la deformación. Los valores de G' y G'' varían con la frecuencia aplicada. Se realizó un pre-corte para obtener una muestra homogénea.

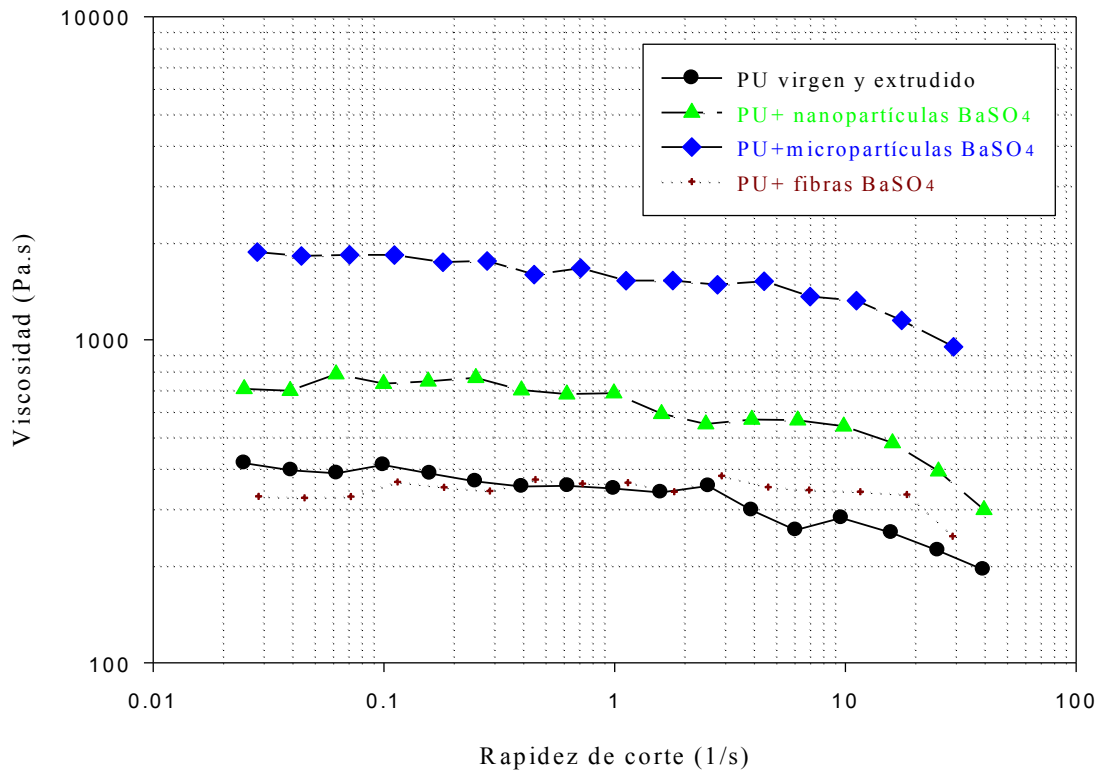


FIG. 3.19 Viscosidad en función de la rapidez de corte. Efecto del tamaño de partícula y morfología en la mezcla poliuretano con 1 % de fibras o de partículas esféricas de BaSO₄ de tamaño nano y micrométrico.

La figura 3.19 muestra el comportamiento de la viscosidad en función de la rapidez de deformación al corte bajo flujo cortante simple para el sistema PU + 1% BaSO₄. A bajos valores de rapidez de corte los polímeros se comportan como un fluido newtoniano. De manera general, la viscosidad se mantiene constante a valores de baja rapidez de corte seguido de un comportamiento adelgazante (disminución de la viscosidad) a velocidad de corte por arriba de 10 s⁻¹. A mayor rapidez de corte el adelgazamiento de la mezcla es más pronunciado. El adelgazamiento implica que hay interacciones intermoleculares que pueden ser destruidas por las fuerzas de corte aplicada, provocando que la viscosidad disminuya. Esto es un indicador de interacciones débiles entre el PU y el BaSO₄ a valores altos de rapidez de corte.

La muestra correspondiente a la mezcla PU+micropartículas de BaSO₄ (aglomerado esférico) presenta mayor viscosidad con respecto al polímero virgen y al resto de las muestras. Este comportamiento puede atribuirse a que las partículas actúan como cargas. La muestra de micropartículas aumenta la viscosidad aproximadamente al

doble con respecto al nano estructurado y 6 décadas con respecto al polímero virgen. Este efecto se asocia al tamaño micrométrico de las partículas (tamaño más grande). Las propiedades de flujo de las partículas en la suspensión (viscosidad) están fuertemente influenciadas por el tamaño de partícula y su distribución de tamaño de partícula. Adicionalmente, el aumento de la viscosidad con una baja concentración de partículas podría atribuirse a que el polímero se adsorbe parcialmente en éstas, con lo cual las partículas pueden interactuar a mayor distancia formando redes temporales por el estado de adsorción-desorción del sistema polímero-partícula esférica. El aumento de viscosidad sugiere que las cadenas poliméricas de alto peso molecular se adsorben en la superficie de la partícula y debido a su forma y distribución le restan movilidad a las cadenas poliméricas. Además existen interacciones fuertes del grupo uretano con los grupos hidroxilos $[\text{NHCOO}\cdots\text{OH}]$ que posiblemente también contribuyan en la resistencia a fluir debido a las interacciones de las cadenas. La introducción de micropartículas de BaSO_4 en la matriz no modifica las interacciones intermoleculares entre los grupos uretano e hidroxilos. Fenómenos similares se observan en el caso de las nanopartículas, las cuales también se comportan como cargas. La mezcla de PU con fibras de BaSO_4 , tiene valores de viscosidad similares y la misma tendencia que la muestra del polímero puro. A bajas frecuencias el cambio en la viscosidad no es significativo, a pesar de la morfología anisotrópica del aditivo. En la figura 3.19 se presenta una región de frecuencia media con comportamiento newtoniano y a altas frecuencias la viscosidad disminuye. Este efecto se observa cuando las fibras se orientan en la dirección del flujo. La disminución en la viscosidad del compuesto PU + 1% fibras con respecto a las muestras de morfología esférica es benéfica, ya que presenta una mayor procesabilidad (se requiere un menor esfuerzo para procesar las muestras) con respecto a la morfología esférica. Hasta el momento existen pocos estudios reológicos de sistemas de polímeros mezclados con fibras reportados.

En conclusión, la dispersión y distribución de las partículas de BaSO_4 es suficiente para no demeritar sus propiedades mecánicas del PU. Esto sugiere que no hay un efecto negativo producido por la introducción de las partículas, independientemente de su morfología. El nanocompuesto con 1 % de fibras de BaSO_4 presenta el mismo comportamiento reológico que la matriz polimérica sin el aditivo. En los sistemas con BaSO_4 de morfología esférica las propiedades reológicas son mayores.

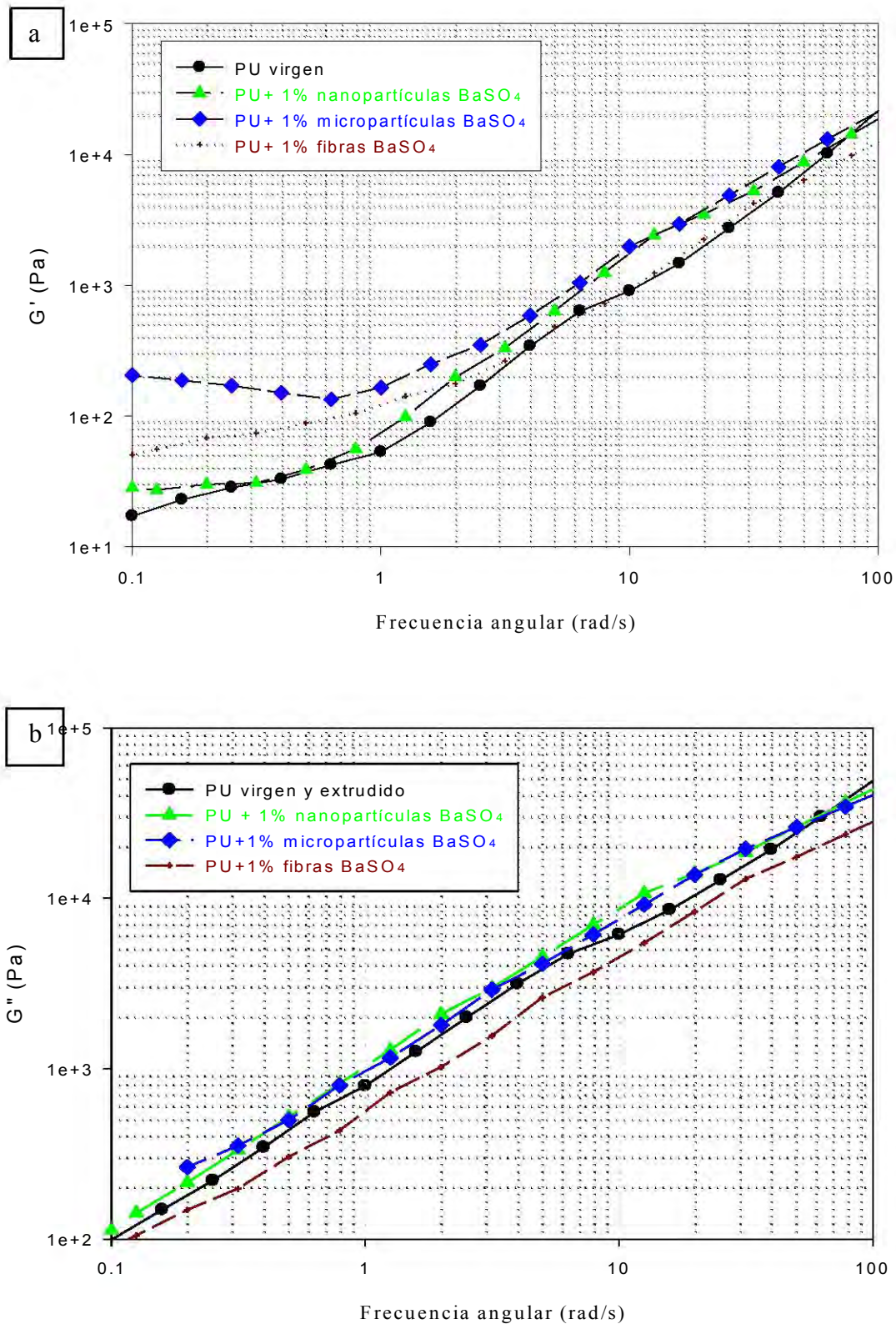


FIG. 3.20 Efecto del tamaño de partícula y morfología. (a) Módulo elástico y (b) módulo viscoso en la mezcla del poliuretano con partículas de BaSO₄. Prueba para medir las funciones reológicas G' y G'' en función de la frecuencia angular a 190°C.

Para las pruebas de flujo oscilatorio se realizó un barrido del porcentaje de deformación de la muestra antes de realizar el barrido de frecuencias para obtener los valores de los módulos (de almacenamiento G' y pérdida G'') dentro de la zona de deformación lineal (módulos independientes de la deformación). La interacción cadena polimérica-partícula puede explicar el comportamiento elástico. Si las cadenas poliméricas no están (unidas) interaccionando con las partículas, las pendientes de G' y G'' son similares a las del polímero virgen.

En la figura 3.20 se observa el comportamiento de los módulos con la frecuencia angular en un flujo oscilatorio. En la figura 3.20a se muestra la variación del módulo elástico G' entre los sistemas con partículas y sin ellas. Las mezclas muestran curvas con dos pendientes, una en la región de bajas frecuencias y otra en la región de altas frecuencias. El incremento del módulo elástico en la región de bajas frecuencias indica una interacción polímero-partícula, lo que indica una mayor interacción física entre las cadenas del polímero. Las interacciones físicas que unen las partículas (reforzante) y las cadenas poliméricas y/o la formación de la red tridimensional son responsables de la elasticidad del polímero reforzado. Por lo tanto, podemos suponer que las partículas de $BaSO_4$ están fuertemente unidas (físicamente) a las cadenas del polímero. Los valores de la muestra del PU virgen sufren un cambio de pendiente aproximadamente en 1 rad/s y a frecuencias mayores la mezcla aumenta su elasticidad. Tendencias similares a la del polímero virgen se presentan en los valores de las nanopartículas. A frecuencias bajas, los polímeros viscoelásticos pueden presentar un comportamiento pseudosólido y la formación de estructuras tridimensionales ordenadas (presencia de una reticulación de fuerzas o interacciones débiles entre las cadenas poliméricas) en los materiales¹⁸⁴.

En la figura 3.20a la región de 0.1 a 1 rad/s es la zona pseudosólida. Si calculamos las pendientes de las diferentes muestras en el intervalo pseudosólido podemos obtener información de la exfoliación y la dispersión de la nanopartícula en la matriz polimérica^{180,186}. La muestra con micropartículas presenta un cambio de pendiente a frecuencias bajas y presenta una pendiente cercana a cero lo cual indica una interacción polímero-partícula (cargas). Las micropartículas tienen una pendiente que disminuye a bajas frecuencias hasta 0.7 rad/s y posteriormente se incrementa. De los valores de las pendientes a bajas frecuencias encontramos que disminuyen con el incremento del tamaño, indicando que el comportamiento pseudosólido se incrementa. Este hecho se ve reforzado por las propiedades mecánicas, ya que esta muestra es precisamente la que presentó mayor módulo de Young (tabla 3.2). A 10 rad/s el

comportamiento elástico es similar a la mezcla con nanopartículas y en 15 rad/s las muestras tienen valores parecidos a los del polímero precursor. A frecuencias altas, por arriba de 1 rad/s, aumenta la elasticidad donde el comportamiento no está afectado por la introducción de la nanopartícula. La mezcla con fibras es una muestra más elástica que el polímero virgen hasta 3 rad/s, donde el comportamiento es el mismo que el material virgen.

En la figura 3.20b se observa que para el módulo viscoso (G'') no hay cambios en la pendiente (efecto) con la variación del tamaño de la partícula. Sin embargo, cuando la morfología es de tipo fibra la viscosidad disminuye en el intervalo de 0.1 a 100 rad/s, posiblemente por la afinidad en las interacciones polímero-(fibra) partícula. No hay efecto de la morfología esférica y el tamaño en términos de la componente viscosa, mientras que con la adición de fibras de $BaSO_4$ la mezcla es menos viscosa. A baja rapidez de corte y de esfuerzo, las interacciones entre el sulfato de bario y el PU son destruidas e inmediatamente son reconstruidas después de su destrucción. Como resultado, el módulo de pérdida del material compuesto en estado fundido es insensible a los cambios de la velocidad angular. La dispersión es muy importante y determina las propiedades finales del compuesto.

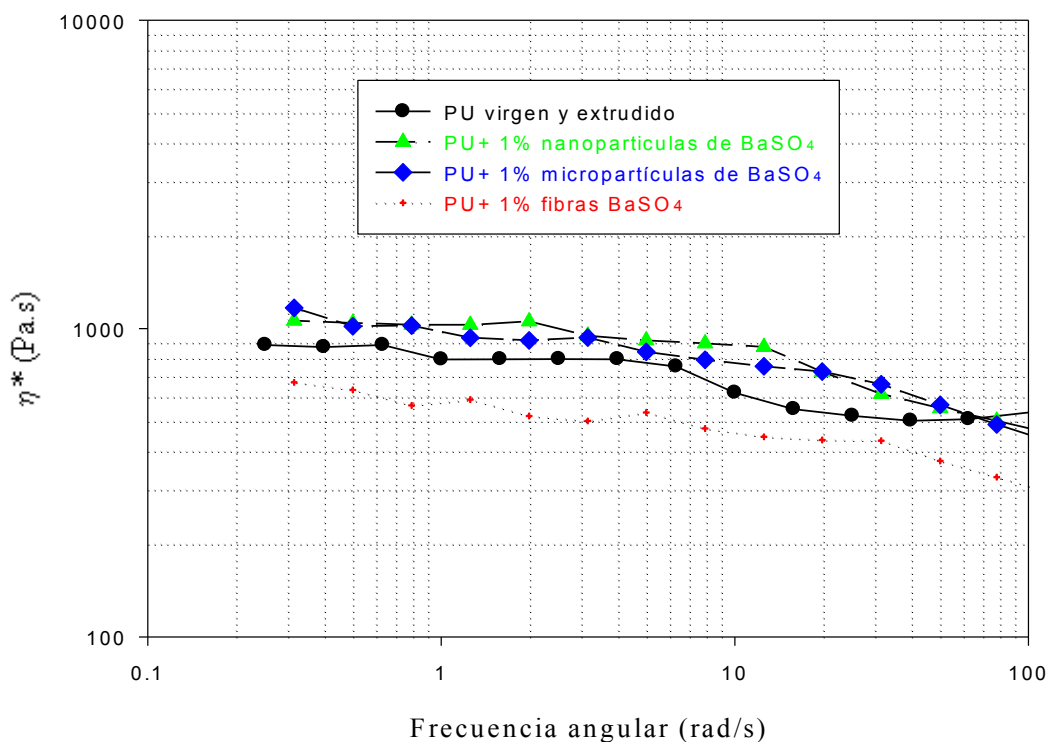


FIG. 3.21 Viscosidad compleja en función de la frecuencia angular. Sistema con diferentes morfologías y tamaños de partículas de $BaSO_4$.

La figura 3.21 muestra la viscosidad compleja de los sistemas con diferentes morfologías comparadas con el polímero virgen. Las muestras con nano y micropartículas exhiben la misma tendencia. Sin embargo, las propiedades viscoelásticas aumentan ligeramente con la introducción de la morfología esférica. Por debajo de estos valores está el polímero puro. El sistema de menor viscosidad compleja es la mezcla de PU con fibras 1 % de BaSO₄. Las fibras proveen mayor movilidad a las cadenas poliméricas (afinidad entre las fases). Todas las muestras presentan un adelgazamiento gradual.

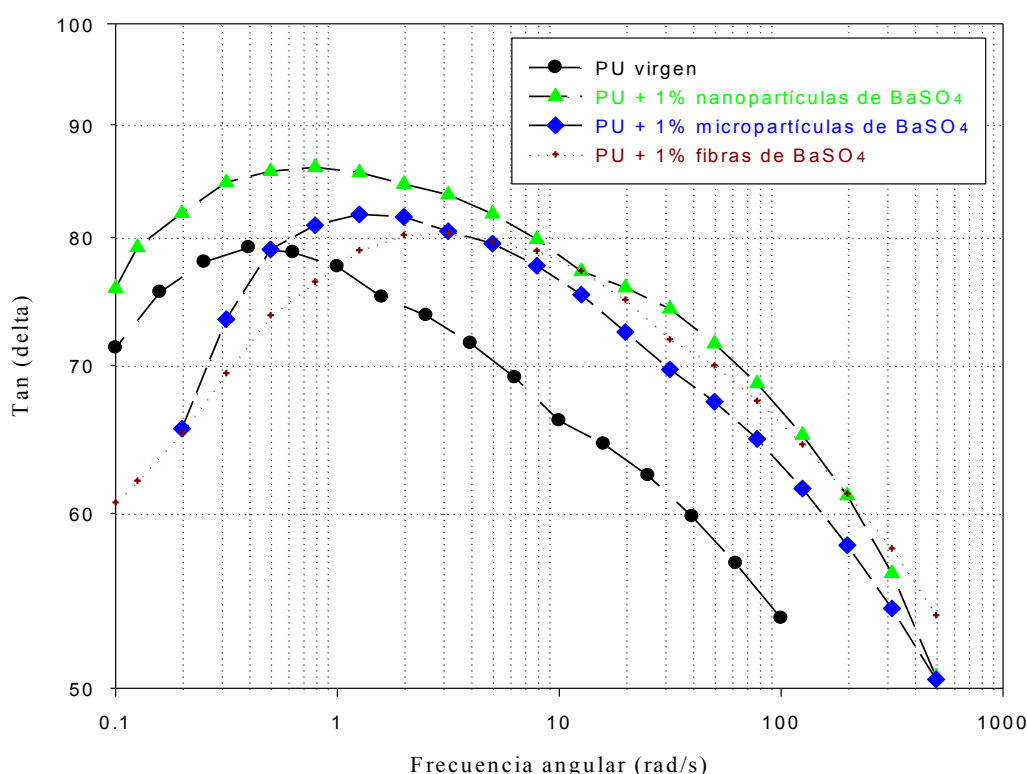


Fig. 3.22 Viscosidad compleja en función de la frecuencia angular. Sistema con diferentes morfologías y tamaños de partículas de BaSO₄.

En la figura 3.22 observamos que el polímero virgen tiene un punto máximo en 0.8 rad/s donde su comportamiento se considera más líquido y cae gradualmente. En el caso de los sistemas compuestos el punto máximo se desplaza.

En resumen, la introducción del BaSO₄ en el PU incrementa ligeramente las propiedades viscoelásticas (aproximadamente 200 Pa·s) cuando la morfología es esférica. A altas frecuencias el efecto del BaSO₄ no es significativo con respecto al polímero precursor. Desde el punto de vista tecnológico es una ventaja, ya que para el procesamiento de la mezcla no se incrementa la demanda de energía.

3.2.1.6 Radiopacidad.

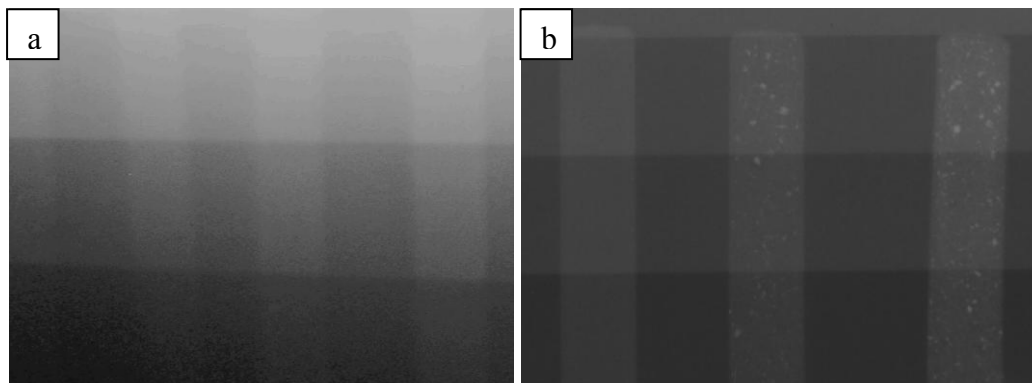


FIG. 3.23 Radiografía comparativa de una probeta de (a) PU virgen con el sistema con 1, 2 y 3% de BaSO₄ (b) BaSO₄/PU con 12, 14 y 16 % de partículas esféricas de BaSO₄.

En la figura 3.23 se observan las imágenes de una prueba de radiopacidad realizada a través de una radiografía tomada a $1.4 \mu\text{A}\cdot\text{s} \times 69 \text{ KV}$ con una placa escalonada de diferentes espesores crecientes (2 mm) de protección de aluminio de pureza de 99.9%. Las probetas de espesor de 2.8 mm se colocaron debajo de la placa de acuerdo a la norma ASTM F640-79. En la figura 3.23a se puede observar el contraste debido a la radiopacidad conferida por el catión bario de las partículas esféricas de BaSO₄ embebidas en el poliuretano reforzado. Se observa que el nanocompuesto con 1 % de BaSO₄ presenta opacidad a los rayos X. La radiopacidad se incrementa con el aumento de la concentración de bario. Por tanto, se podría sugerir que aumentando esta concentración mejoraría esta propiedad. Sin embargo, hay un punto crítico a partir del cual las nanopartículas comienzan a aglomerarse. En la figura 3.23b se observa el contraste de radiopacidad que presentan especímenes de diferentes concentraciones (12, 14 y 16 %) con respecto al poliuretano virgen. En este caso los aglomerados se forman a partir de concentraciones de nanopartículas del 14 %. Este resultado es importante, pues trabajos previos ¹²⁹ reportan la formación de aglomerados de BaSO₄ en una matriz de politrimetilentereftalato a partir de concentraciones de un 8 %. Cuando las nanopartículas están bien distribuidas y dispersas se observa una radiopacidad efectiva en la probeta (figura 3.23a), mientras que cuando las partículas no están bien distribuidas y se aglomeran en granos (tactoides) se observan puntos radiopacos localizados dificultando la visión total del dispositivo plástico (figura 3.32b). Experimentalmente se cumplió la norma ASTM F640-79, se disminuye el porcentaje

introducido y se mantienen las propiedades mecánicas. También se encontró que con el aumento de la concentración de BaSO₄ las propiedades mecánicas y de procesamiento se afectan a altos contenidos de BaSO₄. Existe entonces una relación inversa entre la radiopacidad (contenido de nanopartículas) y las propiedades físicas del nanocompuesto.

El poliuretano es un polímero translúcido, lo que es útil en algunas aplicaciones. Es importante señalar que los nanocompuestos obtenidos son translúcidos hasta un 10 % de sulfato de bario debido al tamaño (aglomerados imperceptibles para el ojo humano) y la dispersión de las nanopartículas. Para el sistema PU + micropartículas el material no es translúcido, incluso a los mismos porcentajes introducidos de nanopartículas, presentando un color blanco opaco.

3.2.2 Nanocompuestos BaSO₄/POM.

La otra matriz polimérica utilizada fue el polioximetileno (POM). En la tabla 3.3 se enlistan las formulaciones de las muestras preparadas.

TABLA 3.3. Formulaciones de las muestras de BaSO₄ con polioximetileno

Muestra	Formulación
1	POM virgen y extrudido
2	POM + 1 % nano BaSO ₄ /EDTA aglomerados esféricos + A289.
3	POM + 1 % micro BaSO ₄ / EDTA +A289
4	POM + 1 % fibras BaSO ₄ /poliacrilato de sodio + A289.
5	POM + 1 % BaSO ₄ agregados tipo “ciclo”/HASE + A289
6	POM + 2 % nano BaSO ₄ /EDTA aglomerados esféricos + A289.
7	POM + 3 % nano BaSO ₄ /EDTA aglomerados esféricos + A289.

3.2.2.1 Morfología.

En las figuras 3.24a y b se aprecian imágenes del polímero POM virgen, sin y con agente antiespumante. En ausencia del agente antiespumante A289 se obtiene un polímero frágil, espumado, que no cumple con las propiedades de ingeniería necesarias

para su procesamiento. Con la introducción del antiespumante, se evita la formación de las burbujas y se obtiene un material procesable (3.24b, 3.25a y 3.25b).

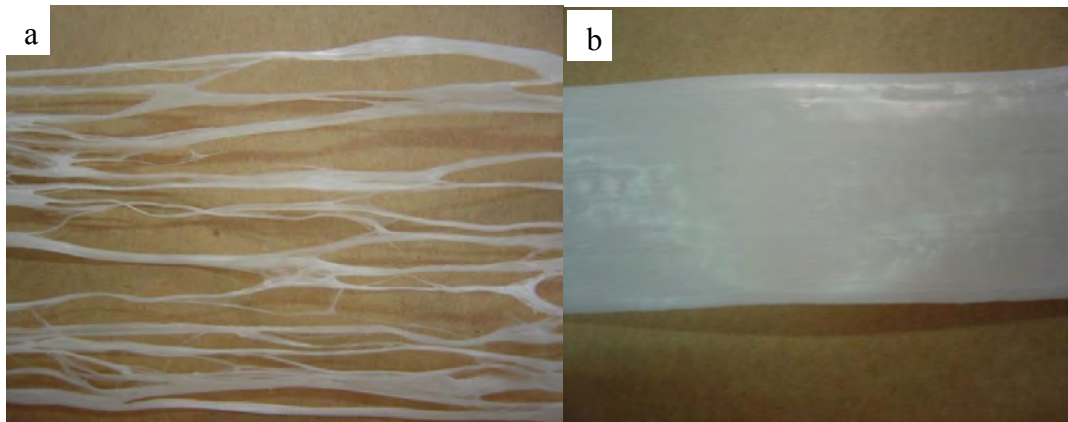


FIG. 3.24 Imagen del procesamiento del (a) POM y (b) POM con antiespumante.

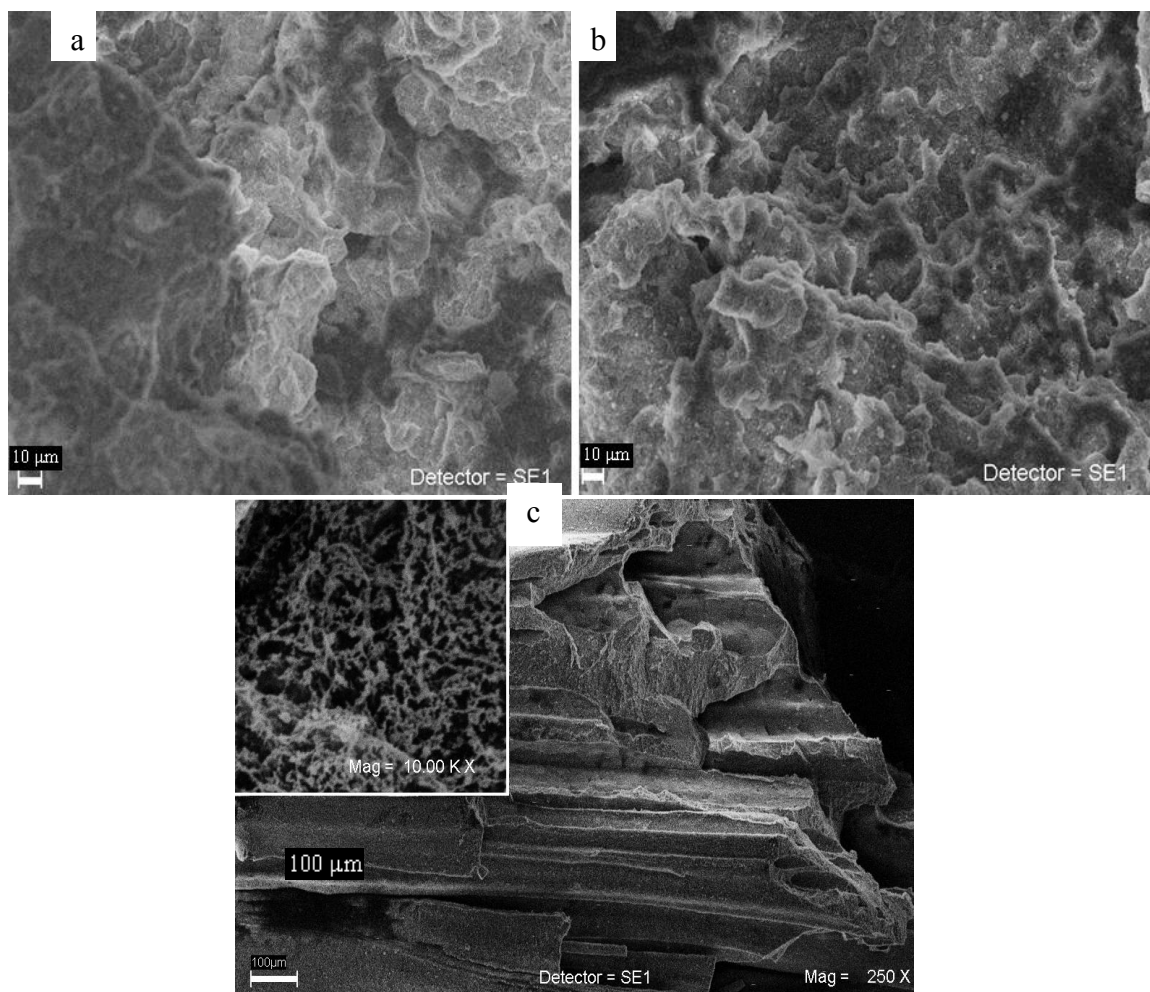


FIG. 3.25 Imágenes de MEB (a) POM virgen + A289, (b) POM + 1% de micropartículas de BaSO_4 + A289 y (c) sistema POM + 1% de fibras de BaSO_4 en ausencia del agente antiespumante.

Para conocer el efecto de la introducción de las nanopartículas se prepararon muestras con el antiespumante con y sin BaSO₄. En la figura 3.25a se presenta una imagen de MEB donde se observa la morfología de la mezcla POM con el agente antiespumante. Al adicionar las partículas con una concentración del 1 % no se observan cambios significativos en la morfología y el compuesto, POM +1 % de BaSO₄ +A289, sigue siendo procesable (figura 3.25b). Sin embargo, en ausencia del agente A289 (figura 3.25c), el polímero tiende a degradarse bajo el tratamiento térmico a que se somete durante el procesamiento. Como resultado se aprecia un material frágil y espumado que no cumple con las propiedades mecánicas y reológicas para ser procesado. La introducción del BaSO₄ y la exposición térmica generan la liberación de vapores de formaldehído, formación de burbujas y poros (magnificación de la figura 3.25c). Es necesario que el procesamiento del POM se realice a las condiciones indicadas, ya que se desprenden gases tóxicos de olor desagradable e irritante para los ojos y fosas nasales. Las especies producidas durante la degradación son formaldehído, dióxido de carbono y monóxido de carbono, los cuales provienen de la despolimerización de las cadenas terminales y la ruptura aleatoria de las cadenas del polioximetileno. También se debe cuidar la alimentación de los gránulos en el extrusor, ya que la salida del polímero fundido de la boquilla no es constante. Debe trabajarse con el equipo de seguridad necesario. La aparición de pequeños poros en el material (iniciadores de fracturas) disminuyen los valores de deformación considerablemente, generando un material que presenta una fractura frágil (ver Anexo II, figura B-32). Con la adición del agente antiespumante se pudo controlar la degradación y producción de burbujas. Además, todas las materias primas fueron secadas previamente y se realizaron experimentos bajo atmósfera inerte para evitar la adsorción de las moléculas de agua provenientes de la humedad del ambiente.

Por tanto, las condiciones de procesamiento son determinantes en la obtención de los nanocompuestos. El procesamiento y el comportamiento reológico del poliacetal es fuertemente dependiente del tratamiento térmico, ya que puede intervenir en su degradación térmica. En el sistema BaSO₄-POM la viscosidad y la elasticidad se afecta significativamente por la humedad y el aire arrastrados en el polímero al agregar el BaSO₄ durante la alimentación del polímero al extrusor.

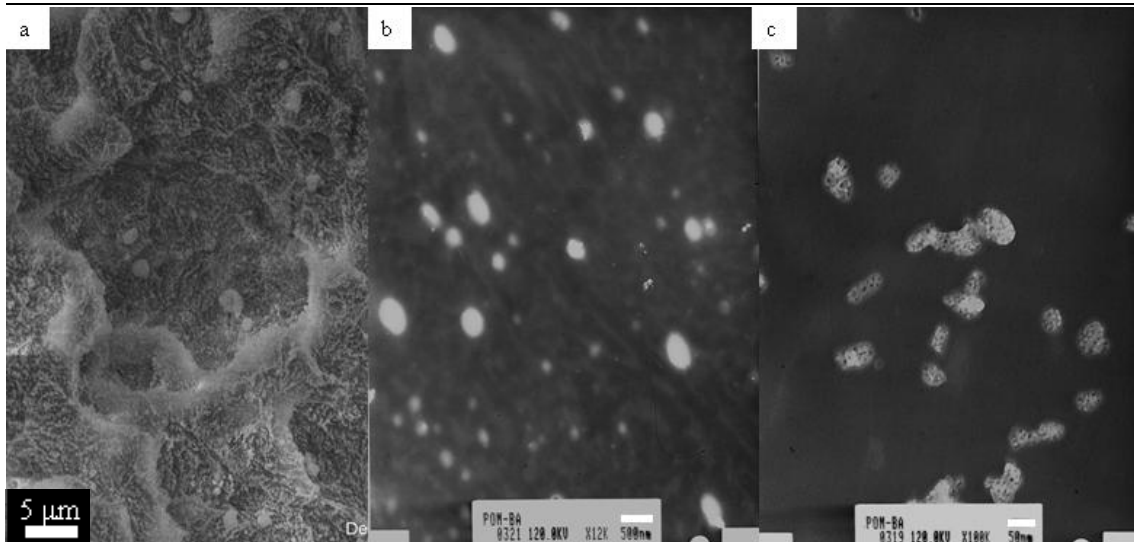


FIG. 3.26. Muestra de POM con 1 % nanopartículas de BaSO_4 (a) Imagen de MEB, (b) Imagen de MET, (c) Imagen de MET.

La figura 3.26 muestra las partículas de BaSO_4 en el POM. La imagen 3.26a muestra las partículas ligeramente aglomeradas de $\sim 1 \mu\text{m}$ formadas durante el proceso de extrusión. En 3.26b se observa, la distribución de las partículas, donde se aprecian partículas aglomeradas de tamaños que varían de 50 a 500 nm. La imagen de MET 3.26c muestra un acercamiento de las partículas confirmando que los aglomerados están formados de partículas aun más pequeñas. Éstas fueron observadas en la síntesis (figura 3.2a). Las partículas secundarias se alargaron debido al esfuerzo de corte al que fueron sometidas durante el procesamiento. Si la dispersión y distribución de estas partículas no es la suficiente serán agentes nucleantes iniciadores de fracturas.

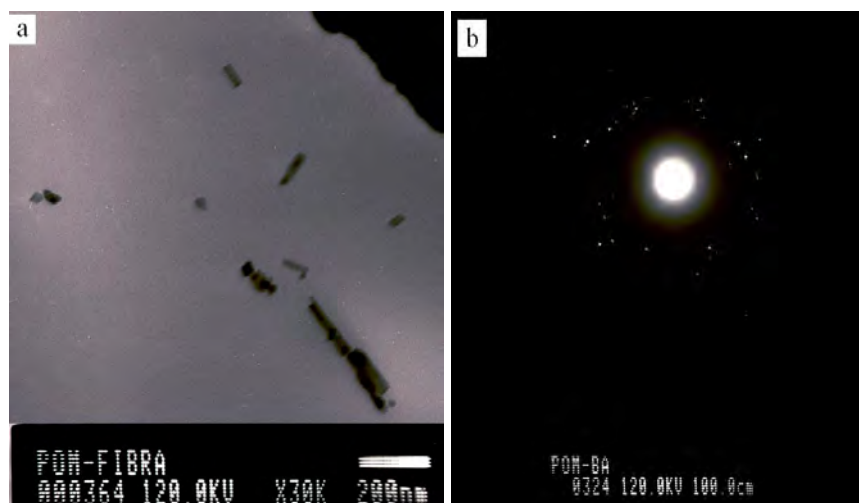


FIG. 3.27. Muestra de POM con 1 % de fibras de BaSO_4 (a) Imagen de MET, (b) Difractograma del BaSO_4 embebido en la matriz polimérica.

En la figura 3.27a se muestra una imagen de MET de la mezcla de POM con 1 % de fibras de BaSO₄. Se puede observar que las fibras también se encuentran dispersas en la matriz y que su longitud es menor. Esto indica que el esfuerzo de corte las rompe durante el procesamiento. Sin embargo, no se observaron tactoides. Con el difractograma de la figura 3.27b se corrobora que las fibras introducidas al POM son de BaSO₄.

3.2.2.2 Propiedades mecánicas.

Las propiedades mecánicas de los materiales compuestos POM + partículas de BaSO₄ son resumidas en la tabla 3.4 y se comparan con el POM virgen y extrudido. Las muestras fueron secadas previamente y los sistemas fueron preparados con la misma historia termomecánica. Las curvas de esfuerzo-deformación son de gran interés en particular para detectar el punto donde la deformación del material ya no es reversible y se presenta la ruptura (el esfuerzo aplicado es superior a las propiedades mecánicas del material). En la tabla 3.4 se presentan las propiedades mecánicas de tensión de las diferentes muestras de BaSO₄ con polioximetileno. Con la introducción de 1 % de las diferentes morfologías de BaSO₄ en la matriz polimérica las propiedades mecánicas de los materiales compuestos presentan valores similares a los del polímero virgen.

La muestra de micropartículas de BaSO₄/POM presenta un aumento en la deformación al rompimiento de 16.6 %. Este incremento está dado por una buena dispersión del aditivo en el polímero. La muestra se deforma y se fractura de manera dúctil. Por otro lado, la mezcla con ciclos de BaSO₄ presenta un incremento en 38.8 % de la deformación en función del POM virgen. Este aumento es atribuido a una posible dispersión y distribución del sulfato de bario en el polímero. Con la interacción de la partícula en el polímero, la compatibilidad de la fase orgánica e inorgánica aumenta. La mezcla con 1 % de fibras de BaSO₄ tiene el valor (%) de la deformación similar a la del POM puro. Con un aumento en la concentración de nanopartículas de BaSO₄ a 2 y 3 % el valor de la deformación al rompimiento disminuyó de 5.5 a 36 % respectivamente. Esto puede estar dado por las aglomeraciones de las partículas que actúan como un concentrador de estrés, generando sitios potenciales para el crecimiento de la fractura en material compuesto.

TABLA 3.4. Propiedades mecánicas de tensión de las diferentes muestras de BaSO₄ con polioximetileno.

Formulación	Esfuerzo a la Tensión (MPa)	Deformación al Rompimiento (%)	Esfuerzo al Rompimiento (MPa)	Módulo de Young (MPa)	Resistencia al Impacto (J/m)	A289 0.5 % (g)
POM+...						
POM gránulos	68±3	35±9	48±7	1382±15	426±5	espumación
POM extrudido	69±4	37±5	67±3	1383±15	492±3	3 (No espuma)
POM sin A289	63±6	22±6	45±6	1386±19	460±7	espumación
1 % BaSO ₄ Comercial	70±2	43±7	66±3	1387±21	434±9	1 (espumación)
1 % nano BaSO ₄ /EDTA	72±2	34±9	71±2	1417±15	474±6	3 (No espuma)
1 % micro BaSO ₄ /EDTA-p	70±2	42±7	65±6	1378±16	478±7	3 (No espuma)
1 % fibras BaSO ₄ /PA-Na ⁺ p	69±3	37±9	66±4	1377±17	418±8	2.5 (No espuma)
1 % ciclos BaSO ₄ /HASE p	70±6	50±6	65±5	1391±15	456±5	2.5 (No espuma)
2 % BaSO ₄ /EDTA	62±2	34±5	61±2	1298±14	507±3	3 (No espuma)
3 % BaSO ₄ /EDTA	62±2	23±4	62±2	1255±20	474±7	3 (degrada)

Condiciones de procesamiento**25 RPM**

Temperatura de extrusión (°C) 190-190-190-185.

Temperatura de inyección (°C) 220-210-210-200.

Muestras obtenidas de probetas: 600 g+6 g BaSO₄+ A289.

En general, los valores de esfuerzo a la tensión, módulo y resistencia al impacto no se modifican significativamente. En el caso del módulo de Young, el sistema con 1 % de nanopartículas incrementó el valor a 2.4 %, mientras que al aumentar el contenido a 2 % y 3 % el módulo disminuyó en 6 y 9 % con respecto al polímero virgen. Los plásticos de valores altos de módulo son rígidos y tienen muy poca deformación. Los valores de resistencia al impacto (tenacidad) son comparables con el polímero precursor, entonces podemos concluir que la introducción de las partículas de BaSO₄ no modifica las propiedades de la matriz polimérica. Se ha observado que la introducción de aditivos (que no son compatibles o que no se distribuyen o dispersan) a la matriz polimérica la tornan frágil. Es típico que para materiales compuestos que utilizan una carga que no es compatible con el polímero el valor de la deformación y sus propiedades mecánicas disminuyan. El BaSO₄ podría ser un iniciador de fracturas, pero en este caso no se observa este efecto ya que los valores de la deformación y la resistencia al impacto son comparables con el polímero puro en cualquier sistema, independientemente de la morfología introducida. En la muestra POM + nanopartículas de BaSO₄, se mantienen los valores de las propiedades mecánicas.

Por lo anterior se concluye, que las nanopartículas de sulfato de bario que están embebidas en la matriz polimérica no muestran efectos negativos sobre las propiedades originales del polímero. Éste es un efecto positivo para su posible aplicación en un material biomédico porque se mantienen las propiedades mecánicas del polímero.

3.2.2.3 Propiedades térmicas.

Los termogramas de las muestras BaSO₄ + POM (figura 3.28) presentan estabilidad térmica en el intervalo de temperaturas de trabajo (210°C). A partir de 250°C las muestras empiezan a perder peso. A 300°C la pérdida de peso corresponde a 14 % para el POM virgen; 42, 60 y 72 % para 1, 2 y 3 % de nanopartículas de BaSO₄ respectivamente. En el caso de la muestra con 1 % de fibras de BaSO₄ la pérdida corresponde a 36 %. Esta pérdida en el peso es atribuida a la degradación térmica generada por el agente estabilizante adsorbido en las partículas (el EDTA se empieza a descomponer a 253°C, TGA en Anexo II-C1 y C2), en consecuencia aumenta con el contenido de BaSO₄. También se atribuye a las moléculas de agua adsorbidas y acarreadas en el procesamiento. En el DSC (figura 3.29) se observa una disminución en 160°C correspondiente a la temperatura de reblandecimiento del polímero sólido.

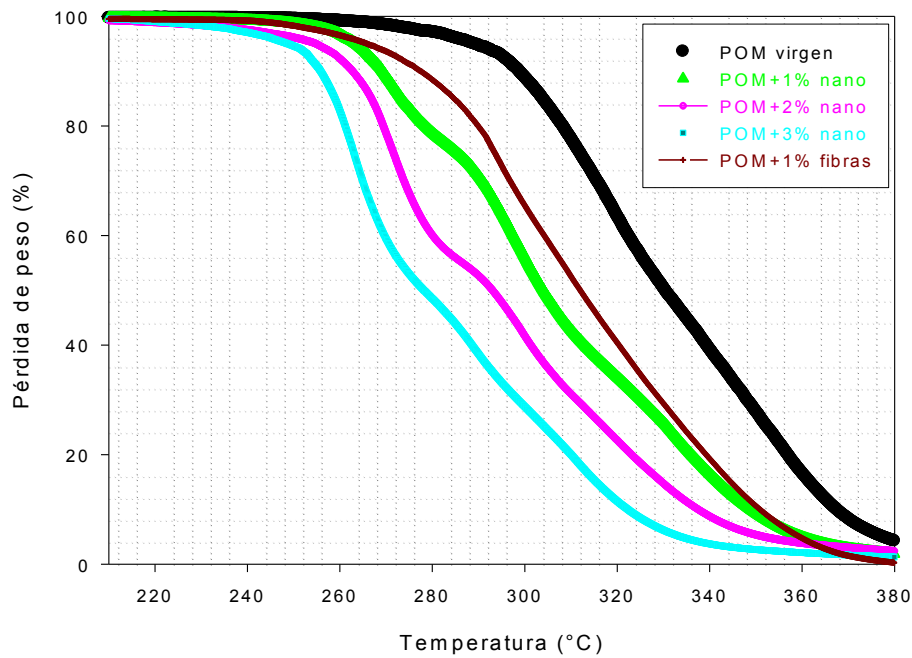


FIG. 3.28. Termogràma TGA del sistema BaSO₄/POM.

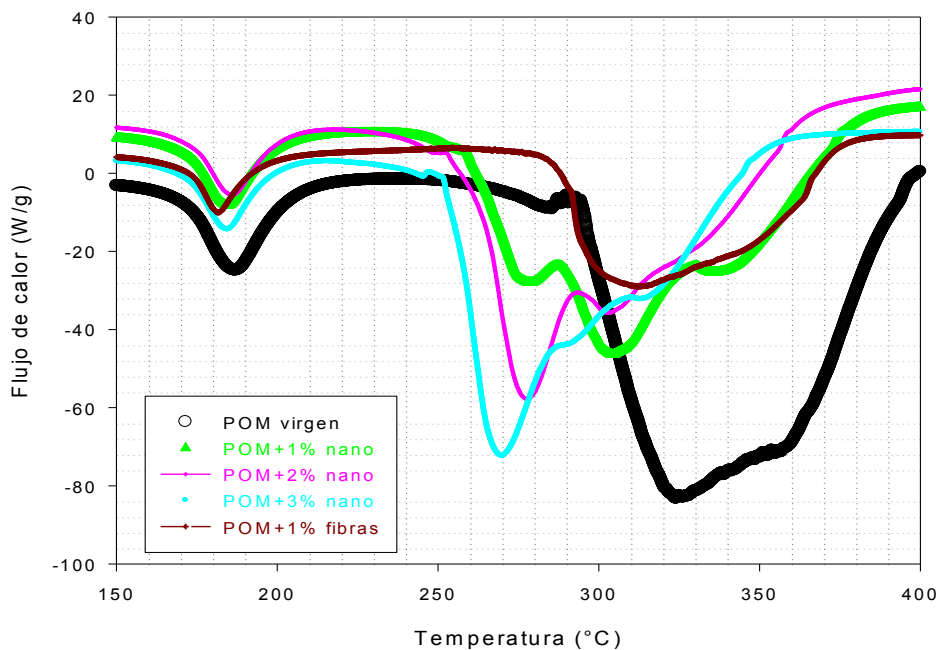


FIG. 3.29. Termogràma DSC del sistema BaSO₄/POM.

Posteriorment, en 270°C tenemos el inicio de transiciones debidas a los rearreglos de las cadenas poliméricas. Para el POM puro a 320°C tenemos un pico endotérmico que muestra el inicio de la degradación del polímero, ya que a esta temperatura tiene una pérdida de peso de 40 % (figura 3.28).

En resumen, los sistemas son estables en el intervalo de temperaturas de operación de los equipos de extrusión y moldeo por inyección (175-210°C). No hay evidencia de reacciones químicas durante el procesamiento. Por otro lado, al aumentar la concentración del aditivo el material sufre una mayor pérdida de peso.

3.2.2.4 Propiedades reológicas.

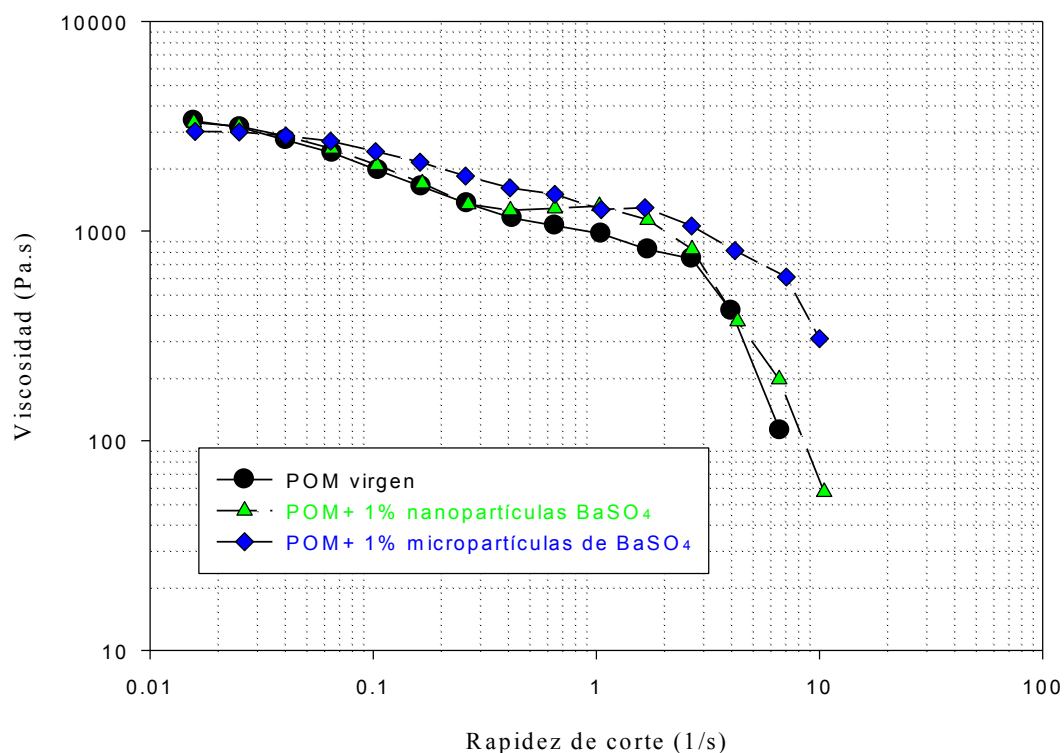


FIG. 3.30 Viscosidad en función de la rapidez de corte. Efecto del tamaño de partícula en la mezcla polioximetileno con partículas esféricas de BaSO₄ de tamaño nano y micrométrico.

En la figura 3.30 observamos que las muestras con nano y micropartículas no presentan cambios en la pendiente a valores de rapidez de corte menores a 0.4 s^{-1} . Sin embargo, a valores de rapidez de corte entre 0.4 y 1.95 s^{-1} se observa que la viscosidad es constante en la muestra con nanopartículas. Esto es una evidencia de que el tamaño tiene una influencia importante en las interacciones entre las cadenas poliméricas y las nanopartículas, generando una conformación lo suficientemente estable durante este intervalo de flujo. Este intervalo de viscosidad constante puede ser atribuido a la adición de 1 % de BaSO₄. El polímero virgen presenta una viscosidad inicial de 3000 Pa·s y posteriormente una pérdida gradual hasta un punto crítico en 3 s^{-1} . Cuando al polímero en estado fundido le agregamos 1 % de las nanopartículas esféricas de BaSO₄ la caída

de la viscosidad presenta una tendencia similar, causada por el desenredo de las cadenas poliméricas. A valores de baja rapidez de corte en 0.4 s^{-1} la mezcla POM con aglomerados de nanopartículas de BaSO_4 no presenta efecto por introducción de la partícula con respecto al polímero virgen. Las partículas introducidas son esferas de 500 nm aproximadamente conformadas por partículas primarias de 5 nm. A partir de $\sim 3 \text{ s}^{-1}$ el material empieza a ceder (punto crítico), es decir las interacciones entre las cadenas moleculares son más débiles que la rapidez de corte aplicada; las cadenas poliméricas se desenredan y se orientan. La mezcla en estado fundido que disminuye la viscosidad gradualmente presenta un comportamiento adelgazante o pseudoplástico. Al aumentar el tamaño del aglomerado esférico de BaSO_4 al doble del diámetro de la nanopartícula (1 μm en promedio) no se observa un cambio significativo en la tendencia de la curva. Sin embargo, al aumentar el esfuerzo de corte la viscosidad aumenta con respecto al POM virgen posiblemente por un aumento de las interacciones polímero-partícula. Nuevamente se observa un punto crítico en $\sim 3 \text{ s}^{-1}$, donde posiblemente haya una ruptura gradual de las interacciones de la conformación, reflejado en valores menores de viscosidad. El sistema es homogéneo y no se afecta con el tamaño de las partículas.

En la figura 3.31 se muestra que al introducir 2 % de BaSO_4 a la matriz polimérica, la viscosidad disminuye y no se observa el punto crítico presente en la muestra con 1 %. Con el aumento de 3 % de BaSO_4 , la mezcla presenta el mismo comportamiento que al 2 % de concentración. Al aumentar la concentración, la viscosidad disminuye y las interacciones polímero-partícula son más débiles (con respecto al flujo cortante) que cuando se introdujo un 1 % de BaSO_4 . Cabe considerar que la aglomeración que sufren las partículas es un fenómeno no lineal, razón por la cual con el aumento de 2 al 3 % no hay disminución en la viscosidad. Estos resultados son corroborados por los valores de sus pruebas mecánicas (tabla 3.4). Por otro lado, cabe señalar que con menores valores de viscosidades se requiere un menor esfuerzo para procesar las muestras (mejor procesabilidad), tal es el caso de cuando aumentamos la concentración de la partícula al 2 y 3 %. Al incrementar el contenido de sulfato de bario, con altos porcentajes, la matriz polimérica empieza a sufrir espumación y degradación térmica. Éstos son fenómenos que dificultan la determinación confiable de las propiedades reológicas, demeritan las propiedades mecánicas y el procesamiento de los materiales.

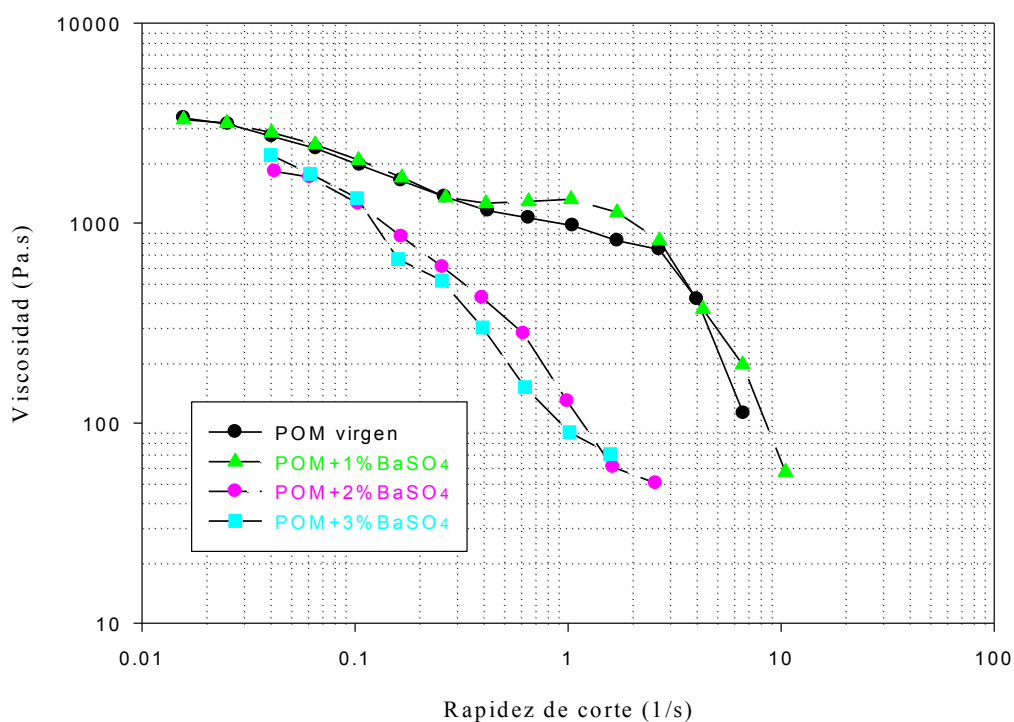


FIG. 3.31 Viscosidad en función de la rapidez de corte. Efecto de la concentración en la mezcla polioximetileno con partículas esféricas de BaSO₄ de tamaño nanométrico.

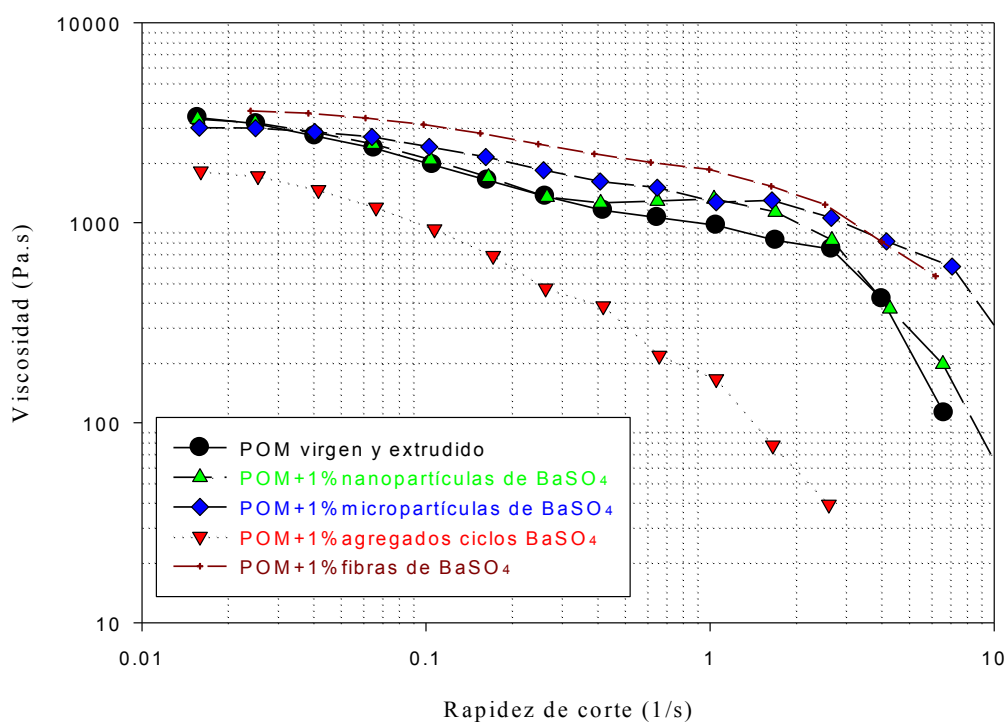


FIG. 3.32 Viscosidad en función de la rapidez de corte. Efecto de la morfología en la mezcla polioximetileno con partículas de BaSO₄ agregadas en forma de esferas, fibras y ciclos.

La figura 3.32 muestra la relación de la viscosidad con la velocidad de corte en un flujo cortante simple, determinada a 190°C, para los nanocompuestos con partículas de diferentes morfologías. Con el incremento de la rapidez de corte hay un comportamiento adelgazante, es decir, los valores de viscosidad disminuyen con el aumento de la rapidez de corte.

En la figura 3.32 se observa que las partículas con morfología esférica, las mezclas con micro y nanopartículas, no presentan un efecto significativo por debajo de 0.4 s^{-1} . Tenemos evidencia de un efecto de la concentración y de la morfología, cuando observamos la transición en 0.4 s^{-1} y la estabilidad del valor de la viscosidad constante hasta 1.95 s^{-1} con la introducción de nanopartículas. La primera disminución de la viscosidad se atribuye a un cambio de configuración. La segunda disminución se relaciona con la orientación de las nanopartículas en el sentido del flujo, necesitando un menor esfuerzo para moverse al aumentar la rapidez de corte. En el caso de las micropartículas esta transición es menos estable y la viscosidad se mantiene en un intervalo de 1.25 a 1.95 s^{-1} . A partir de 2.57 s^{-1} el polímero cede y este valor es el punto crítico donde las cadenas poliméricas se desenredan. La mezcla polimérica con partículas de morfología esférica muestra un comportamiento de tendencia similar a la del polímero virgen, mostrando intervalos donde la viscosidad es constante y un punto crítico de cedencia con aumentos de viscosidad en ciertos intervalos, en 0.06 para las micropartículas y 0.4 para los agregados nanométricos. A baja rapidez de corte (por debajo de 0.04 s^{-1}) no hay efecto causado por la morfología esférica con respecto al polímero precursor. La muestra con micropartículas de BaSO_4 tiene una viscosidad ligeramente superior a la del POM virgen. En el caso de las fibras el valor de la viscosidad aumenta con respecto al resto de las muestras debido a las interacciones de cadenas poliméricas de alto peso molecular sobre la superficie de las partículas tipo fibra, las cuales tienen una alta relación superficie-volumen. Los agregados en forma de ciclos posiblemente tienen interacciones más débiles que las presentes en la morfología esférica y por ello estos materiales son adelgazantes al corte, generando una disminución en el valor de la viscosidad de manera gradual al aumentar la rapidez de corte. Esto indica una orientación de las partículas posiblemente por la ruptura de los ciclos generando partículas esféricas que presentan un efecto lubricante o de movilidad. Olhero y cols.¹⁴ encontraron que el incremento del tamaño de las partículas, con partículas de sílica, en la suspensión aumenta el carácter adelgazante. Sin embargo, no es claro el mecanismo que causa la reducción de la viscosidad del material compuesto.

Una posible razón es el deslizamiento entre las cadenas poliméricas y el aditivo. En términos de procesamiento, esta formulación presenta propiedades mecánicas similares a las del POM y debido a su valor de viscosidad es más fácil procesarla. Las moléculas, por el efecto de los aditivos, adquieren una mayor movilidad en el estado fundido y este hecho repercute en las condiciones de procesamiento con mejores tiempos de llenado y menores presiones en el proceso de inyección. La viscosidad de esta muestra disminuye, lo cual indica la posible destrucción de la “estructura” (pérdida o ruptura de uniones intermoleculares) y la orientación de las cadenas poliméricas en la dirección del flujo.

En conclusión, tenemos una disminución pronunciada en todas las muestras a valores de rapidez de corte superiores a 1.1 s^{-1} . Entonces se considera que la mezcla se comporta como un pseudoplástico o material adelgazante. De igual forma se relaciona con un desenmarañamiento de las cadenas poliméricas. La viscosidad del nanocompuesto implica buen fundido y procesabilidad sobre un amplio intervalo de condiciones de procesamiento.

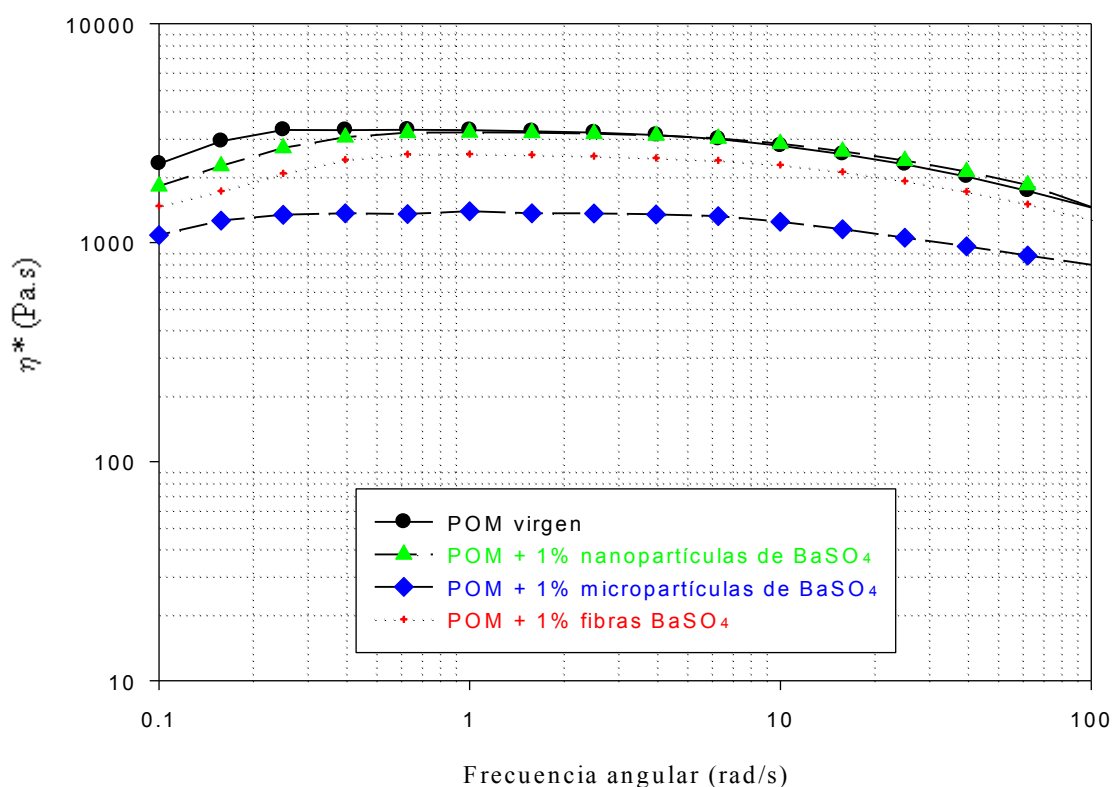


FIG. 3.33 Viscosidad compleja en función de la frecuencia angular. Sistema con diferentes morfologías y tamaños de partículas de BaSO₄.

La figura 3.33 muestra la viscosidad compleja de los nanocompuestos con diferentes morfologías de BaSO₄ en comparación del POM puro. La tendencia de los valores es similar en las diferentes morfologías. La viscosidad compleja de la mezcla fundida con micropartículas es menor en comparación al polímero virgen. Este resultado indica que el uso del BaSO₄ de tamaño micrométrico puede incrementar la movilidad de las cadenas poliméricas del POM (en flujo oscilatorio). Con la introducción de partículas esféricas es probable un deslizamiento de las cadenas poliméricas con las partículas de BaSO₄ que actúan como lubricantes mejorando la movilidad del POM¹³³. La muestra con nanopartículas tiene el mismo comportamiento que el polímero puro, no hay efecto debido a la introducción de un 1 % de BaSO₄. Todas las mezclas son estables en el intervalo de frecuencias angulares que se realizó el experimento. Una dispersión uniforme de partículas favorece las interacciones débiles debido a su alta superficie interfacial¹³². Las muestras presentan una buena dispersión y compatibilidad entre las fases inorgánica-orgánica. Razón por la cual, los valores de las propiedades mecánicas se mantienen en comparación al POM puro.

Las figuras 3.34 y 3.35 muestran los resultados obtenidos para los sistemas preparados a 1 % de BaSO₄.

En el caso del módulo de almacenamiento, G' (figura 3.34), al disminuir la frecuencia angular las cadenas poliméricas sufren un proceso de relajación. El cambio de la pendiente terminal (la pendiente de G' a bajas frecuencias) nos da información de un comportamiento pseudosólido o de una mayor interacción polímero-partícula y no depende solamente de la concentración del aditivo, sino también de la morfología de los nanocompuestos. El valor en el cambio de la pendiente terminal puede ser representado como un índice del grado de dispersión del nanocompuesto¹⁸⁷. Cada cambio de pendiente da información de una configuración diferente. La pendiente de la muestra con micropartículas, 0.8, representa una interacción y es ligeramente más elástica que el polímero virgen a bajas frecuencias (debajo de 1 rad/s). Este resultado se corrobora con lo obtenido en las propiedades mecánicas y la viscosidad en flujo cortante simple. Por otro lado, el resto de las curvas no muestran un cambio de pendiente dramático.

Para el módulo de pérdida, G'' (figura 3.35), las muestras no exhiben un cambio sustancial. A baja frecuencia angular, en la zona pseudosólida observamos un deterioro en la reticulación de fuerzas intermoleculares o interacciones débiles entre las partículas y las cadenas poliméricas.

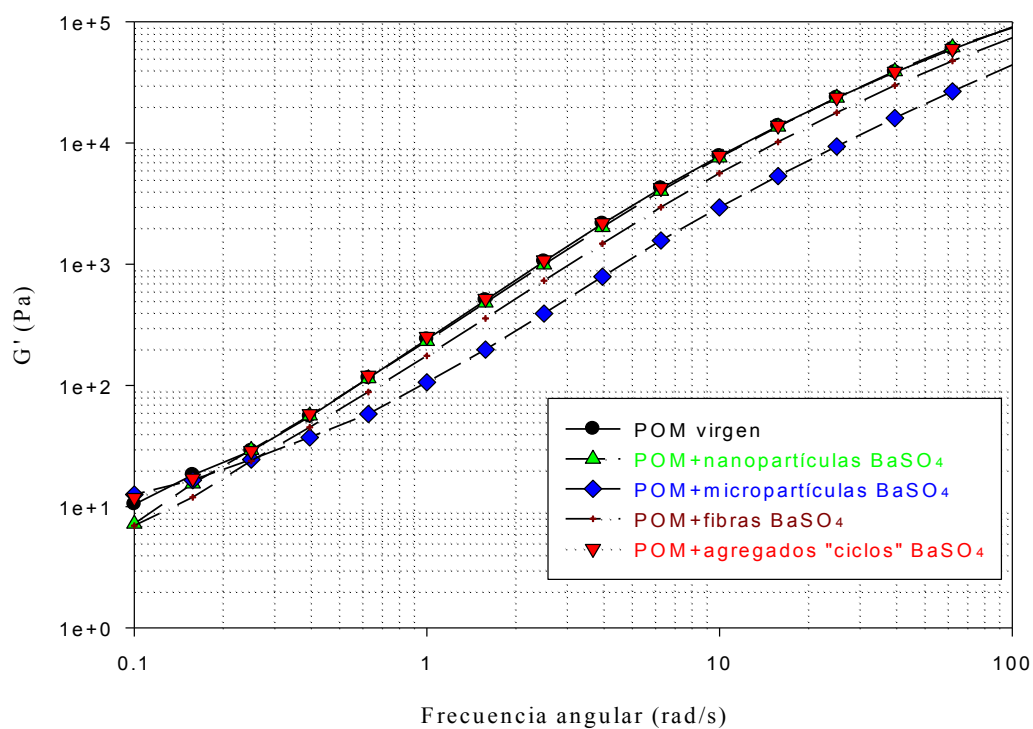


FIG. 3.34 Módulo de almacenamiento G' en función de la frecuencia angular en muestras de POM mezclado con diferentes partículas de BaSO₄ a 1 %.

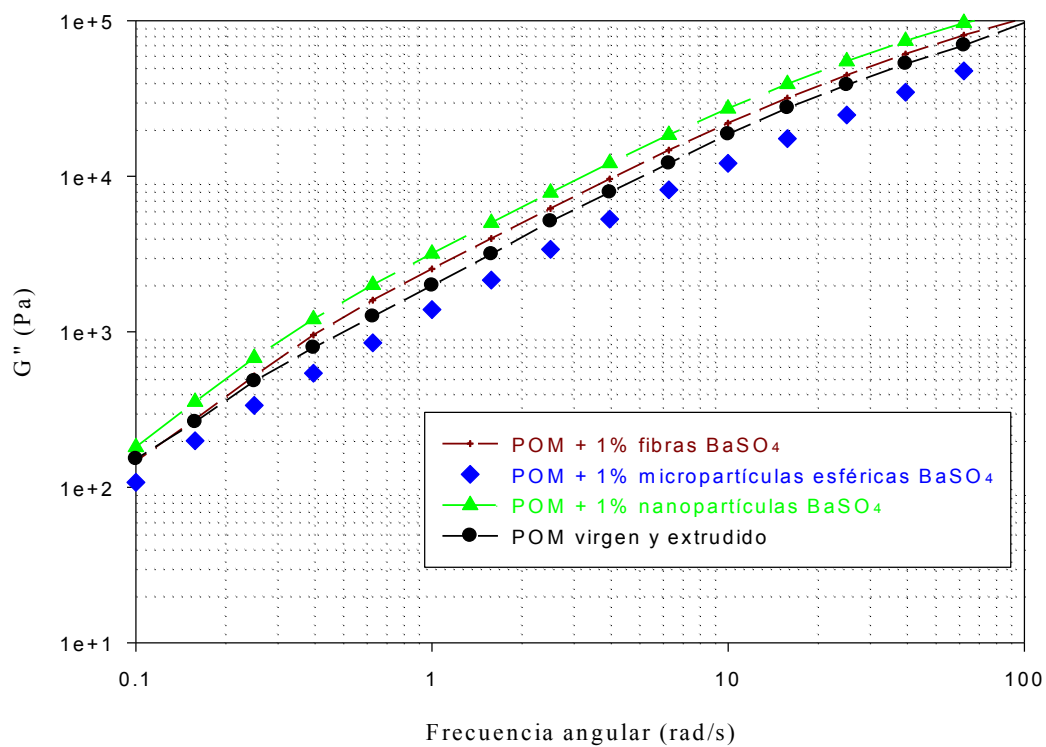


FIG. 3.35 Módulo de pérdida G'' en función de la frecuencia angular en muestras de POM mezclado con diferentes partículas de BaSO₄ a 1 %.

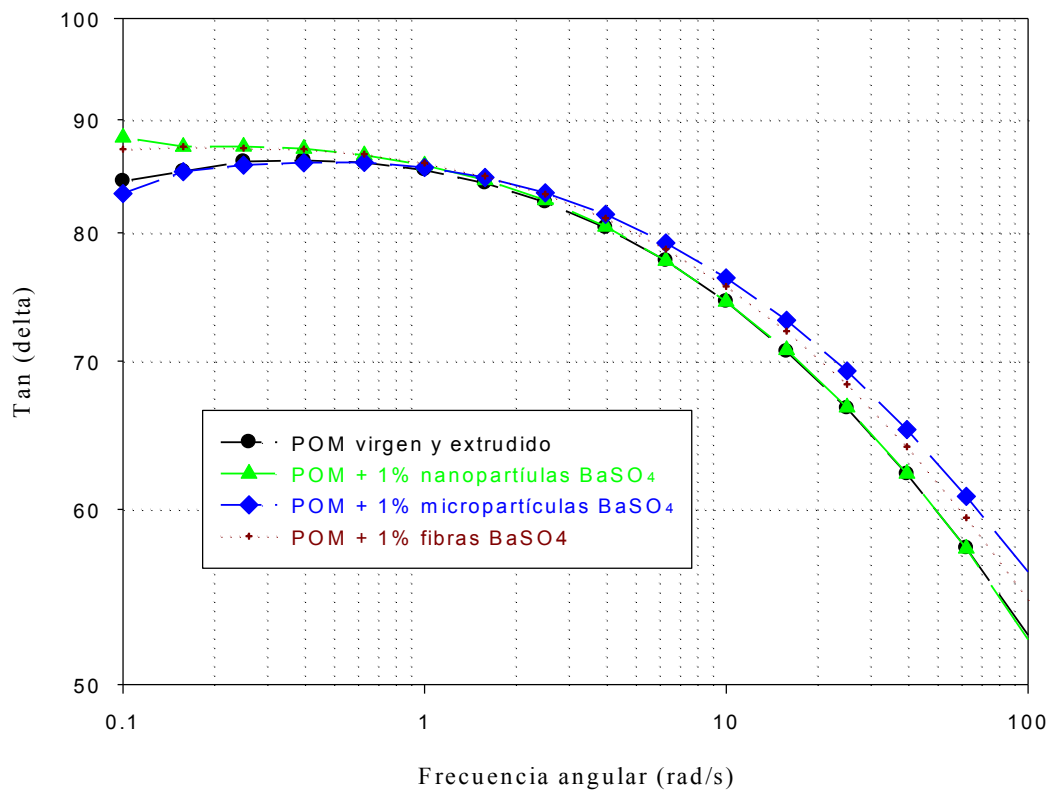


FIG. 3.36 Viscosidad compleja en función de la frecuencia angular. Sistema con diferentes morfologías y tamaños de partículas de BaSO₄.

En la figura 3.36 se presenta la relación de la tangente (G''/G') versus frecuencia angular, la cual no muestra un cambio en los puntos de cruce de las curvas (tiempo característico). No hay evidencia de efecto causado por la morfología y el tamaño de los sistemas compuestos con respecto al polímero puro.

3.2.2.5 Radiopacidad.

En la figura 3.37 se observa la exposición de los especímenes a los rayos X. La radiografía fue obtenida a $1.4 \mu\text{A}\cdot\text{s} \times 69 \text{KV}$. El criterio para la determinación de la radiopacidad fue la norma ASTM F640-79. En este caso el nanocompuesto contiene 1 % de nanopartículas de BaSO₄. Se observa el contraste debido a la radiopacidad conferida por el catión bario de las partículas esféricas de BaSO₄ embebidas en el nanocompuesto de polioximetileno. Al introducir al sistema nanopartículas de BaSO₄ que han sido bien distribuidas y dispersas el contraste es uniforme a lo largo de toda la probeta. Al igual que en el caso del sistema BaSO₄ + PU, la radiopacidad se incrementa con el aumento de la concentración de bario. No obstante, el aumento de la

concentración del BaSO_4 afecta las propiedades mecánicas y de procesamiento del nanocompuesto. Por tanto, hay un compromiso entre radiopacidad y las propiedades mecánicas del nanocompuesto. De este trabajo se obtienen un conjunto de materiales con diferentes grados de radiopacidad y propiedades mecánicas para su estudio en el área biomédica, de donde se puede estimar cual es el óptimo para cada aplicación de interés. En este caso se hicieron cortes de un tubo de POM + 1 % de BaSO_4 para su aplicación en válvulas cardiacas (figura 3.38).

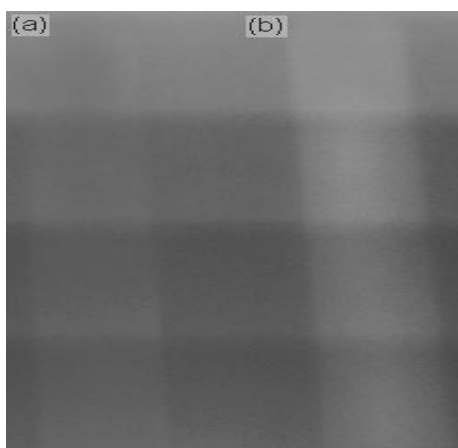


FIG. 3.37. Radiografía comparativa de una probeta de (a) POM virgen con el sistema (b) POM/1 % de BaSO_4 .



FIG. 3.38. Fotos de un corte de un tubo de POM/1 % de BaSO_4 .

Para una aplicación específica se requieren más estudios, como cuantificar el índice de atenuación de los nanocompuestos. Por ejemplo, si se considera aplicarlo en el campo biomédico se debe tomar en cuenta factores como: el espesor y tipo de tejido donde se coloca el dispositivo para su potencial aplicación. Del mismo modo es importante hacer pruebas de biocompatibilidad, aunque tanto el polímero como el sulfato de bario se utilizan en este sector.

Capítulo 4: Conclusiones y perspectivas.

4.1 Conclusiones.

Se obtuvieron partículas de BaSO₄ con diferentes morfologías por medio de una precipitación controlada. El método de síntesis propuesto es simple, reproducible, operable bajo suaves condiciones de reacción y de bajo costo. Los agregados con forma esférica, de fibras y en forma de “ciclo” se sintetizaron variando las condiciones de reacción en presencia de un agente estabilizante. Factores tales como el cambio de pH, el agente estabilizante y su relación molar con el Ba²⁺ permiten la obtención de morfologías bien definidas con una distribución de tamaño de partícula estrecha. Las interacciones entre las nanopartículas y la orientación preferencial son las responsables de las modificaciones en la morfología. Las imágenes de microscopía de transmisión de alta resolución permitieron la observación directa del autoensamble de las partículas primarias que conforman las fibras. A partir de estos resultados, se propone un mecanismo basado en atracciones multipolares que permiten un autoensamble bloque a bloque a lo largo de una orientación preferencial vía una organización jerárquica durante el proceso de envejecimiento.

Se obtuvo un nanocompuesto de BaSO₄/PU usando un agente antiespumante A204, logrando mezclas procesables y sin formación de burbujas. El proceso de extrusión es un método de mezclado polímero-partícula útil en la producción de nanocompuestos poliméricos ya que el esfuerzo de corte es suficiente para lograr una buena distribución y dispersión de las partículas. La introducción de las partículas no demerita las propiedades del nanocompuesto, independientemente de la morfología y el tamaño de ésta, siempre y cuando las partículas tengan una distribución y dispersión efectivas (uniforme) en la matriz. La degradación del polímero también influye en la calidad del material y su comportamiento. Se encontraron las condiciones y parámetros de procesamiento de cada uno de los nanocompuestos. La mezcla PU con micropartículas demostró que es necesario una buena dispersión y no solamente el control del tamaño nanométrico de la partícula para lograr un buen refuerzo. Su valor de

módulo de Young es 15 % mayor que el del resto de las muestras. Las micropartículas se comportan como cargas dentro de la matriz polimérica. Las propiedades reológicas aumentan con la morfología esférica, es decir, aumenta la viscosidad con respecto al polímero virgen y a la muestra con fibras de BaSO₄. La muestra con 1% de fibras se presenta mejor procesabilidad (requiere un menor esfuerzo para procesar) con respecto a la morfología esférica independientemente de su tamaño y una tendencia reológica similar a la del polímero puro. Cabe señalar que hasta el momento se han realizado pocos estudios reológicos en sistemas con fibras. Las fibras se alinean con respecto al flujo del polímero en estado fundido. Todas las muestras presentaron un adelgazamiento gradual de la viscosidad. Las nanopartículas que interactúan con la matriz polimérica no muestran efectos negativos sobre las propiedades originales del polímero. El comportamiento mecánico y reológico no sólo está relacionado con el tamaño, sino con la dispersión de la partícula en la matriz polimérica. Los sistemas fueron térmicamente estables en el intervalo de temperaturas de trabajo (175-220°C).

Para el sistema BaSO₄/POM (con el agente antiespumante A289) se obtuvieron mezclas procesables con nano y micropartículas esféricas, estructuras nanométricas tipo fibra y tipo ciclo. En la mezcla nano-BaSO₄/POM las partículas presentaron un comportamiento mecánico y reológico similar al del POM virgen. Las imágenes de MEB muestran evidencia de la dispersión y distribución de tamaño de partícula estrecha de los aglomerados de micropartículas de BaSO₄. Por otro lado, el microcompuesto presenta un aumento de 16.6 % en el valor de la deformación al rompimiento con respecto al polímero virgen. Los nanocompuestos formados por estructuras tipo fibras no mostraron cambios importantes en las propiedades mecánicas. En el caso de los nanocompuestos formados por estructuras de ciclos, el incremento de la deformación al rompimiento es de 38.8 %. Este sistema y las muestras con 2 y 3 % de BaSO₄ presentaron un valor de viscosidad menor a la del polímero precursor, lo cual hace este material más apropiado en operaciones de inyección por moldeo. Al aumentar la concentración del BaSO₄ se mejora la movilidad de las cadenas poliméricas (disminución de la viscosidad). Los sistemas con fibras presentaron un comportamiento reológico similar a la del polímero puro y las muestras con morfología esférica tienen propiedades reológicas mayores que el polímero virgen. En resumen, los materiales compuestos mostraron propiedades mecánicas similares con respecto al polímero virgen. El comportamiento de las mezclas en estado fundido es afectado por la

concentración, el tamaño de la partícula, la distribución de tamaño de partícula y la distancia partícula-partícula en la fase dispersa.

La mejor formulación en las dos diferentes matrices poliméricas es la muestra con 1% de BaSO₄, ya que se obtienen propiedades físicas comparables con el polímero precursor y son fácilmente procesables. Sin embargo, hasta un porcentaje de 10 % se observó que el material se mantiene translúcido y la radiopacidad aumenta con el contenido de bario. Por tanto, la cantidad óptima de BaSO₄ de mezclado en el polímero depende del tipo de dispositivo y de la aplicación específica.

Las muestras polímero-BaSO₄ generaron sistemas translúcidos y opacos a los rayos X. La radiopacidad se puede lograr con menores concentraciones de BaSO₄ que los reportados en la literatura sin sacrificar las propiedades físicas. Estos materiales son biocompatibles y bioinertes, lo que los hace atractivos por sus potenciales aplicaciones en el campo de los materiales protésicos, como válvulas cardíacas en el caso de los materiales compuestos con POM y catéteres en el caso de PU, las cuales podrán ser visualizadas por rayos X. Se demostró que las propiedades del nanocompuesto no solo están determinadas por el tamaño y forma de las nanopartículas, sino por su distribución y dispersión.

4.2 Perspectivas.

Para su posible aplicación en el campo biomédico, es importante continuar con el estudio de radiopacidad del nanocompuesto a diferentes concentraciones y la interacción del material con los tejidos corporales. Se propone un estudio a través de un tomógrafo para cuantificar el contraste de opacidad del material en diferentes tejidos y determinar el porcentaje de BaSO_4 necesario para ser monitoreado por rayos X en cada caso particular. También se propone realizar pruebas de fricción del material compuesto y revisar los reportes de citotoxicidad de los dispositivos en los diferentes tejidos.

Por otro lado, se requieren más experimentos para comprender las interacciones presentes entre las cadenas poliméricas y las nanopartículas. Asimismo para estudiar la reactividad de la superficie de los compuestos y su carácter hidrofílico es importante determinar los ángulos de contacto y conocer sus propiedades de mojado.

Además consideramos importante profundizar experimentalmente en los mecanismos de reacción relacionados con los procesos de formación de las nanopartículas de BaSO_4 que se han obtenido. Esto permitiría tener un control más adecuado de la nucleación y crecimiento de las partículas. La síntesis de partículas con HASE es un campo de investigación con grandes oportunidades de estudio en las conformaciones del polímero estabilizante. También se considera importante evaluar las propiedades catalíticas y de reactividad de las nanopartículas de BaSO_4 . Un estudio del tamaño crítico, cálculos moleculares de superficies interfaciales que favorecen energéticamente la formación de esferas a fibras ayudarían al mejor entendimiento de la formación de las diferentes estructuras de sulfato de bario. En particular se propone identificar el punto en el cual se diferencia la generación de fibras sobre esferas. Esto permitiría aproximar nuestros materiales a aplicaciones prácticas en procesos industriales, ejemplo de ello son el área de los cerámicos y pigmentos.

Anexo I – Síntesis de BaSO₄.

Síntesis del Artículo	Referencia
Teoría de nucleación y crecimiento de partículas coloidales monodispersas. Precipitación de soles de sulfuro.	V. LaMer, R. Dinegar. <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 72, 4847-4854 (1950).
Precipitación de BaSO ₄ . Efecto de la sobresaturación.	V. LaMer, R. Dinegar. <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 73, 380-385 (1951).
Precipitación de BaSO ₄ . Mecanismos de formación (de difusión limitada). Variaciones en la concentración.	A. Nielsen. <i>Acta Chem. Scand.</i> 15, 441-442 (1961).
Síntesis de cristales de barita. Se utilizan fosfonatos como agentes estabilizantes (estereoquímica). Obtención de morfologías en forma de disco y elípticas. Estudio de la naturaleza de las interacciones de las moléculas orgánicas e inorgánicas	S. Black, L. Bromley, D. Cottier, R. Davey, B. Dobbs, J. Rout. <i>J. Chem. Soc., Faraday Discuss.</i> 87, 3409-3414 (1991). R. Davey, S. Black, L. Bromley, D. Cottier, B. Dobbs, J. Rout. <i>Nature</i> 353, 549-550 (1991).
Síntesis de nanopartículas de BaSO ₄ en microemulsiones de triton X-100/n-hexanol/ciclohexano/agua. Variación del contenido de agua en la microemulsión. Obtención de morfología esférica de 5-9 nm (1.6 % de contenido de agua) y cúbica de 8-16 nm (2.2 % de agua).	L. Qi, J. Ma, H. Cheng, Z. Zhao. <i>Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects.</i> 108, 117-126 (1996).
Precipitación de BaSO ₄ en un reactor. Estudio de los efectos del mezclado (velocidad de alimentación, rapidez de la agitación, viscosidad) sobre la distribución de tamaño de partícula. Proponen un modelo de mezclado que predice los puntos críticos.	J. Chen, C. Zheng, G. Chen. <i>Chem. Eng. Sci.</i> 51, 1957-1966 (1996).
Síntesis de BaSO ₄ en un reactor por medio de una microemulsión de isooctano/agua. Obtención de esferas de 5 nm y filamentos entre 1 y 100 μm.	J. D. Hopwood, S. Mann. <i>Chem. Mater.</i> 9, 1819-1828 (1997).

<p>Diseño y control de la morfología de cristales de BaSO₄ usando copolímeros tipo bloque hidrofílicos (carbonatos y fosfonatos). El crecimiento de los cristales es afectado por la presencia de los polímeros, modificando la morfología final. Obtienen estructuras tipo barras, esferas, “cacahuates”, fibras y “flores”.</p>	<p>L. Qi, H. Cölfen, M. Antonietti. <i>Angew. Chem. Int. Ed.</i> 39, 604-607 (2000). L. Qi, H. Cölfen, M. Antonietti. <i>Chem. Mater.</i> 12, 2392-2403 (2000).</p>
<p>Síntesis de fibras de BaSO₄ en microemulsiones (bis(2-etilhexil) sulfosuccinato de sodio). Se obtienen filamentos helicoidales y conos. Se estudian las variaciones de la temperatura. Se propone un mecanismo de formación para los filamentos, en el cual el surfactante influye en la formación de agregados de nanopartículas.</p>	<p>M. Li, S. Mann. <i>Langmuir</i> 16, 7088-7094 (2000).</p>
<p>Síntesis de BaSO₄ en osmosis inversa. Estudio del efecto de la temperatura y la sobresaturación de en la formación del BaSO₄. La tasa de crecimiento del sulfato se incrementa con el incremento de la sobresaturación.</p>	<p>S. F. Boerlage, M. Kennedy, I. Bremere, G. Witkamp, J. Van der Hoek, J. Schippers. <i>J. Membrane Sci.</i> 179, 53-68 (2000).</p>
<p>Síntesis de BaSO₄ en presencia de agentes quelantes (aminocarboxilatos): EDTA, EGTA (ácido bis(2-aminoetil) etilenglicoltetraacético), NTA (ácido nitriloacético). Se obtienen morfologías con forma de barras, rombos y alargadas respectivamente. A través de DRX se observa un crecimiento preferencial en la cara {101}.</p>	<p>M. Uchida, A. Sue, T. Yoshiaki, A. Okuwaki. <i>Cryst. Eng. Comm.</i> 3, 21-26 (2001).</p>
<p>Predicción de la precipitación de BaSO₄ en presencia y ausencia de un inhibidor polimérico (ácido fosfino-policarboxílico). El modelo semiempírico predice el período de inducción de la barita con un buen ajuste a los resultados experimentales.</p>	<p>J. Xiao, A. Kan, M. Tomson. <i>Langmuir</i> 17(15), 4668-4673 (2001).</p>
<p>Formación de fibras de BaSO₄ en dos diferentes disoluciones de poli(acrilato y poli(óxido de etileno)-bloque-poli(ácido metacrílico), con grupos fosfonatos en su estructura. Obtienen nanofilamentos agrupados en conos y fibras coalineadas de 30 nm de diámetro con 100 μm de largo respectivamente. Se propone un mecanismo de formación basado en fuerzas direccionales y atracciones de van der Waals.</p>	<p>L. Qi, H. Cölfen, M. Antonietti, M. Li, J. Hopwood, A. Ashley, S. Mann. <i>Chem. Eur. J.</i> 7, 3526-3532 (2001).</p>

<p>Precipitación de BaSO₄ en un reactor con un dispositivo de disco giratorio. Las disoluciones de BaCl₂ y Na₂SO₄ son alimentadas sobre el disco. Se estudia el efecto de la sobresaturación, el mezclado y la rapidez de rotación. El número de cristales a una rapidez de rotación igual o por arriba de 900 RPM es dos órdenes de magnitud más grande que el obtenido por debajo de 500 RPM.</p>	<p>L. Cafiero, G. Baffi, A. Chianese, R. Jachuck. <i>Ind. Eng. Chem. Res.</i> 41, 5240-5246 (2002).</p>
<p>Síntesis en reactor con membrana permeable. Ultrafiltración a través de microporos de las disoluciones BaCl₂ y NaSO₄. Se estudia el efecto de la temperatura, la presión y la concentración sobre la morfología de las partículas. Se obtienen partículas de 70 nm de diámetro. Con la variación de las condiciones el producto que se obtiene varía desde las nanopartículas hasta sus agregados.</p>	<p>J. Zhiqian L. Zhongzhou. <i>J. Membrane Sci.</i> 209, 153-161 (2002).</p>
<p>Síntesis de BaSO₄ por medio de un equipo mezclador.</p>	<p>H. Schwarzert. <i>Chem. Eng. Technol.</i> 25, 657 (2002).</p>
<p>Obtención de estructuras ordenadas tipo fibra de BaCrO₄ y BaSO₄ usando poliacrilato de sodio como agente director en el proceso de mineralización.</p>	<p>S. Yu, M. Antoniette, H. Cölfen, J. Hartmann, <i>Nanolett.</i> 3, 379-382 (2003).</p>
<p>Síntesis de BaSO₄ en un medio heterogéneo (interface orgánica- acuosa). Precipitación en hexano/agua. La fase orgánica contiene una sal de amina primaria y la fase acuosa Ba²⁺. Se obtienen barras y fibras de BaSO₄.</p>	<p>X. Song, S. Sun, W. Fan, Z. Yin. <i>Mater. Lett.</i> 57, 3026-3030 (2003).</p>
<p>Evaluación teórica de la precipitación de la barita.</p>	<p>C. Zhu. <i>Geochim. Cosmochim. Acta</i> 68, 3327 (2003).</p>
<p>Síntesis de BaSO₄ usando como agente surfactante el bromuro de trimetilamonio. Se estudia el efecto de la concentración micelar crítica, observando que a bajas concentraciones la adsorción preferencial del surfactante ocurre sobre la superficie (001) de la barita. Incrementando la concentración micelar del bromuro se observa una bicapa sobre la superficie de la barita.</p>	<p>D. Bokern, W. Ducker, K. Hunter, K. McGrath. <i>J. Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects</i> 229, 43-53 (2003)</p>

<p>Precipitación de BaSO₄ en presencia de EDTA. Se estudia el efecto del pH. El tamaño de las partículas incrementa con el aumento en la escala de pH. Se obtienen partículas de forma elíptica en todos los experimentos.</p>	<p>J. Li. <i>China Particuology</i> 1, 134-136 (2003).</p>
<p>Síntesis de cristales de BaSO₄ en la interfase líquido-líquido (cloroformo-ácido esteárico) de una microemulsión en presencia de un surfactante (bis-2-etilhexil-sulfocinato de sodio AOT). Las partículas obtenidas presentan una estructura organizada en una superestructura lineal. Las partículas obtenidas presentaron longitudes de 200 a 300 μm.</p>	<p>D. Rautaray, A. Banpurkar, S. R. Sainkar, A.V. Limaye, S. Ogale, M. Sastry. <i>Cryst. Growth Des.</i> 3, 449-452 (2003).</p>
<p>Síntesis de BaSO₄ por medio de una precipitación dentro un reactor con un canal mezclador en forma de Y, en presencia de H₄EDTA. Se mide la tasa de nucleación con el cambio de pH y diferentes concentraciones. Se realizan cálculos de los parámetros cinéticos de la teoría clásica de nucleación. Se concluye que la nucleación es heterogénea.</p>	<p>M. Roelands, R. Roestenberg, J. ter Horst, H. Kramer P, Jansens. <i>Cryst. Growth Des.</i> 4, 921-928 (2004).</p>
<p>Precipitación de BaSO₄ en un reactor de mezclado. Se propone un mecanismo de reacción basado en crecimiento de las partículas por autoagregación. Este mecanismo permite la formación de partículas ordenadas las cuales generalmente poseen estructuras internas porosas. El tamaño del poro puede ser modificado por el cambio en la tasa de sobresaturación. El BaSO₄ crece por un mecanismo combinado que involucra un crecimiento agregativo y molecular seguido de un proceso rápido de recristalización. Se obtienen morfologías tipo plato, estrella y esferas.</p>	<p>B. Judat, M. Kind. <i>J. Colloid Interface Sci.</i> 269, 341-353 (2004).</p>
<p>Síntesis de BaSO₄ en presencia de un copolímero en bloque basado en poli(óxido de propileno) y poli(óxido de etileno) como modificador de superficie. Se obtienen morfologías tipo estrella y de hojuelas (copo de nieve). El copolímero restringe el crecimiento e influye en la organización jerárquica de las superestructuras.</p>	<p>F. Wang, G. Xu, Z. Zhang, X. Xin. <i>Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects</i> 259, 151–154 (2005).</p>

<p>Se emplean métodos computacionales y simulaciones numéricas en procesos de cristalización de BaSO₄ en un reactor bajo un flujo turbulento. Se considera un mezclado a través de una pipa coaxial simulando un estado estacionario. Se hacen simulaciones hasta alcanzar las condiciones estables. El tiempo de reacción decrece rápidamente con el incremento de las concentraciones iniciales de los reactivos. La distribución de tamaño de cristal (partícula) para tasas de sobresaturación genera que el tamaño de partículas del BaSO₄ disminuya. Se obtiene una distribución de tamaño de partícula amplia cerca de la pared del tubo externo de la pipa mezcladora coaxial.</p>	<p>A. Öncül, K. Sundmacher, D. Thévenin. <i>Chem. Eng. Sci.</i> 60, 5395-5405 (2005) A. Öncül, K. Sundmacher, A. Seidel-Morgenstern, D. Thévenin. <i>Chem. Eng. Sci.</i> 61, 652-664 (2006).</p>
<p>Síntesis de BaSO₄ hidrofóbico en presencia de octadecilfosfato como modificador de superficie. Los resultados sugieren que la hidrofobicidad es atribuida a la presencia de capas delgadas de alquilfosfato de bario, el cual está sobre la superficie del BaSO₄ formado durante el proceso de reacción.</p>	<p>H. Bala, W. Fu, J. Zhao, X. Ding, Y. Jiang, K. Yu, Z. Wang. <i>Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects</i> 252, 129-134 (2005). H. Bala, W. Fu, Y. Guo, J. Zhao, Y. Jiang, X. Ding, K. Yu, M. Li, Z. Wang. <i>Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects</i> 274, 71-76 (2006).</p>
<p>Cuantificación de la cantidad de partículas de BaSO₄ biológicamente activas en el tejido periprostético por medio de la técnica PIXE (Particle Induced X-ray Emission). Las partículas están embebidas en un poliacetal. La respuesta biológica de estas partículas en el tejido aún no es clara.</p>	<p>K. Stražar, M. Kavčič, J. Simčič, P. Pelicon, T. Šmit, P. Kump. <i>Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B.</i> 249, 719-722 (2006).</p>
<p>Análisis de la disolución precursora de la formación de BaSO₄ en presencia de poliacrilato. Se encontró la formación de un complejo Ba-poliacrilato. El proceso de mineralización es un mecanismo dependiente del valor del pH y del tiempo de crecimiento. Asimismo se realizó el estudio cinético de la formación de BaSO₄. A través de imágenes de microscopía óptica se detalla el proceso de organización y precipitación de las partículas.</p>	<p>T. Wang, H. Cölfen. <i>Langmuir</i> 22, 8975-8985 (2006).</p>

<p>Se propone un mecanismo de formación de estructuras complejas de BaSO₄ basado en un ensamble orientado de las nanopartículas, dependiente de la sobresaturación de la disolución o del número de partículas precursoras. La morfología puede ser controlada en base al mecanismo. El sustrato juega un papel importante en el proceso de nucleación. Las fibras de BaSO₄ pueden crecer sobre una superficie polar hidrofílica.</p>	<p>T. Wang, A. Reinecke, H. Cölfen. <i>Langmuir</i> 22, 8986-8994 (2006).</p>
<p>Se estudió el efecto de la sonocrystalización en una nucleación homogénea de BaSO₄. Los experimentos fueron llevados a cabo a diferentes energías ultrasónicas. El ultrasonido tiene un efecto significativo en la reducción del tiempo de inducción. A niveles de sobresaturación el tiempo de inducción decrece con el incremento de la energía ultrasónica. A temperatura constante el efecto del ultrasonido incrementa con el coeficiente de difusión. Se propone un modelo matemático</p>	<p>Z. Gou, A.G. Jones, N. Li. <i>Chem. Eng. Sci.</i> 61, 1671-1626 (2006).</p>
<p>Precipitación de BaSO₄ en presencia del ácido nitriloacético (NTA). La reacción se estudió a diferentes valores de pH, temperatura y concentración. La molécula de NTA tiene tres grupos carboxilatos desprotonados, los cuales podrían interactuar con el Ba, modificando la morfología. La adsorción del NTA afecta el núcleo crítico. Por modelaje molecular se muestra que la cara (100) y (010) de la barita son las más favorables para la adsorción del NTA. A altas concentraciones del NTA se obtienen nanopartículas esféricas, las cuales se aglomeran para formar una forma hexagonal.</p>	<p>F. Jones, A. Oliveira, A.L. Rohl, M.I. Ogden, G.M. Parkinson. <i>Cryst. Eng. Comm.</i> 8, 869-876 (2006).</p>
<p>Precipitación de micropartículas y submicropartículas de BaSO₄ en presencia del ácido poli(metacrílico) (PMAA). Se modificó el valor del pH y la concentración. Las morfologías obtenidas fueron esferas, elipses y hojuelas. Se propuso un modelo basado en la interacción polímero-metal (catión) como patrón para controlar la forma y el tamaño de las partículas resultantes.</p>	<p>X. Zhao, J.Yu, H.Tang, J. Lin. <i>J. Colloid Interface Sci.</i> 311, 89-93 (2007).</p>

<p>Síntesis de nanopartículas de BaSO₄ y 2,2'-dipiridilamina (DPA) usando un microreactor con una configuración de mezclado de tres T-uniones. La síntesis fue llevada a cabo en una microemulsión obteniendo tamaños de 15 a 100 nm para el BaSO₄ y 200 nm para DPA. (La precipitación de las partículas ocurre dentro de las gotas de agua de la microemulsión, la cual coalesce a partir de dos gotas de agua que contienen los precursores de BaCl₂ y (NH₄)₂SO₄ usando el micro mezclador). Se obtienen partículas esféricas polidispersas.</p>	<p>Y. F. Au, H. Kim, A. Kovenklioglu, W.Y. Lee. <i>J. Solid State Chem.</i> 180, 2625-2629 (2007).</p>
<p>Síntesis de mesoporos en materiales de BaSO₄. Obtención de partículas esféricas y elipsoidales de BaSO₄ por medio de una reacción de precipitación en presencia de etilenglicol como agente modificador de superficies. Se obtienen sistemas estables a 400°C. El tamaño promedio del grosor de la pared del poro es de 5-10 nm y el diámetro interior es de aproximadamente 2-4 nm.</p>	<p>B. M. Nagaraja, H. Abimanyu, K. D. Jung, K. S. Yoo. <i>J. Colloid Interface Sci.</i> 316, 645-651 (2007).</p>
<p>Precipitación de nanopartículas de BaSO₄ vía un reactor mezclador de corrientes (disoluciones). El tamaño de las partículas obtenidas es de aproximadamente 30 nm y de forma esférica.</p>	<p>G. Wu, H. Zhou, A. Zhu. <i>Mater. Lett.</i> 61, 168-170, (2007).</p>
<p>Síntesis de microesferas de BaSO₄ en presencia de EDTA por radiación ionizante (γ) bajo atmósfera de N₂. Las esferas obtenidas tienen tamaños de 2 a 3 μm.</p>	<p>Q. Chen, H. Bao. X. Shen. <i>Rad. Phys. Chem.</i> 77, 974-977 (2008).</p>
<p>Precipitación de BaSO₄ en microemulsión, con distribución de tamaño de partícula bimodal. Se obtienen partículas esféricas de 6 nm aproximadamente y cristales rectangulares de 21 nm. Dependiendo de las condiciones de reacción se generan tres diferentes morfologías: esferas, romboedros rectangulares y cristales hexagonales. La formación de la partícula es gobernada por una nucleación rápida y un mecanismo de crecimiento (coagulación) fuertemente acoplado con la estructura de la micro emulsión.</p>	<p>B. Niemann, P. Veit, K. Saundmacher. <i>Langmuir</i> 24, 4320-4328 (2008). B. Niemann, K. Saundmacher, <i>Chem. Eng. J.</i> 143, 314-325 (2008).</p>

<p>Precipitación de BaSO₄ por medio de un reactor. Este dispositivo fue diseñado con una membrana y se adiciona una disolución de EDTA a la salida del dispositivo. Los cristales obtenidos fueron de 15-60 μm. La simulación numérica de la precipitación predice el número de partículas dentro de la membrana. Se determinó la influencia de la concentración, el tamaño promedio de partícula decrece con el incremento de la concentración de los reactivos.</p>	<p>R. Kieffer, D. Mangin, F. Puel, C. Charcosset. <i>Chem. Eng. Sci.</i> 64, 1759-1767 (2009). R. Kieffer, D. Mangin, F. Puel, C. Charcosset. <i>Chem. Eng. Sci.</i> 64, 1885-1891 (2009).</p>
<p>Síntesis de nanopartículas de BaSO₄ empleando hexametáfosfato de sodio como agente estabilizante. Se obtienen partículas de 40 nm en promedio.</p>	<p>A. Gupta, P. Singh, C. Shivakumara. <i>Solid State Commun.</i> 150, 386-388 (2010).</p>

Anexo II – A Difracción de rayos X.

Pattern : 00-024-1035		Radiation = 1.540600					Quality : High				
BaSO ₄ Barium Sulfate Barite, syn		<i>d</i> (Å)	<i>i</i>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d</i> (Å)	<i>i</i>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>
		5.58000	1	0	0	0	1.19600	4	6	7	0
		4.44000	16	0	0	0	1.19300	4	6	7	0
		4.33900	30	0	0	0					
		3.89900	50	1	1	1					
		3.77300	12	0	0	0					
		3.57700	30	0	0	0					
		3.44500	100	0	0	0					
		3.31900	70	0	0	0					
		3.10300	95	1	1	1					
		2.83600	50	0	0	0					
		2.73500	15	0	0	0					
		2.72900	43	0	0	0					
		2.52000	10	0	0	0					
		2.44700	2	0	0	0					
		2.32500	14	0	0	0					
		2.30500	6	0	0	0					
		2.29200	26	0	0	0					
		2.21100	26	0	0	0					
		2.16900	3	0	0	0					
		2.12100	80	0	0	0					
		2.10600	75	0	0	0					
		2.05700	19	0	0	0					
		1.94950	1	0	0	0					
		1.93170	7	0	0	0					
		1.85750	18	0	0	0					
		1.78890	4	0	0	0					
		1.76160	8	0	0	0					
		1.75840	10	0	0	0					
		1.75400	8	0	0	0					
		1.72840	4	0	0	0					
		1.72390	5	0	0	0					
		1.68230	8	0	0	0					
		1.67410	14	0	0	0					
		1.65990	11	0	0	0					
		1.65960	2	0	0	0					
		1.64400	3	0	0	0					
		1.63780	9	0	0	0					
		1.62650	1	0	0	0					
		1.59440	8	0	0	0					
		1.59060	6	0	0	0					
		1.58760	4	0	0	0					
		1.53500	15	0	0	0					
		1.52740	1	0	0	0					
		1.49580	9	0	0	0					
		1.48010	2	0	0	0					
		1.47510	10	0	0	0					
		1.45700	4	0	0	0					
		1.44950	1	0	0	0					
		1.42730	11	0	0	0					
		1.42460	12	0	0	0					
		1.42160	11	0	0	0					
		1.41790	6	0	0	0					
		1.40670	6	0	0	0					
		1.40080	1	0	0	0					
		1.38430	4	0	0	0					
		1.37860	5	0	0	0					
		1.36290	18	0	0	0					
		1.34970	4	0	0	0					
		1.33510	4	0	0	0					
		1.32650	2	0	0	0					
		1.32160	4	0	0	0					
		1.30860	1	0	0	0					
		1.30300	2	0	0	0					
		1.30080	4	0	0	0					
		1.29930	4	0	0	0					
		1.28860	1	0	0	0					
		1.28260	1	0	0	0					
		1.27990	1	0	0	0					
		1.27420	1	0	0	0					
		1.26260	10	0	0	0					
		1.25380	2	0	0	0					
		1.25100	1	0	0	0					
		1.24820	1	0	0	0					
		1.24490	1	0	0	0					
		1.22240	4	0	0	0					
		1.21850	4	0	0	0					
		1.20300	4	0	0	0					
Lattice : Orthorhombic S.G. : Pbnm (62) a = 7.15650 b = 8.88110 c = 5.45410 a/b = 0.80581 c/b = 0.61412		Mol. weight = 233.39 Volume [CD] = 346.65 Dx = 4.472 Dm = 4.500 I/cor = 2.60		Z = 4							
Optical data: A=1.6362, B=1.6373, Q=1.6482, Sign=+, 2V=37°, (different material) Color: Colorless General comments: Optical data from different material (natural specimen). Sample preparation: Ba C O ₃ was treated with H ₂ S O ₄ . Excess H ₂ S O ₄ was then fumed off and the sample was annealed overnight at 690 C. Temperature of data collection: Pattern taken at 25 C. Additional pattern: To replace 00-001-1229, 00-002-1199 and 00-005-0448 and validated by calculated pattern 00-024-0020. Additional pattern: See ICSD 16904 (PDF 01-072-1378); See ICSD 16917 (PDF 01-072-1390); See ICSD 200112 (PDF 01-083-2053); See ICSD 68308 (PDF 01-080-0512); See ICSD 68321 (PDF 01-080-0523); See ICSD 100623 (PDF 01-083-1718). Data collection flag: Ambient.											
Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, volume 10, page 12 (1972)											
Radiation : CuKα1 Lambda : 1.54056 SS/FOM : F30= 69(0.0101,43)		Filter : Monochromator crystal d-sp : Diffractometer Internal standard : W									

FIG. A-1 BaSO₄JCPDS

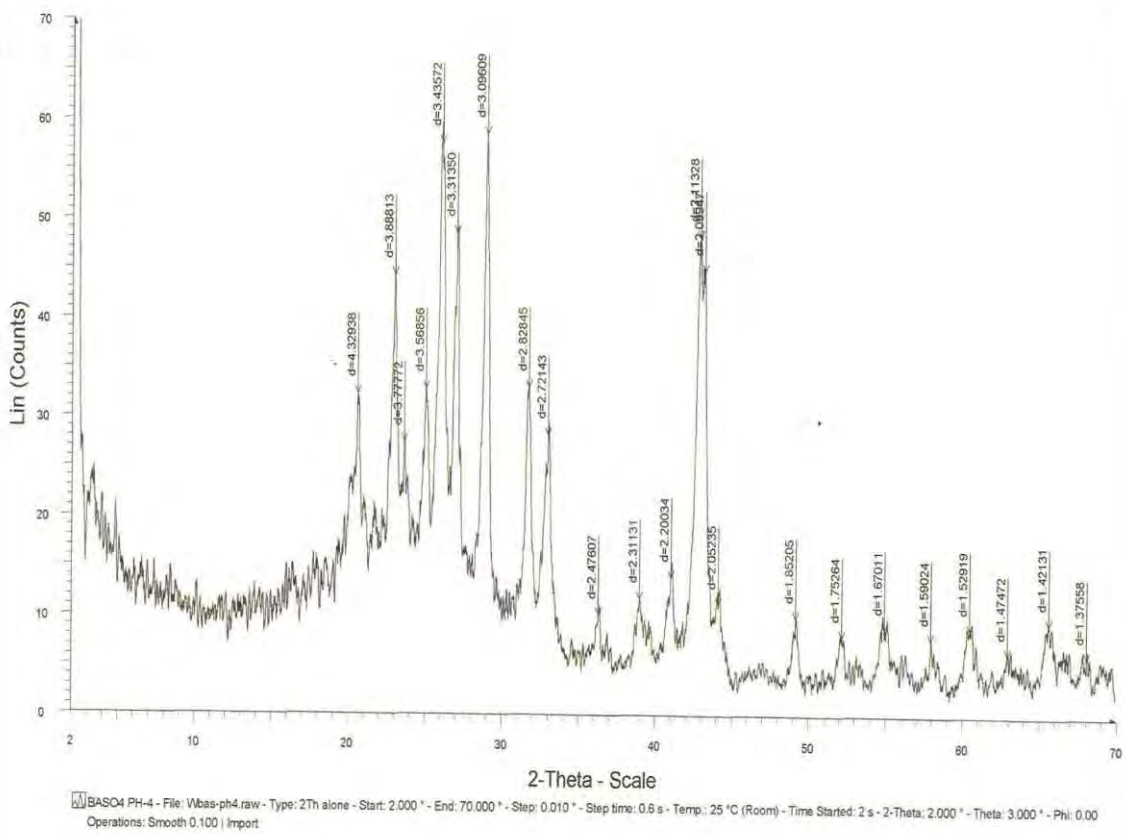


FIG. A-2 BaSO₄/EDTA pH=4

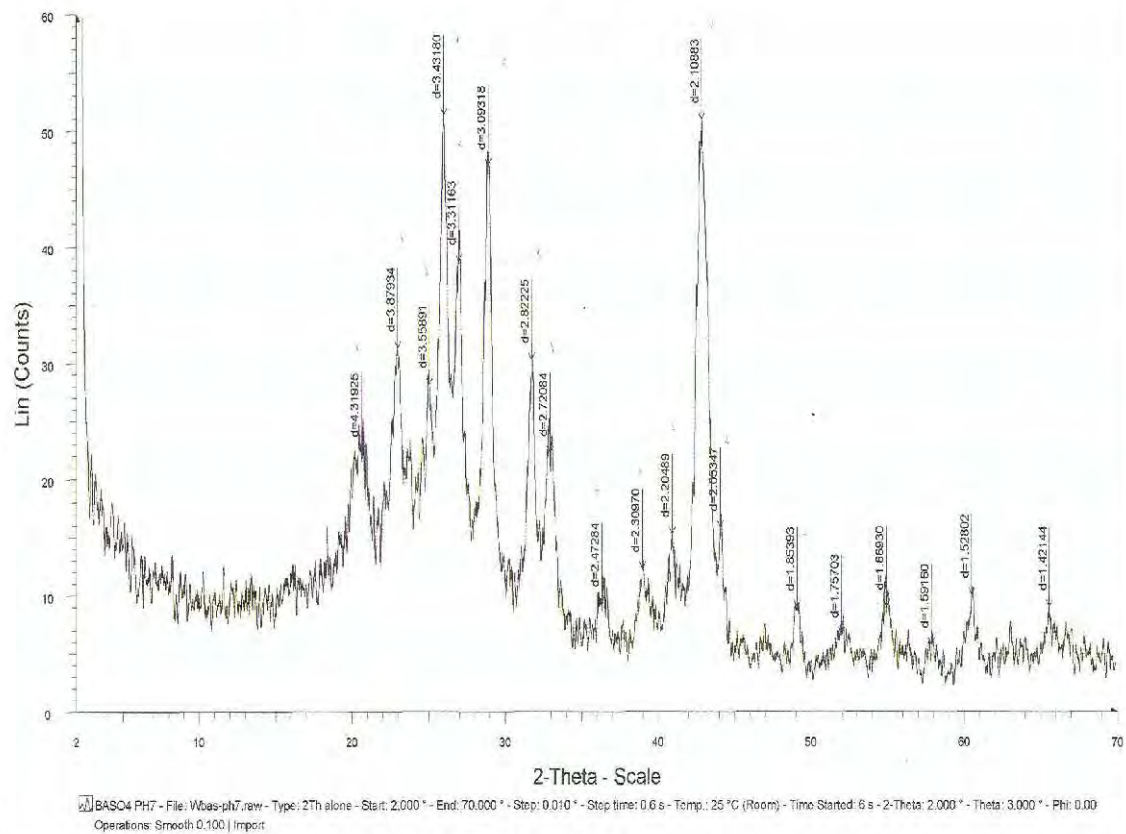


FIG. A-3 BaSO₄/EDTA pH=7

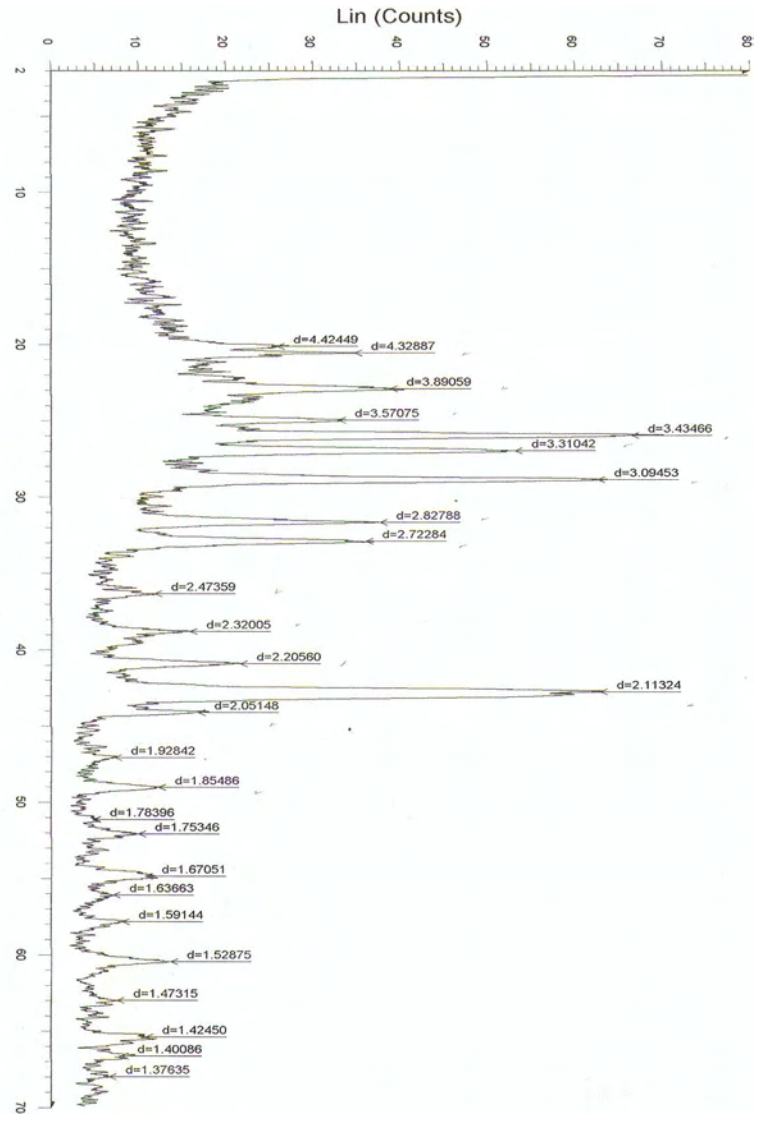


FIG. A-4 BASO₄/EDTA, pH=8

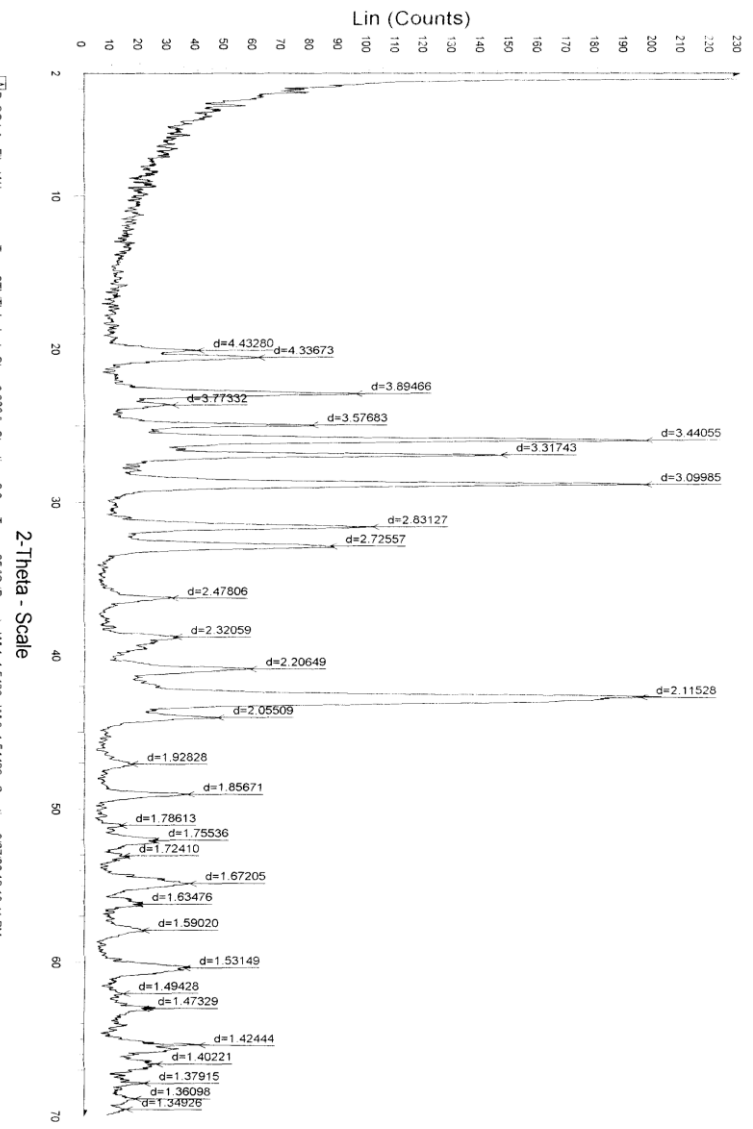


FIG. A-5 Microparticulas de BASO₄

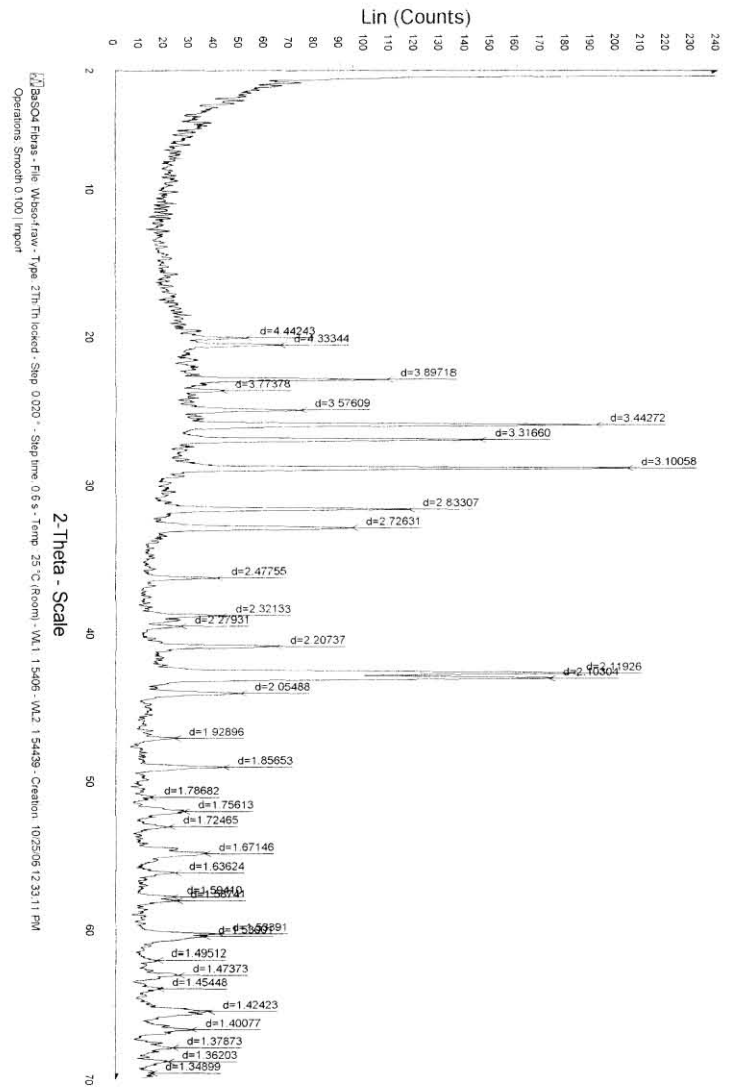


FIG. A-6 Fibras de BaSO_4 /poliacrilato de sodio.

Anexo II –B. Microscopía electrónica.

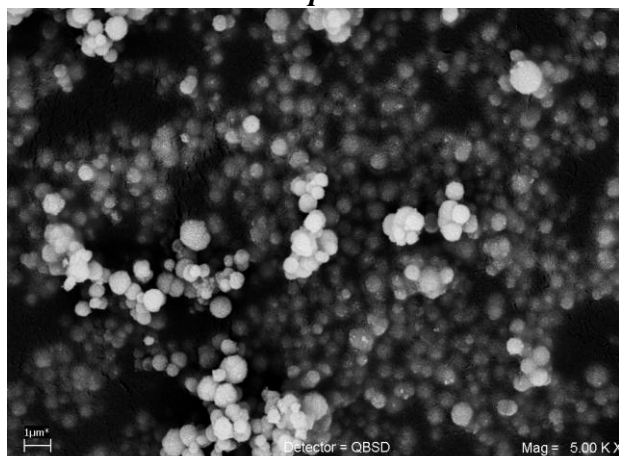


FIG. B-1 Nanopartículas esféricas de BaSO₄ sintetizadas en medio acuoso pH=4 (5Kx).

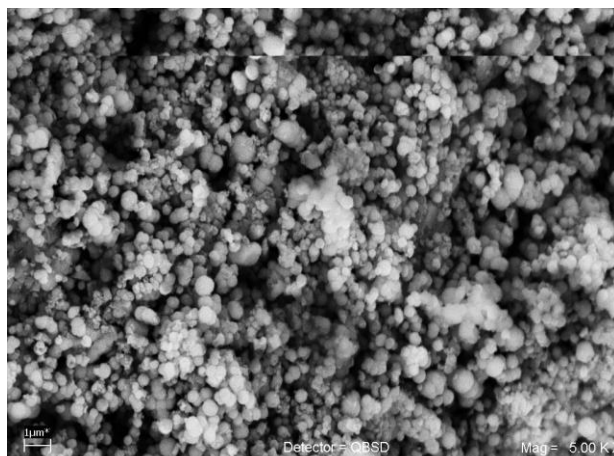


FIG B-2 Nanopartículas esféricas de BaSO₄ sintetizadas en medio acuoso pH=7 (5Kx).

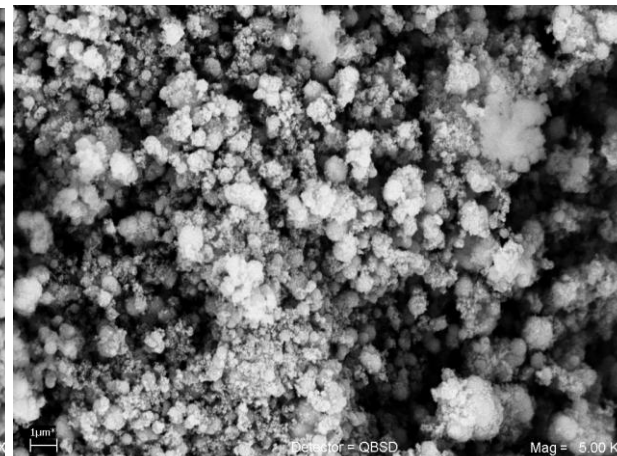


FIG B-3 Nanopartículas esféricas de BaSO₄ sintetizadas en medio acuoso pH=8 (5Kx).

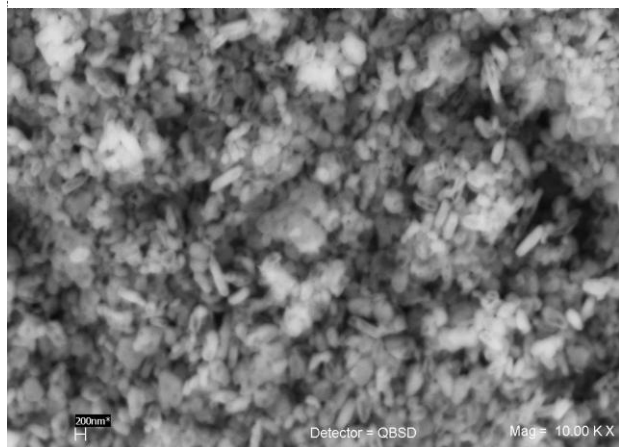


FIG. B-4 BaSO₄ sintetizado en medio acuoso EDTA 0.001 M. T amb. (10Kx).

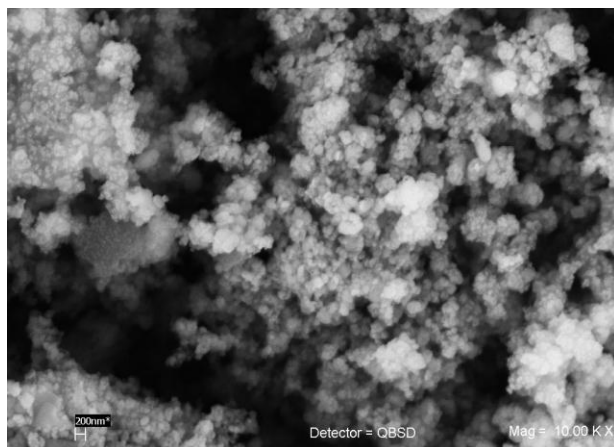


FIG. B-5 BaSO₄ sintetizado en medio acuoso EDTA 0.01 M. T amb. (10Kx).

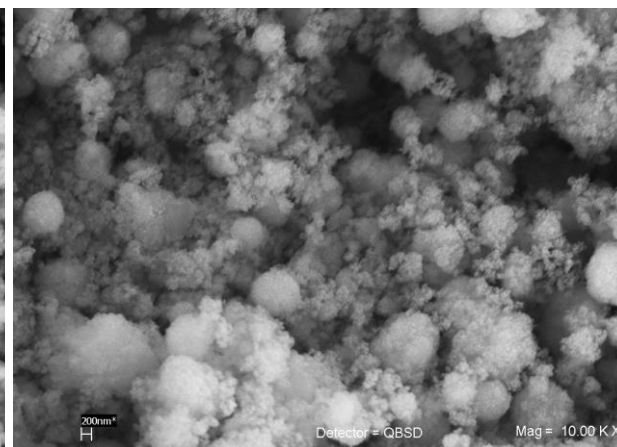


FIG. B-6 BaSO₄ sintetizado en medio acuoso EDTA 0.05 M. T amb. (10Kx).

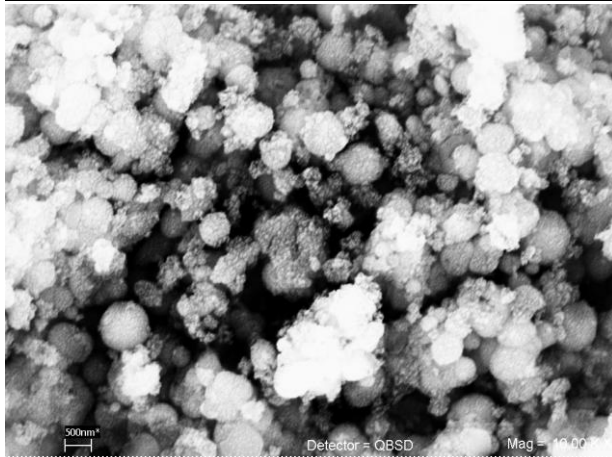


FIG. B-7 Nanopartículas esféricas de BaSO_4 sintetizadas en agua no destilada. $\text{pH}=4$ (10Kx).



FIG. B-8 Nanopartículas BaSO_4 comercial, Sachtleben Chemie Germany (1Kx).

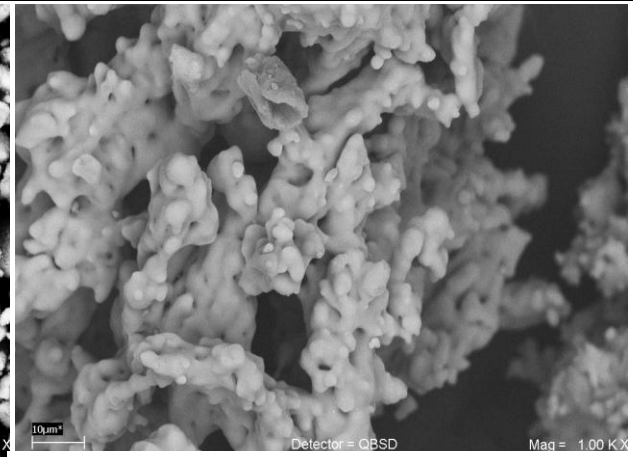


FIG. B-9 Producto de la reacción BaCl_2 + poliacrilato de sodio en medio acuoso. (1Kx).

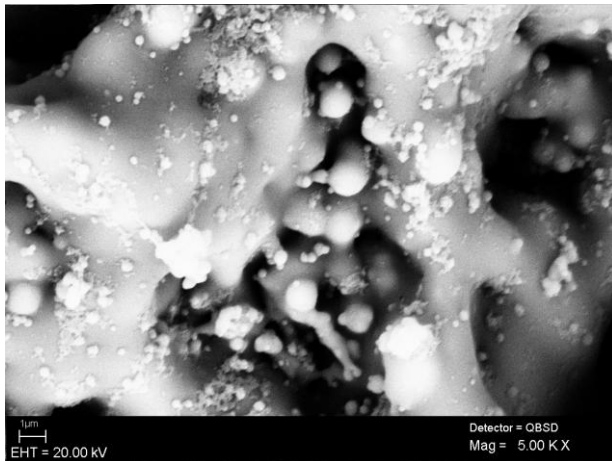


FIG. B-10 Producto de la reacción BaCl_2 + poliacrilato de sodio en medio acuoso. (5Kx).

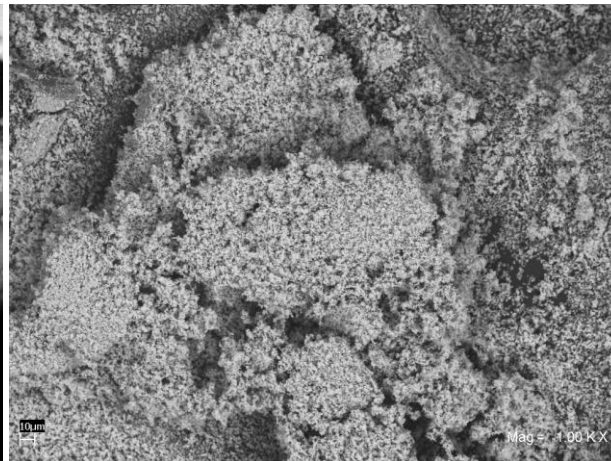


FIG. B-11 BaSO_4 sintetizadas. Medio acuoso-poliacrilato de sodio. $\text{pH}=2$ (1Kx).

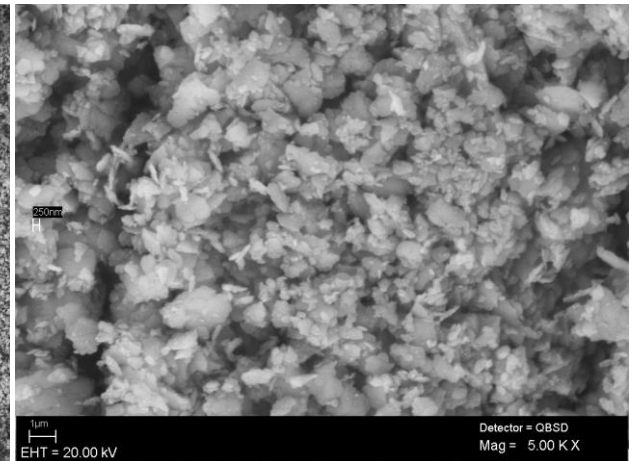


FIG. B-12 BaSO_4 sintetizadas. Medio acuoso-poliacrilato de sodio. $\text{pH}=4$ (5Kx).

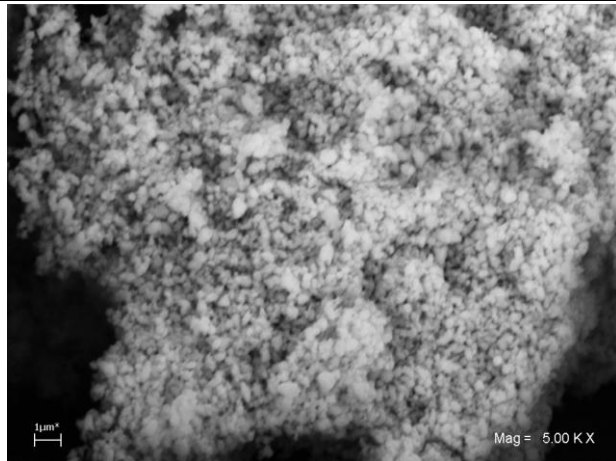


FIG. B-13 BaSO₄ sintetizadas. Medio acuoso-poliacrilato de sodio. pH=5 (5Kx).

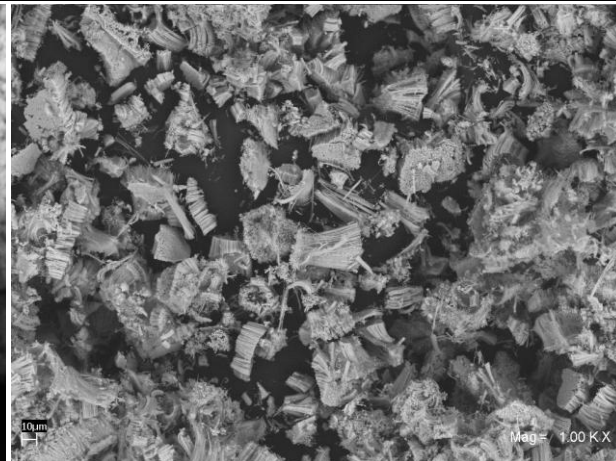


FIG. B-14 BaSO₄ sintetizadas. Medio acuoso-poliacrilato de sodio. pH=6 (1Kx).



FIG. B-15 BaSO₄ sintetizadas/poliacrilato de sodio. pH=7. 8 días de crecimiento (5Kx).



FIG. B-16 BaSO₄ sintetizadas. Medio acuoso-poliacrilato de sodio. pH=7 (10Kx).



FIG. B-17 BaSO₄ sintetizadas. Medio acuoso-poliacrilato de sodio. pH=8. T. amb (5Kx).

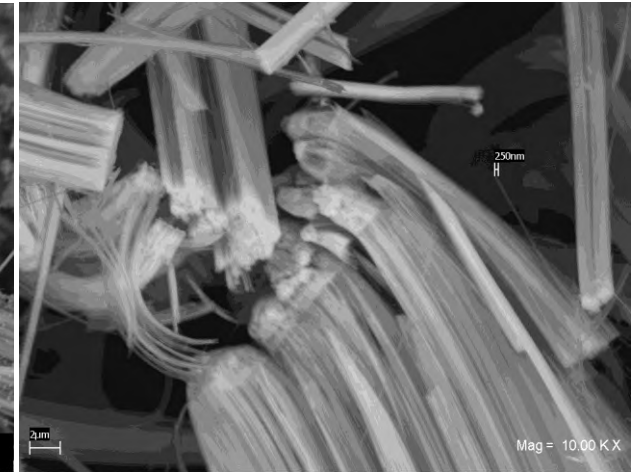


FIG. B-18 BaSO₄/poliacrilato de sodio. pH=8. 40°C (1 día de crecimiento) (5Kx).

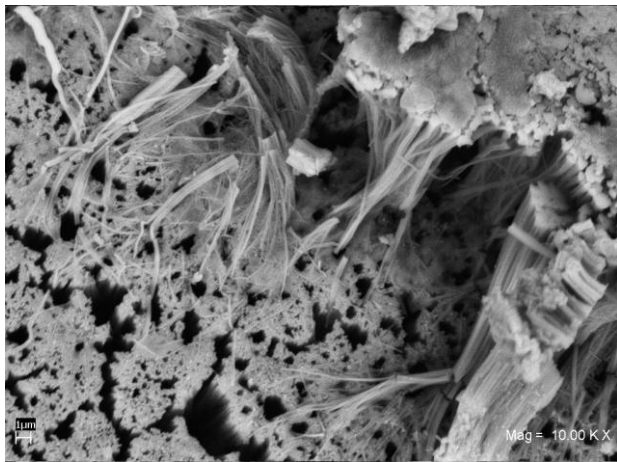


FIG. B-19 BaSO₄ sintetizado en medio acuoso/PA_Na⁺ bajo agitación (10 Kx).

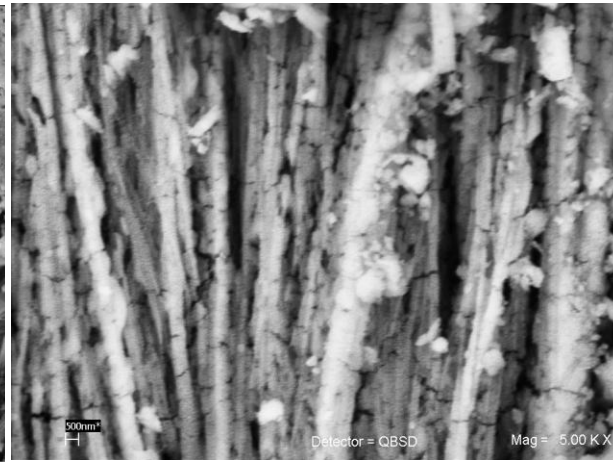


FIG. B-20 BaSO₄ sintetizado en medio orgánico (DMSO) (5Kx). Tratamiento térmico.

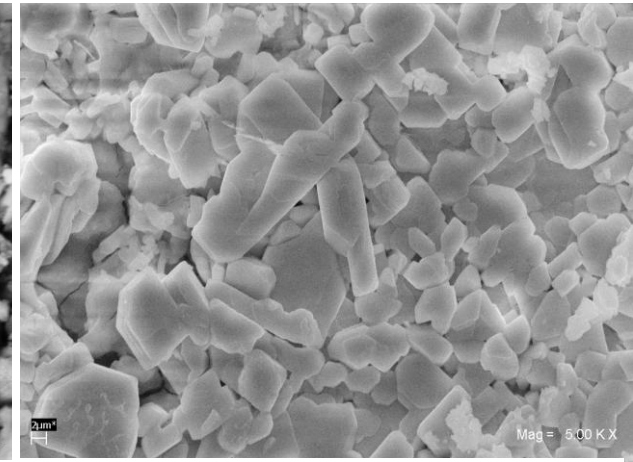


FIG. B-21 BaSO₄ sintetizadas en medio orgánico. (5Kx). Tratamiento térmico.



FIG. B-22 Nanopartículas esféricas de BaSO₄ sintetizadas en medio orgánico (DMSO) (5Kx).

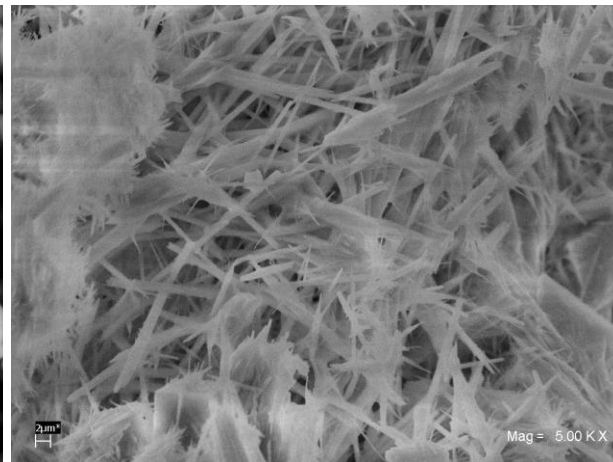


FIG. B-23 Nanofibras de BaSO₄ sintetizadas en DMSO-H₂O T amb. 9-10 días de crec. (5Kx).

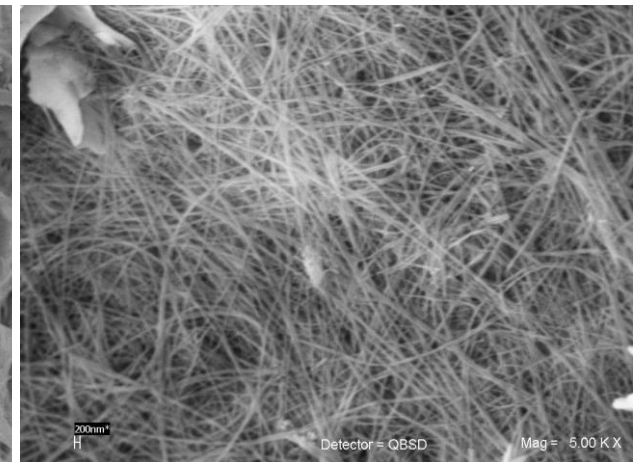


FIG. B-24 Nanofibras de BaSO₄ sintetizadas en DMSO. T amb. 8 días de crecimiento (5Kx).

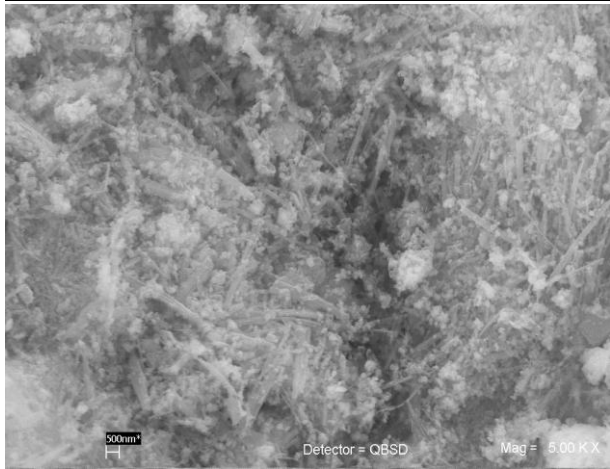


FIG. B-25 BaSO₄ en DMSO sintetizado en medio acuoso. T amb. pH=9 (5Kx).

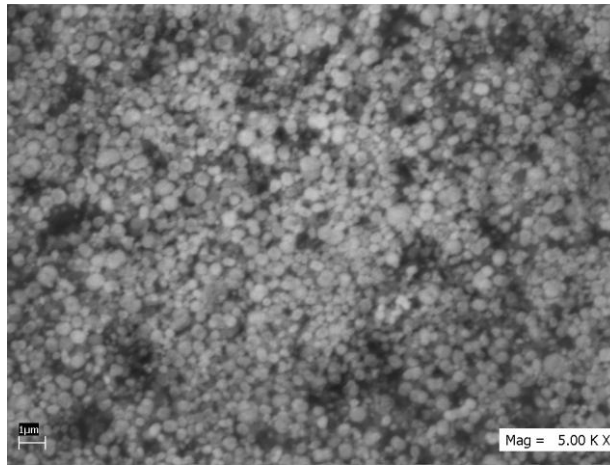


FIG. B-26 BaSO₄/HASE (0.1M) sintetizado en medio acuoso. T amb. pH=9 (5Kx).

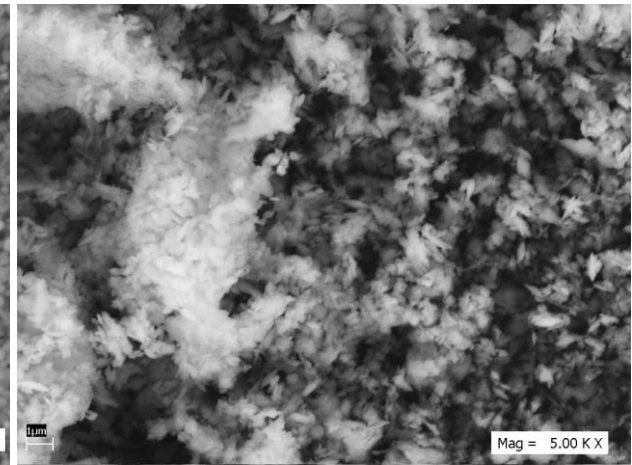


FIG. B-27 BaSO₄/HASE (0.5M) sintetizado en medio acuoso. T amb. pH=6 (5Kx).

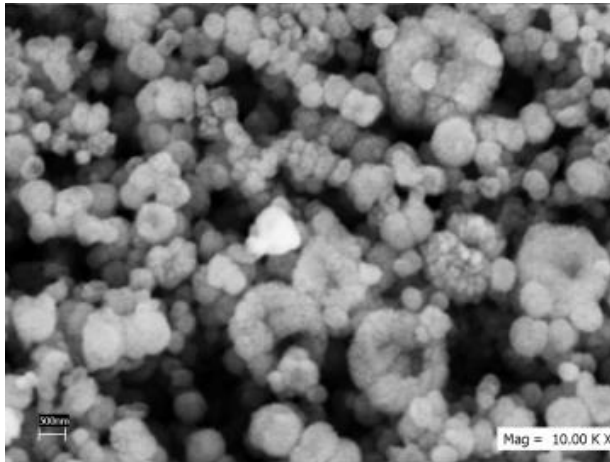


FIG. B-28 BaSO₄/HASE sintetizado en medio acuoso. T amb. pH=9 (10Kx).

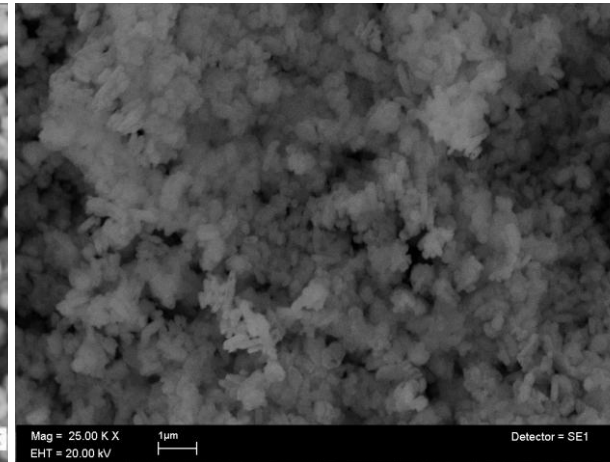


FIG. B-29 BaSO₄ sintetizado en medio acuoso en ausencia de EDTA. T amb. pH=4 (25Kx).

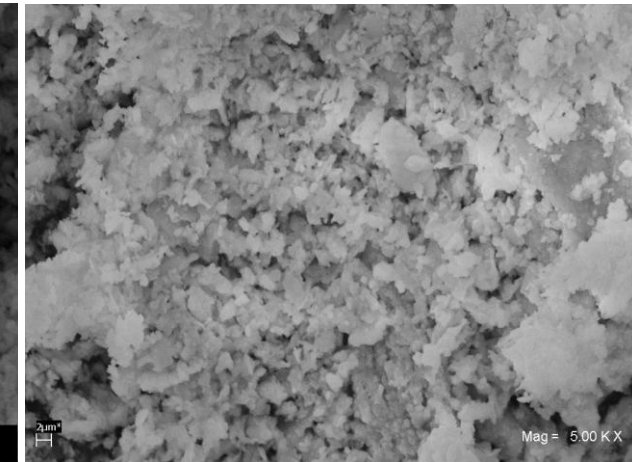


FIG. B-30 BaSO₄ sintetizado en medio orgánico, DMSO, en ausencia de EDTA. T amb. (5Kx).

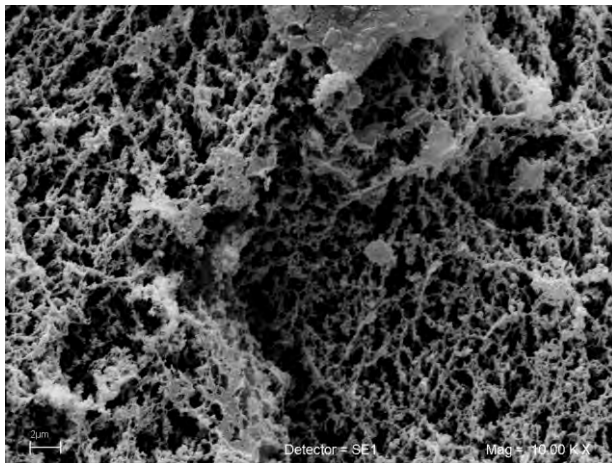


FIG. B-31 PU + nanopartículas de BaSO₄ sintetizadas en medio orgánico – DMSO (10K x).

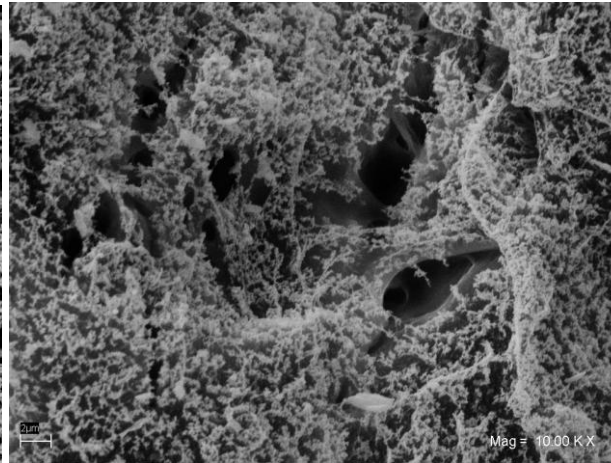


FIG. B-32 POM virgen en ausencia del agente antiespumante (10Kx).

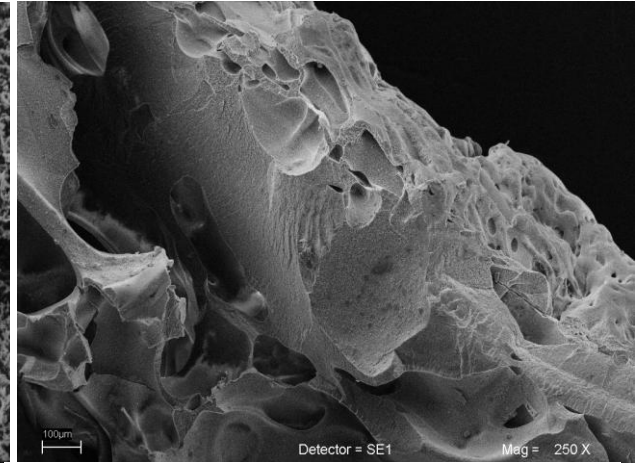


FIG. B-33 POM virgen con EDTA (250 X).

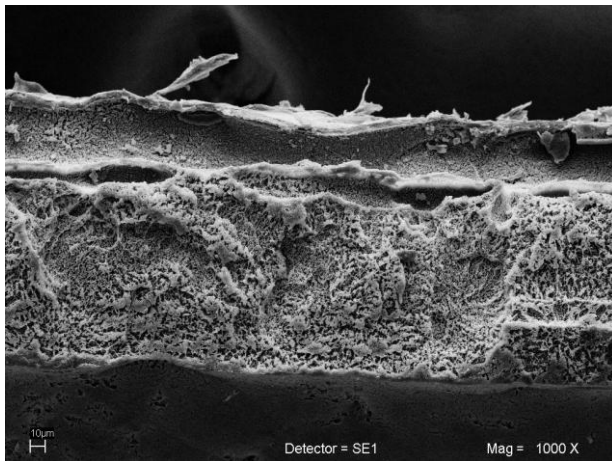


FIG. B-34 POM + nanopartículas de BaSO₄ sintetizadas en medio orgánico – DMSO (1Kx).

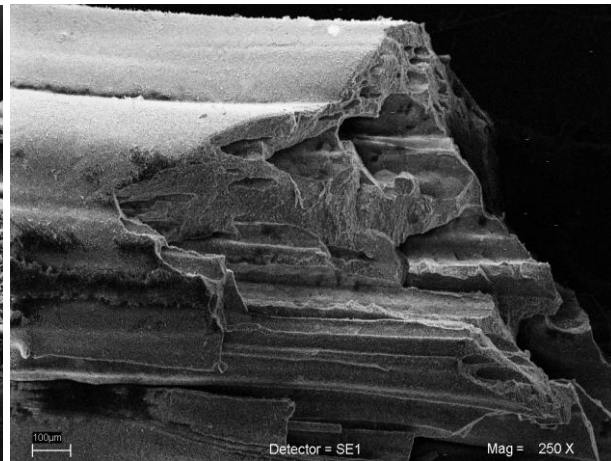


FIG. B-35 POM + BaSO₄ en ausencia del agente antiespumante (250 X).

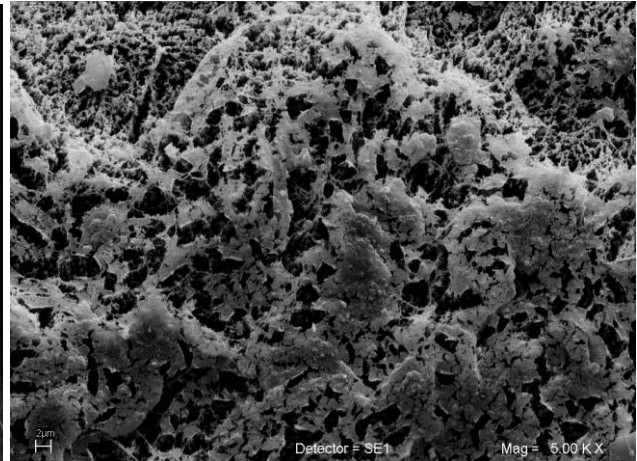


FIG. B-36 POM + nanopartículas de BaSO₄ sintetizadas en HASE sin A204 (5 Kx).

Anexo II – C. Termogravimetría.

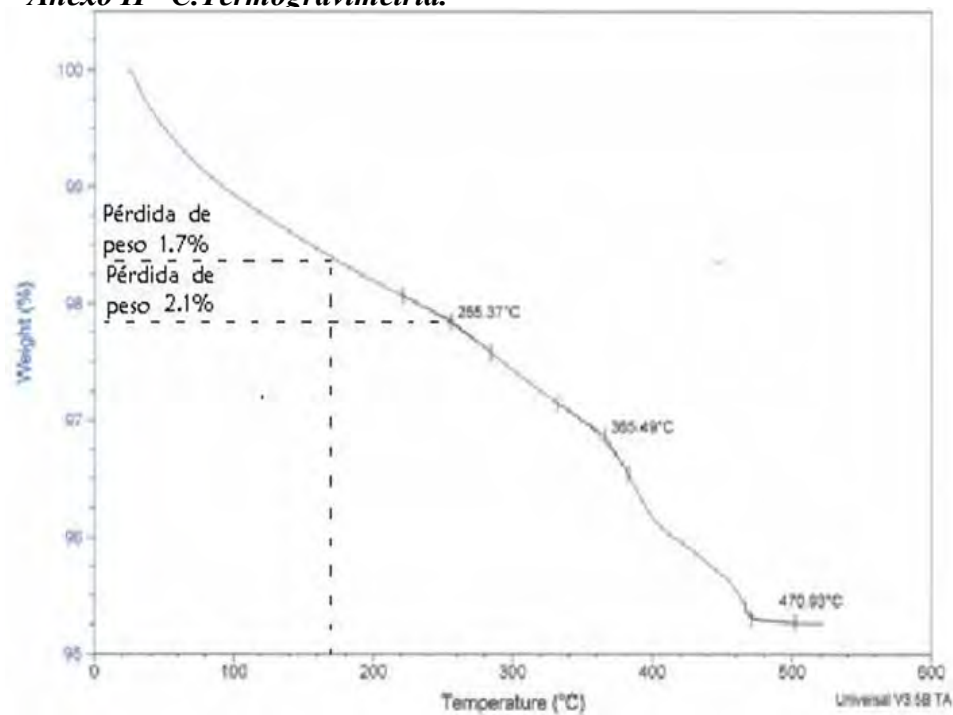
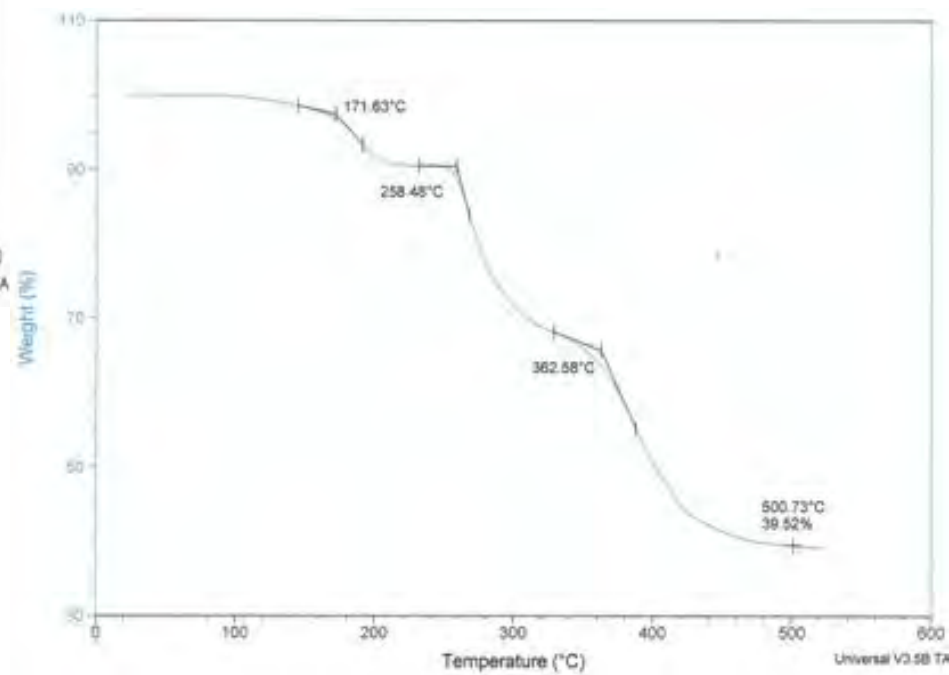


FIG. C-1 TGA Nanopartículas de BaSO₄ sintetizadas en presencia de EDTA.

FIG. C-2 TGA EDTA.



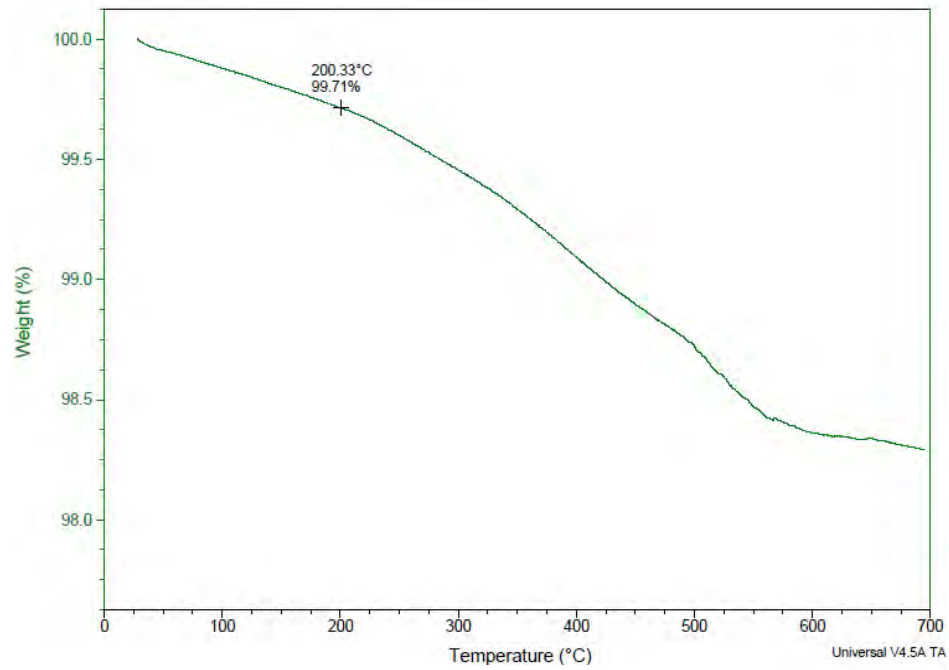
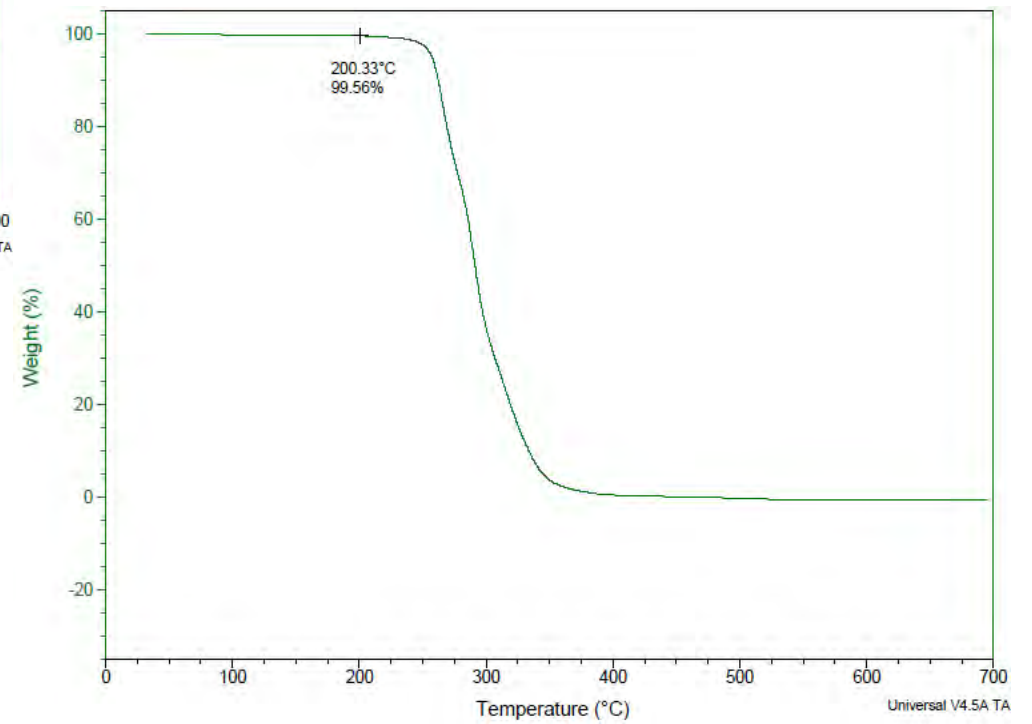


FIG. C-3 TGA Micropartículas de BaSO₄

FIG. C-4 TGA POM.



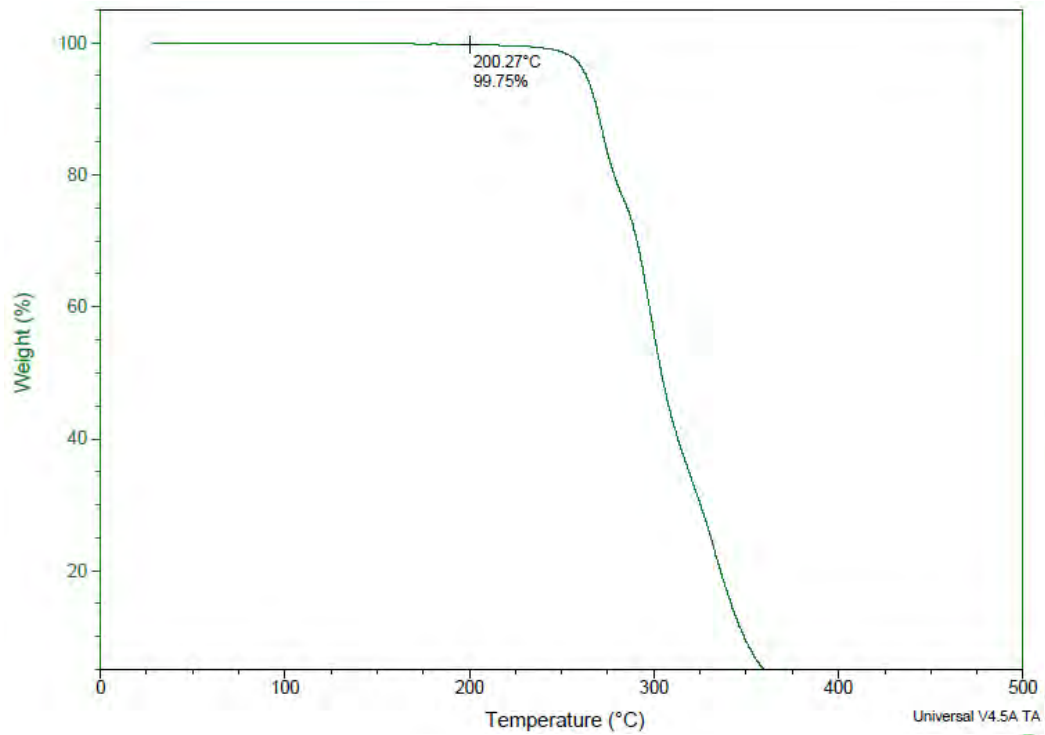
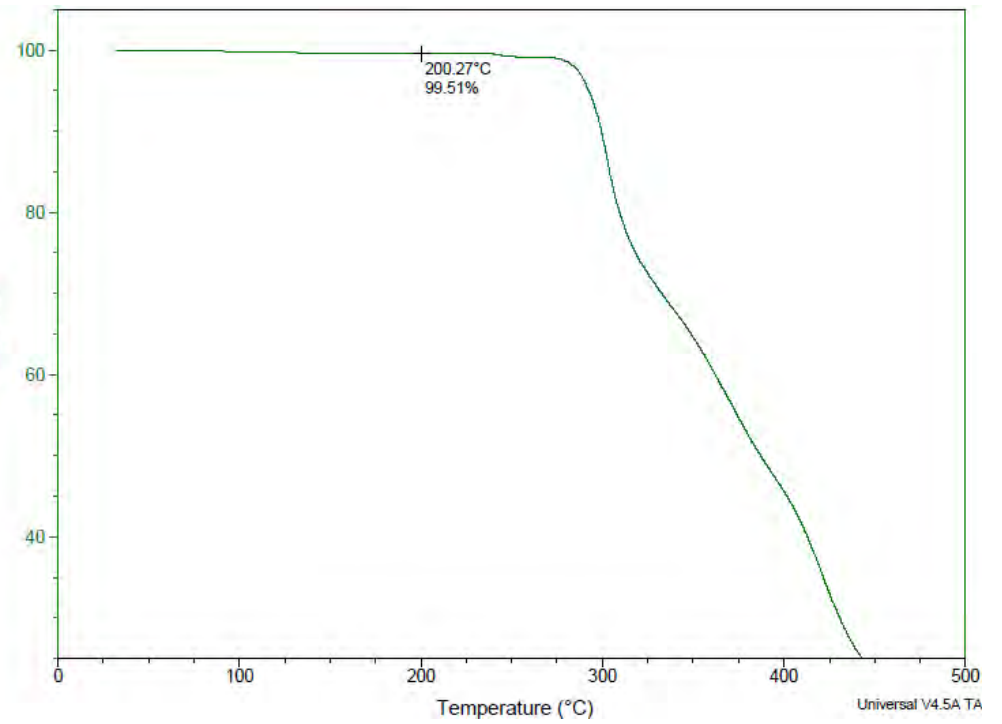


FIG. C-5 TGA POM+1% de nanopartículas de BaSO₄.

FIG. C-6 TGA PU + 3% de nanopartículas de BaSO₄.



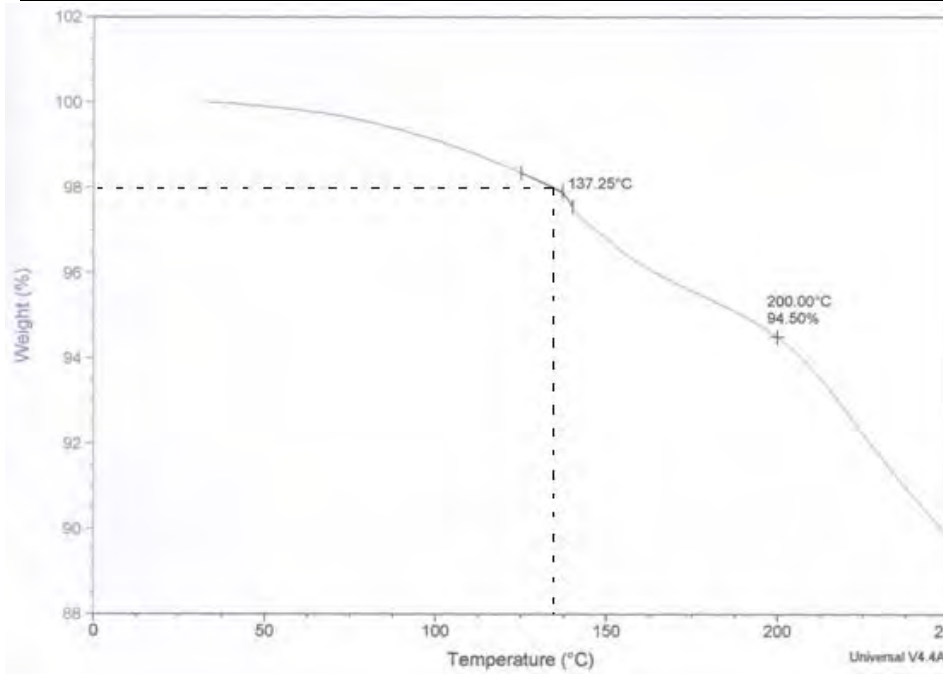
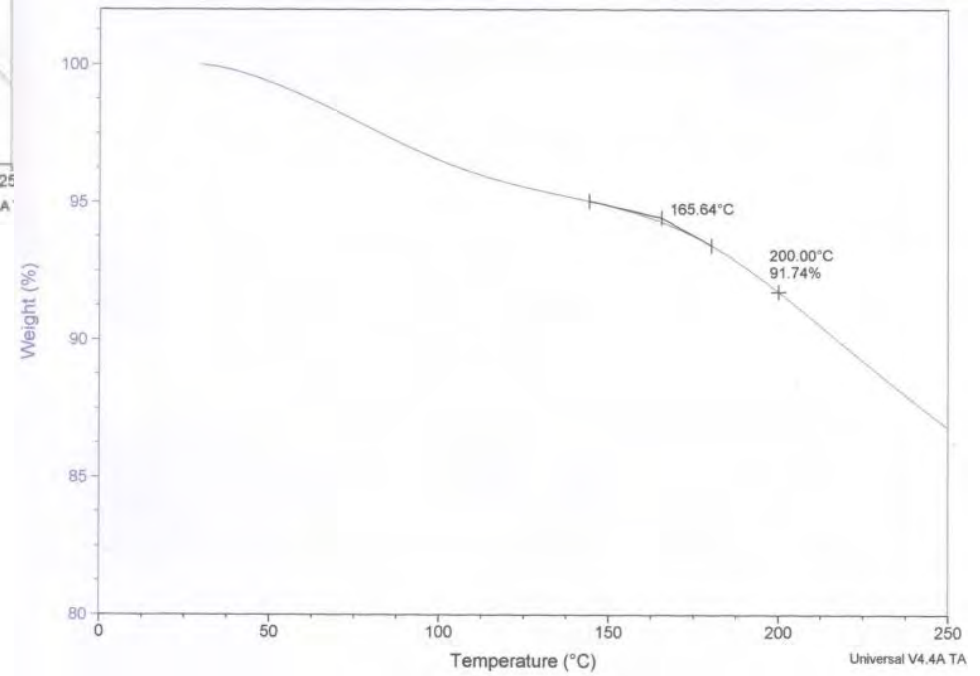


FIG. C-7 TGA HASE

FIG. C-8 TGA Partículas de BaSO₄ sintetizadas en presencia de HASE.



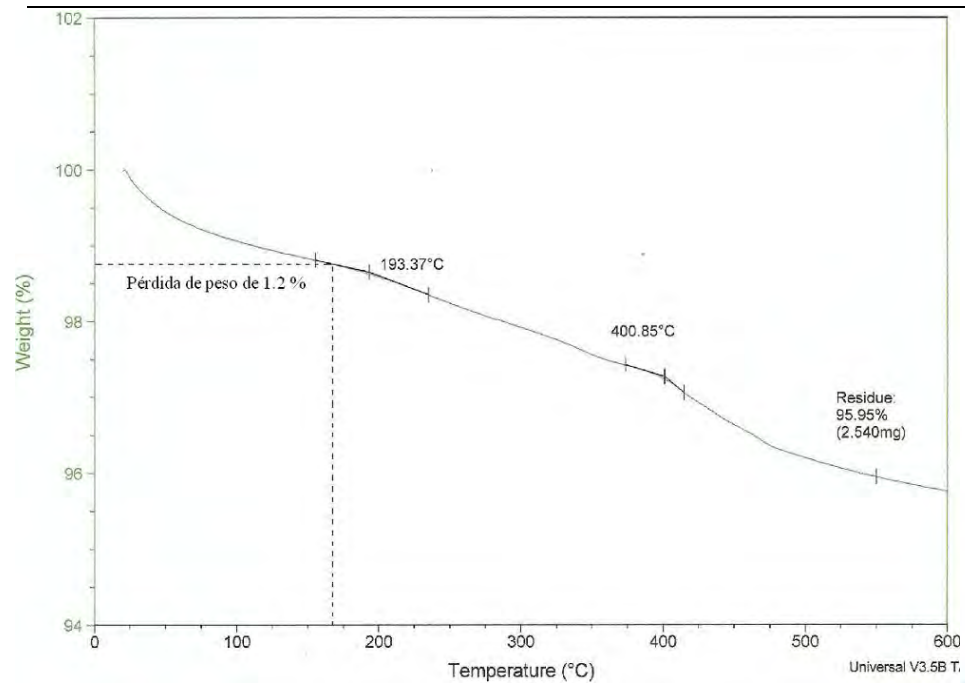
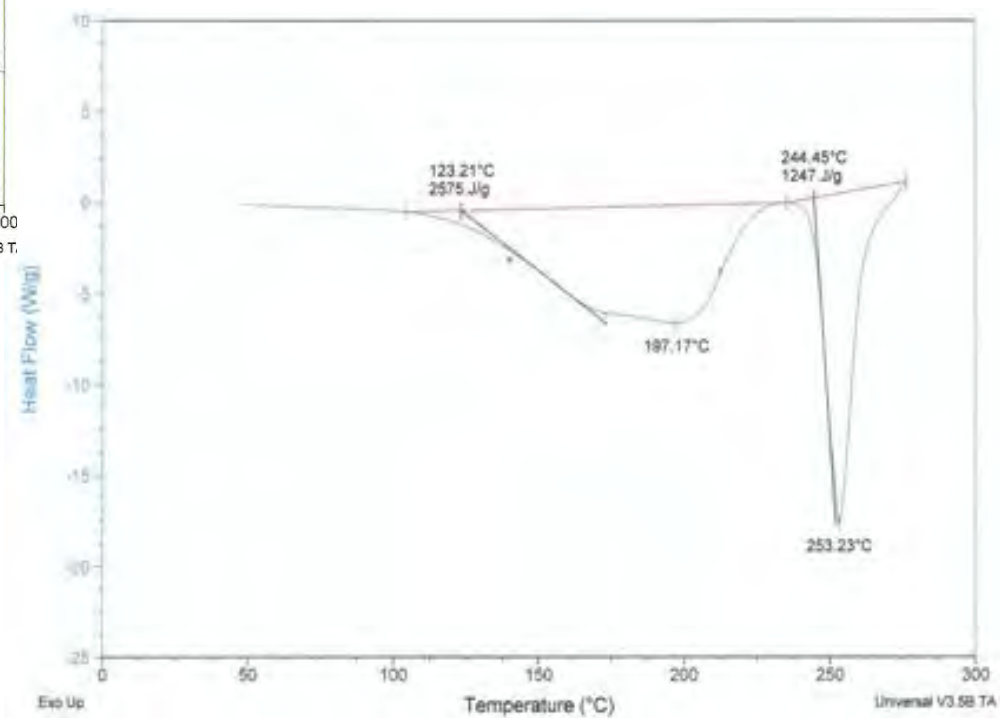


FIG. C-9 TGA Partículas de BaSO₄ sintetizadas en medio orgánico - DMSO.

FIG. C-10 DSC EDTA.



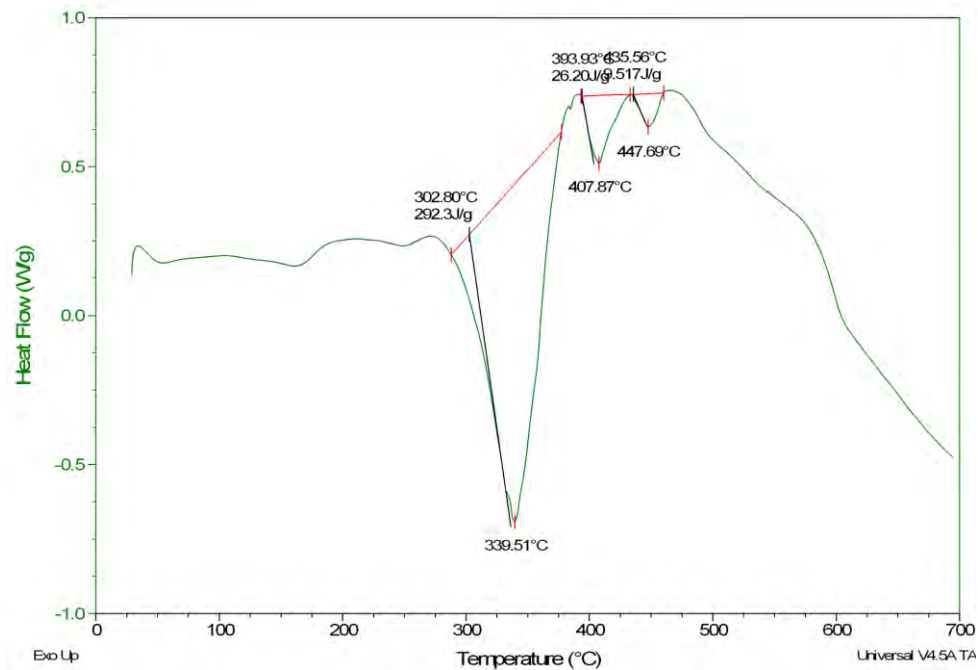
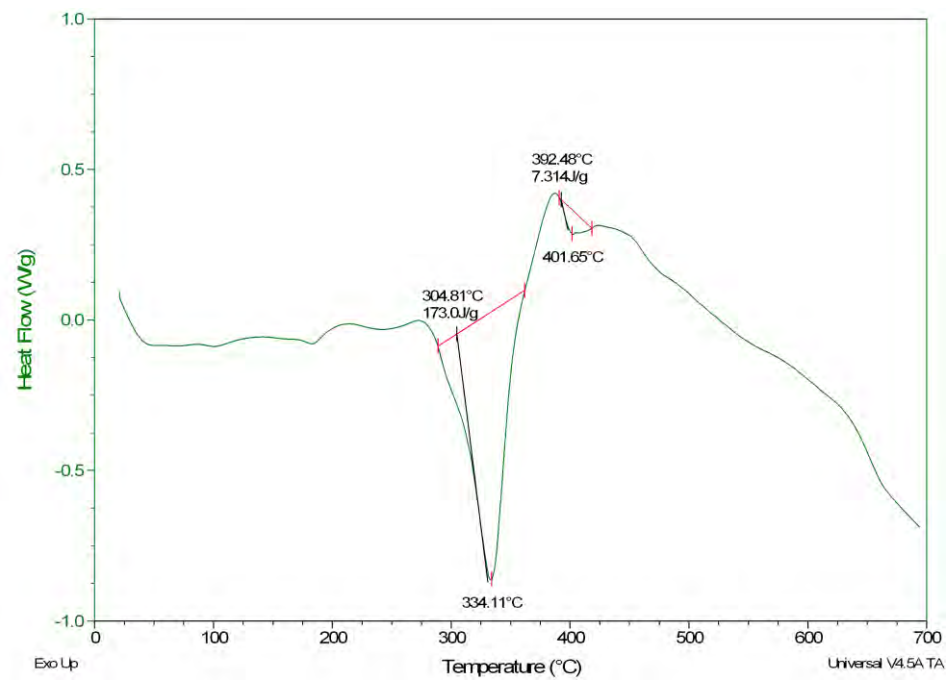


FIG. C-11 DSC PU.

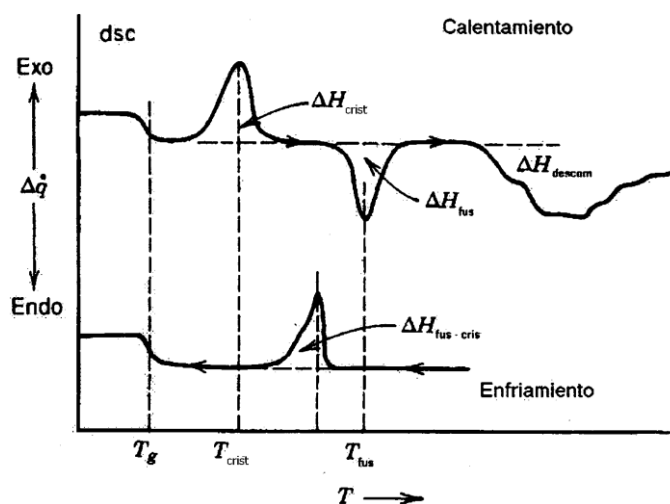
FIG. C-12 DSC PU + 1% nanopartículas de BaSO₄.



Anexo III. Glosario.

Adsorción: Se presenta cuando existe una interacción de tipo físico o químico entre el adsorbente y el líquido o gas adsorbido.

Calorimetría de barrido diferencial (DSC): Método analítico instrumental térmico en el que se mide la diferencia entre el calor absorbido (dH/dt) por una muestra y una referencia normalizada basándose en el consumo energético a medida que se aumenta la temperatura.



Coloide: Suspensión de partículas diminutas de una sustancia, llamada fase dispersada, en otra fase, llamada fase continua, o medio de dispersión.

Compatibilidad: Es la habilidad de dos o más sustancias combinadas entre ellas para formar una composición homogénea con propiedades útiles, con una reactividad despreciable entre los materiales en contacto.

Compatibilización: 1) Es un proceso de modificación de las propiedades interfaciales de una mezcla polimérica inmiscible, lo cual resulta en la creación de una aleación polimérica. 2) Proceso de modificación de una mezcla para obtener una dispersión estable y reproducible que conduce a las propiedades y morfología deseadas.

Deformación por estiramiento: Es la deformación de una probeta de ensayo causada por la aplicación de cargas determinadas. Es la variación de longitud de la muestra dividida por la longitud inicial (ver curva esfuerzo-deformación).

Deformación o Tensión = $\frac{l_1 - l_0}{l_0}$; donde l_1 = longitud final y l_0 = Longitud inicial (mm).

$$\text{Elongación} = \frac{(l_1 - l_0)}{l_0} * 100$$

Esfuerzo a la tensión: Es la medida de la capacidad de un polímero a resistir los esfuerzos de estiramiento (ver curva esfuerzo-deformación). Fuerza (Newtons) requerida para estirar la pieza por área de la sección transversal de la probeta (mm^2). Esfuerzo a la tensión (MPa) = F/A .

Fluido newtoniano: Un fluido Newtoniano es aquel que responde de manera uniforme a la fuerza que lo provoca y en el mismo sentido en que se aplica, sin modificar su viscosidad.

Fluido no newtoniano: Los fluidos no newtonianos tienen la característica de cambiar su viscosidad cuando se aplica una fuerza. Éste es el caso de los polímeros fundidos, los cuales varían su viscosidad cuando se aplica un esfuerzo cortante.

Fuerzas dipolares: Resultan de la atracción electrostática entre los átomos (con un dipolo permanente) produciendo así la polarización de la molécula. Su energía varía de 2 a 6 Kcal/mol.

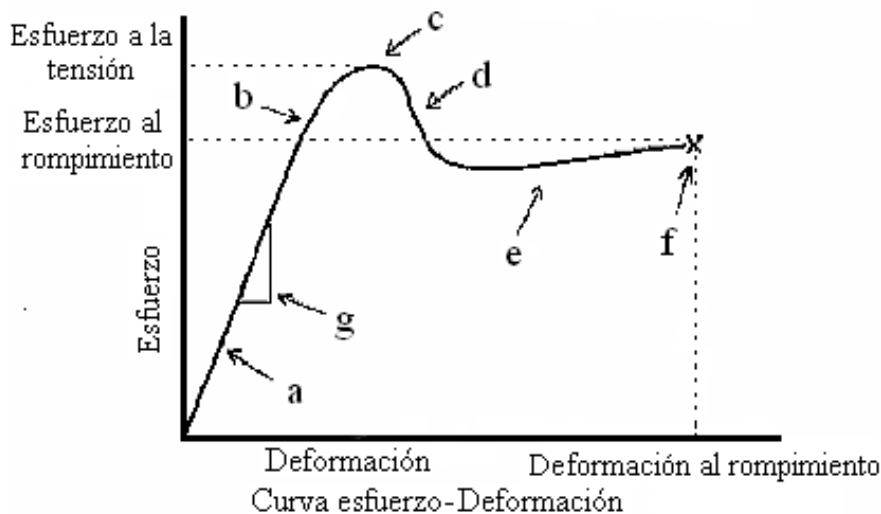
Ion complejo: Ion que contiene un catión metálico central unido a una o más moléculas o iones.

Nanopartículas: Partículas de al menos 100 nm. Estas partículas tienen (una o más) dimensiones de 100 nm o menos y propiedades químicas y/o físicas diferentes al material micro y macrométrico.

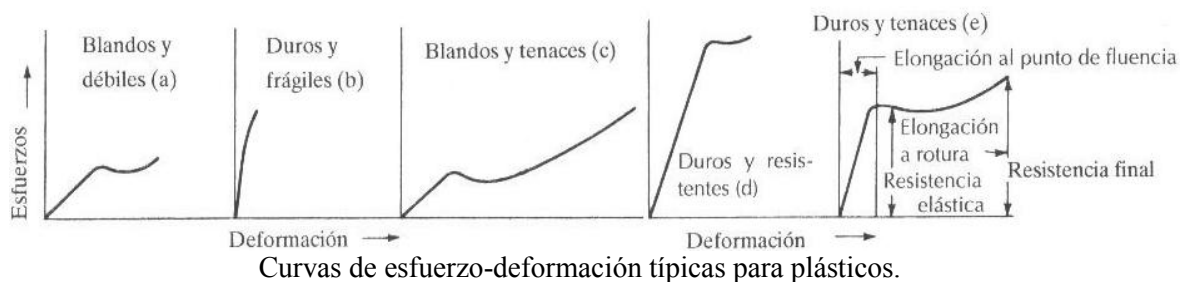
Nanocompuestos: Material compuesto, que combina uno o más componentes para mejorar las propiedades con respecto al material precursor, en el cual al menos las partículas dispersas están en escala nanométrica.

Resistencia al impacto: Mide la energía necesaria para romper una barra con una muesca por una carga bajo impulso y por lo tanto es un indicio de la tenacidad en presencia de muescas de un material sometido a cargas de choque.

Módulo de Young: El módulo elástico o de Young es el cociente del Esfuerzo por Deformación que se produce en la región donde el esfuerzo es proporcional a la deformación. El módulo de Young (MPa) = Esfuerzo / Deformación.



- a. Zona elástica, b. Punto de cedencia, c. Esfuerzo máximo
 d. Región de ablandamiento, e. Región de endurecimiento
 f. Punto de rotura g. Módulo de elasticidad



Nano: Prefijo que significa 10^{-9} unidades. $1\text{nm}=10^{-9}\text{m}$. $1\text{nm}=10\text{Å}$.

Plástico: Material sintético constituido por macromoléculas obtenidas por polimerización y que tiene la propiedad de ser fácilmente moldeable. Este material puede tomar una forma determinada por medios mecánicos únicamente o auxiliados con una elevación de la temperatura.

Partículas coloidales monodispersas: Partículas uniformes en tamaño, forma y composición.

Polaridad: La polaridad de los compuestos orgánicos se debe a un desplazamiento de los electrones compartidos entre los átomos de dos distintos elementos que constituyen la molécula, debido principalmente a las diferencias de número atómico.

Solubilidades de los reactivos: 10 g de EDTA en 100 mL de H_2O , 35.7 de BaCl_2 en 100 mL de H_2O y 28 g de Na_2SO_4 en 100 mL de H_2O . Todos los valores son reportados a 20°C .

Termoestables o termofijos: son polímeros de red tridimensional (enlaces cruzados) que no pueden moldearse por calentamiento, no se disuelven y raramente se hinchan.

Termogravimetría (TGA): La rapidez de cambio de la masa del sistema con respecto al tiempo (dm/dt) se puede registrar como función de la temperatura o del tiempo. Las áreas bajo las curvas así obtenidas son proporcionales al cambio de masa.

Termoplásticos: Son moléculas bidimensionales que pueden ablandarse con el calor y volver a su estado inicial al enfriarse en un proceso físico reversible (números puentes de H). Se transforman de sólido a líquido por acción del calor. Se disuelven o se hinchan al contacto con disolventes.

Viscosidad: Es la medida de resistencia al flujo. Cualitativamente, la propiedad de un material a resistir la deformación, resistencia que, aumenta proporcionalmente con la rapidez de deformación. Cuantitativamente es una medida de esta propiedad definida como el cociente del esfuerzo de corte dividido entre la rapidez de corte en flujo estacionario. A menudo usada como sinónimo de coeficiente de viscosidad o viscosidad aparente.

Viscoelasticidad: Es la tendencia de los plásticos a responder al esfuerzo como si el material fuera una combinación de sólidos elásticos y fluidos viscosos. Esta propiedad característica de todos los plásticos en mayor o menor grado, dicta que mientras éstos tienen características de sólido como la elasticidad, fuerza y estabilidad dimensional, también reúnen propiedades de líquido como un flujo dependiente del tiempo, temperatura, rapidez y cantidad de caudal.

Anexo IV. Trabajos: publicación y patente.**Publicación:**

Issis C. Romero-Ibarra, Geonel Rodríguez-Gattorno, Mario F. García-Sánchez, Antonio Sánchez-Solís, Octavio Manero. Hierarchically Nanostructured Barium Sulfate Fibers. *Langmuir* 2010; 26(10): 6954-6959.

Issis C. Romero-Ibarra, Antonio Sánchez-Solís, A. Elizabeth Bonilla-Blancas, Octavio Manero. Rheological properties of polyurethane/BaSO₄ nanocomposites. (por enviar).

Patente:

“Materiales compuestos de matriz polimérica con reforzantes de diferentes morfologías y sus procedimientos de síntesis”. MX/E/2009/076251. 27/nov/2009.

Reconocimiento PROFOPI (2010/05). Premio “Programa para el Fomento al Patentamiento y la Innovación”.

Divulgación:

¿Cómo controlar el tamaño y la forma de las nanopartículas por medio de una reacción de precipitación? 100 preguntas y 100 respuestas sobre materiales, 94-95, 2011.

Presentaciones:

- ♦ Síntesis y caracterización de nanocompuestos producidos a partir de una matriz polimérica y nanopartículas de BaSO₄ sintetizadas por precipitación controlada. Seminario (departamento de polímeros). Universidad Autónoma Metropolitana. 2010/30-06.
- ♦ Preparation of polymeric nanocomposite-BaSO₄. Ponencia-QUIMIUNAM-2009. 2009/18-20-11.

Congresos:

- ♦ Synthesis of BaSO₄ nanoparticles to produce polymer nanocomposites. PPS-24. The Polymer Processing Society 24th Annual Meeting. Salerno, Italia. 2008/15 al 19-06.
- ♦ Synthesis of nano-BaSO₄ for a polymer nanocomposite. PASI Mar del Plata, Argentina. 2007/08.

Hierarchically Nanostructured Barium Sulfate Fibers

Issis C. Romero-Ibarra,[†] Geonel Rodríguez-Gattorno,[‡] Mario F. García-Sánchez,[†]
Antonio Sánchez-Solís,[†] and Octavio Manero^{*,†}[†]Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, Coyoacán 04510, México D.F., México and [‡]Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada, Instituto Politécnico Nacional; Irrigación 11500, México D.F., México

Received November 4, 2009. Revised Manuscript Received December 12, 2009

BaSO₄ nanostructures with controlled morphologies were successfully produced via one-step process through precipitation of BaSO₄ in aqueous and organic media. The synthesis is carried out by mixing solutions of BaCl₂ and Na₂SO₄ in presence of EDTA (disodium ethylenediaminetetraacetic acid) at room temperature. The influence of the reaction conditions such as initial reactants concentration, pH, EDTA/[Ba²⁺] ratio and aging on the BaSO₄ nanoparticles organization is studied. Using EDTA in aqueous media, spherical secondary particles of 500 nm diameter are obtained, which are formed by 4 nm size primary particles. With dimethyl sulfoxide and small amounts of water (5%) and EDTA, the aging process allows the production of long homogeneous fibers, related to hierarchical organization of BaSO₄ nanoparticles. Direct observation of self-assembling of primary particles by HRTEM allows proposing a mechanism for fiber formation, which is based on multipolar attractions that lead to a brick-by-brick organization along a preferential orientation. Results evidence the role of EDTA as controlling agent of the morphology and primary and secondary mean particle size.

Introduction

The bioinspired mineralization synthesis strategy allows the controlled and reproducible production of complex materials with specific size, shape, composition and hierarchical organization.^{1–7} The hierarchical organization of nanoparticles, from homogeneous colloidal crystallization to the directed self-assembly of colloidal particles, is promoted by covalent and noncovalent interactions.⁸ The particle-based crystallization mechanisms (involving mesoscopic transformations of nanoparticles precursor phase) are usually named “oriented attachment” and “mesocrystal formation”. Oriented attachment involves the directed attachment of oriented primary building block particles under subsequent crystallographic fusion, which usually leads to one-dimensional nanomaterials.^{9,10} This process involves the spontaneous self-organization of the nanobuilding blocks and its subsequent coalescence.^{3,11–15} Mesocrystals, on the other hand, are colloidal crystals composed of crystalline nanoparticles in a

perfect three-dimensional crystallographic array, so they scatter light like a single crystal, although they are formed by nanoparticle superstructures.² A brick-by-brick particle interactions have been previously suggested as a self-assembly formation mechanism.²

Barium sulfate (BaSO₄) has an industrial relevance due to its whiteness, inertness, high specific gravity and optical properties, such as opacity to UV and X-rays radiation.^{16–19} It is mainly used as a radio-contrast agent, filler in plastics, extender in paints, coatings and additive in pharmaceutical products and in printing ink.^{1,16,18,20–25} Nowadays, interest in this material has been renewed with the development of methods to produce nanosize particles, supraparticles of a well-controlled number of nanoparticles and mesocrystals that mimic biomineralization processes.² Among the methods for nanoparticle synthesis, controlled precipitation has the advantage of good reproducibility, low-cost and the use of mild reaction conditions within a relatively simple process.^{13,26} This method can improve the quality of the product in terms of controlling the particle size and the particle size

*Corresponding author. Telephone: (+525) 5622 4576, (+525) 5622 4589.

Fax: (+525) 5616 1201. E-mail: manero@servidor.unam.mx.

- (1) Niemann, B.; Veit, P.; Sundmacher, K. *Langmuir* **2008**, *24*, 4320–4328.
- (2) Xu, A.-W.; Ma, Y.; Cölfen, H. *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 415–449.
- (3) Yu, S.-H.; Cölfen, H. *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 2124–2147.
- (4) Wang, T.; Cölfen, H. *Langmuir* **2006**, *22*, 8975–8985.
- (5) Wang, T.; Reinecke, A.; Cölfen, H. *Langmuir* **2006**, *22*, 8986–8994.
- (6) Liu, B.; Zeng, H. C. *Langmuir* **2004**, *20*, 4196–4204.
- (7) Grzelczak, M.; Perez-Juste, J.; Mulvaney, P.; Liz-Marzan, L. M. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1783–1791.
- (8) Edwards, E. W.; Wang, D.; Möhwal, H. *Macromol. Chem. Phys.* **2007**, *208*, 439–445.
- (9) Penn, R. L.; Banfield, J. F. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1999**, *63*, 1549–1557.
- (10) Ratkovich, A. S.; Penn, R. L. *J. Solid State Chem.* **2008**, *181*, 1600–1608.
- (11) Li, B.; Xie, Y.; Jing, M.; Rong, G.; Tang, Y.; Zhang, G. *Langmuir* **2006**, *22*, 9380–9385.
- (12) Li, M.; Mann, S. *Langmuir* **2000**, *16*, 7088–7094.
- (13) Yu, S.-H.; Antonietti, M.; Cölfen, H.; Hartmann, J. *Nano Lett.* **2003**, *3*, 379–382.
- (14) Zhang, H.; Liu, Y.; Zhang, J.; Sun, H.; Wu, J.; Yang, B. *Langmuir* **2008**, *24*, 12730–12733.
- (15) Ribeiro, C.; Vila, C.; Stroppa, D. B.; Mastelaro, V. R.; Bettini, J.; Longo, E.; Leite, E. R. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 5871–5875.

(16) Bala, H.; Fu, W.; Guo, Y.; Zhao, J.; Jiang, Y.; Ding, X.; Yu, K.; Li, M.; Wang, Z. *Colloids Surf. A* **2006**, *274*, 71–76.

(17) Fenter, P.; McBride, M. T.; Srajer, G.; Sturchio, N. C.; Bosbach, D. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 8112–8119.

(18) Nagaraja, B. M.; Abimanyu, H.; Jung, K. D.; Yoo, K. S. *J. Colloid Interface Sci.* **2007**, *316*, 645–651.

(19) Nuutinen, J. P.; Clerc, C.; Törmälä, P. *J. Biomater. Sci., Polym. Ed.* **2003**, *14*, 665–676.

(20) Stražar, K.; Kavčič, M.; Simčič, J.; Pelicon, P.; Šmit, Ž.; Kump, P.; Jačimovič, R.; Antolič, V.; Cör, A. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* **2006**, *249*, 719–722.

(21) Wu, G.; Zhou, H.; Zhu, S. *Mater. Lett.* **2007**, *61*, 168–170.

(22) Uchida, M.; Sue, A.; Yoshioka, T.; Okuwaki, A. *CrystEngComm* **2001**, *3*, 21–26.

(23) Kieffer, R.; Mangin, D.; Puel, F.; Charcosset, C. *Chem. Eng. Sci.* **2009**, *64*, 1885–1891.

(24) Kieffer, R.; Mangin, D.; Puel, F.; Charcosset, C. *Chem. Eng. Sci.* **2009**, *64*, 1759–1767.

(25) Cafiero, L. M.; Baffi, G.; Chianese, A.; Jachuck, R. J. *J. Ind. Eng. Chem. Res.* **2002**, *41*, 5240–5246.

(26) Rodríguez-Gattorno, G.; Diaz, D.; Rendon, L.; Hernandez-Segura, G. O. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 2482–2487.

distribution (PSD).^{27–33} The concentration, pH, temperature, reaction media,^{12,34–36} and the introduction of stabilizing agents (chelating agents,³⁷ polymeric inhibitors,^{38–40} surfactants,^{1,14,35,41} and other organic additives,^{2–4,16,18,21,28,30,31,34,37,41–43}) are the most important parameters to promote nucleation and controlled growth.^{44–46}

The control of shapes of BaSO₄ has been the object of numerous studies.^{1,2,4,5,12,13,22,25,27,31,32,34–39,41,47–54} Li et al. prepared ellipsoidal nanocrystals by using ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA),³⁷ while Yu et al. obtained fibers in presence of sodium polyacrylate.¹³ Likewise, using the same agent, Wang et al. have reported a well-established method to obtain cones, fiber bundles as well as elucidating their crystallization⁵ and its associated kinetic mechanisms.⁴ The kinetics of the crystallization process involves the nucleation and growth rates of the crystal, which are directly dependent on the saturation ratio. This ratio is the driving force for nucleation and growth and determines the induction period along which a stationary cluster distribution is reached and critical nuclei are formed.³⁰ Judat and Kind proposed a mechanism for BaSO₄ formation that involves molecular and aggregative growth.⁵⁵ These mechanisms can also lead to inclusions and to a porous internal crystal structure by molecular crystal growth, i.e., by incorporation of monomers into the crystal. Qi et al. synthesized a variety of well-defined morphologies using double-hydrophilic block copolymers as crystal growth modifiers to direct the controlled precipitation as a function of pH.^{56,57} A possible mechanism for the development of (defect-free growth) bundles of BaSO₄ nanofilaments from the amorphous precursor particles by attractive van der Waals forces and crystal multipole forces is proposed.⁵⁸ The alignment of assembled nanoparticles is inferred from the external shape of the structures,

but direct observations of nanostructures were not reported. In general, the supraparticle chemistry involved in this process is now a very rapidly developing research field inspired in materials found in nature. Up to now, details related to the perfect alignment of nanoparticles in building units that form meso-crystals remains unclear.

In the present work, the morphology of BaSO₄ nanostructures, synthesized by controlled precipitation, is studied in detail. The influence of the capping agent, pH, reaction media and aging on the agglomerate shape and primary and secondary particle size is further analyzed. The synthesis of nanometric BaSO₄ in dimethyl sulfoxide (DMSO) allows the production of long fibers. HRTEM observations allowed a direct assessment of self-assembled primary barium sulfate nanoparticles, which suggest a brick-by-brick assembling mechanism via hierarchical organization during the aging processes.

Experimental Section

Materials. The following analytical reagents were used as received: BaCl₂·2H₂O (Baker, 99.9%), Na₂SO₄ (Baker, 99%), disodium ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) EDTA–2Na·2H₂O (Baker, 99.9%), and dimethyl sulfoxide (DMSO) (CH₃)₂S=O (Aldrich, 99.9%).

Precipitation Procedure in Aqueous Media: BaSO₄ Aggregates in the Presence of EDTA. A 100 mL sample of 0.1 M BaCl₂ was added to 100 mL of 0.1 M EDTA–2Na·2H₂O under vigorous magnetic stirring at room temperature. Various EDTA concentrations were considered (0.05, 0.01, and 0.001 M) and the pH was adjusted from 4 to 8 using HCl. Thereafter, 100 mL of 0.1 M Na₂SO₄ was added. The resulting suspension was collected; the precipitates of BaSO₄ were separated from the mother liquor by decantation and washed with distilled water several times. After the centrifugation process, the particles were dried in an oven at 110 °C for 24 h. The product was ground up for analysis.

Precipitation Procedure in Organic Media: BaSO₄ Aggregates/DMSO in Presence of EDTA. The DMSO was dried for 16 h with previously activated Linde 4 Å sieves at 500 °C.⁵⁹ A 2.19 g sample of BaCl₂ was dissolved in 200 mL of DMSO. Simultaneously, 3.21 g of EDTA–2Na·2H₂O was dissolved in 200 mL of DMSO at 60 °C under strong magnetic stirring for 30 min. Thereafter, both solutions were mixed and 1.42 g of Na₂SO₄ was added with magnetic stirring. The synthesis was carried out under inert atmosphere. The solvent was eliminated and the precipitated particles were dried in the oven with vacuum at 110 °C for 24 h.

Preparation in DMSO/H₂O in Presence of EDTA. A 5 vol % aliquot of water was added, following an analogous preparation procedure mentioned above.

In the synthesis stage, samples were allowed to age in solution.

Structural Characterization. X-ray Diffraction (XRD). XRD patterns were obtained in a Bruker AXSD8 advanced diffractometer (Cu Kα radiation, λ = 1.54184 Å at 35 kV and 30 μA with a scanning speed of 1° 2θ/min).

Electron Microscopy. Scanning electron microscopy (SEM) studies were carried out in a Leica Stereoscan Scanning-440. The samples were gold-coated using a fine-coat ion sputter, Jeol JFC-110.

High-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) studies were carried out in a Jeol 4000EX at 400 kV. Samples were prepared by evaporation of a drop of the aqueous suspension on an amorphous carbon-coated Cu TEM grid. The size distribution was estimated by particle analysis of at least 100 particles in the TEM images. The morphology analysis of BaSO₄ fibers was effected using a SHAPE program version 7.1.2 based on simple

(27) Burda, C.; Chen, X.; Narayanan, R.; El-Sayed, M. A. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1025–1102.

(28) Niemann, B.; Sundmacher, K. *Chem. Eng. J.* **2008**, *143*, 314–325.

(29) Öncül, A. A.; Niemann, B.; Sundmacher, K.; Thévenin, D. *Chem. Eng. J.* **2008**, *138*, 498–509.

(30) Öncül, A. A.; Sundmacher, K.; Seidel-Morgenstern, A.; Thévenin, D. *Chem. Eng. Sci.* **2006**, *61*, 652–664.

(31) Schwarzer, H.-C.; Peukert, W. *Chem. Eng. Technol.* **2002**, *25*, 657–661.

(32) Sugimoto, T. *Adv. Colloid Interface Sci.* **1987**, *28*, 65–108.

(33) Zhu, C. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2004**, *68*, 3327–3337.

(34) La Mer, V. K.; Dinegar, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 4847–4854.

(35) La Mer, V. K.; Dinegar, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 380–385.

(36) Nielsen, A. E. *Acta Chem. Scand.* **1961**, *15*, 441–442.

(37) Li, J.; Xu, Y.; Wu, D.; Sun, Y. *China Particuology* **2003**, *1*, 134–136.

(38) Black, S. N.; Bromley, L. A.; Cottier, D.; Davey, R. J.; Dobbs, B.; Rout, J. E. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1991**, *87*, 3409–3414.

(39) Xiao, J.; Kan, A. T.; Tomson, M. B. *Langmuir* **2001**, *17*, 4668–4673.

(40) Zhao, X.; Yu, J.; Tang, H.; Lin, J. *J. Colloid Interface Sci.* **2007**, *311*, 89–93.

(41) Bokern, D. G.; Ducker, W. A.; Hunter, K. A.; McGrath, K. M. *Colloids Surf. A* **2003**, *229*, 43–53.

(42) Qi, L.; Ma, J.; Cheng, H.; Zhao, Z. *Colloids Surf. A* **1996**, *108*, 117–126.

(43) Li, M.; Schnablegger, H.; Mann, S. *Nature* **1999**, *402*, 393–395.

(44) Jones, F.; Oliveira, A.; Rohl, A. L.; Ogden, M. I.; Parkinson, G. M. *CrystEngComm* **2006**, *8*, 869–876.

(45) Su, Y.-F.; Kim, H.; Kovenkloglu, S.; Lee, W. Y. *J. Solid State Chem.* **2007**, *180*, 2625–2629.

(46) Boerlage, S. F. E.; Kennedy, M. D.; Bremere, I.; Witkamp, G. J.; van der Hoek, J. P.; Schippers, J. C. *J. Membr. Sci.* **2000**, *179*, 53–68.

(47) Chen, J.; Zheng, C.; Chen, G. A. *Chem. Eng. Sci.* **1996**, *51*, 1957–1966.

(48) Guo, Z.; Jones, A. G.; Li, N. *Chem. Eng. Sci.* **2006**, *61*, 1617–1626.

(49) Song, X.; Sun, S.; Fan, W.; Yin, Z. *Mater. Lett.* **2003**, *57*, 3026–3030.

(50) Wang, F.; Xu, G.; Zhang, Z.; Xin, X. *Colloids Surf. A* **2005**, *259*, 151–154.

(51) Zhiqian, J.; Zhongzhou, L. *J. Membr. Sci.* **2002**, *209*, 153–161.

(52) Murdaugh, A. E.; Liddelow, M.; Schmidt, A. M.; Manne, S. *Langmuir* **2007**, *23*, 5852–5856.

(53) Murdaugh, A. E.; Manne, S. *Langmuir* **2009**, *25*, 9792–9796.

(54) Roelands, C. P. M.; Roostenberg, R. R. W.; ter Horst, J. H.; Kramer, H. J. M.; Jansens, P. J. *Cryst. Growth Des.* **2004**, *4*, 921–928.

(55) Judat, B.; Kind, M. *J. Colloid Interface Sci.* **2004**, *269*, 341–353.

(56) Qi, L.; Cölfen, H.; Antonietti, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 604–607.

(57) Qi, L.; Cölfen, H.; Antonietti, M. *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 2392–2403.

(58) Qi, L.; Cölfen, H.; Antonietti, M.; Li, M.; Hopwood, J. D.; Ashley, A. J.; Mann, S. *Chem.—Eur. J.* **2001**, *7*, 3526–3532.

(59) Kissing, P.; Heineman, W. *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*. Marcel Dekker: New York, 1984.

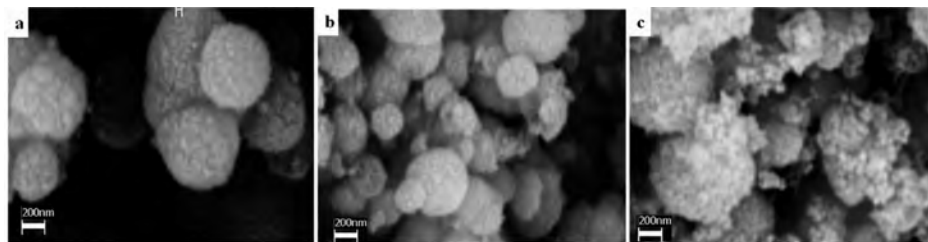


Figure 1. Selected SEM images of BaSO₄ aggregates obtained in aqueous media/EDTA [0.1 M]: (a) pH = 4, (b) pH = 7, and (c) pH = 8.

geometric considerations according to the Bravais–Friedel–Donnay–Harker (BFDH) methodology.^{60–62}

Results and Discussion

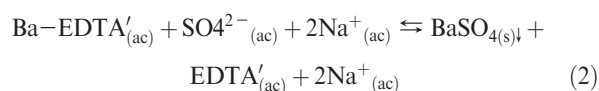
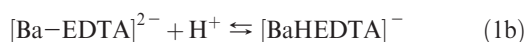
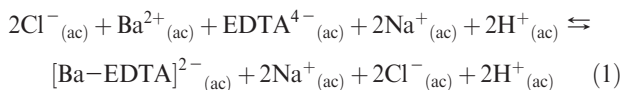
X-ray diffraction (XRD) patterns (Supporting Information Figure S1) show that in general, all BaSO₄ samples crystallized in an orthorhombic structure (JCPDS No. 24–1035) and second phases are not present. The lattice parameters (*a*, *b*, and *c*) calculated from the average peaks positions are as follows: *a* = 0.7152 ± 0.0015 nm, *b* = 0.8885 ± 0.0033 nm, and *c* = 0.5448 ± 0.0013 nm, in coincidence with the reported values.^{16,63} The average crystallite size (*D*) was estimated from the XRD patterns (021) peak using the Scherrer formula corrected for the instrument contribution, as follows:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \Theta_B} \quad (1)$$

Here, λ is the wavelength of the incident beam, β is the half-peak width of the *hkl* line, and Θ_B is the Bragg diffraction angle. The crystallite sizes obtained are about 4 nm for spherical agglomerates and 12 nm for fibres.

Synthesis in the Presence of EDTA: Influence of pH. SEM micrographs of BaSO₄ obtained at different pH values in presence of EDTA are shown in Figure 1. At pH = 4 (Figure 1a) spherical agglomerates of around 500 nm can be observed. An increase of pH from 4 to 7 leads to decreasing size of the agglomerates and the distribution of secondary particle size is less homogeneous (Figure 1b). With further increase of pH, the agglomerate spherical shape is lost (Figure 1c).

The synthesis of BaSO₄ in aqueous media in presence of EDTA involves the following reactions:



In reaction 1 barium chloride and disodium EDTA yield the [Ba–EDTA]^{2–} complex. Reactions 1a and 1b show the fact that complex formation depends on pH and hence BaSO₄ yielding is

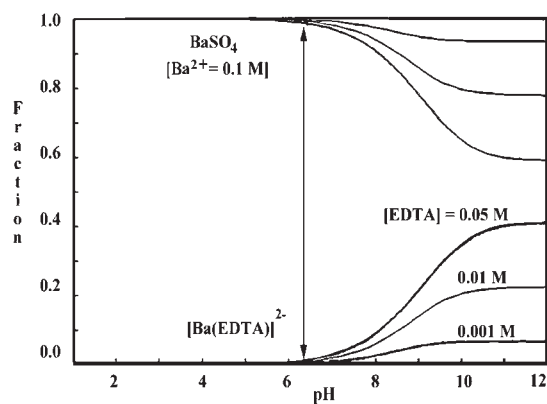


Figure 2. Calculated fraction diagram of the [Ba–EDTA]^{2–} complex and BaSO_{4(s)} as functions of pH for various EDTA concentrations.

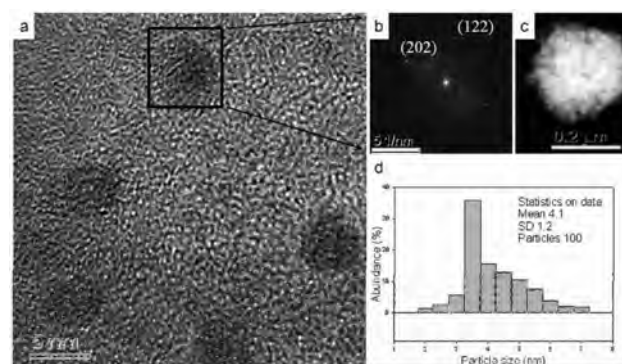


Figure 3. TEM images of BaSO₄ aggregates. (a) High-magnification HRTEM image of the BaSO₄ clusters, (b) FFT analysis of a nanocrystal, (c) HAADF image showing a spherical agglomerate, and (d) particle size distribution histogram.

affected in 2. Ba–EDTA' and EDTA' denote all possible intermediate complex species. It is important to point out that the initial EDTA concentration is quite important for BaSO₄ yielding 2, because it is involved in the precursor concentrations, which in turn affects the nucleation and growth processes.

In Figure 1, the size of the secondary particles is less uniform for high pH, with departures from the spherical shape. This behavior is expected since, at higher pH, EDTA dissociates more and favors the availability of negatively charge moieties for surface absorption, which in turns increase the interparticle repulsions (see Figure 2). Figure 2 shows a calculated fraction diagram,⁶⁴ illustrating the trends of solid BaSO₄ and [Ba–EDTA]^{2–} complex fractions as functions of pH. It can be noted that, according to the thermodynamics of the system, and only for pH values higher than 6.5, BaSO₄ is partially dissolved by complex formation. The inconvenience of BaSO₄ synthesis at

(60) Bravais, A. *Etudes Crystallographiques*; Academie des Science: Paris, 1913.

(61) Donnay, J. D. H.; Harker, D. *Am. Mineral.* **1937**, *22*, 446–467.

(62) Friedel, G. *Bull. Soc. Fr. Miner.* **1907**, *30*, 326.

(63) Miyake, M.; Minato, I.; Morikawa, H.; Iwai, S.-I. *Am. Mineral.* **1978**, *63*, 506–510.

(64) IUPAC Stability Constant Database, software version 5.7.

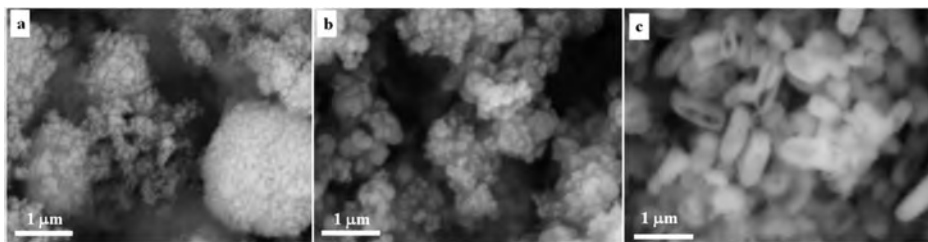


Figure 4. SEM images of BaSO₄ aggregates in aqueous media at pH = 4 and for various EDTA concentrations: (a) 0.05 M, (b) 0.01 M, and (c) 0.001 M.

basic pH is that a substantial Ba²⁺ fraction remains soluble with the [Ba–EDTA]^{2–} complex, affecting the reaction yield.

The morphology and size distribution of the primary particles at pH = 4 observed by HRTEM are shown in Figure 3. Dark field images in Figure 3c show roughly spherical agglomerates, in agreement with sizes observed by SEM.

At higher magnifications, crystalline nanoparticles can be observed in the agglomerate (see Figure 3, parts a and d). They have a mean particle size of 4.1 nm ± 1.2 nm, in agreement with the particle size estimated from the XRD patterns. The nanocrystals show smooth surfaces and not an elongated morphology. The local fast Fourier transform (FFT) analysis (Figure 3b) shows the equivalent reflections expected for BaSO₄.

Synthesis in the Presence of EDTA: The Influence of EDTA Concentration. Because of the reactant equilibria of Ba²⁺ and EDTA species, which strongly affect the supersaturation, the pH level was fixed to study the influence of EDTA concentration.

Figure 4 shows the effect of decreasing EDTA concentration on the morphology of BaSO₄ at fixed pH (pH = 4) and at room temperature. For 0.05 M EDTA, and molar ratio [Ba²⁺/EDTA] of 1:0.5, agglomerate formation is nonuniform with increasing size (compare Figures 1a and 4a). The agglomerate size distribution becomes broader and the spherical shape is lost. This trend continues and becomes more evident for an EDTA concentration of 0.01 M (Figure 4b), [Ba²⁺/EDTA] = 1:0.1. However, in this case, the spherical form of the primary particles is preserved. At an EDTA concentration of 0.001 M, [Ba²⁺/EDTA] = 1:0.01, the clusters exhibit a disk-like morphology. For the same conditions, but without EDTA, particle morphology is very similar to that exhibited by samples prepared at lower EDTA concentrations (0.001 M) (Figure 5).

Figure 5 shows the morphology of BaSO₄ prepared without EDTA at pH = 4. SEM images (Figure 5a) show the presence of particles having rod-like morphology with broader particle size distribution. The HRTEM study (Figure 5b–d) reveals that these agglomerates consist of monocrystalline particles of around 200 × 400 nm, elongated along the [010] direction. These results and the behavior observed at various pH values are clear evidence of the EDTA stabilizing role in obtaining small particles.

It is important to note that in Figure 2 it is shown that EDTA remains not dissociated at pH = 4, although the results shown in Figure 4 and 5 clearly demonstrate its role as capping agent. Consequently, the EDTA concentration determines not only the morphology, but also the primary and secondary mean particle size and PSD.

All previous samples were allowed to age for more than a week, and SEM micrographs (not shown here) show a slight increase in particle size and loss of the spherical shape in the secondary particles.

Synthesis in DMSO. Because of its particular properties, DMSO has become quite popular as a medium to prepare different nanostructures in colloidal dispersions. Its high dielectric constant, its ability to act as a complexing agent due to its high

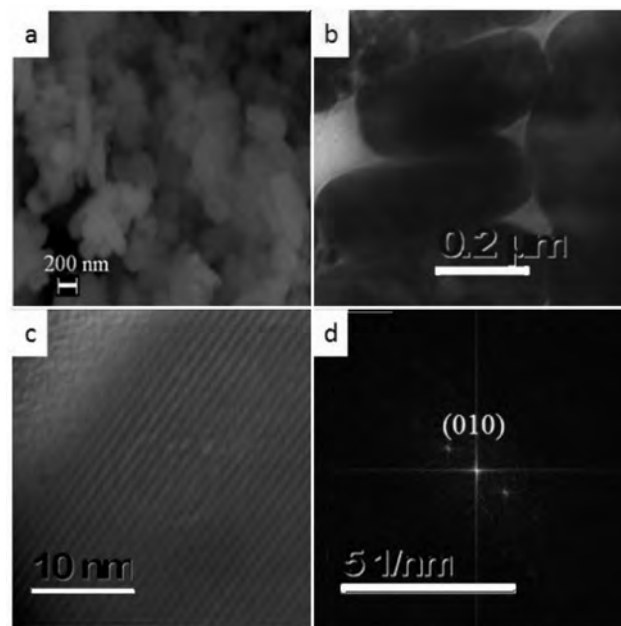


Figure 5. (a) SEM and (b) TEM images of BaSO₄ aggregates prepared without EDTA. (c) High-magnification HRTEM image of the BaSO₄ clusters. (d) FFT analysis of the HRTEM image.

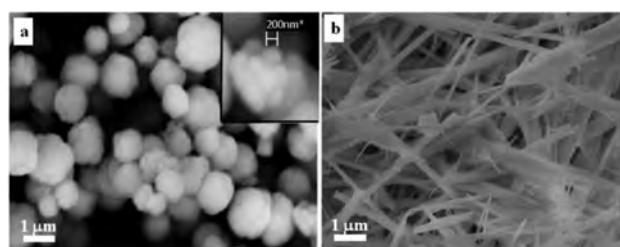


Figure 6. BaSO₄ aggregates in DMSO/EDTA at room temperature: (a) after the reaction and (b) past 8 days of aging.

basic character and its high viscosity, helps to modulate the interface tension, stabilizing nanoparticles at small sizes.^{26,65–72}

(65) Németh, J.; Rodríguez-Gattorno, G.; Díaz, D.; Vázquez-Olmos, A. R.; Dékány, I. *Langmuir* **2004**, *20*, 2855–2860.

(66) Allen, H. C.; Gragson, D. E.; Richmond, G. L. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 660–666.

(67) Mizuno, K.; Imafuji, S.; Ochi, T.; Ohta, T.; Maeda, S. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 11001–11005.

(68) Pál, E.; Dékány, I. *Colloids Surf. A* **2008**, *318*, 141–150.

(69) Patakfalvi, R.; Oszkó, A.; Dékány, I. *Colloids Surf. A* **2003**, *220*, 45–54.

(70) Díaz, D.; Castillo-Blum, S. E.; Alvarez-Fregoso, O.; Rodríguez-Gattorno, G.; Santiago-Jacinto, P.; Rendon, L.; Ortiz-Frade, L.; Leon-Paredes, Y.-J. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 22715–22724.

(71) Rodríguez-Gattorno, G.; Santiago-Jacinto, P.; Rendón-Vázquez, L.; Németh, J.; Dékány, I.; Díaz, D. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 12597–12604.

(72) Velasco-Arias, D.; Díaz, D.; Santiago-Jacinto, P.; Rodríguez-Gattorno, G.; Vázquez-Olmos, A.; Castillo-Blum, S. E. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2008**, *8*, 6389–6397.

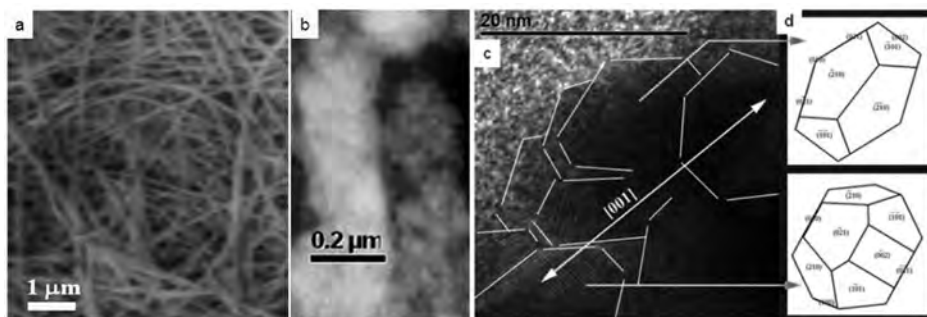


Figure 7. BaSO₄ fibers obtained at room temperature in DMSO-EDTA/(5%) H₂O, after an aging time of 9 days. (a) SEM image, (b) TEM image of BaSO₄ aggregates, (c) High-magnification HRTEM image of the BaSO₄ clusters, (d) and schematic representation of the estimated morphology (from the SHAPE software).

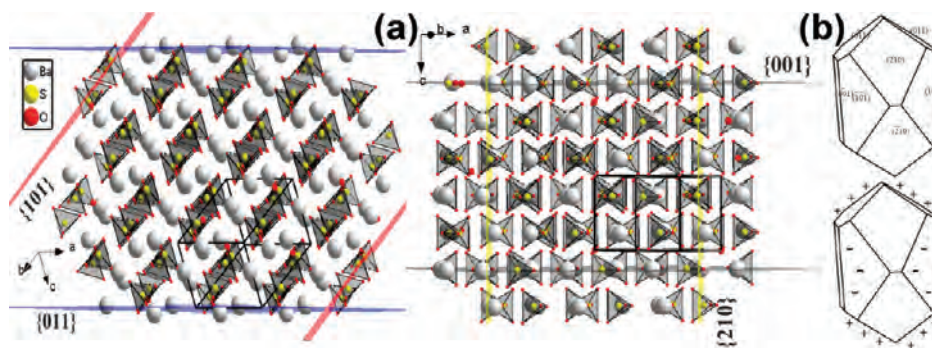


Figure 8. (a) Schematic representation of {101}, {210}, {001}, and {011} plane surfaces in BaSO₄. The represented polyhedrons correspond to SO₄²⁻ ions, the light gray balls correspond to Ba²⁺ cations. The structure simulation was carried out using Diamond Software Demo version 3.1 (<http://www.crystalimpact.com/diamond/Default.htm>) (b) Schematic representations of the BaSO₄ nanocrystal surfaces; the plus sign represents those surfaces related only to Ba²⁺, while the negative sign represents surfaces containing SO₄²⁻.

A setback is the EDTA low solubility in DMSO that can be overcome by heating at 60 °C.

SEM images of samples synthesized in DMSO/EDTA at 60 °C are shown in Figure 6a. Under these conditions, spherical aggregates with sizes ranging from 500 to 700 nm, composed by primary particles of 200 nm are obtained. These sizes are larger than those obtained in water (see inset in Figure 6a). This is unexpected since the critical nuclei are likely to be smaller in DMSO, due to the lower solubility of BaSO₄ in this solvent. To improve EDTA solubility, temperature was increased, and hence the critical nuclei size and growth rate, leading to the increase in particle size. On the other hand, dissociation of EDTA (and, in general, any carboxylated molecule) is also strongly affected when the solvent is changed from water to an organic solvent such as DMSO.⁷³ Therefore, the role of EDTA as stabilizing agent in organic solvents is offset to a certain extent due to changes in p*K*_a.

After aging of 8 days, the formation of BaSO₄ fibrous aggregates is observed in the SEM images (Figure 6b). The morphology of the fibers is “needle-like” with diameters of ~500 nm. The change in morphology is probably related to a preferential reorganization of the nanoparticles to form an elongated shape. The pH and EDTA solubility, among other factors, affect the morphology. Because of the strong dependence of DMSO properties on water content⁷⁴ and the low solubility of EDTA in pure DMSO, we decided to study the influence of small amounts of water in DMSO.

Synthesis in Water (5%)—DMSO in the Presence of EDTA. Figure 7a shows a SEM image of aggregates synthesized

in presence of 5 vol % of water and after 9 days of aging. The resulting quasi monodisperse fibers have diameters of less than 200 nm. Dark field images (Figure 7b) show that fibers are formed by aggregates of primary particles. These results suggest that water has a substantial influence during the aging process, favoring the EDTA surface absorption mechanism and allowing the change in morphology from spherical agglomerates to elongated meso-crystal fibers.

HRTEM characterizations elucidate details related to the meso-crystal chemical mechanism that lead to BaSO₄ fiber formation. The analysis over several TEM images (e.g.: Figure 7c) indicates that the fibers are composed of several oriented primary particles. The FFT analysis (Supporting Information Figures S2 and S3) performed on nanocrystals, shows that (i) *d*_{hkl} agrees with reflections expected for BaSO₄, (ii) the nanocrystal morphology falls into an orthorhombic–dipyramidal geometry, which is very common in Barite crystals.^{33,75} On the basis of measured reflections, it was possible to estimate the nanocrystal orientation, which reveals that fibers form in a kind of hierarchical organization of nanoparticles along the [001] and [010] directions, as shown in Figure 7, parts c and d. Additionally, the most important estimated surfaces, from the HRTEM study were {210}, {001}, {011}, and {101}. These results strongly suggest that organization of particles in elongated fibers follows a brick-like mechanism, where the most important particle–particle interaction take place through {011} and {101} surfaces. Analyzing the modeled structure (see schematic representation in Figure 8) it can be recognized that the {210} and {001} family planes are associated with alternate distributions of Ba²⁺ and

(73) Bordwell, F. G.; Fried, H. E. *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 4327–4331.

(74) Catalan, J.; Diaz, C.; García-Blanco, F. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 5846–5852.

(75) Radanovic-Guzvica, B. *Geol. Croat.* **1999**, *52*, 59–65.

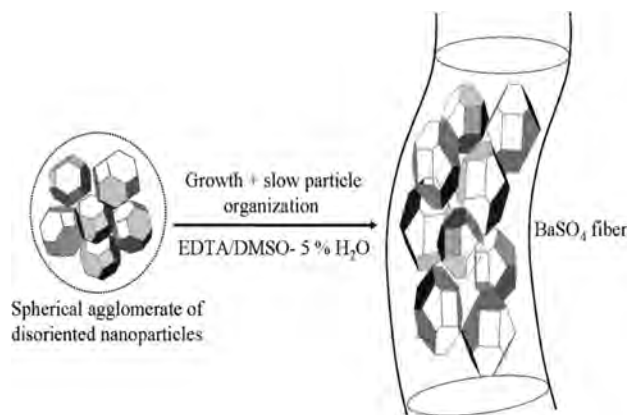


Figure 9. Schematic representation of the fiber formation mechanism by electrostatic multipolar interactions.

SO_4^{2-} along these surfaces, while the $\{011\}$ and $\{101\}$ family planes are related exclusively to Ba^{2+} or to SO_4^{2-} , respectively. According to the observed surface distributions from the HRTEM study, it can be envisaged that a preferential EDTA adsorption occurs on those surfaces containing Ba^{2+} (i.e.: the $\{011\}$ surfaces) while cations (H_3O^+ or Na^+) are expected to be adsorbed on the $\{101\}$ surfaces. These surfaces are not charge-compensated, since the Ba^{2+} containing surfaces are positively charged (see Figure 8b). It is worth noting that BaSO_4 alternates its surface charges deficiencies in such a form that nanoparticle multipoles distribute along the particle as inclined vectors from the center of $\{011\}$ surfaces toward $\{101\}$ surfaces. Such an array of dipoles should not have an appreciable net component and particles tend to be randomly oriented in a spherical agglomerate; however this situation is expected to change during aging processes where particle-EDTA interaction change. The EDTA molecule minimizes the particle–particle interactions through the $\{011\}$ plane surfaces, resulting in a net dipole component, because bonding in Ba–EDTA is stronger and less dissociated than ion–ion interactions on $\{101\}$ surfaces. Particles organize in brick-like meso-structures, as depicted in Figure 9. This may be a plausible explanation for the preferential spatial organization of

the particles into fiber meso-crystals. However, a definitive explanation remains the subject of further research.

Conclusions

The mean particle size, morphology of agglomerates, and secondary particle-size distribution of BaSO_4 nanoparticles, obtained from precipitation in solution, strongly depends on reaction conditions. EDTA acts as an efficient capping agent stabilizing very small particles, even in acid pH media where EDTA dissociation is inhibited. The aging processes occurring after few days of preparation slightly modifies the mean particle size, morphology and secondary particle size. However, when DMSO is used as solvent in presence of small amounts of H_2O (5%), long fibers are obtained, resulting from hierarchical organization of BaSO_4 nanoparticles. Direct observation of self-assembled primary particles by HRTEM reveals that fibers are formed via hierarchical organization of barium sulfate nanoparticles during aging processes. The fibers HRTEM micrographs suggest that this organization occurs preferentially along the (001) and (010) nanoparticle axis via a brick-like mechanism, where EDTA plays an important role in the generation of surface multipolar attractions, leading to the production of elongated fibers.

Acknowledgment. We acknowledge the financial support from PAPIIT-UNAM, project IN103207/20, from Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) through the project 100195. Issis C. Romero-Ibarra acknowledges the financial support of CONACyT under the scholarship register number 181930, and M. F. García-Sánchez acknowledges the ICyT-DF postdoctoral fellowship. The authors acknowledge the work of Dr. P. S. Schabes-Retchkiman on HRTEM measurements and the technical assistance of L. Baños, A. Tejada, O. Novelo, J. Camacho, O. Jiménez, T. Vázquez, J. E. Romero-Ibarra, and L. Rendón.

Supporting Information Available: Figures showing XRD of spherical agglomerates and fibers, and FFT analysis performed on the nanocrystals of fibers. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

Referencias bibliográficas

- ¹ J. Nuutinen, C. Clerk, P. Törmälä. *J. Biomater. Sci. Polym. Edn.* 14, 7, 665-676 (2003).
- ² D.R. Paul, L.M. Robeson. *Polymer* 49, 3187-3204 (2008).
- ³ T. J. Pinnavaia, G.W. Beall. *Polymer-Clay Nanocomposites*. Wiley Series in Polymer Science. John Wiley & Sons, Ltd. NY. USA. 97-109, (2000).
- ⁴ E. Matijevic. *Chem. Mater.* 5, 412-426 (1993).
- ⁵ D. R. Asleland. *La Ciencia e Ingeniería de los Materiales*. Gpo. Editorial Iberoamericana, S:A. de C.V. México D.F. 6 (1987).
- ⁶ B. A. Rozenberg, R. Tenne. *Prog. Polym. Sci.* 40-112 (2008).
- ⁷ T. Sugimoto. *Adv. Colloid Interface Sci.* 28, 65-108 (1987).
- ⁸ O. Kamigaito, Y. Fukishima, H. Doi. U.S. Patente No.4,472,538 (1984).
- ⁹ J. Zhao, A. Morgan, J. Harris. *Polymer* 46, 8641-1660 (2005).
- ¹⁰ V. Harik, M. Salas. *Trends in Nanoscale Mechanicals*. Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 9, 62-85, (2003).
- ¹¹ Z. Wang. *Characterization of Nanophase Material*. Ed. Zhong Lin Wang. Wiley-VCH. N.Y.,(2000).
- ¹² S. Lyu, T. Grailer, A. Belu, J. Schley, T. Barlett, C. Hobot, R. Sparer, D. Untereker. *Polymer* 48, 6049-6055 (2007).
- ¹³ M.C. Saha, M. E. Kabir, S. Jeelanis. *Mater. Sci. Eng. A* 479, 213-222 (2007).
- ¹⁴ S.M. Olhero, J.M. Ferreira. *Powder Technol.* 139, 69-75(2004).
- ¹⁵ X. Guo, R.E. Stehr, D.P. Johnson. Patente US. Patente No. 20100168270 A1 (2010).
- ¹⁶ J. Dyer, T.A. Denny, S. Papp. Patente US Patente No. 5045080 (1991).
- ¹⁷ S. Papp, Jr. Patente US. Patente No. 4935019 (1990).
- ¹⁸ F. Onwumere. Patente US: Patente No. 6,623,823B1 (2003).
- ¹⁹ <http://cuentame.inegi.org.mx/impresion/economia/mineria.asp>
- ²⁰ Z. Guo, A. Jones, N. Li. *Chem. Eng. Sci.* 61, 1617-1626 (2006).
- ²¹ S. Yu, M. Antonietti, H. Cölfen, J. Hartman. *Nanolett.* 3, 3, 379-382 (2003).
- ²² H. Bala, W. Fu, Y. Guo, J. Zhao, Y. Jiang, *Colloids Surf. A* 274, 71-76 (2006).
- ²³ C. Burda, V. Chen, R. Narayanan. *Chem. Rev.* 105, 1025-1102 (2005)
- ²⁴ G. Rodríguez. *Tesis Doctoral*, Facultad de Química. Méx. D.F. (2004).
- ²⁵ A.-W. Xu, Y. Ma, H. Cölfen. *J. Mater. Chem.* 17, 415-449 (2007).
- ²⁶ S. Hsu, C. Chou. *Polym. Degrad. Stab.* 85, 675-680 (2004).
- ²⁷ B. Finnigan, D. Martin, P. Halley, R. Truss, K. Campbell. *Polymer* 45, 2249-2260 (2004).
- ²⁸ J. Xiong, Z. Zheng, H. Jiang, S. Ye, X. Wang. *Composites: Part A* 38, 132-137 (2007).
- ²⁹ Q. Jia, M. Zheng, H. Chen, R. Shen. *Mater. Lett.* 60, 1306-1309 (2006).
- ³⁰ S. Lyu, T. Grailer, A. Belu, J. Schley, T. Bartlett, C. Hobot, R. Sparer, D. Untereker. *Polymer* 48, 6049-6055 (2007).
- ³¹ C. Esposito, P. Prinari, D. Cannoletta, G. Mensitieri, A. Maffezzoli. *Int. J. Adhes. Adhes.* 28, 91-100 (2008).
- ³² L. Pizzato, A. Lizot, R. Fiorio, C. Amorim, G. Machado, M. Giovanela, A. Zattera, J. Crespo. *Mater. Sci. Eng. C* 29, 2, 474-478 (2008).
- ³³ S. Gunes, C. Feina, S. Jana. *Polymer* 49, 9, 2223-2234 (2008).
- ³⁴ J. Chen, Y. Zhou, Q. Nan, Y. Sun, X. Ye, Z. Wang. *Appl. Surf. Sci.* 253, 9154-9158 (2007).
- ³⁵ G. Lu, D. M. Kaylon, I. Yilgör, E. Yilgör. *Polym. Eng. Sci.* 44, 10, 1941-1948 (2004).
- ³⁶ G. Lu, D. M. Kaylon, I. Yilgör, E. Yilgör. *Polym. Eng. Sci.* 43, 12, 1863-1877 (2003).
- ³⁷ T. Kongklang, Y. Kousaka, T. Umemura, D. Nakaya, W. Thuamthong. *Polymer* 49, 1676-1684 (2008).
- ³⁸ K. Strařar, M. Kavčič, J. Simčič, P. Pelicon, T. Šmit, P. Kump. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* 249, 719-722 (2006).
- ³⁹ E. W. Edwards, D. Wang, H. Möhwald. *Macromol. Chem. Phys.* 208, 439-445 (2007).
- ⁴⁰ S. Yu, M. Antonietti, H. Cölfen, J. Hartman. *Nanolett.* 3, 3, 379-382 (2003).
- ⁴¹ X. Song, S. Sun, W. Fan, Z. Yin. *Mater. Lett.* 57, 3026-3030 (2003).

- ⁴² H. Nalwa. *Nanoclusters & Nanocrystals*. Ed. Hari Singh Nalwa. ASP. Japan. American Scientific Publishers. N. Y. (2002).
- ⁴³ <http://www.csa.com/hottopics/nano/overview.html>
- ⁴⁴ J. Banfield, Zhang. *Nanoparticles in the Environment*. J. F. Banfield and A. Navrotsky editors. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 44. Mineralogical Society of America, Washington D.C. (2001).
- ⁴⁵ T. Sugimoto, *Fine Particles: Synthesis, Characterization and Mechanisms of Growth*, Marcel Decker, Inc., New York (2000)
- ⁴⁶ http://www.ua.es/otri/es/areas/ttot/docs/TO_NANO_v5_ENGL.pdf. methods
- ⁴⁷ L. Cafiero, G. Baffi, A. Chianesse, J. Jachuck. *Ind. Eng. Chem. Res.* 41, 5240-5246 (2002).
- ⁴⁸ V. Privman, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 703, T3.3.1-T3.3.9 (2002).
- ⁴⁹ B. Judat, M. Kind. *J. Colloid Interface Sci.* 269, 341-353 (2004).
- ⁵⁰ L. Qi, H. Cölfen, M. Antonietti. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 39, 3 (2000)
- ⁵¹ J. Xiao, A. Kan, M. Tomson. *Langmuir* 17, 4668-4673 (2001).
- ⁵² S.-H. Yu, H. Cölfen. *J. Mater. Chem.* 14, 2124-2147 (2004).
- ⁵³ R. L. Penn, J. Banfield. *Geochim. Cosmochim. Acta* 63, 10, 1549-1557 (1999).
- ⁵⁴ D. Everett. *Basic Principles of Colloid Science*. Royal Soc. Chem. Paperbacks, II, 19 (1998).
- ⁵⁵ H. Zhang, J. Hamer, J. Banfield. *J. Phys. Chem.* 13 (103), 4656-4662 (1999).
- ⁵⁶ A. Ratkovich, R. L. Penn. *Mater. Res. Bull.* 44, 993-998 (2009).
- ⁵⁷ C. Hiemenz. *Principle of Colloid and Surface Chemistry*. 2nd Edition. Marcel Dekker Inc. N. Y. (1986).
- ⁵⁸ R. Kieffer, D. Mangin, F. Puel, C. Charcosset. *Chem. Eng. Sci.* 64, 1759-1767 (2009).
- ⁵⁹ V. La Mer, R. Denegar. *J. Am. Chem. Soc.* 72, 4847-4854 (1950).
- ⁶⁰ C. Murray C. Kagan, M. Bawendi. *Annu. Rev. Mat. Sci.* 30, 545 (2000).
- ⁶¹ R. L. Penn, J. F. Banfield. *Geochim. Cosmochim. Acta* 63, 10, 1549-1557 (1999).
- ⁶² R. L. Penn, J. J. Erbs, D. M. Gulliver. *J. Cryst. Growth* 293, 1-4 (2006).
- ⁶³ C. Ribeiro, C. Vila, D. B. Stroppa, V. R. Mastelaro, J. Bettini, E. Longo, E. R. Leite. *J. Phys. Chem. C* 111, 16, 5871-5875 (2007)
- ⁶⁴ T.X. Wang M. Antonietti, H. Cölfen. *Chem. Eur. J.* 12, 5722 (2006).
- ⁶⁵ B. Niemann, P. Veit, K. Sundmacher. *Langmuir* 24, 8, 4320-4328 (2008).
- ⁶⁶ J. Israeachvili. *Intermolecular and Surface Forces with Applications to Colloidal and Biological Systems*. Academic Press, Inc., San Diego, 111 (1985).
- ⁶⁷ F. Jones, A. Oliveira, A.L. Rohl, M. I. Ogden, G. M. Parkinson. *Cryst. Eng. Comm.* 8, 869-876 (2006).
- ⁶⁸ S. Black, L. Bromley, D. Cottier, R. Davey, R. J. Dobbs, J. E. Rout. *J. Chem. Soc.*, Faraday Trans, 87, 3409-3414 (1991).
- ⁶⁹ R. Chang. *Chemistry*. Ed. Mac Graw-Hill, 7th edition, N. Y. (2002).
- ⁷⁰ F. Wang, G. Xu, Z. Zhang, X. Xin. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 259, 151-154 (2005)
- ⁷¹ M. Li, S. Mann. *Langmuir* 16, 17, 7088-7094 (2000).
- ⁷² <http://www.cienciaexplicada.com/2010/05/quimica-en-la-vida.html>
- ⁷³ <http://www.webelements.com/barium>
- ⁷⁴ P. Fenter, M. T. McBride, G. Srajer, N. C. Sturchio, D. Bosbach. *J. Phys. Chem. B* 105, 8112-8119 (2001).
- ⁷⁵ B. M. Nagaraja, H. Abimanyu, K.D. Jung, K.S. Yoo. *J. Colloid Interface Sci.* 316, 645-651 (2007).
- ⁷⁶ M. Uchida, A. Sue, T. Yoshioka, A. Okuwaki. *Cryst. Eng. Comm.* 3, 21-26 (2001).
- ⁷⁷ L-M. Gan, L-H. Zhang, H. Ghan, C. Chew. *Mater. Chem. Phys.* 40, 94-98 (1995).
- ⁷⁸ Patente US. *Patente* No. 6, 689, 823 B1(2004).
- ⁷⁹ T. Wang, A. Reinecke, H. Cölfen, *Langmuir* 22, 8986-8994 (2006).
- ⁸⁰ T. Wang, H. Cölfen, *Langmuir* 22, 8975-8985 (2006).
- ⁸¹ J. Chen, C. Zheng, G. Chen. *Chem. Eng. Sci.* 51, 1957-1966 (1996).
- ⁸² B. Niemann, K. Sundmacher. *Chem Eng. J.* 143, 314-325 (2008).
- ⁸³ A. A. Öncül, K. Sundmacher, A. Seidel-Morgenstern, D. Thévenin. *Chem. Eng. Sci.* 61, 652-664 (2006).

- ⁸⁴ A. A. Öncül, B. Niemann, K. Sundmacher, D. Thévin. *Chem. Eng. J.* 138, 498-509 (2008).
- ⁸⁵ H.-C. Schwarzer, W. Peukert. *Chem. Eng. Technol.* 25, 657-661 (2002).
- ⁸⁶ A. E. Nielsen. *Acta Chem. Scand.* 15, 441-442 (1961)
- ⁸⁷ D. G. Bokern, W. A. Ducker, K. A. Hunter, L. M. McGrath. *Colloids Surf. A.* 229, 43-53 (2003).
- ⁸⁸ L. Qi, J. Ma, H. Cheng, Z. Zhao. *Colloids Surf. A* 108, 117-126 (1996).
- ⁸⁹ J. Zhiqian, L. Zhongzhou. *J. Membr. Sci.* 209, 153-161 (2002).
- ⁹⁰ A. E. Murdaugh, M. Liddelow, A. M. Schmidt, S. Manne. *Langmuir* 23, 5852-5856 (2007) / A. E. Murdaugh, S. Manne. *Langmuir* 25, 9792-9796 (2009).
- ⁹¹ J. D. Hopwood, S. Mann. *Chem. Mater.* 9, 1819-1828 (1997).
- ⁹² C. P. M. Roelands, R. R. W. Roestenberg, J. H. ter Horst, H. J. M. Kramer, P. J. Jansens. *Cryst. Growth Des.* 4, 921-928 (2004).
- ⁹³ G. Wu, H. Zhou, A. Zhu. *Mater. Lett.* 61, 168-170 (2007).
- ⁹⁴ Q. Chen, H. Bao, X. Shen. *Radiat. Phys. Chem.* 77, 974-977 (2008).
- ⁹⁵ A. Gupta, P. Singh, C. Shivakumara. *Solid State Commun.* 150, 386-388 (2010).
- ⁹⁶ J. Li, Y. Xu, D. Wu, Y. Sun. *China Particuology* 1, 3, 134-136 (2003).
- ⁹⁷ R. Seymour. *Introduction to Polymer Chemistry*. Marcel Dekker, Inc. N.Y. (1995).
- ⁹⁸ Billmeyer, Fred W. *Ciencia de los Polímeros*. Ed Reverté, Barcelona, 35-40 (1978).
- ⁹⁹ E. Ureta. *Polímeros. Estructura, Propiedades y Aplicaciones*. Limusa, Méx., 33 (1989).
- ¹⁰⁰ J. M. Dealy, F. Wissburn. *Melt Rheology and its Role in Plastic Processing*. Van Nostrand Reinhold, N. Y. (1989).
- ¹⁰¹ C. Macosko. *Rheology, Principles, Measurements and Applications*, VCH, N. Y. (1994).
- ¹⁰² L. A. Ultraki. *Polymer Alloys and Blends. Thermodynamics and Rheology*. Hanser Publishers. N. Y. (1990).
- ¹⁰³ T. Thomson. *Polyurethanes as Specialty Chemicals. Principles and Applications*. CRS Press USA (2005).
- ¹⁰⁴ *Enciclopedia del Plástico*. Instituto Mexicano del Plástico Industrial, S.C. (IMPI). Capítulo XIV. México (1997).
- ¹⁰⁵ P. F. Bruins. *Polyurethane Thechnology*. Wiley Interscience N. Y. (1969).
- ¹⁰⁶ R. B. Seymour, C. E. Carraher, Jr. *Introducción a la Química de los Polímeros*. Ed. Reverté, S.A. (1998).
- ¹⁰⁷ BASF. The Chemical Company. Urethane Raw Materials. *Handbook Pluracol Polyol*. (2007). http://www2.basf.us/urethanechemicals/Specialty_Systems/pdfs/2000mdihandbook.pdf
- ¹⁰⁸ *Enciclopedia del Plástico*. Instituto Mexicano del Plástico Industrial, S.C. (IMPI). Capítulo X. México (1997).
- ¹⁰⁹ D. H. Mortn-Jones. *Polymer Processing*. Chapman & Hall (1994).
- ¹¹⁰ <http://www.enco.ch/pom.htm>
- ¹¹¹ <http://www.geocities.com/CapeCanaveral/Lab/1987/fundam6.html>
- ¹¹² <http://www.kepital.com/eng/tech/research.asp>
- ¹¹³ <http://www.freepatentsonline.com/5853886.html>
- ¹¹⁴ <http://www.freshpatents.com/Method-of-making-composites-and-nanocomposites-dt20060615ptan20060128867.php?type=claims>
- ¹¹⁵ J. B. Park. *Biomaterials Science and Engineering*. Plenum Press. N. Y., 332-335 (1984).
- ¹¹⁶ D. Hill. *Design Engineering of Biomaterials for Medical Devices*. John Wiley & Sons, 65-66 (2000).
- ¹¹⁷ R. W. Lenz; *Organic Chemistry of Synthetic High Polymers*, Interscience. N. Y., 125-128 (1967).
- ¹¹⁸ M. Stevens. *Polymer Chemistry. An Introduction*. Oxford University Press. 3rd Edition. N.Y., 309-313 (1999).
- ¹¹⁹ PERP Program – New report alert. Nexant chem. Systems; October 2002.
- ¹²⁰ V. Harik, M. Salas, *Trends in Nanoscale Mechanicals*. Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 9, 62-85 (2003).
- ¹²¹ E. P. Giannelis. *Adv. Mater.* 8, 1, 29-35 (1996).
- ¹²² K. Gonsalves, X. Chen. *Mat. Res. Soc. Symposia Proceedings*. Warrendale, PA, 435, 55 (1996).

- ¹²³ A. E. Bonilla. *Tesis Doctoral*. Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM. México D.F. (2009).
- ¹²⁴ I. Romero. *Tesis Maestría*. Facultad de Química, UNAM. México D.F. (2003).
- ¹²⁵ M. Xanthos, *Reactive Extrusion. Principles and Practice: A Monograph*. Hanser, N. Y. (1992).
- ¹²⁶ J. Che, Y. Xiao., X. Wang, A. Pan, W. Yuan, X. Wu. *Surf. Coat. Technol.* 201, 8, 4578-4584 (2007).
- ¹²⁷ Z. Wang. *Characterization of Nanophase Material*. Ed by Zhong Lin Wang. Wiley-VCH. N. Y. (2000).
- ¹²⁸ <http://www.4spepro.org/pdf/002980/002980.pdf>
- ¹²⁹ C. Yao, G. Yang. *Polym. Adv. Technol.* 20, 768-774 (2009).
- ¹³⁰ Y. Wang, W. Lui, H. Zhang. *Polym. Testing* 28, 402-411 (2009).
- ¹³¹ M.-H. Qu, Y.-Z. Wang, Y. Liu, X.-G. Ge, D.-Y. Wang, C. Wang. *J. Appl. Polym. Sci.* 102, 564-570 (2006).
- ¹³² A. Ujhelyiová, A. Marcinčin, M. Kišš, T. Marcinčinová. *J. Thermal Analysis.* 46, 619-626 (1996).
- ¹³³ B. Lai, X. Ni, *J. Macromol. Sci. Part B: Phys.* 47, 1028-1038 (2008).
- ¹³⁴ M.-H. Qu, Y. Wang, C. Wang, X. Ge, D. Wang, Q. Zhou. *Eur. Polym. J.* 41, 2569-2574 (2005).
- ¹³⁵ X. Gou. *J. Applied Polym. Sci.* 109, 4015-4024 (2008).
- ¹³⁶ G. Zachariev, H. Rudolph, H. Ivers. *Composites: Part A*, 1119-1123 (2004).
- ¹³⁷ J. Che, Y. Xiao., X. Wang, A. Pan, W. Yuan, X. Wu. *Surf. Coat. Technol.* 201, 8, 4578-4584 (2007).
- ¹³⁸ H. Rudolph, H. Ivers, K. Harbich. *Composites: Part A*, 32 473-476, (2001).
- ¹³⁹ R. Piticescu, G. Charlotte, M. Albulescu. *Solid State Phenomena* 106 47-56 (2005).
- ¹⁴⁰ T. S. Creasy, Y. Kang, *J. Thermoplast. Compos. Mater.* 17, 205 (2004).
- ¹⁴¹ http://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/parte_02.html
- ¹⁴² Standard Test Methods for Radiopacity of Plastics for Medical Use. Annual book of ASTM standards vol 11.01, F640.
- ¹⁴³ J. S. Stinson, C.O. Clerc. *Patente US Patent No.* 6340367 B1 (2002).
- ¹⁴⁴ J. S. Stinson. *Patente US Patent No.* 6,626,936 B2 (2003).
- ¹⁴⁵ S. Papp. *Patente US Patent No.* 4935019 (1990).
- ¹⁴⁶ <http://www.tangram.co.uk/TI-Polymer-POM.html>
- ¹⁴⁷ A. Duenas. *Intoxicaciones Agudas en Medicina de Urgencias y Cuidados Críticos*. Ed. Masson. Barcelona España (2005).
- ¹⁴⁸ T. Burg, O. Standard. *Mat. Biomed. Eng., Biom. Mater.* 1-15, (2001).
- ¹⁴⁹ *The Annals of Pharmacotherapy* 34, 10 1109-1116 (2000).
- ¹⁵⁰ J. S. Fister, V. A. Memoli, J. O. Galante, W. Rostoker R. M. Urban. *J. Biomed. Mater. Res.* 19, 1, 519-533 (1985).
- ¹⁵¹ E. Zarco. *Tesis Licenciatura*. Instituto de Investigaciones en Materiales UNAM. México D.F. (2004).
- ¹⁵² <http://www.fda.gov/>
- ¹⁵³ W. Vyavahare, L. D. Hillis, R. A. Lange. *Med. Prog.* 335, 6, 407-416 (1996).
- ¹⁵⁴ G. Schenk. R. B. Hahn, A. V. Hartkoff. *Quantitative Analytical Chemistry*. Cía. Ed. Continental S.A. de C.V. México (1984).
- ¹⁵⁵ D. Skoog, D. West F. Holler, S. Crouch. *Química Analítica*. Mc Graw-Hill. 7ª Ed. Saunders College Publising. México (2001).
- ¹⁵⁶ D. Harvey. *Química Analítica Moderna*. Mc Graw-Hill, Madrid, España 221-225 (2002).
- ¹⁵⁷ P. Kissinger, W. Heineman. *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*. Marcel Dekker Inc., N. Y., 377 (1984).
- ¹⁵⁸ A. Corma, H. García. *Chem. Rev.* 102, 3837-3892 (2002).
- ¹⁵⁹ A. Bravais, *Etudes Crystallographiques*; Academie des Science: Paris (1913).
- ¹⁶⁰ J. D.H. Donnay; D. Harker. *Am. Mineral.* 22, 446-467 (1937).
- ¹⁶¹ G. Friedel. *Bull Soc. Fr. Miner.*, 30, 326 (1907).
- ¹⁶² M. Miyake, I. Minato, H. Morikawa, S.-I. Iwai. *Am. Mineral.* 63, 506-510 (1978).

-
- ¹⁶³ V. La Mer, R. Dinegar. *J. Am. Chem. Soc.* 71, 4847-4854 (1950).
- ¹⁶⁴ IUPAC Stability Constant Database, software version 5.7.
- ¹⁶⁵ N. Colthup, L. Daly, S. Wiberley. *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*. Academic Press. 2nd Edition, N. Y. (1975).
- ¹⁶⁶ R. Newman. *J. Am. Inst. Conserv.* 19, 1, 42-62 (1979).
- ¹⁶⁷ M. Li, H.S. Schnablegger, S. Mann. *Nature* 402, 393 (2000).
- ¹⁶⁸ S.-H. Yu, H. Cölfen, M. Antonietti. *Chem. Eur. J.* 8, 2937 (2002).
- ¹⁶⁹ Lange's. *Handbook of Chemistry*. Constantes físicas de producto de solubilidad y formación de complejos. 33nd Ed. Mc. Graw-Hill. N. Y. (1985).
- ¹⁷⁰ A.K.M. Lau, C. Tiu, T. Kealy, K.C. Tam. *Korea-Australia Rheol. J.* 14, 1, 1-9 (2002).
- ¹⁷¹ Y. Caram, F. Bautista, J. Puig, O. Manero. *Rheol. Acta* 45-57(2006).
- ¹⁷² G. Rodríguez-Gattorno, P. Santiago-Jacinto, L. Rendón-Vázquez, J. Németh, I. Dékany, D. Díaz. *J. Phys. Chem. B* 107, 12597-12604 (2003).
- ¹⁷³ D. Velasco-Arias, D. Díaz, P. Santiago-Jacinto, G. Rodríguez-Gattorno, A. Vázquez-Olmos, S. E. Castillo-Blum. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 8,11, 1-9 (2008).
- ¹⁷⁴ F. G. Bordwell, H. E. Fried. *J. Org. Chem.* 46, 4327-4331 (1981).
- ¹⁷⁵ J. Catalan, C. Díaz, F. J. García-Blanco. *J. Org. Chem.* 66, 5846-5852 (2001).
- ¹⁷⁶ C. Zhu. *Geochim. Cosmochim. Acta* 68, 3327-3337 (2004).
- ¹⁷⁷ B. Radanovic-Guzvica. *Geol. Croat.* 52, 59-65 (1999).
- ¹⁷⁸ R. L. Whetten, *Nat. Mater.* 5, 259-260 (2006).
- ¹⁷⁹ H. Hatakeyema, N. Tanamachi, H. Matsumura, S. Hirose, T. Hatakeyama. *Thermochim. Acta* 431, 155-160 (2005).
- ¹⁸⁰ B. Finnigan, D. Martin, P. Halley, R. Truss, K. Campbell. *Polymer* 45, 2249-2260 (2004).
- ¹⁸¹ M. Stevens. *Polymer Chemistry*. Oxford University Press. 3rd Ed., N. Y., 309-313 (1999).
- ¹⁸² G. Bear, T.S. Wilson, D. L. Matthews, D.J. Maitland. *J. Appl. Polym. Sci.* 103, 3882-3892 (2007).
- ¹⁸³ D. W. Schaefer, R. S. Justice. *Macromolecules*, 40, 24, 8501-8517 (2007).
- ¹⁸⁴ J. D. Ferry. *Viscoelastic Properties of Polymers*. John Wiley & Sons, Inc. 3era Ed. U.S.A. (1980).
- ¹⁸⁵ F. Du, R. Scogna, W. Zhou, J. Fisher, K. Winey. *Macromolecules* 37, 9048-9055 (2004).
- ¹⁸⁶ K. Okada, T. Mitsunaga, Y. Nagase. *Korea-Australia Rheol. J.* 15, 1, 43-50 (2003).
- ¹⁸⁷ J. Ren, A.S. Silva, R. Krishnamoorti. *Macromolecules* 33, 3739-3746 (2000).