

ESTUDIO DE PROPIEDADES TÉRMICAS Y MECÁNICAS EN ESPUMAS DE MEZCLAS POLIMÉRICAS

Entre Copolímero de Etileno • Acetato de Vinilo (EVA) y Caucho Natural (NR)

Daniel Alberto Morales Rivera

Instructor CDT • ASTIN

SENA • Regional Valle

Fabio Zuluaga Corrales

Grupo Simerqo • Universidad Del Valle

La importancia entre las mezclas EVA-NR en diferentes proporciones en formulaciones industriales y caracterizadas antes del procesamiento y después de él, como espumas en algunas de sus propiedades mecánicas.

Dada la escasa información científica sobre este tipo de materiales, es importante la investigación desarrollada para aplicaciones, especialmente en la industria del calzado y elementos deportivos.

INTRODUCCIÓN

Las espumas tienen importancia actualmente en un sinnúmero de aplicaciones gracias a las ventajas técnicas y comerciales.

Propiedades tales como peso liviano, flotación, aislamiento térmico y acústico y demás, hacen de las espumas de base poliolefínica, materiales útiles en construcción, automoción, embalaje, consumo, elementos flotantes, aplicaciones médicas y en la industria electrónica (1,2).

Los estudios se centran principalmente en las mezclas de copolímero de Etileno Acetato de Vinilo (EVA) con Polietileno de baja densidad (LDPE); sin embargo, estos polímeros pueden ser mezclados con otros de diferente naturaleza y compatibilizados a través de la utilización de un agente de entrecruzamiento.

Este es el caso del caucho natural (NR), que por sus características químicas, puede ser reticulado con las poliolefinas para producir materiales celulares con nuevas propiedades que los hacen útiles en diversas aplicaciones e, incluso, desplazando a otras mezclas poliméricas.



ABSTRACT

Some properties of polymeric foams made by mixing ethylene-vinyl acetate copolymers (EVA) and natural rubber (NR) were studied. These properties included:

Thermal analysis by Differential Scanning Calorimetry (DSC), and Thermal Gravimetric Analysis (TGA), tensile strength, compression set and gel content. Structure property relationships of different blends, as a function of the degree of cross-linking and foaming processes were established, keeping in mind previous studies on polyolefinic foams with similar densities.

Keywords: polymer blends; crosslinked foams; thermal properties; mechanical properties.

MATERIALES

Los materiales poliméricos utilizados en este estudio son el copolímero de etileno-acetato de vinilo (EVA) con 18% de Acetato de Vinilo y el caucho natural (NR) de denominación SMR L.

Con el fin de realizar una comparación objetiva entre las propiedades de las espumas, se han diseñado formulaciones con diferentes contenidos de agente espumante Azodicarbonamida (ADC), teniendo en cuenta la expansión que experimenta el EVA y el caucho natural para lograr densidades similares y evitar el efecto de un tamaño promedio de celda diferenciado; los demás componentes de la formulación tienen una concentración constante en las diferentes mezclas, lo cual permite evidenciar los cambios inducidos por el cambio en la concentración de los dos polímeros en estudio.

La Tabla 1: muestra la composición típica de las tres formulaciones, mientras que la Tabla 2: presenta la denominación de las tres mezclas y la proporción de los dos polímeros utilizados en cada una.

Los materiales de la formulación fueron mezclados en un molino de dos rodillos, donde los polímeros se adicionaron en la primera etapa de mezcla, luego la carga pulverulenta junto con las ayudas de proceso

RESUMEN

Se estudiaron algunas propiedades de espumas poliméricas, preparadas con mezclas de copolímeros de etileno-acetato de vinilo (EVA) y caucho natural (NR), tales como comportamiento térmico, por análisis térmico diferencial (DSC), y análisis termogravimétrico (TGA), resistencia a la tracción, compresión set y contenido de gel. Se establecieron relaciones entre la composición de las mezclas y las propiedades medidas en función de la reticulación y el espumado, teniendo en cuenta estudios previos realizados en espumas poliolefinicas con densidades similares.

Palabras Claves: mezclas poliméricas; espumas reticuladas; propiedades térmicas; propiedades mecánicas.

y, por último, el agente espumante y el agente de reticulación peroxídico. Después, las preformas obtenidas se procesaron en una prensa de platos calientes a 170 °C durante 10 minutos para asegurar que las reacciones de reticulación y espumado se dieran por completo en el moldeo por compresión.

La ayuda de proceso denominada "promotor de flujo" consiste en una mezcla de jabones de ácidos grasos (predominantemente de calcio), que facilitó el procesamiento de las espumas y la obtención de productos libres de defectos a través de mecanismos que serán explicados más adelante.

Componente	Concentración (phr)
EVA	X
NR	Y
Azodicarbonamida (ADC)	$(2.5X+8.0Y)/100$
Peróxido de dicumilo (DCP)	1.5
Carbonato de Calcio	30.0
Oxido de Zinc	2.0
Acido esteárico	1.0
Aceite parafínico	2.0
Promotor de flujo	2.0

X + Y = 100; phr = por cada 100 partes de resina

Tabla 1. Composición típica de las formulaciones industriales

Mezcla	EVA/NR (phr)
ENR1	90 /10
ENR2	80/20
ENR3	70/30

Tabla 2. Nomenclatura y composición polimérica de las mezclas estudiadas

MÉTODO EXPERIMENTAL

Calorimetría de barrido diferencial (DSC).

Las propiedades térmicas se midieron con un equipo TA Instruments® 2920 Modulated DSC a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min en un rango de temperatura de 30 a 300°C; los pesos de las muestras fueron aproximadamente de 5mg. Luego del enfriamiento de la muestra, se realizó un segundo barrido en las mismas condiciones del primero.

Con el primer barrido de calorimetría, se obtenían los puntos de fusión de las fases cristalinas, así como la descomposición del agente espumante azodicarbonamida, mientras que con el segundo ciclo se podían establecer comparaciones en cuanto al cambio en la fusión de la fase cristalina luego de la reticulación.

Análisis Termogravimétrico (TGA). La degradación de los componentes de la formulación debido a la aplicación de calor se estudió a través de un equipo TA Instruments TGA 2050. Los ensayos fueron conducidos a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min entre 30 y 550°C sobre muestras de peso aproximado de 5 mg.

Con este ensayo, se buscaba obtener la estabilidad térmica de los componentes de la mezcla en función de la composición polimérica, así como una correlación con el ensayo de DSC para determinar los cambios que estaban asociados con la pérdida de peso en la formulación. Tanto este ensayo como el de DSC, se realizaron sobre muestras de material no procesado (no espumado ni reticulado) para observar, precisamente, estas reacciones y los cambios que producen en función del intercambio

térmico dentro de las celdas de ensayo.

Densidad: Una vez procesado el material, se midió la densidad de la espuma de acuerdo con la norma ASTM D3575, sufijo W, Método A.

Contenido de gel: El grado de entrecruzamiento en las espumas fue obtenido a través del residuo insoluble remanente después de haber disuelto las muestras de material en xileno a 130°C durante 8 horas en un equipo de extracción tipo Soxhlet. Se tomó como referencia la norma ASTM D2765. El contenido de gel fue calculado de acuerdo con la expresión:

$$\text{Contenido Gel} = \frac{\text{Peso del gel}}{\text{Peso inicial de la muestra}} \times 100$$

También se midió el tiempo de la reacción de reticulación mediante un curómetro Wallace-Shawbury MK VI y se correlacionó con el contenido de gel encontrado en las diferentes mezclas.

Resistencia a la tracción: A las espumas obtenidas se les determinaron las propiedades de tensión, resistencia, elongación y módulo de rigidez en una máquina de ensayos universales GOODBRAND 0.001Kg, a una velocidad de 500 mm/min y sobre probetas de 5 mm de espesor. Para este ensayo, se siguieron las recomendaciones de las normas ASTM D3575, sufijo T y D412.

Compresión Set. Esta propiedad determina el grado de recuperación experimentado por un material reticulado después de que se le ha retirado una carga constante aplicada durante un determinado período de tiempo. Para su medición, se siguió la norma ASTM D3575, sufijo B, según la cual se aplica 50% de deformación a espumas de espesor de 25mm durante 22 horas y luego se retiraba la carga y se medía su espesor final después de 24 horas de recuperación. La expresión para el cálculo fue:

$$C_d = \frac{(t_0 - t_f)}{t_0} \times 100$$

Donde la compresión set, C_d , está expresada como un porcentaje del espesor inicial y t_0 y t_f son los espesores inicial y final, respectivamente.

RESULTADOS

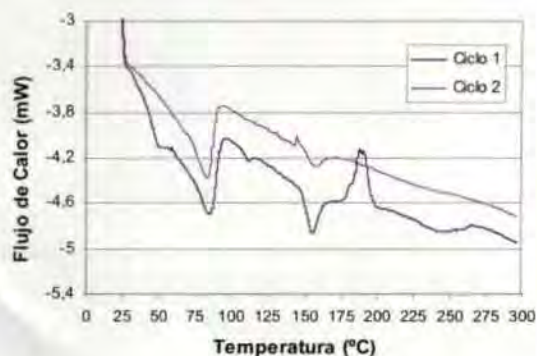
Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC).

La Figura 1 presenta los termogramas de las mezclas en estudio. En ellos se observa un primer pico de naturaleza endotérmica correspondiente a la fusión de la fase cristalina del EVA en el primer ciclo; en ese pico se presenta un hombro alrededor de 50°C, que corresponde a un fenómeno de envejecimiento de la matriz polimérica³. Luego se presenta un pequeño pico en los tres termogramas alrededor de 109 °C, el cual desaparece en los segundos ciclos, cuando se ha presentado la reticulación; entre 190.6 y 197.5°C se presentan las temperaturas pico de descomposición del agente espumante, las cuales son reacciones exotérmicas.

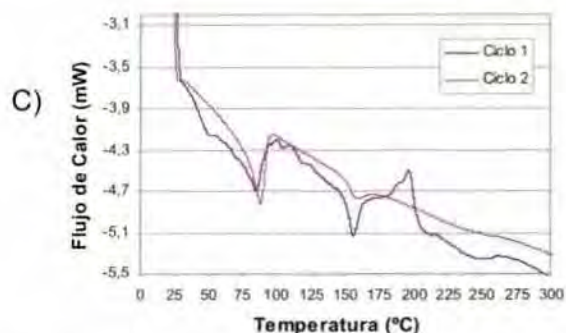
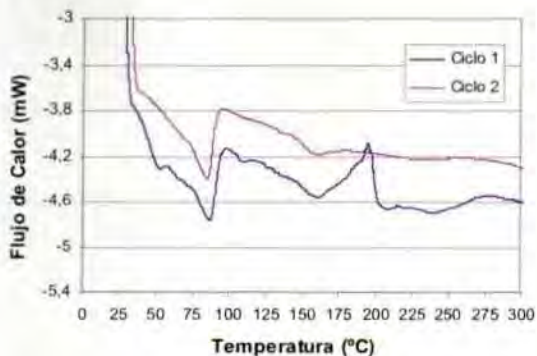
Después de la reacción de la ADC en los primeros ciclos, más allá de 230 °C, se presentan modificaciones en la línea base de los primeros ciclos que corresponde a reacciones de descomposición secundaria de la ADC⁴.

Figura 1. Termogramas de Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC)
A) ENR1, B) ENR2 y C) ENR3.

A)



B)



En los segundos ciclos, luego de que se han producido el espumado y la reticulación de los materiales, sólo se aprecian los picos de fusión de la fase cristalina del EVA, cuya máxima temperatura aumenta a medida que aumenta la proporción de caucho natural en la mezcla.

A medida que aumenta el entrecruzamiento, la cristalinidad debe disminuir como consecuencia de la eliminación de la estructura cristalina⁴; lo anterior debería reflejarse en una disminución de la temperatura pico de fusión de la fase cristalina en los segundos ciclos, pero ocurre lo contrario como se muestra en la Tabla 3, debido a las características del proceso de reticulación que se da en mezclas entre el EVA y el NR.

Material		T _m (°C) EVA	T _i (°C), ADC
ENR1	Ciclo1	85.7	190.6
	Ciclo2	83.9	-
ENR2	Ciclo1	87.4	195.1
	Ciclo2	86.1	-
ENR3	Ciclo1	85.2	197.5
	Ciclo2	89.0	-

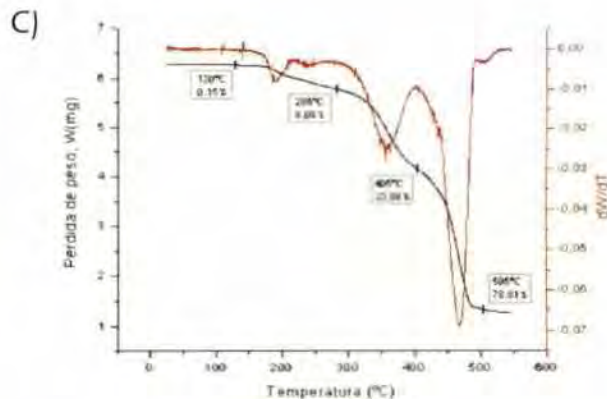
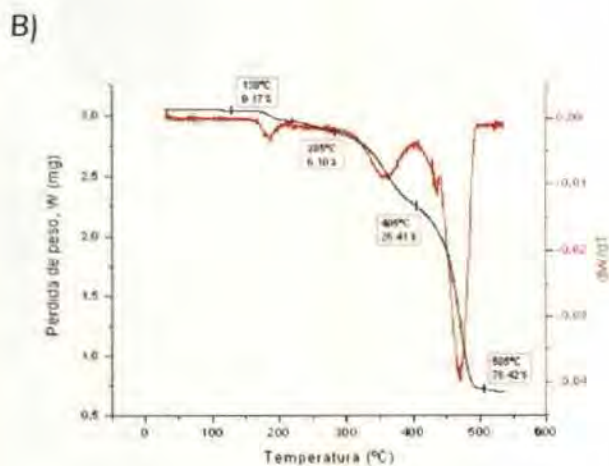
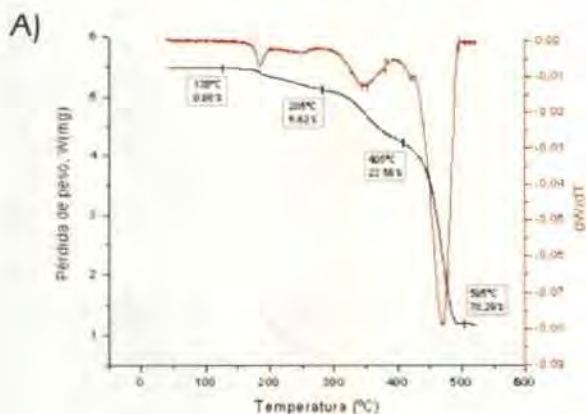
Tabla 3. Temperaturas de fusión del EVA y de descomposición de la ADC según los termogramas de DSC

En cuanto a la descomposición de la ADC, a medida que aumenta la concentración de caucho natural y disminuye la de EVA, la temperatura pico de la reacción exotérmica se desplaza hacia valores más altos, como consecuencia de un efecto desactivante de este polímero sobre el agente espumante, debido a que después del procesamiento del caucho pueden quedar ácidos grasos esterificados en su estructura. También se observa en la Figura 1,

que a medida que aumenta la concentración de NR, la forma del pico de descomposición de la ADC cambia, lo cual hace suponer una interrelación entre los procesos de espumado y reticulación.

Análisis Termogravimétrico: (TGA). Los termogramas de TGA presentan la pérdida de peso de las formulaciones en función del aumento de la temperatura. Como se observa en la Figura 2, la descomposición de la ADC coincide con la presentada en la DSC. Antes de esta pérdida de peso, se evidencia un pequeño cambio atribuible a la humedad absorbida por las mezclas, que puede deberse al aumento de la concentración de caucho, pero también a las condiciones de almacenamiento de estos materiales.

Figura 2. Termogramas de TGA de las mezclas A)ENR1, B)ENR2 y C)ENR3.



Análisis Termogravimétrico

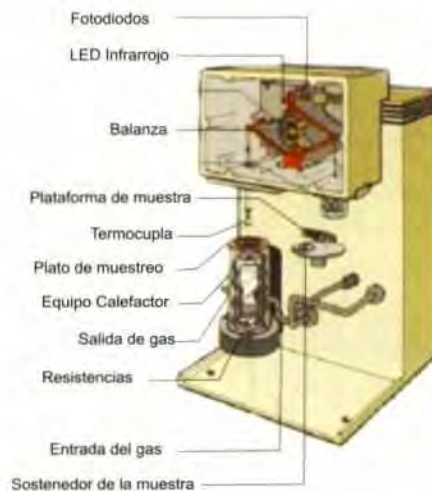


Figura de Análisis Termogravimétrico

Hasta los 300°C se presenta la descomposición de las sustancias orgánicas de bajo peso molecular, entre los que se encuentran las ayudas de proceso. Después se encuentra la degradación del acetato de vinilo, que se traslapa con la del caucho natural y, finalmente, la degradación de los fragmentos etilénicos de la estructura del EVA después de los 420 °C. En cuanto a estas relaciones, no se observa una tendencia clara con el aumento del caucho natural, por tanto, la degradación de los polímeros parece no depender de la concentración de los mismos.

La Figura 2 muestra las pérdidas de peso de las formulaciones industriales calculadas como porcentaje del peso inicial a temperaturas

representativas, a través de esto se puede constatar la concentración de las especies presentes, al final queda un peso remanente cercano al 22%, que corresponde a los materiales inorgánicos como el carbonato de calcio y el óxido de zinc.

Densidad: Una vez hecho el moldeo por compresión de las espumas, se evaluó su densidad, con el fin de asegurar la similitud en ella, dadas las concentraciones diferenciadas de ADC. La Tabla 4 presenta los resultados.

Espuma	Densidad (g/cm ³)
ENR1	0.121
ENR2	0.107
ENR3	0.114

Tabla 4. Densidad de espumas

La similitud en los resultados de la densidad permite una comparación de las propiedades mecánicas; dada la composición de las formulaciones y su procesamiento en moldeo por compresión bajo idénticas características, se supone una similitud en el tamaño promedio de celda de los materiales celulares en estudio. Este aspecto es sumamente importante, porque es conocida la alta influencia de este parámetro sobre las propiedades de las espumas⁸.

Contenido de gel: El entrecruzamiento de las redes de polímeros genera un material insoluble en sustancias que tienen la capacidad para disolver los mismos materiales no reticulados. Luego de hacer el ensayo de extracción soxhlet y de medir los tiempos de la reacción de reticulación en las diferentes mezclas, se obtuvieron los resultados presentados en la Tabla 5.

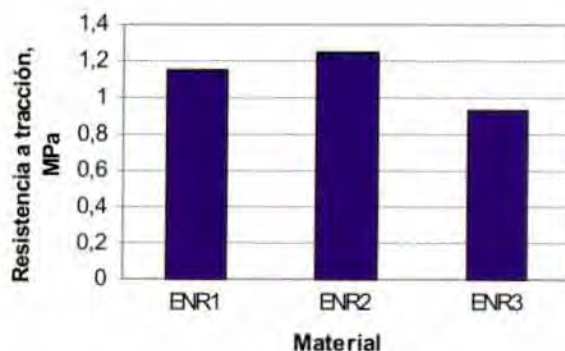
Material	Contenido gel (%)	Tiempo de cura (min)
ENR1	76.33	6.1
ENR2	77.42	5.8
ENR3	80.16	5.2

Tabla 5. Contenido de gel y tiempos de cura de las espumas estudiadas

Según los resultados obtenidos, el contenido de gel aumenta a medida que crece la concentración de caucho natural y al mismo tiempo la reacción de reticulación se ve potenciada y acelerada, por lo cual los tiempos de cura se reducen (Tabla 5).

Resistencia a la tracción: Las propiedades de tensión son importantes para estudiar el comportamiento de las mezclas poliméricas y sus fases. La Figura 3 muestra los resultados de la resistencia a la tracción y elongación, donde se puede apreciar que existe un valor máximo de las propiedades para una cierta concentración de los polímeros, a partir de la cual se registra una caída drástica en la resistencia a la tensión. La elongación muestra valores relativamente altos con respecto a las mezclas EVA/LDPE⁶, lo cual es una de las ventajas que se obtienen con la inclusión de caucho natural en estos materiales.

A)



B)

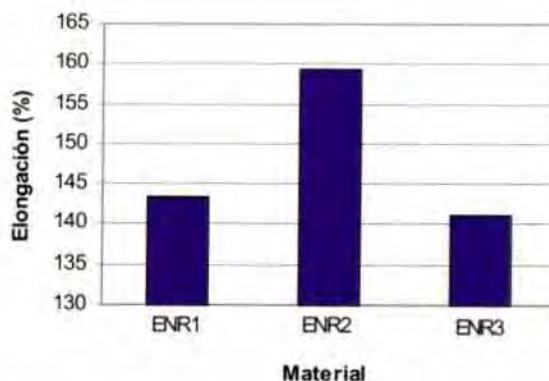


Figura 3. Propiedades de tensión en las mezclas EVA/NR, A) Resistencia a la tracción y B) Elongación

Este comportamiento tiene que ver con la reticulación de las especies, así como con el fenómeno de inmiscibilidad de los polímeros. Es conocido que los elastómeros diénicos vulcanizados a altas temperaturas o con altas concentraciones de peróxido presentan zonas de mayor reticulación que generan detrimento de las propiedades de tensión^(7,9). Tanto en la resistencia a la tracción como en la elongación se presenta la misma tendencia; esto plantea que existe una concentración óptima de caucho natural que proporciona valores adecuados en las dos propiedades y equiparables con los de las espumas de EVA/LDPE y EVA/LDPE/NR⁶.

Compresión set: La respuesta de estas espumas ante esta propiedad es de especial interés en industrias como la del calzado, colchonería y elementos deportivos, dado que muestra la capacidad de recuperación de la forma del material después de que se le ha aplicado una carga constante durante determinados períodos de tiempo. En mezclas poliolefínicas esta propiedad muestra una dependencia de la miscibilidad de los polímeros presentes en función de la concentración de los mismos⁶. Sin embargo, en el caso de las mezclas EVA/NR, como se muestra en la Figura 4, hay una tendencia de incrementar en el porcentaje de compresión set, a medida que aumenta la concentración de caucho natural y el entrecruzamiento, como se vio en el contenido de gel evaluado.

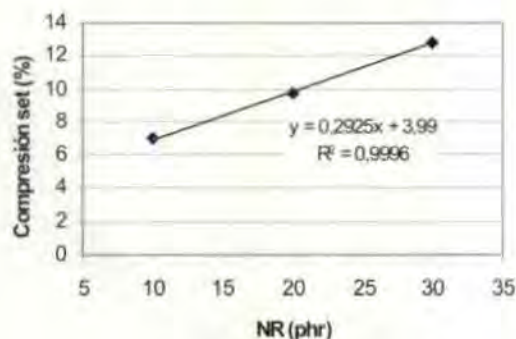


Figura 4. Compresión set en función de la concentración de caucho natural

Se espera que un mayor grado de entrecruzamiento produzca un aumento en la capacidad de recuperación después de la deformación (bajo porcentaje de compresión set); sin embargo en este caso se observa lo contrario, e inclusive existe

una correlación perfecta entre la concentración de NR y la compresión set de las espumas estudiadas.

DISCUSIÓN

Los resultados de DSC muestran un pequeño pico endotérmico cercano a los 109°C; esta temperatura corresponde a la fusión del Polietileno de Baja Densidad (LDPE). No debería presentarse en este tipo de materiales, ya que en el DSC realizado al EVA puro no se evidenció⁶. Este puede ser el resultado de una cristalización de fragmentos etilénicos de la cadena del EVA debido a la presencia del componente amorfo del caucho natural que es inmisible por su polaridad, estructura química y cristalina¹⁰; tal fenómeno endotérmico desaparece en los segundos ciclos, donde se supone ha ocurrido la reticulación de tales fragmentos con el EVA, pero principalmente con el caucho, dada la incompatibilidad de éste con el acetato de vinilo.

La descomposición de la ADC es fuertemente dependiente de la concentración de caucho natural, el cual es un factor a tener en cuenta a la hora de diseñar formulaciones industriales para poder obtener los tamaños deseados en las espumas. Toda sustancia de carácter ácido desactiva esta reacción, por tanto se pueden añadir pequeñas cantidades de sustancias de carácter básico para contrarrestar este efecto.

Se puede deducir de los resultados de TGA que las ayudas de proceso modifican las propiedades de las espumas de una manera efectiva, dado que en el moldeo por compresión se alcanzan temperaturas de hasta 170°C y hasta este valor sólo se presenta pérdida de peso por humedad y por la descomposición del agente espumante; sustancias tales como el ácido esteárico y el aceite parafínico, así como el promotor de flujo influyen en el comportamiento mecánico de los materiales celulares.

Evidentemente, el EVA y el NR son inmiscibles y sus características químicas son distintas, lo cual hace que tengan un comportamiento muy diferente en la reticulación; frecuentemente, estas diferencias ocasionan problemas en su procesamiento, resultando en productos defectuosos no aptos para

resultando en productos defectuosos no aptos para sus respectivas aplicaciones. Los efectos negativos de la incompatibilidad de los polímeros y su interacción con los demás componentes de la formulación industrial se contrarrestaron con la utilización del promotor de flujo basado en una mezcla de jabones de ácidos grasos de calcio que, probablemente, permitieron el procesamiento de estas espumas a 170°C mediante una mejora en tres aspectos: las interfaces polímeros/carga, polímero/polímero, dadas sus incompatibilidades polares¹⁰, y en la reducción de la concentración y eficiencia del peróxido de dicumilo.

La Figura 5 muestra la correlación entre los tiempos de cura de las mezclas y el contenido de gel encontrado en las espumas. En este gráfico se puede observar que a mayores contenidos de gel, mayor entrecruzamiento y menor es el tiempo en el que se produce la reacción de reticulación; lo cual quiere decir que a medida que se incrementa la concentración de caucho natural, la mezcla polimérica es más reactiva y estará más entrecruzada. Este resultado tiene que ver con la reactividad del caucho natural, que posee 7 hidrógenos alílicos de un total de 8 en su estructura, lo cual lo hace muy reactivo con respecto a la estructura del EVA; por esta misma razón, la reticulación es mayor.

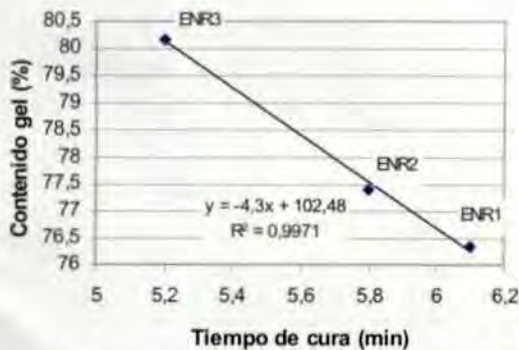


Figura 5. Correlación entre el tiempo de la reacción de reticulación y el contenido de gel o entrecruzamiento producido

Las propiedades mecánicas exhibidas por estas mezclas están en función de las fases de la mezcla polimérica y de la reticulación de cada uno de los polímeros consigo mismo y con el otro. Entre ENR1 y ENR2 mejoran la resistencia a la tracción y la elongación como resultado de un entrecruzamiento más o menos homogéneo, dado que el cambio en la

concentración de caucho parece no ser muy drástico teniendo en cuenta la temperatura del proceso y la concentración del agente de reticulación utilizado. Sin embargo, en el ENR3 la concentración del elastómero hace que el proceso sea más crítico por su reactividad y, posiblemente, por una mayor cantidad de fases en una matriz de EVA, lo cual conlleva a una pérdida de propiedades a pesar del aumento del entrecruzamiento que ahora es menos homogéneo y peor distribuido dentro del material.

Relacionando esto con los resultados DSC, se puede inferir que a medida que aumenta la concentración de NR, se promueve la reticulación de éste consigo mismo, dada su reactividad, y por esta razón la temperatura pico de fusión de los dominios cristalinos del EVA aumenta en los segundos ciclos ya que el peróxido está siendo consumido principalmente por los dominios de caucho natural. La Figura 6 muestra el módulo de rigidez de estas espumas, en la cual se evidencia la ganancia en elasticidad a medida que aumentan los componentes elastoméricos amorfos en la mezcla.

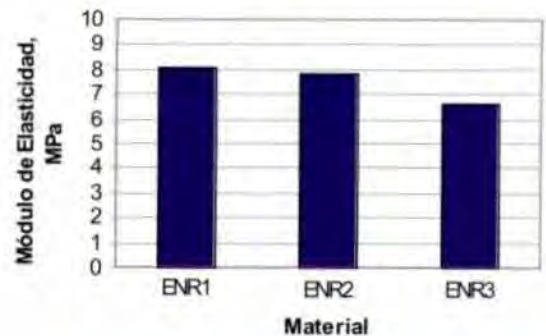


Figura 6. Módulo de rigidez de las mezclas poliméricas entre EVA/NR

De la misma manera se explica el resultado de la compresión set, donde son las fases del termoplástico EVA las que están asumiendo la deformación plástica, ya que a medida que se incrementa la cantidad de NR, están menos reticuladas por su menor reactividad. El porcentaje de compresión set aumenta linealmente con el aumento de NR, lo que pone de manifiesto la influencia clara del parámetro concentración, independientemente de la compatibilidad tecnológica de las fases presentes en la mezcla polimérica.

CONCLUSIONES

Se logró el procesamiento de espumas de mezclas EVA/NR a alta temperatura (170°C) mediante la utilización de una ayuda de proceso que por su composición química atenuó los problemas presentados por la incompatibilidad de la mezcla y su interacción con los demás componentes de la formulación industrial.

La reactividad de la estructura del caucho natural causa un mayor entrecruzamiento en menor tiempo, que no siempre se traduce en mejores propiedades mecánicas, dada la separación de fases y la diferencia en los mecanismos de reticulación de cada una de ellas.

La compresión set de espumas de EVA/NR está afectado por la reticulación de las fases, más que por la compatibilidad entre ellas, contrario a lo que ocurre en otro tipo de mezclas estudiadas en las referencias citadas.

Con el logro de estas espumas y su caracterización se tienen nuevos materiales, aptos para ser aplicados donde sean necesarias características como alta elongación, suavidad al tacto, absorción de impactos y demás propiedades relacionadas, principalmente en industrias como del calzado, juguetería y de artículos deportivos.



REFERENCIAS

1. M. A. Rodríguez-Pérez; J. A De Saja. "Diseño de espumas poliméricas con base poliolefínica (I)". Revista de Plásticos Modernos. Vol 77, No. 515, 1999, pp.517-528.
2. M. A. Rodríguez-Pérez; O. Alonso; A. Duijsens; J. A. de Saja. "Thermal expansion of crosslinked closed-cell polyethylene foams". J. Polym Sci B: Polym Phys. Vol.36. 1998, pp 2587-2596.

3. F. J. Sempere Alemany. Tesis Doctoral: "Estudio de los procesos de reticulado, espumado y descomposición térmica de formulaciones industriales de copolímeros de EVA y PE: Métodos Cinéticos". Universidad de Alicante, España (2002). pp. 57-123, 145-230.
4. Subramaniam. "Natural rubber". The Vanderbilt, Rubber Handbook, U.S.A., 1990. pp. 23-43.
5. D. A. Morales Rivera. Tesis de pregrado: "Estudio de la influencia del Polietileno de baja densidad (LDPE) y el Caucho Natural (NR) sobre las propiedades finales de espumas reticuladas de copolímero de Etileno-Acetato de Vinilo (EVA)". Universidad del Valle, Colombia (2005). pp. 161-271.
6. L. González; A. Rodríguez; A. Marcos; C. Chamorro. "Nuevos aspectos en la reacción de entrecruzamiento del caucho natural con peróxido de dicumilo. Efecto de las cargas". Revista del Caucho, No. 437. 1995. pp. 21-30.
7. L. González; A. Rodríguez; A. Marcos; C. Chamorro. "Crosslink reaction mechanism of diene rubber with dicumyl peroxide". Rubber Chem. and Technol., Vol. 69, 1995, pp.203-214.
8. L. González; A. Rodríguez; A. Marcos; C. Chamorro. "Entrecruzamiento de cauchos diénicos con peróxido de dicumilo". Revista del Caucho, No. 453. 1997. pp. 9-18.
9. M. M. Coleman; J. F. Graf; P. C. Painter. "Specific Interactions and the Miscibility of Polymer Blends". Ed. Technomic. Pennsylvania, U.S.A. 1991, pp.1-170.

AGRADECIMIENTOS

Al grupo de investigación en síntesis orgánica SIMERQO de la Facultad de Ciencias de la Universidad del Valle y al Centro de Excelencia en Nuevos Materiales (CENM) patrocinado por Colciencias, por su apoyo económico. A la empresa privada Produvarios S.A. por el respaldo tecnológico y económico al proyecto. □