

PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES HÍBRIDOS DE RESINAS EPOXÍDICAS CON ALCÓXIDOS DE SILICIO Y CIRCONIO POR EL PROCESO SOL-GEL

Amanda Carrillo^{1*}, Juan G. Osuna¹, Manuel Quevedo²

1) Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Coahuila. Blvd. Venusiano Carranza y José Cárdenas Valdés, CP. 25000. Saltillo, Coahuila. Correo electrónico: acc.carrillo@gmail.com
2) University of Texas at Dallas. 800 West Campbell Rd, RL10 Richardson, TX 75080-3021.

Recibido: Diciembre de 2009; Aceptado: Junio de 2010

ABSTRACT

Hybrid materials were prepared from epoxy resins of type bisphenol A with alcoxides of silicon and zirconium by the sol-gel process using as precursors of the inorganic phase TEOS and zirconium isopropoxide, respectively. The variable of study of these hybrids materials was the molar ratio of bisphenol A/TEOS and the molar ratio of bisphenol A/zirconium isopropoxide. The hybrid materials obtained were characterized by thermal analysis, X-ray diffraction and scanning electron microscopy. In the thermal analysis performed on samples obtained indicates that under all experimental conditions studied are obtained hybrid materials because the thermal behavior of the resin is quite different from that present samples; the resin presents an endothermic peak of decomposition at 270°C and one more intense at 500° C while the hybrid materials show an exothermic peak of restructuring at temperatures above 540°C. The results of characterization by XRD indicates that the hybrid of epoxy resins are amorphous as epoxy matrix of the type bisphenol A. Scanning electron microscopy shows that the hybrid with TEOS is the best because it has a homogeneous surface without any irregularities, compared with the resin and zirconium isopropoxide the proposed hybrid

Key words: Synthesis, characterization, epoxy resin, sol-gel process, hybrid materials.

RESUMEN

Se sintetizaron materiales híbridos de resina epoxídica del tipo bisfenol A con alcoxidos de silicio y de circonio por el proceso sol-gel utilizando como precursores de la fase inorgánica tetraetilortosilicato (TEOS) e isopropóxido de circonio, respectivamente. La variable de estudio de estos materiales híbridos fue la relación molar de bisfenol A/TEOS y la relación molar de bisfenol A/isopropóxido de circonio. Los materiales híbridos obtenidos fueron caracterizados por medio de análisis térmico, difracción de rayos-X y microscopia electrónica de barrido. En el análisis térmico realizado sobre las muestras obtenidas indica que bajo todas las condiciones experimentales estudiadas se obtienen materiales híbridos, debido a que el comportamiento térmico de la resina es muy diferente al que presentan las muestras; la resina presenta un pico endotérmico de descomposición a 270 y otro más intenso a 500°C mientras que los materiales híbridos presentan un pico exotérmico de reestructuración de materiales a temperaturas mayores a 540°C. Los resultados obtenidos de la caracterización por medio de DRX indica que la resina epoxídica propuesta así como los híbridos de resina epoxídica conteniendo alcóxidos de silicio y de circonio son amorfos. Mediante microscopia electrónica de barrido se nota que el híbrido con TEOS es el que presenta una mejor superficie ya que esta es homogénea sin irregularidades al ser comparado con la resina epoxídica propuesta y a el híbrido con isopropóxido de circonio.

Palabras clave: Síntesis, caracterización, resina epoxídica, proceso sol-gel, materiales híbridos.

1. INTRODUCCIÓN

Una resina epoxídica o poliepóxido es un polímero termoestable que se endurece cuando se mezcla con un agente catalizador o "endurecedor". Las resinas epoxídicas más frecuentes son

producto de una reacción entre epíclorohidrina y bisfenol-A. La química de las resinas epoxídicas está basada en la capacidad del radical epoxídico, para reaccionar con un amplio intervalo de otros radicales orgánicos y efectuar enlaces cruzados sin la aparición de un producto condensado [1]. Las resinas son difuncionales o polifuncionales en términos del grupo epoxídico y pueden estar basadas en estructuras alifáticas o estructuras aromáticas pero algunas veces mezcladas con material alifático. Las resinas basadas en material alifático son frecuentemente la base de los adhesivos o los sistemas de recubrimiento, donde su flexibilidad mejorada es ventajosa [2]. En general, las resinas aromáticas dan superiores prestaciones en los materiales compuestos [3]. La resina se cura por reacción con un agente de curado y la reacción a menudo se controla mediante el uso de catalizadores y aceleradores. El tamaño del prepolímero depende de la relación epíclorohidrina-bisfenol A en la mezcla de reacción.

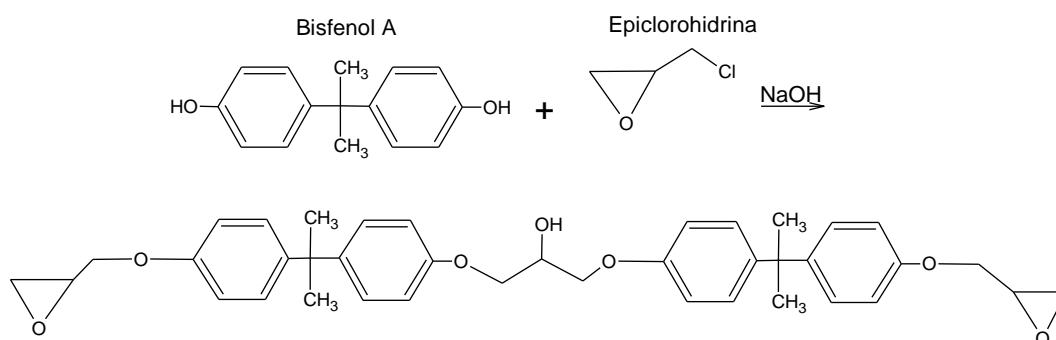


Figura 1. Reacción de bisfenol A con epíclorohidrina.

La mayoría de las resinas epoxídicas están basadas en tres estructuras químicas: TGMDA (dianilina tetraglicidilmetileno), DGEBA (diglicidil éter de bisfenol A), y fenolformaldehído novolaca. La principal diferencia entre las moléculas es que TGMDA y las novolacas curan a una densidad de entrecruzamiento mayor que la epóxica bisfenol A, las cuales presentan altos valores de módulo de *Young* y temperatura de transición vítrea (T_g) pero bajos valores de deformación a la rotura [1]. La resina epoxídica bisfenol A cura a menor densidad de entrecruzamiento que la tetrafuncional, esto implica que el módulo de *Young* y la T_g de la resina bifuncional (bisfenol A) son más bajos, además las propiedades mecánicas también se ven reducidas. Sin embargo, el curado de la resina epoxídica bisfenol A tiene una mayor deformación a rotura y también menor absorción de agua.

En cuanto a los materiales híbridos *Mauritz* (1990) los clasificó en cuatro grupos [4]:

- i) Monómeros orgánico-inorgánico,

ii) Polímeros telequéticos orgánico-inorgánicos,

iii) Polímeros orgánico-inorgánicos asociados, en estos existen sistemas asociados de polímeros orgánicos-inorgánicos, en los cuales no existen enlaces covalentes entre el polímero orgánico y la red inorgánica, sin embargo, el sistema presenta propiedades similares a los sistemas enlazados covalentemente, y

iv) Redes interpenetradas (IPN) orgánico-inorgánicas. Estos materiales surgieron como un nuevo campo de investigación en un esfuerzo por mejorar las propiedades de los materiales existentes. Existen varios tipos de materiales IPN que difieren principalmente en el tipo y número de puntos de entrecruzamiento. Un sistema lleno-IPN no covalente es aquel en que cada uno de los polímeros del sistema están independientemente entrecruzados. Un sistema semi-IPN covalente es aquel en que los dos polímeros del sistema están entrecruzados en una misma cadena. Existe una gran variedad de polímeros con grupos funcionales capaces de formar enlaces con el hidrógeno y con la fase inorgánica creando una interfaz entre los dos materiales orgánico-inorgánico [5].

Estas redes orgánico-inorgánicas se preparan por medio del proceso sol-gel ya que este proceso ha tenido últimamente gran importancia científica y tecnológica en la síntesis de polvos cerámicos, fibras y recubrimientos, debido a que ofrece ventajas y nuevas opciones sobre otros métodos. La estructura final del material depende de varios parámetros, pH de reacción, estabilidad de los reactivos, cantidad de agua y temperatura de reflujo [6]. Este método de vía húmeda consiste en varias etapas: hidrólisis, polimerización, gelación, secado, deshidratación y densificación.

El proceso debe su nombre al rápido incremento en la viscosidad que ocurre en un punto en particular de la secuencia de las etapas y en la práctica este método inicia a partir de sales inorgánicas, soluciones coloidales o precursores organometálicos en agua o disolventes orgánicos [7].

En este artículo se presentan los resultados obtenidos de las preparación y caracterización de una resina epóxica de tipo DGEBA así como de los híbridos obtenidos a partir de esta resina con tetraetilortosilicato (TEOS) y, por otra parte, con isopropóxido de circonio (IZr) utilizando como agente de curado el 1-6 diaminohexano obtenido por el proceso sol-gel.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Preparación de la resina epóxica del tipo bisfenol A.

Metodología. Se realizó la preparación de una resina epóxica a base de epíclorohidrina y

bisfenol A. Se caracterizó mediante análisis térmico con la finalidad de conocer la estabilidad térmica, por difracción de rayos-X para identificar la presencia de fases y por microscopia electrónica de barrido para conocer la morfología todo esto con fines comparativos de la resina y los materiales híbridos.

Procedimiento. Se mezcla una cantidad previamente establecida de bisfenol A y de epiclorohidrina (Tablas 1 y 2) en un reactor de vidrio de 100 mL adicionando 0,5 mL de NaOH 0,1 N y se mantiene en agitación a 500 rpm y a temperatura constante de 80°C durante 5 min, en esta parte se obtiene el prepolímero. A continuación se adiciona 0,8 mL de 1-6 diaminohexano como agente de curado; se deja gelar bajo agitación por 6 horas. Finalmente al gel obtenido se deja enfriar a temperatura ambiente y se somete a un proceso de secado en una estufa a 60°C durante 24 horas.

2.2. Preparación de los híbridos de resinas epoxídicas del tipo bisfenol A-TEOS y resinas epoxídicas del tipo bisfenol A-isopropóxido de circonio.

Metodología. Se realizó un grupo de experimentos para la preparación de materiales híbridos de resinas epoxídicas del tipo bisfenol A conteniendo alcóxidos de silicio y circonio mediante el proceso sol-gel; la variable investigada fue el efecto de la relación molar bisfenol A/TEOS y bisfenol A/isopropóxido de circonio (IZr). Los materiales híbridos obtenidos se caracterizaron mediante análisis térmico con la finalidad de conocer la estabilidad térmica, para la identificación de fases presentes se utilizó difracción de rayos-X y por microscopia electrónica de barrido para conocer la morfología.

Tabla 1. Relación de experimentos para la preparación de la resina epoxídica del tipo bisfenol A-TEOS.

<i>Muestra</i>	<i>Mol de epiclorohidrina</i>	<i>Mol de Bisfenol A</i>	<i>Relación molar Bisfenol A/TEOS</i>
Resina epoxídica B1	0,108 *(50%)	0,044 *(50%)	0 *(0%)
R1-B1a	0,108 *(50%)	0,044 *(50%)	9,17 *(5%)
R1-B1b	0,108 *(50%)	0,044* (50%)	4,58* (10%)
R1-B1c	0,108 *(50%)	0,044* (50%)	3,05 *(15%)
R1-B1d	0,108 *(50%)	0,044* (50%)	2,29 *(20%)
R1-B1e	0,108 *(50%)	0,044* (50%)	1,83 *(25%)

Procedimiento. Se mide una cantidad previamente establecida del prepolimero de resina epóxica del tipo bisfenol A y se mantiene en agitación a 500 rpm y a temperatura constante de 80°C durante 5 minutos contenido en un reactor de vidrio de 100 mL. Se disuelve por separado una cantidad establecida de TEOS e isopropóxido de circonio en etanol y se mantiene en agitación a 500 rpm a temperatura ambiente durante 5 minutos; una vez transcurrido este tiempo, esta solución se adiciona a la resina y se deja la mezcla por 10 minutos y a 80°C en agitación. Las condiciones experimentales utilizadas en la síntesis del híbrido resina epóxica bisfenol A/alcóxido de silicio se muestran en la Tabla 1 y para el híbrido resina epoxídica bisfenol A/alcóxido de circonio se enlistan en la Tabla 2. A continuación se adicionó 0,8 mL de 1-6 diaminohexano como agente de curado; se dejó gelar bajo agitación por 6 horas. Finalmente al gel obtenido se deja enfriar a temperatura ambiente y se somete a un proceso de secado en una estufa a 60°C durante 24 horas.

Tabla 2. Relación de experimentos para la preparación de la resina epoxídica del tipo bisfenol A-isopropóxido de circonio (IZr).

<i>Muestra</i>	<i>Mol de epiclorohidrina</i>	<i>Mol de Bisfenol A</i>	<i>Relación molar Bisfenol A/IZr</i>
Resina epóxica B1	0,108 *(50%)	0,044* (50%)	0* (0%)
R2-B1a	0,108* (50%)	0,044 *(50%)	16,92* (5%)
R2-B1b	0,108 *(50%)	0,044* (50%)	8,46* (10%)
R2-B1c	0,108 *(50%)	0,044* (50%)	5,71* (15%)
R2-B1d	0,108 *(50%)	0,044* (50%)	4,27* (20%)
R2-B1e	0,108 *(50%)	0,044* (50%)	3,38 *(25%)

*Se muestran las relaciones porcentuales utilizadas para los experimentos y los equivalentes en moles.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Análisis termogravimétrico. En la Figura 2 pueden verse los resultados obtenidos del análisis termogravimétrico de los híbridos de resinas epoxídicas con TEOS, así como los de la resina epoxídica B1.

Se observa que la resina presenta una pérdida en peso del 98%; que al compararla con cualquier híbrido resulta que esta pérdida es igual o mayor. La resina presenta su descomposición en el intervalo de temperaturas de 220 a 520°C.

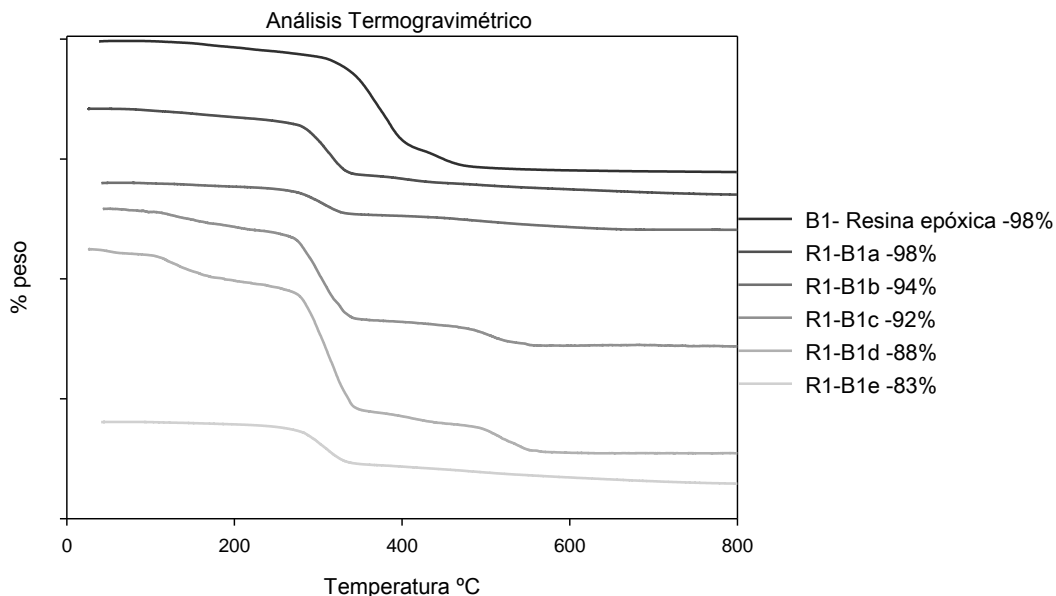


Figura 2. Análisis termogravimétrico de los híbridos de resinas epoxídicas. Relación B1 con TEOS.

En el caso de los híbridos con TEOS (Figura 2) se observa que al aumentar la concentración de TEOS la pérdida de peso se ve disminuida, ya que en el compuesto R1- B1a tiene una pérdida en peso del 98% siendo este el híbrido con menor concentración de TEOS, mientras que en el híbrido con mayor concentración de TEOS el R1-B1e se observa una pérdida en peso del 83%. En los híbridos se observa que la descomposición se da en un intervalo de temperatura de 230 a 670°C, mientras que en la resina epoxídica este intervalo disminuye. Se notan 2 deflexiones en el caso de los híbridos de los dos sistemas, una de inicio de descomposición de la resina y la segunda de rotura del enlace del híbrido. En el híbrido R1-B1a se presenta la segunda deflexión en 340 hasta 525°C siendo esta muy similar al híbrido R1-B1e, para el caso del híbrido R1-B1b esta deflexión se presenta en 340- 665°C esta se ve mas pronunciada que en los casos anteriores y es debida a la descomposición del material híbrido, y para los híbridos R1-B1c y R1-B1d se observa un comportamiento térmico similar con pérdidas en peso del 92 y 88%, respectivamente.

De igual manera, en la Figura 3 se observan los resultados obtenidos para los híbridos con isopropóxido de circonio. Como en el sistema anterior en esta relación al aumentar la cantidad de isopropóxido de circonio la pérdida en peso de los materiales híbridos se ve disminuida al compararlos con la resina. En este caso la descomposición total de los materiales híbridos se da en un intervalo de temperaturas de 230 y 680°C, los híbridos R2-B1a, R2-B1b y R2-B1c presentan comportamiento térmico similar con pérdidas en peso del 97, 95 y 90%, respectivamente, mientras

que los híbridos R2-B1d y R2-B1e muestran entre ellos comportamiento térmico similar con pérdidas en peso de 85 y 83%, respectivamente. Al igual que en los híbridos anteriores en estos también se observa una segunda deflexión en un intervalo de temperaturas de 350 y 680°C y es debida a la descomposición de la parte híbrida.

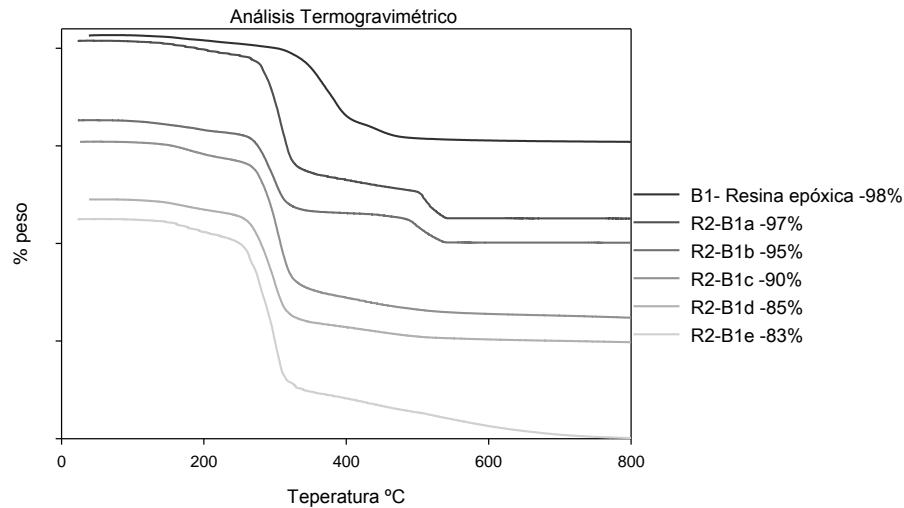


Figura 3. Análisis termogravimétrico de los híbridos de resinas epoxídicas. Relación B1 con isopropóxido de circonio (IZr).

3.2. Análisis térmico diferencial. En la Figura 4 se muestran los resultados para el análisis térmico diferencial de los híbridos de resinas epoxídicas con TEOS así como para la resina epoxídica en la relación B1.

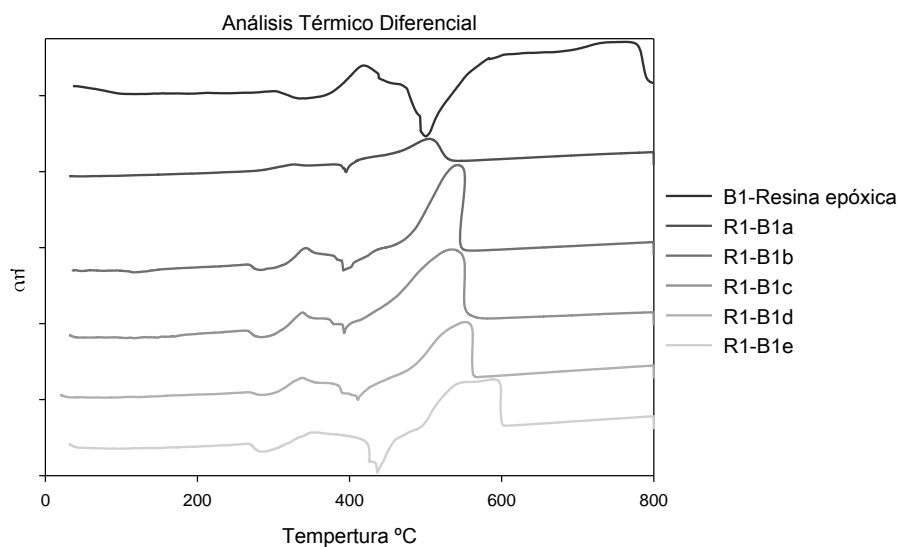


Figura 4. Análisis térmico diferencial de los híbridos de resinas epoxídicas. Relación B1 con TEOS.

En la resina se observa un endotérma a 270°C debido al inicio de la descomposición de la misma, seguido por una ligera reestructuración a 412°C terminando en un endotérma a 500°C producto de la descomposición de la resina.

En el caso de los híbridos con TEOS (Figura 4) se observa un comportamiento térmico similar entre estos pero con comportamiento diferente en comparación con la resina. Se observa de 150 a 250°C una tendencia de la curva hacia arriba mostrando reestructuración de material, a 255°C se presenta un ligero endotérma el cual se va acentuando conforme incrementamos la cantidad de TEOS, para ser seguido por un reacomodo molecular hasta 355°C, este reacomodo molecular se va apreciando de mejor manera el ir incrementando la cantidad de TEOS. Posteriormente se observa una reestructuración de material en todos los híbridos. En el híbrido R1-B1a esta reestructuración es hasta los 486°C, en el R1-B1b y en el R1-B1c hasta los 500°C, en el híbrido R1-B1d hasta los 520°C y en el híbrido R1-B1e hasta los 530°C, como se puede notar mientras se incrementa la cantidad de TEOS esta reestructuración se va haciendo a una temperatura cada vez mayor. Esta reestructuración es seguida por una caída referente a la descomposición del material.

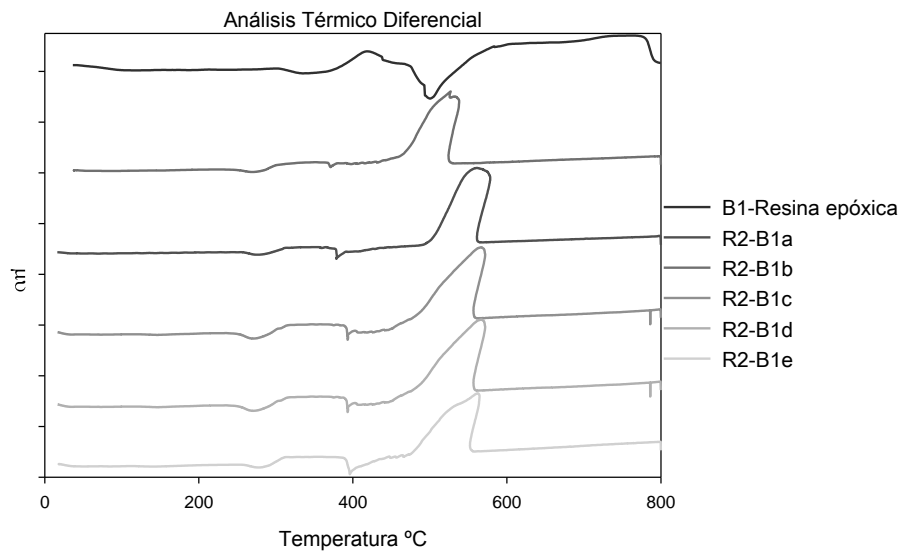


Figura 5 Análisis térmico diferencial de los híbridos de resinas epoxídicas. Relación B1 con isopropóxido de circonio (IZr).

En la Figura 5 se presentan los resultados del análisis térmico diferencial de los híbridos con isopropóxido de circonio. Se presenta una tendencia de la curva hacia arriba hasta los 250°C en todos los híbridos, seguida por un ligero endotérma de reacción referente al inicio de la descomposición de la resina, en los híbridos R2-B1a, R2-B1b y R2-B1c se presenta a los 270°C, el cual se va acentuando conforme se incrementa la cantidad de isopropóxido de circonio. En los

híbridos R2-B1d y R2-B1e este cambio se presenta a los 280°C y de igual manera se aprecia mas acentuado en el híbrido R2-B1e ya que es el que tiene mayor contenido de isopropóxido de circonio. Posteriormente este cambio es seguido por una ligera reestructuración de material, la cual también se va acentuando conforme se incrementa la cantidad de isopropóxido de circonio, esta es seguida por un ligero endotérma para después continuar por un amplio exoterma de reacción que indica reacomodo molecular. En los híbridos R2-B1a y R2-B1b se presenta a 560°C, en los híbridos R2-B1c y R2-B1d a 565°C y en el híbrido R2-B1e a 570°C, al igual que en el sistema anterior este cambio se presenta a mayor temperatura conforme se incrementa la cantidad de isopropóxido de circonio.

3.3. Difracción de rayos-X. En las Figuras 6 y 7 se muestran los resultados de difracción de rayos-X para los híbridos de resinas epoxídicas en los dos sistemas, así como de la resina epóxidica en su relación B1. Se puede notar que la resina epóxidica B1 (Figura 6) presenta un comportamiento amorfo presentando una banda amplia que va de 13° 2 a 35° 2, y posteriormente otra banda menor de 38° 2 a 50° 2.

En el caso de los híbridos con TEOS (Figura 6), se nota en estos un comportamiento amorfo. En el híbrido R1-B1a se observa una banda en 13°2 y se extiende hasta 36°2, en el híbrido R1-B1c esta banda se ve un poco mas reducida que en el híbrido R1-B1a ya que en este caso este se encuentra en 13°2 extendiéndose hasta 30°2, y en el caso del híbrido R1-B1e se presenta esta misma banda solo que en la región de 27°2 a 37°2 y en los dos híbridos al igual que en la resina en la región de 38°2 a 50°2 se observa otra pequeña banda.

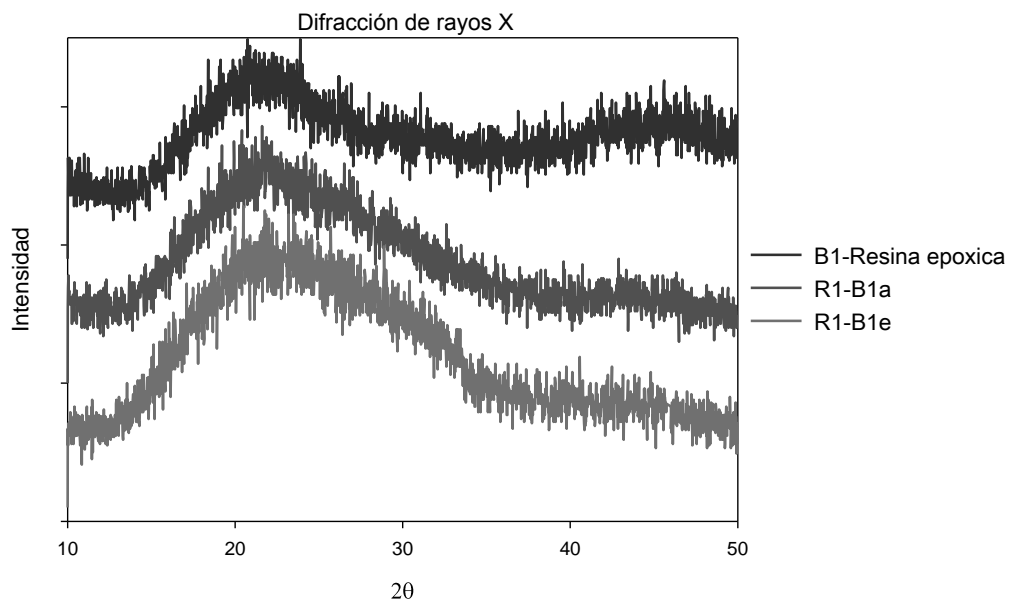


Figura 6. Difractogramas de los híbridos de resinas epoxídicas. Relación B1 con TEOS.

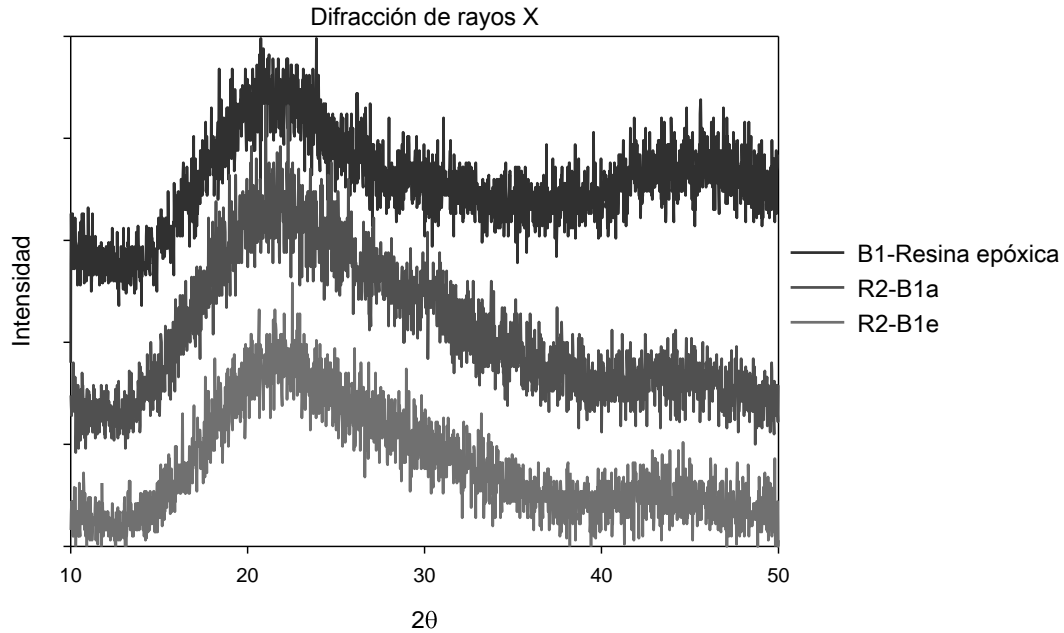


Figura 7. Difractogramas de los híbridos de resinas epoxídicas. Relación B1 con isopropóxido de circonio (IZr).

Los resultados de difracción de rayos-X de los híbridos con isopropóxido de circonio son mostrados en la Figura 7. Los híbridos R2-B1a y R2-B1e presentan un comportamiento amorfo con una amplia banda en la región de $13^{\circ} 2$ y se extiende a $36^{\circ} 2$ y en la región de $39^{\circ} 2$ a $50^{\circ} 2$ se presenta otra banda pequeña.

3.4. Microscopia electrónica de barrido. En la Figura 8 se muestran las fotografías de las diferentes muestras cubiertas con oro y analizadas por microscopia electrónica de barrido a 10000X, de la resina epoxídica B1 así como de los híbridos de resinas epoxídicas con TEOS y con isopropóxido de circonio. En la micrografía de la resina epoxídica B1 se observa una superficie rugosa uniforme (véase la Figura 8a), se puede apreciar claramente que la morfología de la resina epoxídica en cuanto a los híbridos de los dos sistemas es muy diferente.

Como se puede apreciar, el híbrido de resina epoxídica con TEOS (véase la Figura 8b) presenta una superficie totalmente homogénea lo que habla de su carácter amorfo al igual que la resina epoxídica también en el sistema con TEOS se presenta la superficie sin irregularidades superficiales con un poco de rugosidad y sin grietas visuales en una amplia zona lo que indica una mejor compatibilidad de la resina epoxídica con este sistema ya que en el híbrido de resina epoxídica con isopropóxido de circonio (Figura 8c) muestra mayor rugosidad que el anterior sistema y la aparición de grietas.

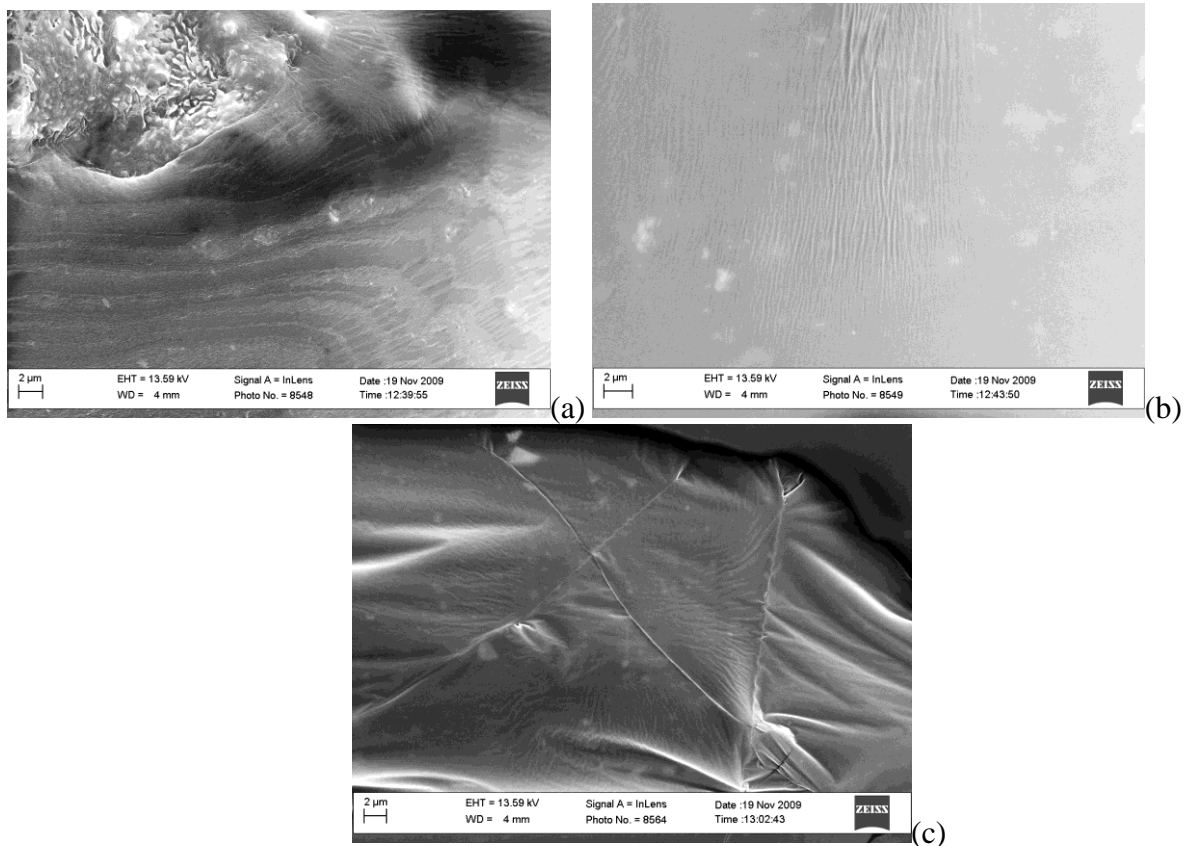


Figura 8. Microscopia electrónica de barrido a 10000X de resina epoxídica B1(a), R1-B1e híbrido con TEOS (b), R2-B2e híbrido con IZr (c).

CONCLUSIONES

La descomposición de la resina epoxídica en la relación molar propuesta se da en un rango de temperaturas de 220-520°C, mientras que en los híbridos se observa en un intervalo de temperaturas de 230-680°C, observándose también que conforme se incrementa la cantidad del compuesto inorgánico la pérdida en peso se ve disminuida de manera significativa en comparación con la resina epoxídica por sí sola, siendo los híbridos R1-B1e y el R2-B1e los que presentan menor pérdida en peso en comparación con todos los híbridos y con la resina epoxídica B1.

En el análisis térmico diferencial se observa una serie de reacciones de descomposición y reestructuración de los materiales tanto en las resinas epoxídicas como en los híbridos notándose una gran diferencia entre estos a temperaturas mayores de 490°C ya que la resina a esta temperatura presenta una descomposición y en los híbridos se observa un amplio pico exotérmico que se extiende desde 480 hasta 535°C siendo un poco más pronunciado en los híbridos con TEOS, lo que nos habla de la sinergia existente entre la parte orgánica y la inorgánica de la resina epoxídica preparada con TEOS y con isopropóxido de circonio.

Se observa que tanto la resina epoxídica como los materiales híbridos propuestos de los dos sistemas presentan comportamiento amorfo.

Mediante microscopia electrónica de barrido el híbrido con TEOS es el que presenta una mejor superficie ya que esta es homogénea sin irregularidades siendo así el TEOS el que presenta mejor compatibilidad con la resina epoxídica al ser comparado con el híbrido con isopropóxido de circonio e incluso presenta una mejor superficie que la resina epoxídica B1.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Miravete A “*Materiales compuesto*”, 2ª edición (2000)
- [2] Jordano J “*Resinas epóxicas*”, Inpra Latina. **I**, 17 (2005)
- [3] Shao-Rong Lu, Hai-Liang Zhang, Cai- Xian Zhao, Xia- Yu Wang “Studies on the Properties of a New Hybrid Materials Containing Hyperbranched Polymer and SiO₂-TiO₂ Networks”, *J. Macromolecular Sci.*, **42**, 1691 (2005)
- [4] Astruct D “Partículas dióxido de titanio formadas durante el proceso Sol-Gel”. Química organometálica, Collection Grenoble Sciences. Depto. Química- sistemas líquidos. Facultad de ingeniería. Universidad de Buenos Aires (2004)
- [5] Reuter H “Sol-Gel procesos”, *Adv Mater.*, **3**, 258 (1991)
- [6] Brinker CJ, Scherer GW “*Sol-Gel Science*”. Academic Press, Boston (USA), 1990. Dirección de INTERNET: <http://www.smf.mx/boletin/2006/Bol-20-1/Articulos/sol-gel.htm>
- [7] M. Xiong et al. “Sol-gel derived organic-inorganic hybrid from trialkoxysilane-capped acrylic resin and titania: effects of preparation conditions on the structure and properties”. *Polymer*, **45**, 8127 (2004)
- [8] Skoog DA, Leary JJ, James HF “*Principios de análisis instrumental*”, 5ª edición. McGraw-Hill, 1998
- [9] Pepe P, Galliano G, Boeri R “*Obtención y caracterización preliminar de recubrimientos de sílice por sol-gel sobre fundiciones*”. Jornadas SAM 2000.IV 2000, pp 871-877.
- [10] Shao-rong Lu, Hai-liang Zhang, Cai-xian Zhao, Xia-Yu Wang “Preparation and characterization of epoxy-silica hybrid materials by the sol-gel process”, *J. materials Sci.*, **40**, 1079 (2005)