

Mezclas del nylon 6 y 11 con una poliesteramida derivada de los ácidos tartárico y succínico

Blends from nylon 6 and 11 with a polyesteramide derived from tartaric and succinic acids

Dr. C. Ángel Tomás Pérez-Rodríguez^I, MSc. Márian Pérez-Pérez^{II}, Dr. C. José María Fernández-Santín^{III}, Dr. C. Sebastián Muñoz-Guerra^{III}; Dr. C. Abdelilah Alá^{III}

aperez@uho.edu.cu

^IGrupo de Investigación de Materiales y Ambiente. Dpto. de Química. FACCINA, Universidad de Holguín, Holguín, Cuba; ^{II}Departamento de Ingeniería Industrial, FACCEA, Universidad de Holguín, Holguín, Cuba; ^{III} Departamento de Ingeniería Química, Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales de Barcelona, Universidad Politécnica de Cataluña, España

Recibido: 15 de enero de 2019

Aprobado: 7 de mayo de 2019

Resumen

El trabajo tiene el propósito de estudiar las propiedades mecánicas y la compatibilidad de mezclas binarias obtenidas a partir de la poliamida 6 y la poliamida 11, con una poliesteramida derivada de los ácidos tartárico y succínico, con contenido en éster del 10 %. Se ha tratado de obtener un nuevo material, combinando las características mecánicas de las poliamidas comerciales con la degradabilidad de la poliesteramida para su uso con fines biomédicos, en hilos de sutura. Las mezclas se prepararon por fusión y la compatibilidad se evaluó por microscopía óptica. Mediante ensayos de tracción se obtuvieron las propiedades mecánicas de estos sistemas. Las características mecánicas de las mezclas obtenidas se encuentran disminuidas respecto al valor promedio de los componentes, lo que verifica la incompatibilidad observada por microscopía óptica; este comportamiento se corresponde con sistemas poliméricos incompatibles, lo que limita su utilización con fines biomédicos.

Palabras clave: mezclas binarias, poliamida 6 y 11, poliesteramida, compatibilidad, propiedades mecánicas.

Abstract

The purpose of the work is to study the mechanical properties and compatibility of binary blends obtained from polyamide 6 and polyamide 11 with a polyesteramide derived from tartaric and succinic acids with an ester content of 10 %. We have tried to obtain a new material, combining the mechanical characteristics of commercial polyamides with the degradability of polyesteramide for use with biomedical purposes, in suture threads. The blends were prepared by melting and the compatibility was evaluated by optical microscopy. The mechanical properties of these systems were obtained by tensile tests. The mechanical characteristics of the obtained blends are diminished with respect to the average value of the components, which verifies the incompatibility observed by optical microscopy; this behavior corresponds to incompatible polymer systems, which limits its use for biomedical purposes.

Keywords: binary blends, polyamide 6 and 11, polyesteramide, compatibility.

Introducción

Las excelentes propiedades y bajo costo que presentan los polímeros, posibilita que se multipliquen sus aplicaciones y estimulan el desarrollo de nuevos productos. Entre las características que más estimulan la producción creciente de materiales poliméricos en la actualidad, se encuentra su utilización como sustancias biodegradables y biocompatibles, debido al uso que pueden tener en biomedicina. En este sentido, las mezclas de polímeros han pasado a ocupar un lugar importante en las investigaciones, debido a que posibilitan el rápido desarrollo de productos con propiedades mejoradas respecto a las que poseen los constituyentes de partida.

Las mezclas de polímeros se pueden definir como un sistema de diferentes materiales poliméricos, sin ningún enlace covalente entre ellos y con un grado de miscibilidad determinado; se distinguen las mezclas miscibles, inmiscibles y las parcialmente miscibles. La miscibilidad está ligada al concepto termodinámico de homogeneidad, a la existencia de una fase única y a la isotropía en las propiedades [1]. Sin embargo, desde el punto de vista técnico, la visión de miscibilidad es totalmente diferente: basta con que el material muestre propiedades mecánicas mejoradas respecto a los polímeros de partida, para que el sistema sea catalogado como compatible, aunque realmente se trate de una mezcla inmiscible o parcialmente miscible termodinámicamente, pero con las fases bien dispersas [2, 3].

En la preparación de los sistemas que se analizan en el presente trabajo, se utilizaron poliamidas comerciales (nylon 6 y nylon 11) que se mezclaron con una poliesteramida obtenida por policondensación en disolución a partir de los ácidos tartárico y succínico, hexanodiol y hexametiléndiamina con un 10 % de contenido en éster [4]. Los nylons son poliamidas que poseen alta cristalinidad y buenas propiedades térmicas y mecánicas, pero no se degradan debido a que el grupo amida no es hidrolíticamente inestable. En cambio las poliesteramidas, también cristalinas, muestran una alta capacidad de degradación en condiciones fisiológicas con pérdida drástica de las propiedades [5]. Por tanto, el mezclado de estos dos tipos de polímeros podría dar origen a uno nuevo en el que se combinaran prestaciones mecánicas y capacidad de degradación. En este contexto se enmarca el propósito de estas mezclas: obtener sistemas compatibles que permitan su utilización como material biomédico, sin que las propiedades se afecten tan drásticamente durante y después de la degradación.

El objetivo del trabajo es estudiar las propiedades mecánicas y la compatibilidad de las mezclas binarias obtenidas a partir del nylon 6 y 11 con la poliesteramida derivada de los ácidos tartárico y succínico, con contenido en éster de un 10 %.

Las mezclas de polímeros han sido ampliamente estudiadas [1, 2, 3, 6, 7, 8, 9] principalmente aquellas constituidas por polímeros amorfos y/o cristalinos. Las investigaciones se han dirigido, fundamentalmente, al análisis de la miscibilidad [10, -15], la compatibilidad [16 - 18] y las propiedades térmicas y mecánicas [19- 22]. Sin embargo, los sistemas formados por polímeros cristalinos han visto restringido su estudio probablemente por la incompatibilidad que manifiestan la mayoría; algunas mezclas de poliamidas y de éstas con poliésteres, han sido analizadas más desde un punto de vista teórico que práctico [23-25]. El estudio de sistemas formados por poliamidas y poliesteramidas derivadas de los ácidos tartárico y succínico para usos en biomedicina como hilos de sutura [26], es un ejemplo de investigaciones de mezclas miscibles de polímeros cristalinos a escala de laboratorio.

La mayoría de estas se preparan por mezclado mecánico en la masa fundida o mediante la evaporación de un disolvente común. En el mezclado mecánico se utilizan, preferentemente, extrusoras de doble husillo. A escala de laboratorio, las mezclas se preparan en reómetros de par de torsión (del tipo Brabender Plasticord) y miniextrusoras. En ambos tipos se asegura el control y regulación de la velocidad de los rotores y de la temperatura, en función de los componentes que se mezclen. En ausencia del equipamiento ideal de mezcla, en los laboratorios se emplea el método de disolución con posterior evaporación del disolvente o bien la formación convencional de películas en prensas de platos calientes, lo cual exige el premezclado de los componentes y que sus temperaturas de fusión no se encuentren demasiado lejos, para evitar la segregación por diferencia de fluidez.

La compatibilidad en las mezclas está dada por sus propiedades finales pero pueden usarse, como guía, métodos fisicoquímicos que permitan visualizar las fases o detectar el grado de miscibilidad o interacción entre los componentes. En el trabajo se realizó la caracterización física de los componentes de partida así como la valoración de la compatibilidad de estos sistemas por el método óptico, corroborando su incompatibilidad mediante la determinación de las propiedades mecánicas.

Materiales y métodos

Los sistemas estudiados se prepararon por fusión, con premezclado previo de las poliamidas comerciales 6 (Nylon 6 suministrado por Merck: viscosidad intrínseca 1,19 dL.g⁻¹ y peso molecular viscosimétrico de 35000) y 11 (Nylon 11, Merck: viscosidad intrínseca 1,12 dL.g⁻¹ y peso molecular viscosimétrico de 33000), mezcladas con la poliesteramida en diferentes proporciones. Por policondensación en disolución a partir de los ácidos tartárico y succínico, hexanodiol y hexametiléndiamina, se obtuvo la poliesteramida con 10 % de éster, P6STE₁₀A₉₀. La nomenclatura utilizada para describir la poliesteramida es P6STE_xA_y, donde el dígito 6 indica el número de metilenos presentes en el diol y la diamina, siendo x e y los porcentajes de grupos éster y amida en la cadena polimérica. En todos los casos se tiene en cuenta la estabilidad de los polímeros, cuando se transforman térmicamente [3].

La nomenclatura utilizada para denominar las mezclas fue **M1110p** y **M610p**, donde **M** significa mezcla, **11**, **6** y **10** se refieren al nylon 11, nylon 6 y a la poliesteramida P6STE₁₀A₉₀, respectivamente, y **p** es la proporción, en peso, del nylon comercial en el sistema. En M1110p, las cantidades de nylon 11 utilizadas fueron de 25; 50 y 75 %, mientras que en M610p, solo se mezcló con el 50 % de ambos componentes.

En el trabajo, además de la caracterización física de los componentes, de la valoración inmediata de aspecto y consistencia tras la preparación de la mezcla y la utilización de la microscopía óptica, se realiza la determinación final de las propiedades mecánicas como criterio concluyente de compatibilidad. Se debe aclarar que debido a la incompatibilidad manifiesta de los sistemas estudiados, no se efectúa su caracterización física.

Caracterización

Viscosimetría: las medidas se realizan para la poliesteramida en un viscosímetro capilar Cannon-Ubbelohde tipo semi-micro (modelo 150) termostatizado a 25 ± 0,1 °C en un baño de agua. Se utiliza ácido dicloroacético como disolvente en el rango de concentraciones 1 a 0,35 %. El peso molecular se calcula a partir de la medida de la viscosidad intrínseca, aplicando los parámetros $K = 3,52 \cdot 10^{-3} \text{ dL} \cdot \text{g}^{-1}$ y $a = 0,551$ para el nylon 6,6 en ácido dicloroacético (DCA) y utilizando la ecuación de Mark-Houwink [27].

$$[\eta] = K \cdot [\overline{Mv}]^a \quad (1)$$

donde: K y a, dependen de la naturaleza del polímero, del solvente y de la temperatura.

Calorimetría diferencial de barrido (DSC) [28]: como técnica de análisis térmico se emplea para determinar la temperatura y entalpía de fusión de los componentes de las mezclas (ASTM D-3418-15) [29]. Se utilizó un calorímetro Perkin-Elmer DSC-4 con purga de nitrógeno y cápsulas cerradas de aluminio, conteniendo 5-10 mg de muestra. Las calorimetrías se llevaron a cabo con especímenes en forma de granza para los nylons comerciales y polvo de la síntesis de la poliesteramida, registrando un único barrido a velocidad de 20°C min⁻¹.

Preparación de películas. Control de la cristalinidad

Las películas se han formado en un molde hecho con hojas plegadas de papel de aluminio (la cantidad de hojas regula el espesor) de 35 x 35 mm que se sitúa entre las placas metálicas recubiertas también con hojas de aluminio y untadas con una leve capa de silicona para evitar la adherencia. Las placas metálicas se colocan entre los platos de una prensa térmica de laboratorio con control de temperatura y regulación de presión. El polímero se compacta por prensado (a 5 t de presión) en forma de pastilla, aplicando vacío durante 10 min. La pastilla se coloca en el centro del molde, de manera que cuando se alcance la temperatura de fusión y se aplique la presión de moldeo, fluya en todas direcciones con la misma intensidad. La compactación del polímero y una fluencia adecuada, permiten obtener películas sin microporos producidos por burbujas de aire o humedad, ni líneas de unión debidas al encuentro de flujos en direcciones opuestas que son causa de irregularidades y defectos. El tiempo de enfriamiento de las películas se ha regulado para alcanzar el enfriamiento completo, lo que permite obtener cristalinidades adecuadas a los estudios que se realizan.

Microscopía óptica. Evaluación de compatibilidad en las mezclas

En el trabajo se utiliza la microscopía óptica de polarización Nikon Labophot (Nikon Instruments Inc.) para valorar la homogeneidad de las películas obtenidas y la compatibilidad mediante el análisis del grado de segregación de los componentes en la mezcla.

Ensayos de tracción. Geometría de probetas. Condiciones

Los ensayos de tracción se llevaron a cabo en un minitensiómetro Miniature Materials Tester (Minimat) de Polymer Laboratories a temperatura y humedad determinadas. Se

utilizaron las normas ASTM D882-12 [30] y D1708-13 [31], usando probetas rectangulares de 30 x 3 mm y espesores de 0,25 - 0,3 mm. El ancho se midió con un proyector de perfiles Nikon modelo 6C, amplificando diez veces y verificando que los cortes fueran rectos y que no existieran grietas en los bordes. Las medidas del espesor se hicieron con un micrómetro modelo Uno-Check FE, calibrado para 0,05 y 0,295 mm. Todos los ensayos se efectúan con más de cinco probetas y se realizan a temperatura ambiente y velocidad de deformación constante de 1mm.min⁻¹. A partir de las curvas de tracción-deformación obtenidas, se determina la tensión máxima (σ_m , en MPa), módulo de elasticidad (E, en MPa) y elongación a rotura (ϵ_m , en %).

Resultados y discusión

Caracterización física y análisis térmico

La viscosidad intrínseca $[\eta]$ y el peso molecular viscosimétrico $[\overline{M}_v]$ se determinó por viscosimetría para la poliesteramida, mientras que la temperatura de fusión (T_m) y la entalpía de fusión (ΔH_m) para los componentes de las mezclas, se determinaron por DSC. Los resultados se exponen en la tabla 1. Los polímeros de partida son de tamaño adecuado y en todos los casos se aprecia estabilidad térmica, por lo que pueden ser procesados por fusión.

TABLA 1. CARACTERÍSTICAS DE LOS POLÍMEROS UTILIZADOS EN LAS MEZCLAS

Polímero	$[\eta]$ (dL g ⁻¹) ^a	$M_v \cdot 10^{-3}$ ^b	T_m (°C) ^c	ΔH_m (cal g ⁻¹) ^d
P6STE ₁₀ A ₉₀	2,13	114	221	6,4
Nylon 6	1,19	35	218	14,5
Nylon 11	1,12	33	190	13,6

^a Determinada en DCA para P6STE₁₀A₉₀a 25 ± 0,1 °C. Para los nylons comerciales se tomaron las del proveedor

^b Calculada aplicando la fórmula de Mark-Houwink para la poliesteramida. En las poliamidas comerciales, se tomaron del proveedor

^{c,d} Obtenidos por DSC en el primer barrido de calentamiento a 20 °C min⁻¹ y en atmósfera inerte.

Microscopía óptica. Evaluación de compatibilidad en las mezclas

A través de la microscopía óptica se distingue la homogeneidad de las películas de las mezclas, sin embargo se aprecia claramente, la segregación de los componentes en todos los sistemas estudiados, lo que revela la incompatibilidad de los sistemas estudiados. Las diferencias en el peso molecular y la alta cristalinidad de los componentes, puede ser la razón de la segregación que muestran las mezclas. En la figura 1 se presentan las microfotografías de películas obtenidas a partir de M61050,

M111025 y M111050 así como las de los nylons 6 y 11 y la poliesteramida P6STE₁₀A₉₀.

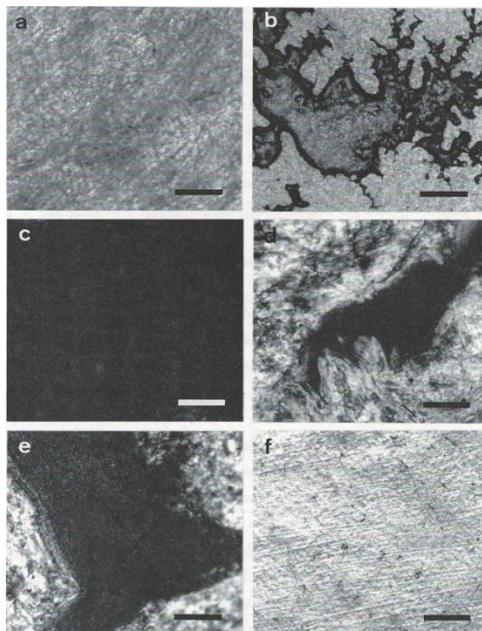


Fig. 1. Microfotografías de películas obtenidas de los componentes y las mezclas entre los nylons 6 y 11 y la poliesteramida P6STE₁₀A₉₀: a) Nylon 6; b) M61050; c) P6STE₁₀A₉₀; d) M111025; e) M111050; e) Nylon 11. Barra de escala equivalente a 250 μ m

Propiedades mecánicas de las mezclas

El comportamiento mecánico de M1110p y M610p, se evaluó con el objetivo de verificar si las propiedades mecánicas de las mezclas superaban la media de las de los componentes. Los resultados de los ensayos de tracción para las probetas secas se resumen en la tabla 2 y algunas curvas tensión-elongación se muestran en las figuras 2 y 3.

TABLA 2. PROPIEDADES MECÁNICAS DE LOS SISTEMAS M1110p Y M610p ^a

Compuesto	σ_m (MPa)	E (MPa)	ε_m (%)
Nylon 11	40	860	95
M111025	49	1200	9
M111050	30	1050	6
M111075	21	800	5
P6STE ₁₀ A ₉₀	70	2000	8
M61050	16	700	6
Nylon 6	50	900	55

^a Valores promedio de cinco ensayos realizados.

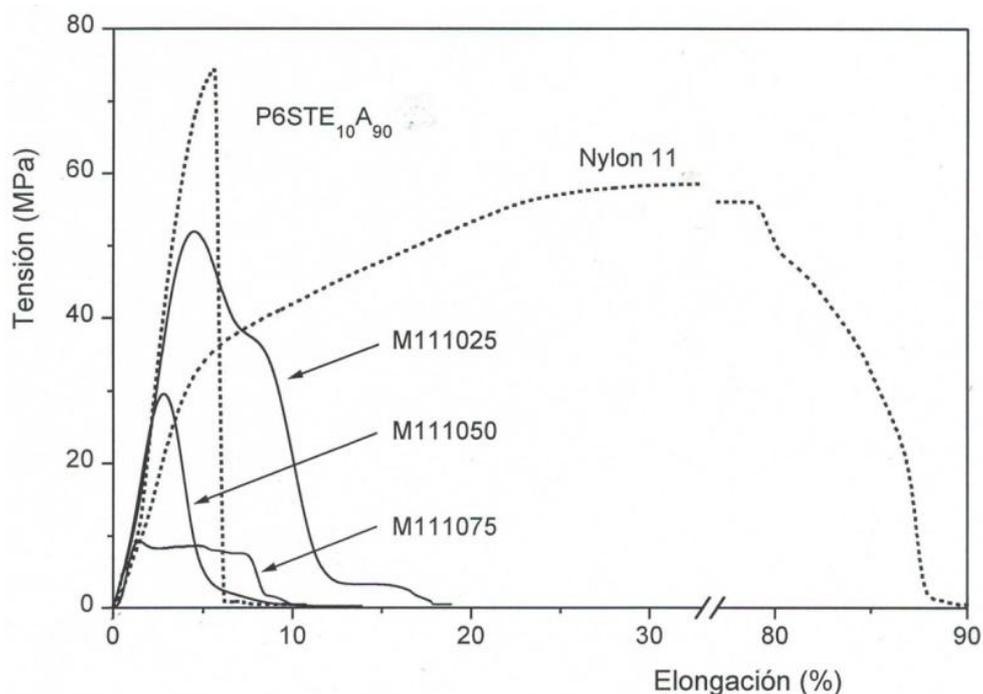


Fig. 2. Curvas tensión-elongación para probetas secas de los componentes y las mezclas M111025; M111050 y M111075

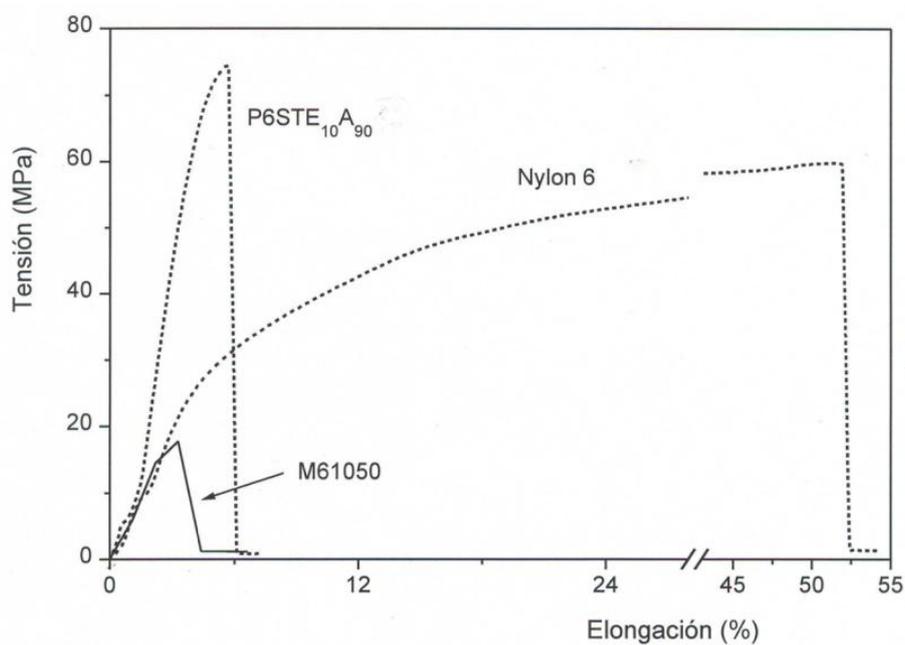


Fig. 3. Curvas tensión-elongación para probetas secas de los componentes y la mezcla M61050

Los resultados permiten concluir que los sistemas estudiados son incompatibles pues las propiedades mecánicas de las mezclas son claramente inferiores. El alargamiento a

rotura o elongación (ϵ_m) es particularmente indicativo de la incompatibilidad: las mezclas son frágiles como consecuencia de la segregación de los componentes.

Conclusiones

Las características mecánicas de las mezclas obtenidas a partir de los nylons 6 y 11 y la poliesteramida P6STE₁₀A₉₀, se encuentran disminuidas respecto al valor promedio de las de los componentes, lo que verifica su incompatibilidad observada por microscopía óptica. Las diferencias en el peso molecular y la alta cristalinidad de los componentes, puede ser la razón de la segregación que muestran las mezclas. El comportamiento mecánico que presentan M1110p y M610p, corresponde a sistemas poliméricos incompatibles, lo que limita su utilización con fines biomédicos.

Referencias bibliográficas

1. KULSHRESHTHA, A. K; VASILE, C. *Handbook of polymer blends and composites*. Ed. Rapra Technology Ltd. Shawbury, Shrewsbury, Shropshire, SY4 4NR, United Kingdom, 2003. ISBN: 1-85957-309-6
2. ROBESON, L. M. *Polymer Blends. A Comprehensive Review*. Ed. Carl Hanser Verlag Gmbh & Co. Munich, Germany, 2007. ISBN: 978-3-446-22569-5.
3. UTRACKI, L. A. *Polymer blends handbook. Vol. 1*. Published by Kluwer Academic Publishers. Dordrecht, The Netherlands, 2002. ISBN: 1-4020-1110-5.
4. BOU, J. J. Síntesis y caracterización de poliamidas derivadas del ácido tartárico. Tesis Doctoral, Universidad Politécnica de Cataluña, España, 1994. Disponible en: <https://upcommons.upc.edu/bitstream/handle/2117/93784/TJBS3de3.pdf>
Consultado: enero - 2018
5. PÉREZ RODRÍGUEZ, A. T. *et. al.* "Poly (ester amide)s derived from tartaric and succinic acids: changes in structure and properties upon hydrolytic degradation" *Journal of Applied Polymer Science*. 2000, **78**, 486-494. ISSN: 0021-8995
6. VIVAS DE MEFTAHI, M.; FRÉCHET, J. M. J. "Study of the compatibility of blends of polymers and copolymers containing styrene, 4-hydroxystyrene and 4-vinylpyridine". *Polymer*. 1988, **29**, 477-482. ISSN: 0032-3861

7. CHAN, C. H., KUMMERLÖWE, C., KAMMER, H. W. “Crystallization and melting behavior of Poly(3-hydroxybutyrate)-based blends”. *Macromol. Chem. Phys.* 2004, **205**, 664–675. ISSN: 1022-1352
8. ZHANG, K., MOHANTY, A. K., MISRA, M. “Fully biodegradable and biorenewable ternary blends from Polylactide, Poly(3-hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) and Poly(butylene succinate) with balanced properties”. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2012, **4**, 3091–3101. ISSN: 1566-2543
9. PACHEKOSKI, W. M.; MARCONDES AGNELLI, J. A.; BELEM, L. P. “Thermal, mechanical and morphological properties of Poly(hydroxybutyrate) and Polypropylene blends after processing”. *Materials Research*. 2009, **12** (2), 159-164. ISSN: 1516-1439
10. OLABISI, O. “Interpretations of polymer-polymer miscibility”. *Journal of Chemical Education*. 1981, **58** (11), 944-950. ISSN: 0021-9584
11. LEE, J. C.; TAZAWA, H.; IKEHARA, T.; NISHI, T. “Miscibility and crystallization behavior of Poly(butylene succinate) and Poly(vinylidene fluoride)”. *Polymer Journal*. 1998, **30** (4), 327-339. ISSN: 0032-3861
12. PEIXIANG XING, L. D. *et. al.* “Miscibility and crystallization of Poly(β -hydroxybutyrate) and Poly(p-vinylphenol) blends”. *Macromolecules*. 1997, **30**, 2726-2733. ISSN: 0024-9297
13. PAPAGEORGIU, G. Z.; GRIGORIADOU, I.; ANDRIOTIS, E.; BIKIARIS, D. N.; PANAYIOTOU, C. “Miscibility and properties of new Poly(propylene succinate)/Poly(4-vinylphenol) blends”. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2013, **52**, 11948–11955. ISSN: 0888-5885
14. XINYA, L.; WEISS, R. A. “Relationship between the glass transition temperature and the interaction parameter of miscible binary polymer blends”. *Macromolecules*. 1992, **25**, 3242-3246. ISSN: 0024-9297
15. KUO, S. W.; CHANG, F. C. “Studies of miscibility behavior and hydrogen bonding in blends of Poly(vinylphenol) and Poly(vinylpyrrolidone)”. *Macromolecules*. 2001, **34**, 5224-5228. ISSN: 0024-9297
16. SCHNEIDER, H. A. “Glass transition behavior of compatible polymer blends”. *Polymer*. 1989, **30**, 771-779. ISSN: 0032-3861

17. KRAUSE, S. "Compatible polymers". En: BRANDRUP, J. *et al. Polymer handbook*. New York: Wiley, 1989, pp. 347-370. ISBN: 0-471-81244-7.
18. FOX, D.; ALLEN, R. B. "Compatibility". En: BEACH, W. F. *et al. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. New York: John Wiley & Sons. vol. 3, 1989, pp. 758-775. ISBN: 0471887897
19. CHAN, C. H.; KAMMER, H. W. "Thermal properties of blends comprising poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) and epoxidized natural rubber". *Polym. Bull.* 2009, **63**, 673–686. ISSN: 0170-0839
20. BUTHAINA, A. I.; KARRER M. K. "Influence of polymer blending on mechanical and thermal properties". *Modern Applied Science*. 2010, **4** (9), 157-161. ISSN: 1913-1852
21. KANG, T. K. *et al.* "Properties of Poly(Butylene terephthalate)/functionalized polyolefin blends". *Polymer Engineering and Science*. 1997, **37** (3), 603-614. ISSN: 1548-2634
22. VAIDYA, U. R.; BHATTACHARYA, M.; ZHANG, D. "Effect of processing on the dynamic mechanical properties of starch and anhydride polymer blends". *Polymer*. 1995, **36** (6), 1179-1188. ISSN: 0032-3861
23. ELLIS, T. S. "Influence of structure on phase behavior of polyamide blends". *Macromolecules*. 1991, **24** (13), 3845–3852. ISSN: 0024-9297
24. ELLIS, T. S. "[Mixing relationships in aliphatic polyamide blends](#)". *Polymer*. 1992, **33** (7), 1469-1476. ISSN: 0032-3861
25. ELLIS, T. S. "[Miscibility of polyamide blends: effects of configuration](#)". *Polymer*. 1995, **36** (20), 3919-3926. ISSN: 0032-3861
26. PÉREZ RODRÍGUEZ, A. T. *et al.* "Propiedades de mezclas obtenidas a partir de poliamidas y poliesteramidas derivadas de los ácidos tartárico y succínico". *Rev. Cubana de Química*. 2018, **30** (3), 505-521. ISSN: 2224-5421
27. ELIAS, H. G.; SCHUMACHER, R. "Über das Lösungsverhalten von Nylon 6,6". *Makromolekulare Chemie*. 1964, **76**, 23-53. ISSN: 1521-3900
28. TURI, E. A. *Thermal Characterization of Polymeric Materials*. 2nd Edition. New York: Academic Press, 1997. ISBN: 0127037837

29. ASTM D3418-15: Standard Test Method for Transition Temperatures and Enthalpies of Fusion and Crystallization of Polymers by Differential Scanning Calorimetry. ASTM International. West Conshohocken, PA, 2015.
30. ASTM D882-12: Standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting. American Society for Testing and Materials. ASTM International. West Conshohocken, PA, 2012.
31. ASTM D1708-13: Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics by Use of Microtensile Specimens, ASTM International. West Conshohocken, PA, 2013.