

104
2 ej.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

COMPORTAMIENTO MECANICO DE CEMENTOS
POLIACRILICOS Zn O/APA (OXIDO DE
ZINC/ACIDO POLIACRILICO):

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A:
AURELIO VAZQUEZ VAZQUEZ



MEXICO, D. F.

1989

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



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 está 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.

COMPORTAMIENTO MECANICO DE CEMENTOS POLIACRILICOS ZnO/APA
(Oxido de Zinc/Acido Poliacrílico)

CONTENIDO

	página
CAPITULO I. INTRODUCCION.	1
CAPITULO II. CONCEPTOS GENERALES.	2
ACIDO ACRILICO.	2
a) Propiedades físicas.	2
b) Propiedades químicas.	8
c) Aspectos económicos.	7.
ACIDO POLIACRILICO.	10
a) Métodos de obtención.	11
b) Propiedades físicas.	14
c) Propiedades químicas.	23
d) Aspectos económicos.	26
CEMENTOS POLIELECTROLITICOS.	29
a) Tipos.	31
b) Propiedades.	35
c) Aplicaciones.	40
CAPITULO III. PARTE EXPERIMENTAL.	46
a) Materiales (caracterización).	48
b) Determinación del peso molecular del ácido poliacrílico.	46
c) Ensayos mecánicos.	47.
d) Manufactura de moldes.	49

CAPITULO IV.	ANALISIS Y DISCUSION DE RESULTADOS.	51
CAPITULO V.	CONCLUSIONES.	76
CAPITULO VI.	BIBLIOGRAFIA.	79
	Apéndice A. Métodos diversos de obtención de Acido Acrílico.	81
	Apéndice B. Reacciones típicas de Acido Acrílico.	93
	Apéndice C. Métodos de Polimerización de Acido Acrílico	98
	Apéndice D. Espectros de Infrarrojo para APA y derivados.	105
	Apéndice E. a) Programa en Basic para Calculo de Parámetros Mecánicos.	107
	b) Resultados de Ensayos Mecánicos de Cementos Poliacrílicos.	108

CAPITULO I

INTRODUCCION.

La Universidad, siendo una casa de estudios e investigación neta, está comprometida con el país para desarrollar tecnologías nuevas que traten de sustituir la importación de productos extranjeros generando recursos humanos y materiales nuevos de alta utilidad y competitivos comercialmente.

Es por ello que el siguiente trabajo tiene como objetivo implementar las bases de investigación y desarrollo de cementos poliacrílicos, que son compuestos relativamente nuevos, los cuales debido a sus propiedades mecánicas y adhesivas tienen una gran aplicación como cementos en el campo dental y quirúrgico.

Asimismo esta investigación se basa en el hecho de que actualmente la gran mayoría de los cementos dentales en el país son de importación y por otro lado que existe la factibilidad de obtenerlos ya que en nuestro país se producen algunos de los reactivos y materias primas necesarias para su manufactura.

Paralelamente, este trabajo tienen la finalidad de preparar a los participantes en esta área de materiales compuestos y fenómenos de adhesión conformando una infraestructura tecnológica capaz de desarrollar cementos poliacrílicos en nuestro país.

CAPITULO II

CONCEPTOS GENERALES.

ACIDO ACRILICO.

El ácido acrílico ha sido conocido desde el siglo pasado⁽¹⁾, al igual que su polímero, sin embargo la historia de los acrílicos empezó propiamente en 1901, año en el cual Röhm en Tübingen dió a conocer los resultados de una investigación de la preparación y propiedades de ésteres de ácido acrílico. Posteriormente Röhm asociado con Haas construyeron una planta para la producción de acrilatos en Alemania. Aparte de los Laboratorios de Röhm & Haas en Alemania y América, trabajos importantes en el desarrollo de este campo fueron llevados a cabo por Du Pont, ICI, y IG Farbenindustrie.

El ácido acrílico es un monoácido orgánico de naturaleza olefínica, denominado por la I. U. Q. P. A. como ácido 2 propenoico y cuya estructura es la siguiente:



El ácido acrílico, fué preparado por primera vez por la oxidación de la acroleína en 1843 y su polimerización se efectuó después en 1872.

El uso primario del ácido acrílico es como intermediario en la producción de poliácrilatos. Además el polímero como ácido y como sal de sodio actúa como floculante y dispersante de emulsiones poliméricas. En el APENDICE A podemos observar los métodos de obtención industrial utilizados en años recientes.

PROPIEDADES FISICAS.

A temperatura ambiente el ácido acrílico glacial es un líquido incoloro, transparente con olor penetrante parecido al ácido acético, inflamable, volátil, medianamente tóxico. A bajas temperaturas congela en cristales incoloros. Es miscible en agua, metanol, etanol, benceno, cloroformo, éter etílico, acetona y

solventes similares a excepción del éter de petróleo. (ver Tablas I, II, III y IV).

TABLA I

PROPIEDADES FISICAS DEL ACIDO ACRILICO ⁽¹⁾			
PROPIEDAD	% DE ACIDO	TEMPERATURA °C	VALOR
Peso molecular, gr/grmol			72.06
Punto de fusión, °C	99.3		13.5
	99.0		13.2
Indice de refracción	99.3	25	1.4185
	99.0	25	1.4182
	99.0	20	1.4202
	glacial	20	
	99.3	25	1.149
	99.0	25	1.156
Viscosidad . mPa.s		20	1.232
		25	1.149
		25	380°C
Temperatura crítica			5.06
Presión crítica MPa			
Calor de polimerización -ΔH Kcal/grmol			18.5
	glacial		
Punto de flasheo, °F	99.3		155
Cte. de disociación		25	5.5 E-5
PKa			4.26

TABLA II

PRESION DE VAPOR DE ACIDO ACRILICO A VARIAS TEMPERATURAS ⁽⁴⁾							
T, °C	0	20	40	60	100	120	141
P, KPa	0.31	1.03	2.93	7.2	33.2	63.3	101.3

TABLA III

DENSIDAD DE ACIDO ACRILICO A VARIAS TEMPERATURAS ⁽¹⁾		
TIPO	TEMPERATURA °C	DENSIDAD gr/cm ³
glacial sólido	10	1.08
glacial sólido	12	1.062
glacial líquido	16	1.062
glacial líquido	20	1.051-1.050
glacial líquido	25	1.045-1.044
glacial líquido	30	1.038
90.04%	30	1.0506
87.1%	30	1.0526
78.0%	30	1.0544
53.5%	30	1.0459
50.0%	30	1.0438
25.3%	30	1.0249
glacial líquido	50	1.018

TABLA IV

PROPIEDADES TERMOQUIMICAS DE ACIDO ACRILICO ⁽¹⁾	
PROPIEDAD	VALOR
Capacidad calorífica, Cal/g°C, a 25°C	0.66
Coefficiente de expansión cúbica, grados ⁻¹ a 20-25°C	9.76 x10 ⁻⁴
Calor de combustión (Clq), Kcal/gmol	327.3
Calor de formación (Clq), Kcal/gmol	-91.5
Calor de Neutralización, Kcal/gmol	-13.85
Calor de vaporización, Kcal/gmol	10.9
Calor de fusión, cal/gr	37.02

INHIBICION Y ALMACENAMIENTO.

El ácido acrílico existe como solución acuosa a diferentes concentraciones, el más común es el ácido acrílico glacial.

El ácido acrílico glacial tiende a polimerizar fácilmente y su polimerización es promovida por la luz y calor. Las soluciones que contienen arriba de un 10% de este ácido deben almacenarse bajo refrigeración en presencia de un inhibidor, esta refrigeración debe ser arriba de su temperatura de fusión (18-20°C) para evitar calentamientos locales y polimerizaciones incontrolables en el momento de fundirlo. Las muestras de laboratorio pueden almacenarse bajo congelamiento pero deben fundirse cuidadosamente.

Los inhibidores comúnmente utilizados comercialmente y en sus niveles apropiados de uso son: azul de metileno- 1%, hidroquinona-1% en presencia de oxígeno; N,N'-difeníl-p-fenilén-diamina, 0.05 % y el monometiléter de hidroquinona, 0.05%-1%.

El inhibidor se puede liberar del monómero glacial por tratamiento con adsorbentes disponibles tales como arcilla de bentonita activada, la cual remueve el azul de metileno ó por destilación a presión reducida. Aún a presiones reducidas la destilación de estos monómeros es difícil ya que tiende a polimerizar rápidamente. Durante la destilación el recipiente debe contener un inhibidor no volátil (sales de cobre) y la columna con el condensador se deben empacar con hélices de cobre o en caso contrario aplicar un inhibidor volátil tal como el óxido nítrico.

CORROSIVIDAD.

El ácido acrílico glacial con una concentración del 99% tiene una acción corrosiva sobre metales tales como, el hierro y el acero esta información la podemos observar en la Tabla V.

Así mismo debe evitarse el contacto con la piel, ojos, boca, e inhalaciones. La dosis letal en ratas es de 340 mg/Kg aplicado por vía oral, 3600 mg/m³ por inhalación y 280 mg/Kg en conejos aplica-

TABLA V

CORROSION DE METALES POR ACIDO ACRILICO AL 99 %⁽¹⁾

METAL	TIPO	TEMPERATURA °C	PENETRACION pulg/año
Aluminio	5052-H34	25	1.5 E-3
Acero inoxidable	T-304	25	1.4 E-3
Acero inoxidable	T-316	25	5.3 E-3
Cobre		25	3.2 E-3
Cobre		50	40.0 E-3

PROPIEDADES QUIMICAS.

El Acido acrilico reacciona bajo reacciones características de los compuestos insaturados, ácidos carboxílicos alifáticos y ésteres.

La alta reactividad se debe a los dos centros insaturados situados en una posición conjugada. El carbón β polarizado por el grupo carboxilo, actúa como electrófilo, esto favorece la adición de una larga variedad de nucleófilos e hidrógenos activos al grupo vinilo. Además el doble enlace $-C=C-$ favorece las reacciones de adición, iniciadas por radicales libres, reacciones de Diels-Alder, reacciones con dienos y reacciones de polimerización.

El grupo carboxilo es sujeto a reacciones de desplazamiento típicas de ácidos alifáticos y ésteres, tales como esterificación y trans-esterificación.

Las reacciones de adición del grupo vinilo, y carboxilo especialmente con reactivos bifuncionales, constituyen una ruta conveniente para obtener sustancias policíclicas y heterocíclicas. El

ácido acrílico y sus ésteres polimerizan fácilmente ya que la reacción es catalizada por luz, calor, y peróxidos e inhibida por estabilizadores, tales como éter monometílico de hidroquinona o la hidroquinona misma. Los inhibidores fenólicos son solamente efectivos en presencia de oxígeno. La alta exotermicidad y polimerización espontánea del ácido acrílico es extremadamente violenta.

En el APENDICE B se presentan las reacciones típicas del ácido acrílico.

ASPECTOS ECONOMICOS.

La Tabla VI muestra la producción y ventas del ácido acrílico de los años de 1956-1961. Esta Tabla muestra un incremento constante en la producción y en el valor de ventas en la Unión Americana.

TABLA VI
PRODUCCION Y VENTAS DE ACIDO ACRILICO ⁽¹⁾

AÑO	PRODUCCION miles de lb	VENTAS miles \$ U.S.	VALOR miles \$ U.S.
1961	12188		
1961		1020	508
1959		565	348
1958	599	297	278

En años anteriores nuestro país ha resultado ser importante importador de ácido acrílico; en la Tabla VII se encuentra la información de los años, valor de las importaciones y precios medios del producto adquirido.

TABLA VII

IMPORTACIONES DE ACIDO ACRILICO ⁽¹⁾

EMPRESA	VALOR	PARTICIPACION VOLUMEN		PRECIO	
	COMERCIAL Dls U.S.	%	Kg	%	Dls/Kg
ANO 1985	1,719,534		4,309,993.0		1.31
NALCOMEX SA DE CV	96,793	5.0	64,501	5.63	1.5
ROHM AND HAAS MEX SA DE CV	1,003,692	59.0	703,875	83.73	1.43
BASF DE MEXICO SA DE CV	207,429	12.0	182,581	12.0	1.1
NEGOCIACION ALVI SA	52,610	3.0	39,404	3.06	1.34
ALCOHOLES Y QUIMICA	74,519	4.0	96,024	4.33	0.76
ANO 1986	2,077,823		1,588,044.0		1.31
NALCOMEX SA DE CV	195,724	9.47	199,738	10.06	1.23
ROHM AND HAAS MEX SA DE CV	1,310,605	63.06	907,967	57.2	1.44
BASF DE MEXICO SA DE CV	232,828	5.6	221,347	7.0	1.045
NEGOCIACION ALVI SA	49,370	2.38	50,009	3.15	1.00
ANO 1987	3,044,719		2890310.6		1.13
NALCOMEX SA DE CV	312,547	10.2	259,305	9.6	1.14
ROHM AND HAAS MEX SA DE CV	1,858,049	61.02	722,209	64.01	1.08
BASF DE MEXICO SA DE CV	931159	10.8	281,657	5.236	1.1

continuación Tabla VII.

AÑO 1988	1,204,642		947,162.6		1.27
NALCOMEX					
SA DE CV	180,209	15.0	140,287	14.81	1.28
ROHM AND HAAS					
MEX SA DE CV	501,758	41.65	461,309	48.7	1.09
BASF DE MEXICO					
SA DE CV	149,214	12.4	97,269	10.23	1.53
QUIMICA					
BLANTEX SA CV	62,285	5.2	39,599	4.2	1.57
NEGOCIACION					
ALVI SA	101,082	8.4	80,287	8.5	1.26

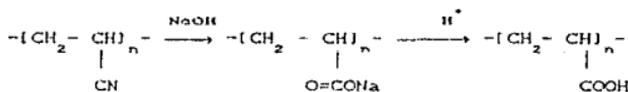
*Empresas que participaron con más del 3%.

ACIDO POLIACRILICO.

MÉTODOS DE OBTENCIÓN.

La polimerización del ácido acrílico, puede realizarse en solución acuosa via radicales libres e mediante el uso de iniciadores redox ó bien en medio no acuoso, obteniéndose APA (ácido poliacrílico) con distinto peso molecular en función de las condiciones de polimerización (temperatura, tipo de iniciador, pH, etc.).

El ácido acrílico y metacrílico pueden ser sintetizados por polimerización o copolimerización del monomero, o por hidrólisis de ésteres poliacrilatos o de poliacrilonitrilo.



La polimerización del ácido acrílico se puede efectuar por los métodos generales empleados para otros monómeros vinílicos.



Así por ejemplo por radicales libres usando persulfato de amonio como iniciador en un intervalo de temperatura de 80-90°C se obtiene un peso molecular de 23,000 y una eficiencia del 85%. La polimerización a bajas temperaturas (10°C) utilizando iniciadores redox activados por pequeñas cantidades de ion ferrico y por purgas con N₂ para remover el O₂ molecular (inhibidor de la reacción) reporta pesos moleculares similares.

En el APENDICE C se detallan éstos métodos de polimerización a nivel laboratorio, dependencia de la velocidad de polimerización y algunos datos importantes de copolimerización.

PROCESO INDUSTRIAL.

El método comercial utilizado actualmente para polimerizar ácido acrílico es el método de polimerización en emulsión.

Los volúmenes del reactor varían dependiendo de las necesidades del mercado entre <1,000 y >10,000 gal.

La mezcla de monómero es preparado por transporte de materias primas de los silos de almacenamiento (RS-1,2...d-2) al tanque V6 agitando y manteniendo la temperatura de 10 a 15°C. Simultáneamente, la alimentación de catalizador y activador es preparada en V3 y V4. La precarga en el re-hervidor también se completa. Todas las cargas se miden en tanques pesadores ó celdas de carga para asegurar la reproductibilidad del proceso.

El proceso batch se inicia por adición de emulsión de monómero al reactor, ajustando la temperatura de carga y burbujeando N_2 . Esta precarga es adiabáticamente polimerizada por adición de iniciador activador y promotor .

A baja conversión la temperatura del batch se incrementa de 10 a 58°C y se inicia la adición gradual de la mezcla de monómero remanente junto con catalizador y activador .

Durante al adición gradual se deben controlar tres variables críticas que son: agitación, control de temperatura y estabilidad de la mezcla monomérica.

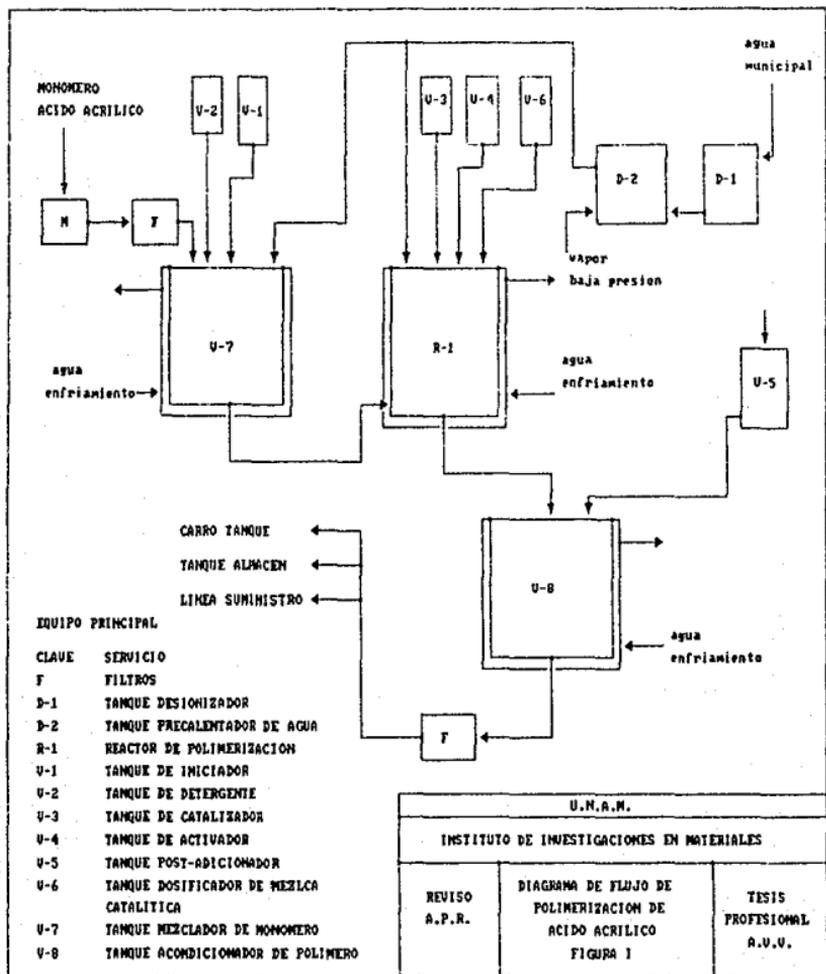
La temperatura del refrigerante (agua) va de 5 a 10°C, las adiciones de monómero, catalizador, y activador son adicionadas respectivamente. La reacción se completa en 4.3 hrs, y después el reactor es descargado a V7.

En el tanque V7 se agregan dosis neutralizadoras y bactericidas. El neutralizador provee estabilidad a la emulsión polimérica a su vez que el bactericida, evita el crecimiento de bacterias y hongos. La temperatura del tanque se mantiene a un nivel adecuada para evitar el enfriamiento que traería consigo el aumento brusco en la viscosidad de la emulsión.

TABLA VIII

EQUIPO UTILIZADO EN LA MANUFACTURA DE EMULSION DE ACIDO POLIACRILICO (a)			
CLAVE DEL EQUIPO	FUNCION	TAMANO (gal)	MATERIAL DE CONSTRUCCION
RS.1,2,3	almacenamiento de materias primas	3,000 120,000	Acero, SS, polister reforzado.
D1	lechos desionizadores de agua	3,000	Posinas intercambiadoras de iones, acero.
D2	D1 almacenamiento de agua y precalentador.	10,000	304 SS
V1	MMA tanque pesador	200	304 SS
V2	tanque pesador de detergente	600	304 SS
V3	tanque pesador de catalizador	380	316 SS
V4	tanque pesador de activador	380	316 SS
V5	tanque pesador de post-adiciones	500	304 SS
V5	tanque mezclador de monomero	10,000	316 SS
V7	tanque mezclador de post-adiciones	12,500	304 SS
R1	reactor	10,000	Vidriado, acero.
F1	prefiltración	al proceso ~ 200 gal/min	
F2	filtración final	al proceso ~ 200 gal/min	
P1	bombeo de producto	al proceso ~ 200 gal/min	
PS-1,2,3....	almacenamiento del producto		

La Figura I representa el diagrama de flujo de este proceso.



La etapa siguiente consiste en la filtración de la emulsión para eliminar cualquier rastro de gel y sólidos suspendidos.

Cuando la emulsión se estabiliza, se dirige a los sistemas de almacenamiento o transporte, los cuales pueden consistir en carros tanque, ferrocarril ó tanque de almacenamiento.

PROPIEDADES FÍSICAS.

Propiedades Térmicas.

Cuando el APA es calentado a 200°C en vacío ocurre una reacción de depolimerización, la cual libera una pequeña cantidad de agua para formar ácido anhídrido-polimetacrílico. Este ácido consiste principalmente de 6 anillos semejantes al anillo formado en la polimerización del anhídrido metacrílico. Sin embargo el polímero formado por calentamiento es distinto del formado por polimerización del anhídrido, conteniendo suficientes entrecruzamientos para ser insoluble. Los entrecruzamientos formados por calentamiento no se pueden romper bajo tratamiento prolongado con agua pero sí por álcalis. Calentando el APME a 350°C se obtiene una rápida descomposición a CO₂ e hidrocarburos volátiles. La descomposición de ácido poliacrílico es similar exceptuando que el monómero no se forma. Cuando el APA es calentado en N₂ a una velocidad de 10°C/min la formación del anhídrido inicia a 250-280°C y el polímero llega a ser insoluble. Con sobrecalentamiento el anhídrido se descompone y a los 400°C la descomposición llega a ser rápida.

Tanto el APA como el APME son sólidos claros quebradizos que no pueden ser moldeados, el APME, el cual es soluble en el monómero forma formas claras si el calor es controlado durante la polimerización, pero el APA el cual es insoluble en su monómero no lo es.

La temperatura de transición vítrea ha sido reportada para APA como 106°C medidos por técnicas dilatométricas y en las cercanías de 130°C para APME basada en resonancia espectroscópica magnética nuclear.

SOLUBILIDAD.

Cuando el APA y el APME se secan bajo condiciones suficientemente suaves para prevenir el entrecruzamiento (Ejem: por liofilización), estos polímeros son extremadamente solubles en agua aún cuando sus pesos moleculares sean de 1,000,000 o mayores. Sin embargo si el polímero es rigurosamente secado, especialmente a altas temperaturas su solubilidad es sustancialmente disminuida. La exposición de APA y APME a aire húmedo trae como consecuencia la absorción de humedad por parte de estos rápidamente. Una muestra de APME absorbe 8% de humedad cuando es expuesta a la atmósfera por 10 min. Los porcentajes de equilibrio de humedad absorbida por el APA y su sales a distintas humedades relativas, se muestran en la Figura II.

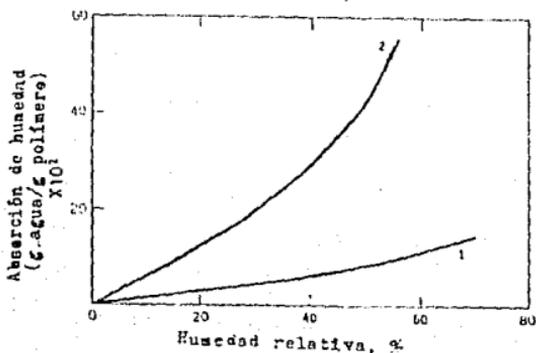


FIGURA II. Grafica de Absorción de Humedad VS Humedad relativa del aire, para 1.-Acido poliácrico y 2.- Acido polimetacrílico.

La Tabla IX muestra los resultados de las pruebas de solubilidad de APA y APME (Acido polimetacrilico) en distintos solventes. En estas pruebas de solubilidad el polimero fué descrito como soluble si 0.1 a 0.2 gr se disolvian en 10 ml de solvente.

TABLA IX

SOLUBILIDAD DE APA Y APME A 25°C ⁽⁴⁾		
SOLVENTE	APA	APME
agua	sol	sol
dioxano	sol	sol
dimetilformamida	sol	sol
etanol	sol	sol
metanol	sol	sol
2-propanol	sol	sol
acetona	insol	insol
propilén carbonato	insol	insol
etilén carbonato	insol	insol
éter etílico	insol	insol
benceno	insol	insol
ciclohexano	insol	insol

Existen algunos espectros de análisis infrarrojo y raman que indican que los dímeros hidratados y no hidratados del tipo mostrados en la Figura III están presentes en soluciones acuosas de ácido acrílico y APA y que los dímeros no hidratados están presentes en polímeros secos. Es posible que la dificultad en disolver el APA rigurosamente secado resulte no solamente de los entrecruzamientos debidos a la formación de anhídridos sino también de los entrecruzamientos por enlaces de hidrógeno entre grupos carboxilo.

En el APENDICE D se presentan algunos espectros de Infrarrojo correspondientes a Acido Poliácrico y derivados.

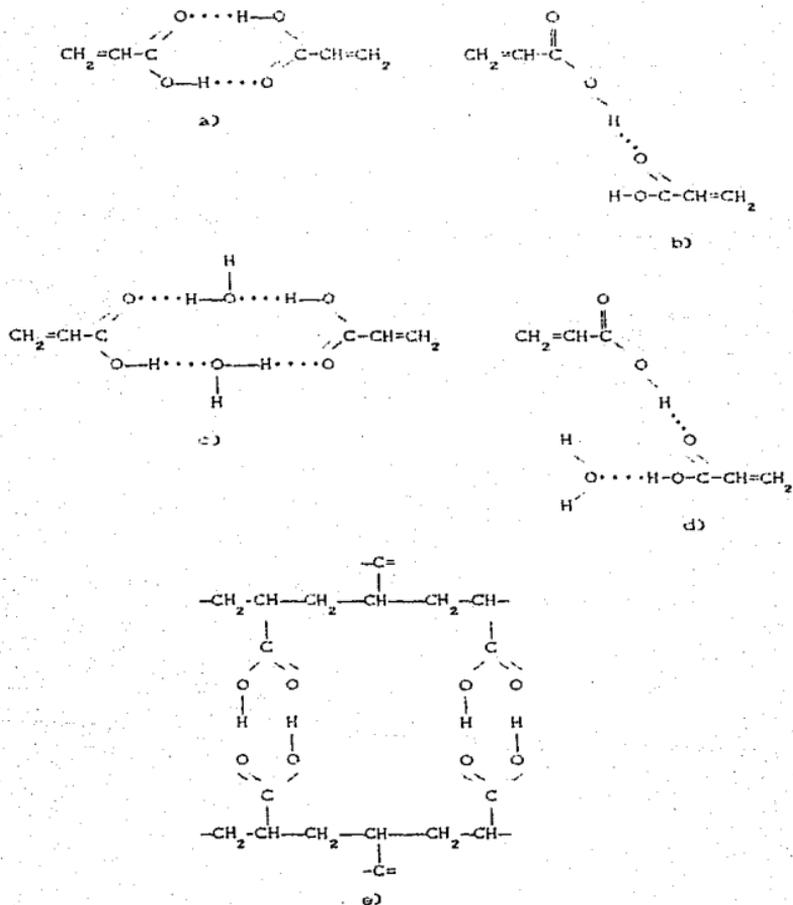


FIGURA III. Algunos de los dímeros de Acido acrílico (a-d) y Acido poliacrílico (e) encontrados por espectroscopia infrarroja y Raman.

TEMPERATURA DE PRECIPITACION.

La solubilidad del ácido acrílico, varía de manera compleja con la concentración, temperatura y ampliamente con el porcentaje de neutralización. Estos efectos pueden ser considerados en términos de la temperatura de precipitación o temperatura crítica de solución T_p , la cual es la temperatura a la que la solución de polímero sufre cambios de distribución de fases, adquiriendo una tonalidad turbia por separación del polímero del solvente.

La solubilidad del ácido poliacrílico se hace menor a medida que la temperatura disminuye, pero la precipitación de este ácido no ocurre normalmente por enfriamiento a menos que la concentración y el peso molecular del polímero sea muy alta. En dioxano la solubilidad del APA disminuye a medida que la temperatura se aumenta, fenómeno que no es muy común en compuestos con enlaces de hidrógeno. La gráfica de la Figura IV muestra de temperatura de precipitación contra concentración de polímero, para una solución de poliacrilato de sodio disuelta en una solución al 1.5N de bromuro de sodio. Dicha gráfica muestra que la solución conteniendo 1% de polímero es transparente a temperatura ambiente pero se separa en dos fases a temperaturas menores de 10°C .



FIGURA IV. Gráfica de Temperatura de precipitación vs Concentración de soluciones de APA en bromuro de sodio 1.5 N.

Existen sales que pueden provocar la turbiedad en la solución de APA; incluso en aquellas soluciones con concentraciones tan pequeñas de polímero (0.2-1%).

Estas sales son en orden decreciente de efectividad: LiCl (0.9) $>$ NaCl (1.1) $>$ NH_4Cl (1.8) $>$ KCl (2.5), los paréntesis indican la normalidad a la cual precipita el polímero.

El efecto de las sales sobre la solubilidad se refleja en el hecho de que la temperatura de precipitación del APA disuelto en una solución de HCl al 0.01 N se eleva de 0 a 55°C cuando la normalidad del NaCl añadido se incrementa de 0 a 2.5 N.

La solubilidad del APA depende del grado de neutralización. Una solución de APA en HCl 0.01N conteniendo de 0.5-1% de polímero se pone turbia en NaCl al 0.4N. Si el polímero se neutraliza en un 20% se requiere NaCl 0.9N para precipitarla y al 40% de neutralización se necesita NaCl al 1.55 N.

Cuando el APA está neutralizado su solubilidad en agua es reducida, las sales 1-2 (CaCl_2) ó 2-1 (Na_2CO_3) trabajan más efectivamente que las 1-1 (NaCl). El APA en solución de HCl al 0.01N requiere de una solución de NaCl al 1.1N para su precipitación, mientras que se requiere solamente de una solución al 0.8N de CaCl_2 ó MgSO_4 al 0.6N para lograr el mismo efecto.

La naturaleza de la estructura del polímero tiene efectos en su solubilidad. Si se incrementa su isotacticidad disminuye su solubilidad, el incremento en su peso molecular también incrementa la temperatura de precipitación y se hace menor si éste disminuye. Como ejemplo, las soluciones de APA neutralizadas en una tercera parte y en una solución de HCl al 1.245N tienen una temperatura de precipitación de 31°C con un peso molecular de de 800,000 y 25°C cuando su peso molecular es de 134,000.

Si la temperatura crítica de precipitación se grafica contra $1/\text{PM}^{1/2}$, donde PM es el peso molecular promedio del APA, se obtiene una línea recta que puede ser extrapolada para dar el valor de la

temperatura crítica de precipitación para un polímero con un peso molecular infinito. Esta temperatura llamada Temperatura θ es de especial interés porque es la temperatura a la cual en el solvente dado, las moléculas tienen sus dimensiones sin perturbar. En la Tabla X se puede observar estas temperaturas para APA en distintos solventes.

TABLA X

TEMPERATURAS θ DE ACIDO POLIACRILICO EN VARIOS DISOLVENTES ⁽¹⁾		
SOLVENTE	% NEUTRALIZACION	TEMPERATURA °C
Dioxano	0	30
NaCl, 1.245N aq	33	32
NaSCN, 1.00N aq	100	16
NaSCN, 1.25N aq	100	30
NaSCN, 1.50N aq	100	40
NaBr, 1.50N aq	100	15

VISCOSIDAD DE SOLUCIONES DILUIDAS.

Cuando el APA se disuelve en dioxano, medio no ionizable para el polímero, la viscosidad específica se expresa como:

$$\eta_{esp} = (\eta - \eta_0) / \eta_0 \quad \dots \text{IIa}$$

donde:

η_{esp} = viscosidad específica.

η = viscosidad de la solución
polímero-disolvente.

η_0 = viscosidad del disolvente puro.

al efectuar el cociente de la viscosidad específica entre la concentración, obtenemos la viscosidad reducida.

$$\eta_{red} = \eta_{esp} / c \quad \dots \text{IIb}$$

donde:

η_{red} = viscosidad reducida.

η_{esp} = viscosidad específica.

c = concentración en gr/ml.

La η_{red} varía linealmente con la concentración y sobre un rango de concentraciones de 0-5% (dependiendo del peso molecular), siguiendo la ecuación de Huggins'.

$$\eta_{red} = [\eta_{in}] + K'c [\eta_{in}]^2 \quad \dots IId$$

donde:

$[\eta_{in}]$ = viscosidad intrínseca.

c = concentración en gr/unidad del volumen de solución.

K' = Cle de Huggins' a 30°C. Para APA a 30°C vale 0.25-0.3.

La viscosidad intrínseca, es una medida del volumen ocupado por una molécula de polímero aislado en el solvente particular.

La viscosidad intrínseca del polielectrolito en medio no iónico se puede relacionar con el PM por la misma ecuación que puede relacionar la viscosidad intrínseca de polímero neutro con su PM:

$$[\eta_{in}] = K PM^\alpha \quad \dots IIId$$

donde K y α son ctes. que dependen del sistema polímero-solvente a temperatura constante y M es el peso molecular promedio del polímero. Para APA en dioxano a 30°C, $K=8.5 E-4$ y $\alpha=0.5$, cuando la $[\eta_{in}]$ está expresada en dl/gr⁽⁴⁾.

Cuando las soluciones acuosas de poliácidos son neutralizadas las moléculas se expanden, motivo por el cual las soluciones acuosas de polisales de sodio y potasio tienen mucha mayor viscosidad que las soluciones acuosas no neutralizadas.

Durante la neutralización, la viscosidad específica se eleva rápidamente entre 20 y 50% de la neutralización, llegando a un valor máximo aproximadamente al 70%; y después al 80% de la neutralización la viscosidad empieza a decrecer, lentamente, como resultado

del incremento de electrolito en solución.

Solamente el efecto polielectrolítico ha sido eliminado por adición de un electrolito de peso molecular bajo, la gráfica de η_{sp}/c contra c es lineal a bajas concentraciones entre 0-0.5% y se puede usar para extrapolar η_{sp}/c a disolución infinita.

Valores de K' de 0.35-0.40 han sido reportadas para APA no neutralizado en soluciones de NaCl con concentraciones arriba de un 0.5N y un valor de 0.4 ha sido observado con APA neutralizado 85% disuelto en solución de nitrato de sodio al 2N.

Como la concentración de sal se incrementa, la molécula se contrae y la viscosidad intrínseca disminuye. Esta disminución se aprecia más a bajas concentraciones salinas; por ejem: el valor de $[\eta]_{in}$ a 27.5°C para muestra de APA fraccionada con un peso molecular de 50000 fué de 4.0 dl/gr en una solución de NaCl al 0.115N de 2.0 en la misma solución al 0.575N y de 1.1 en una solución al 2.3N.

TABLA XI

CONSTANTES. VISCOSIDAD INTRINSECA Y PH PROMEDIO PARA		APA Y PANA ⁽¹⁾		
FORMA	SOLVENTE	TEMPERATURA °C	CONSTANTES	
			K E-4 dl/gr	α
Na	NaBr, 1.50N aq	15	12.4	0.5
H	NaCl, 1.00N aq	25	3.75	0.64
Na	NaOH, 2.00N aq	25	10.5	0.54
H	dioxano	30	8.5	0.5

PANA (poliacrilato de sodio).

VISCOSIDAD DE SOLUCIONES CONCENTRADAS.

La viscosidad de soluciones de APA a concentraciones mayores de 3% se incrementa rápidamente, a medida que aumenta la concentración.

Cuando se efectúan medidas a bajas velocidades de corte la viscosidad se incrementa logarítmicamente con la concentración y logarítmicamente con el recíproco de la temperatura absoluta en la manera como comúnmente se observa en polímeros neutros.

La viscosidad de solución de APA al 16% con PM de 215,000 supera por un factor de 20 a la viscosidad de la misma solución del polímero cuando se encuentra neutralizado en un 97%.

Las soluciones de APA son tixotropicas, es decir disminuyen su viscosidad bajo esfuerzo de corte continuo.

PROPIEDADES QUÍMICAS.

Las propiedades químicas del APA dependen básicamente de su carácter ácido, es decir predominantemente del pH, de la influencia interdependiente de los grupos ácidos (-COOH) y del medio en que se encuentra disuelto.

Titulación y Fuerza ácida.

El APA es un ácido débil, mucho más que su monómero y su curva de titulación (PH contra fracción neutralizada) se lleva a cabo más lentamente con el incremento de la neutralización.

Este comportamiento de la curva tiene dos consecuencias inmediatas

1°.- éstos poliacidos son excelentes amortiguadores en la zona entre 4-6.4 y 2°.- éstos poliacidos son difíciles de titular cuando se disuelven en agua, sola. Sin embargo si la titulación se lleva a cabo en soluciones entre 0.01 - 1N de sales neutras, el punto final se nota muy agudo y la titulación es precisa.

Durante la titulación de APA, el PH cercano a la mitad de la neutralización no adquiere un equilibrio inmediato y requiere de algunas horas si el PM es alto para alcanzar el equilibrio. Este retraso se ausenta a altos grados de neutralización y por lo tanto no afecta el punto final de la titulación, pero puede causar error cuando el PH a la mitad de la neutralización es usado como medida del PK, el cual es el valor de pH en el cual se neutralizan los iones H_3O^+ formados por la ionización total del APA.

Cuando el PK aparente de un ácido polibásico se calcula de

la ecuación utilizada para calcular el PK aparente de un ácido monobásico:

$$PH = PK' \log[(1-\alpha)/\alpha] \quad \dots I Io$$

donde PK' = es el PK aparente y α es la fracción del ácido neutralizado, el valor de PK se encuentra al incrementarse la neutralización. La disminución de la fuerza ácida al incrementarse la neutralización ocurre porque cada grupo carboxilo decreta la tendencia de sus vecinos a ionizar. Experimentos han mostrado que la titulación de un ácido polibásico puede ser descrita sobre un rango de 30 - 70% de neutralización y algunas veces sobre rangos mucho más amplios (10 - 90%) de la misma por la ecuación modificada de Henderson - Haselbalch.

$$PH = PK'o - n \log[(1-\alpha)/\alpha] \quad \dots I If$$

donde PK'o y n son valores independientes del peso molecular pero varían con la concentración del polímero, sal añadida y naturaleza del catión en la base titulante.

PK'o puede ser tomado como un promedio de PK' para los carboxilos en el polímero y n como un parámetro el cual está relacionado con la extensión de la cadena polimérica. Para ácidos monobásicos n es la unidad, para APA titulado con NaOH en H₂O n es cerrado a 2 y en medios que son fuertemente ionizantes mayores que agua, n es menor que 2.

Debido al gran número de factores que influyen el PK'o y porque diferentes autores tienen ajustadas ecuación I If sobre diferentes rangos de valores de α , no es sorpresa encontrar que los valores publicados de PK'o y n bajo condiciones idénticas discrepan. Una de las mayores causas de discrepancia entre diferentes datos es el uso de diferentes concentraciones de poliácido. La adición de sales neutras ocasiona cambios en la conducta de titulación de APA. La adición de una pequeña cantidad de NaCl al 0.01N modifica la curva de titulación agudizando el punto final de la misma, incrementando la fuerza ácida aparente. Las sales neutras causan el incremento en fuerza del ácido porque disminuyen el es-

pesor de la doble capa alrededor de los grupos carboxílicos ionizados decrecientando su efecto sobre la ionización de carboxilos vecinos. El efecto de sales neutras sobre PK' y sobre n dependen primariamente de su concentración y el tamaño del anión, pero es influenciado levemente por el carácter del anión. Los valores de PK' y n para APA titulado en presencia y ausencia de sales se dan en las Tabla XII.

TABLA XII

PK' y n para soluciones de APA ⁽¹⁾				
Concentración de APA (ND)	SAL	CONCENTRACION DE SAL (CM)	PK'	n
0.01	H ₂ O		6.17	2.0
	KCl	0.1	5.11	1.68
	KCl	1	4.70	1.54
	KCl	2	4.55	1.44
	KCl	3	4.60	1.44
	NaNO ₃	0.2	4.91	1.69
	NaNO ₃	1	4.48	
	NaNO ₃	2	4.30	1.39
	NaNO ₃	3	4.23	
	KNO ₃	1	4.67	
	KNO ₃	2	4.61	
	KNO ₃	3	4.57	
	0.04	H ₂ O		6.35
Dioxano al 30% en agua			5.88	1.62
Dioxano al 60% en agua			7.35	0.73

RESINAS COMERCIALES.

En la Tabla XIII se presentan las marcas y propiedades de algunos ácidos poliacrílicos comerciales y sus sales.

TABLA XIII

PROPIEDADES DE ALGUNAS RESINAS ACIDAS POLIACRILICAS COMERCIALES⁽⁴⁾

Marca Reg.	Composición	Sólidos %w	PM	PH	Viscosidad a 25°C mPas(=cP)	SPGR	Densidad gr/cm ³
Acrisol	A-1	APA	25	50000	2	320	
Acrisol	A-3	APA	25	150000	2	300	
Acrisol	CS	Poliacr. de Na	12.5		8.5-9.8	(1-2)E4	1.07
Acrisol	A-5	Poliacr de Amonio	12.5	300000	2	250	
Goodrite	K-702	APA	25	243000	2-3	500-1500	1.09
Goodrite	K-722	APA	45	104000	1.5-2	(.5-1.5)E+4	1.15
Goodrite	K-732	APA	50	5100	2-2.5	140-340	1.18
Goodrite	K-752	APA	65	2100	2-2.5	300-1300	1.23
Goodrite	K-739	Poliacrilato de Sodio en polvo.		6000	5.5-6.5		0.5
Goodrite	K-759	Poliacrilato de Sodio en polvo.		2100	5.5-6.5		0.5

Acrisol es producido por Rohm and Hass Co.

Goodrite es producido por B.F. Goodrich Co.

Otra clase de productos son las emulsiones de copolímeros de ácido acrílico y metacrílico los cuales son suministrados como líquidos o sólidos secos, por ejem: Carboset de B.F. Goodrich y el Acrisol ASE serie de Rohm and Haas.

ASPECTOS ECONOMICOS.

El principal suministrador de los derivados de APA son B.F. Goodrich Co.; American Cyanamid Co., Rohm & Haas Co., W.R. Grace y Compañía Química Borden. Los precios en 1986 de APA y derivados fueron de \$U.S. 3.4/Kg-\$U.S. 4.16/Kg y los precios de las emulsiones copoliméricas de \$U.S. 3.04-\$U.S. 4.05/kg. Los espesantes son sustancialmente mas caros \$9.4-\$U.S. 11.5/Kg.

Comercialmente, los productos de ácido acrílico son más significantes que los de ácido metacrílico.

El consumo anual en U.S.A. de APA fue 15,000-18,000 Ton en 1986.

Nuestro país resulto ser importador de APA en forma de sal; la tabla XIV muestra las principales compañías que importaron en los periodos 1985-1988.

TABLA XIV

IMPORTACIONES DE POLIACRILATO DE SODIO AL 12% EN SOLUCION ACUOSA ⁽¹²⁾

EMPRESA	VALOR COMERCIAL U.S Dlls.	PARTICIPACION %	VOLUMEN Kg	PARTICIPACION %	PRECIO MEDIO. Dlls/Kg
ANO 1985	22,331		8931.0		4.2
CARPLASTIC SA	16,871	75.55	5,187.0	59.08	3.25
TIJUANA JANITOR SUPPLY SA DE CV	4,486	20.09	34.9	39.1	1.28
ANO 1986	10,020		1,568.3		6.39
THREE BOND DE MEXICO SA DE CV	107	4.01	31	1.98	13.13
TENERIA CUAUHTEMOC SA	2,935.6	29.3	1,078	68.74	2.63
ALUMINIO CONESA SA DE CV	721.4	7.2	14	0.8927	51.50
MEX TEX SA	5,251.5	52.41	388	24.74	13.54
ANO 1987	4,4932		14,239.0		3.16
CELULOSA DERIVADOS SA	13,432	29.9	4,283	30.08	3.14
BEIERSDORF DE MEXICO SA	12,051	26.82	4,222	29.65	2.85
NISHO IWAI MEXICANA SA CV	7,590	16.9	4,000	28.09	1.9
CARPLASTIC SA	5,500	12.25	102	0.7163	3.17
ANO 1988 (HASTA MARZO)	87,031		28,384.0		3.07

continuación de la Tabla XIV.

CELULOSA					
DERIVADOS SA	82920	95.27	26831.0	94.52	3.09
LA BARATA					
COREGIDORA SA	3142	3.6102	1120.0	3.95	2.81

* Empresas que contribuyeron con más del 3%.

CEMENTOS CARBOXILICOS. (POLIELECTROLITICOS)

Los cementos polielectroliticos conforman una clase de materiales compuestos relativamente nueva (cuyo desarrollo se inició a fines de la década de los sesentas), caracterizados por su rápido endurecimiento, alta resistencia mecánica y gran capacidad de adhesión.

Debido a estas propiedades, los cementos polielectroliticos han encontrado aplicación en los campos dental y quirúrgico.

Los cementos ionómeros o carboxilatados, como también se les llama, se forman a partir de la mezcla de ciertos polvos de óxidos metálicos, silicatos o vidrios con soluciones acuosas concentradas de ácidos poliacrílicos o de un polielectrolito similar.

CLASIFICACION.

Dichos cementos se han clasificado en base a la naturaleza química del polvo empleado en tres grupos:

- a) Cementos de óxidos metálicos (carboxilatados).
- b) Cementos de silicatos minerales (pótreos).
- c) Cementos de lechadas iónicas de vidrios (ionómicos).

CARACTERISTICAS DE LOS POLIELECTROLITOS.

Los polielectrolitos empleados son generalmente homopolímeros o copolímeros de mono, di o triácidos carboxílicos insaturados siendo el ácido poliacrílico (APA) el más empleado.

El peso molecular promedio del APA varía de 20000 a 50000.

También se han empleado algunos copolímeros que reportan ciertas ventajas sobre el APA.

Entre éstos se pueden citar copolímeros del ácido acrílico e itacónico (en relación molar de 2:1 a 9:1) o de ácido acrílico con maléico, fumárico.

La ventaja de éstos copolímeros radica en el hecho de que no presentan la tendencia a gelar durante el almacenamiento como existe en las soluciones acuosas concentradas (aprox. 50%) de APA.

REACCION GENERAL.

Los cementos poliacrílicos pueden ser clasificados dentro de las reacciones cementantes Acido-Base, en la cual el producto de reacción es una polisal que actúa como matriz de unión enlazante.

La cementación o gelación de éstos materiales se realiza por la descomposición química del polvo, liberando cationes multivalentes. Posteriormente los cationes liberados migran a la fase polielectrolítica donde se "unen" a las cadenas polianiónicas. En esta reacción el ácido actúa como matriz.

La gelación resulta entonces como una consecuencia de uniones iónicas o bien de puentes catiónicos entre las cadenas aniónicas generando un hidrogel duro y vítreo.

TIPOS DE CEMENTOS POLIELECTROLITICOS.

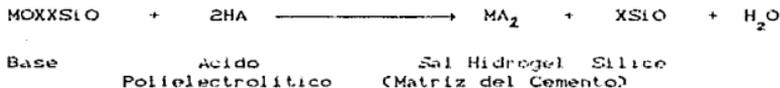
CEMENTOS CARBOXILATADOS (Oxidos metálicos / polielectrolito).

La reacción general puede ser representada de forma general por la ecuación siguiente:



CEMENTOS PETREOS (Silicatos minerales/polielectrolito).

La formación de estos compuestos se forma por la reacción de ciertos silicatos minerales con soluciones concentradas de APA. La condición esencial es que el silicato sea atacado por el poliácido de tal forma que se produzca la reacción siguiente:



CEMENTOS IONOMERICOS DE VIDRIO.

La formación de estos cementos es similar a la anterior (cementos ionomericos). Estos cementos están basados en soluciones iónicas de vidrio de Aluminosilicatos que pueden o no contener boratos ó fluoruro. Se han reportado alrededor de 300 diferentes tipos de vidrios que pueden ser empleados.

CARACTERISTICAS DE LOS DIFERENTES GRUPOS DE CEMENTOS POLIELECTROLITICOS.

a) CEMENTOS POLICARBOXILATADOS.

Dentro de este grupo destaca por su importancia práctica el

cemento policarboxilatado de zinc, en el cual se emplea óxido de zinc desactivado por sinterización a 1200°C.

En el proceso se añaden cantidades menores de óxido de magnesio (5 al 10%) y fluoruro estannoso que incrementa la resistencia mecánica. Este proceso de mejoramiento no ha sido bien estudiado; la reacción de endurecimiento (poco estudiada) de acuerdo a estudios de espectroscopía infraroja se refleja por el cambio gradual de los grupos $-\text{COOH}$ en grupos $-\text{COO}^-$. En el caso del zinc las uniones que se forman con el APA son de tipo iónico aunque existen evidencias de la formación de uniones covalentes.

Por otra parte se ha intentado también el reforzamiento del cemento mediante la inclusión de fibras de titanio, fibras de acero inoxidable (diám 20 μm) y de alúmina.

b) CEMENTOS PETREOS DE SILICATOS MINERALES.

El APA reacciona con algunos silicatos minerales que han sido clasificados en dos grupos. El primero incluye iones de silicatos de pequeño peso molecular (como ortosilicatos, piro-silicatos y silicatos de anillo pequeño). El segundo contiene minerales de largas cadenas entrecruzadas de silicio-oxígeno, que existen como estructuras laminares y que contienen iones fierro o bien como estructuras tridimensionales en una cantidad de dos átomos de aluminio por cada tres de Silicio. En estas estructuras la reacción inicia en los puestos donde se localizan los átomos de aluminio.

En la Tabla XV se representan algunos de los silicatos de minerales empleados.

TABLA XV

SILICATOS MINERALES EMPLEADOS EN CEMENTOS IONOMERICOS ⁽¹⁾

MINERAL	FORMULA	RELACION polvo/liquido gm/ml	COMPRESION MPa	SOLUBILIDAD w/v
ORTOSILICATOS.				
Gadolonita	$Be_2FeY_2O_2(SiO_4)$	2.0	40	0.02
Willamita	$ZnSiO$	2.0	19	0.35
PIROSILICATOS.				
Gelanita	$Ca_2Al_2SiO_7$	1.0	6.0	2.4
Hardistonita	$Ca_2ZnSi_2O_7$	1.0	12.0	0.5
Hemimorfita	$Zn_4Si_2O_7(OH)_2H_2O$	1.0	6.0	1.64
LAMINAS DE SILICATO.				
Turengita	$(Fe^{3+}, Fe^{2+}, Mg, Al)_{12}$ $(SiAl)_8O_{20}(O, OH, F)_{16}$	1.5	35	1.0
ZEOLITAS.				
Scalocita	$Ca(Al_2Si_9O_{10})_3H_2O$	0.5	30	1.35
Estabilita	$(Ca, Na_2, K_2)(Al_2Si_7O_{18})_7H_2O$	1.5	7	2.6
SODOLITAS.				
Hachuamita	$Na_2Al_6Si_6O_{24}(Cl_2, S)$	1.0	37	2.4

La reacción de endurecimiento es debido a la formación de una sal entre el APA y los silicatos minerales.

Las propiedades mecánicas de éstos compuestos se ven disminuidas por la porosidad que se produce debido al desprendimiento de gases como CO_2 y H_2S .

También la resistencia mecánica decae si las uniones entre la carga y la matriz del gel son pequeñas.

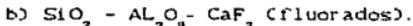
Estos cementos en altas concentraciones de calcio y sodio tienden a ser hidrolíticamente inestables y se ablandan en el agua.

c) CEMENTOS IONOMERICOS DE SOLUCIONES IONICAS DE VIDRIO.

Los vidrios empleados para la formación de estos cementos contienen óxidos o fluoruros de calcio y sílice como constituyentes principales de la mezcla (de fusión). Se emplean como auxiliares de flujo fosfatos de aluminio y criolita.

La preparación de los vidrios se realiza por fusión de 1000 a 1500°C (dependiendo de la composición). Posteriormente se provoca un choque térmico (por enfriamiento) vaciando el fundido en una charola metálica y sumergiendo el vidrio en agua hasta solidificarlo. Finalmente el vidrio es molido a polvo.

Existen básicamente 2 tipos de vidrio en base a su composición:



El segundo grupo presenta ventajas en la preparación de vidrio y en las propiedades del cemento. Estas son:

a) Menor temperatura de fusión.

b) Mejoramiento de resistencia mecánica del cemento.

c) Incremento de la facilidad de trabajo de la pasta (es mejorada).

d) La presencia del fluoruro en el cemento empleado con fines dentales le confiere propiedades anticaries.

En estos cementos la relación de Al_2O_3/SiO_2 controla fundamentalmente el tiempo de curado.

TABLA XVI

PROPIEDADES DE ALGUNOS CEMENTOS IONOMERICOS TÍPICOS ⁽¹⁸⁾

VIDRIO COMPOSICION (POR PESO)	VIDRIOS DE TRES COMPONENTES				VIDRIO DE CUATRO COMPONENTES		VIDRIO MULTICOMPONENTE
SiO_2	120	94	175	175	120	175	175
Al_2O_3	102	100	100	100	102	100	100
CaO	168	0	0	0	93	0	0
CaF_2	0	100	100	553	26	117	207
$AlPO_4$	0	0	0	0	0	60	60
Na_3AlF_6	0	0	0	0	0	0	30
AlF_3	0	0	0	0	0	0	32
Temperatura de Fusión °C	1525	1290	1350	1250	1450	1150	1150
Apariencia	Clara	Opaca	Clara	Opaca	Clara	excesivamente opalescente	
Fase Cristalina	----	Fluorita	----	Fluorita	----	Corindón	Fluorita
Propiedades del Cemento polvo-liquido razón g/ml	2.0	3.0	3.0	3.0	2.0	3.0	3.0
Tiempo de Trabajo a 23°C (min)	2.0	1.9	1.75	12.25	1.5	1.6	4.0
Tiempo de Curado a 37°C (min)	2.75	3.25	3.0	18.75	2.5	3.0	4.0
Fuerza de Compresión 24 hr(MPa)	95	154	107	53	120	199	180

continuación de la Tabla XVI.

Fuerza Tensil 24 hr(MPa)	12	--	--	--	12	--	13
Opacidad (C _{c-70})	--	0.87	0.74	--	--	0.88	0.72

GRUPO DE CEMENTOS A BASE DE $SiO_2 - Al_2O_3 - CaO$.

Los vidrios son preparados a temperaturas entre 1350 y 1500°C. La composición química cae en el rango del diagrama de fase $SiO_2 - Al_2O_3 - CaO$. Los tiempos de curado varían de 2 a 10 min a 37°C. El porcentaje máximo de SiO_2 recomendable es 54%. Estos vidrios son lechados iónicos en soluciones poliacidas debido a que ellas son completamente descompuestas por el ácido (rompimiento de las estructuras).

GRUPO DE CEMENTOS A BASE DE $SiO_2 - Al_2O_3 - CaF_2$.

La mayoría de los vidrios ferrosos son opacos y cuando el Al_2O_3 y el CaF_2 están presentes en proporciones similares y el contenido de SiO_2 no excede el 40% se forman cementos claros (transparentes) cuya temperatura de preparación es de 1200 a 1400 °C.

GRUPO DE CEMENTOS A BASE DE $SiO_2 - Al_2O_3 - CaF_2 - AlPO_4$.

La incorporación de $AlPO_4$ en los vidrios es benéfica a las propiedades del cemento en el cual se aumentan la rapidez de curado y resistencia mecánica.

TABLA XVII

CEMENTOS IONOMEROS - EFECTO DEL FOSFATO DE ALUMINIO EN EL VIDRIO ⁽¹⁰⁾

Composicion de Vidrio	G-217	g-220
SiO ₂	175	175
Al ₂ O ₃	100	100
CaF ₂	150	150
AlPO ₄	0	50
Temperatura (°C)	1250	1300
Apariencia: Cristalitas	Fluorita	Fluorita
Propiedades del Cemento:		
Polvo: razón líquido (gr/ml)	3.0	3.0
Tiempo de trabajo a 23°C (min)	1.8	1.8
Tiempo de curado a 37°C (min)	4.5	4.0
Esfuerzo de compresión (MPa)	129	147
Opacidad (C ₆₋₇₀)	0.75	0.88

CEMENTOS A BASE DE SiO₂-Al₂O₃-CaF₂-AlPO₄-Na₃AlF₆-AlF₃

Estos vidrios pueden ser preparados a temperaturas de fusión relativamente bajas a causa de la presencia de criolita y forma la base de sistemas cementantes prácticos. Por cuidadosa selección de la formulación se pueden formar cementos muy fuertes con alto grado de translucencia. El tiempo de curado es determinado básicamente por la relación de SiO₂/Al₂O₃. Un decremento en esta relación trae como consecuencia una aceleración en el tiempo de curado del em-paste.

REACCION DE CURADO.

En la reacción de curado el polvo el cual actúa como base reacciona con el ácido polielectrolito para formar una sal polime-tilica la cual actúa como una interfase de unión con la matriz. El agua funciona como el medio de reacción y permite el transporte de

iones el cual es esencial en una reacción iónica.

La reacción se realiza en varias etapas que se traslapan; éstas son:

- a) Descomposición del polvo.
- b) Transporte de los iones liberados.
- c) Formación de un hidrogel insoluble de una polisal metálica.
- d) Hidratación de la gel y reacciones subsiguientes.

En la reacción los iones metálicos extraídos del polvo migran a la fase polielectrolítica para formar una sal insoluble la cual es hidratada para formar una matriz gelada. Generalmente del 20 a 30% del polvo (vidrio) es consumido en la reacción, quedando el resto como una carga de refuerzo.

EFFECTO DEL FLUORURO.

En vidrio y en cementos policarboxilados con fluoruro esta noso incrementan la resistencia mecánica.

EFFECTO DEL ACIDO TARTARICO.

Usado en cementos vidriados mejora la trabajabilidad y rapidez de curado. Quizás actúa como extractor de iones del vidrio debido a su acidez.

Es más efectivo que el ácido cítrico. Su estructura de dos unidades contiene grupos -OH y -COOH. Puede ser importante pudiendo "puntear" (unir) dos iones metálicos, para formar una unidad que funcione como un agente de entrecruzamiento más efectivo que el de un solo ión metálico.

El isomero de ácido es importante existiendo efectos estereoquímicos.

UNION IONICA Y GELACION.

MICROESTRUCTURA.

Análisis de microestructuras óptica y electrónica en aumentos ionoméricos y carboxilados semidemostran que cada partícula de vidrio está rodeada por una capa (iónica) resultado del ataque del ácido poliacrílico. Las partículas pequeñas son completamente degradadas por el ácido.

PROPIEDADES DE LOS CEMENTOS IONOMERICOS.

- a) Rápido curado.
- b) Alta resistencia mecánica.
- c) Variación de la resistencia con el tiempo (envejecimiento).
- d) Reducción de la plasticidad con el tiempo.

- e) Cambios notorios desde unos minutos hasta 24 hrs.
- f) Alta capacidad de adhesión atribuidas a atracciones polares. Esto permite aplicarse como recubrimiento o material estructural.
- g) Durabilidad. Alta resistencia a la abrasión a condiciones ácidas (creadas por la degradación de sacaridos).

APLICACIONES.

Los cementos polielectrolitos fueron desarrollados para satisfacer una necesidad de adhesivos y materiales blandos restaurativos. Sin embargo, particularmente en el caso de los cementos ionoméricos, sus uso se ha extendido dentro de otros campos.

Aplicaciones Dentales.

Los cementos polielectrolitos fueron desarrollados en respuesta a la necesidad de mejorar empastes y materiales arcillosos de juntura. Los empastes tradicionales, las amalgamas dentales y el cemento dental de silicato y el más recientemente desarrollado de resinas compuestas actúan poco más que tapones mecánicos⁽⁸⁾. Estos pueden contener monómero libre o ácidos fuertes sin neutralizar los cuales dañan la pulpa dental. No son adhesivos así que las cavidades tienen que ser socavadas, con la pérdida de material dental sano, para asegurarse que el empaste es apresado en el lugar mecánicamente.

Además, la carencia de adhesión entre el empaste y las paredes de la cavidad, permite a bacterias penetrar entre el margen e iniciar caries secundarias.

El cemento ionomérico es por contraste blando y adhesivo. Esta última propiedad es la más importante. Esto habilita una lesión cariosa para ser restaurada con la mínima utilización de de material en la reparación de la cavidad, el trauma causado por el taladro es reducido y es particularmente importante en los tratamientos aplicados a niños⁽¹⁾.

Este cemento también por liberación de iones fluoruro protege los dientes y esmalte adyacentes contra las caries. El cemento ionomérico también puede ser usado para restaurar pequeñas erosiones no causada por caries pero si por abrasión o erosión. Estas lesiones más sensitivas todavía y muy pequeñas para requerir incisiones.

También son utilizados en tratamientos preventivos para sellar hoyos o fisuras encontrados en dientes molares los cuales actúan como sitios para el desenvolvimiento de caries.

El cemento ionomérico y el óxido de Zn, son también usados como cementos adhesivos para unir coronas e incrustaciones a dientes.

Aplicaciones Quirúrgicas.

Smith y Nephew⁽²⁾ han sucesivamente introducido un nuevo vendaje entablillado basado en los cementos ionoméricos. Este vendaje esta hecho de gasa de algodón la cual es enchaquetada con "Yeso de Paris". El vendaje es sumergido en agua y enrollado aún húmedo alrededor de la parte del cuerpo el cual es el soporte. El vendaje entonces es endurecido a causa de la hidratación del yeso ("Yeso de Paris"). Sin embargo debido a que este yeso es relativamente débil se necesitan utilizar vendajes voluminosos para obtener suficiente dureza. El material es también debilitado al contacto de éste con el agua. Potter⁽³⁾ y colaboradores han desarrollado vidrios a base de boratos fosfatos y aluminosilicatos, los cuales pueden ser usados con APA seco en polvo enchaquetados en una gasa de algodón. El

vidrio y el ácido reaccionan cuando la venda es sumergida en agua la venda endurece dentro de un rígido pero sólido material elástico. Comparado con el "Yeso de París", la venda ionomérica es ligera y desarrolla una resistencia más rápidamente.

La venda es también resistente al agua. La mayor ventaja es que el material puede ser manejado similarmente al yeso de paris.

El uso del cemento ionomérico como un sustituto del "Yeso de París" en entablillados ortopédicos ha iniciado un estudio de otras aplicaciones donde este material es corrientemente usado y puede ser reemplazado ventajosamente por cementos ionoméricos.

En la industria de la cerámica, el "Yeso de París" es usado extensamente como material de molde. El molde es usado en el proceso de forjado por deslizamiento donde una suspensión de barro es colocada en contacto con el molde por varios minutos hasta que una capa delgada de arcilla flocula sobre la superficie del molde. En este punto el exceso de arcilla suspendido es vaciado y el molde es inmediatamente sometido a secado. La arcilla moldeada es entonces removida del molde y horneada.

El "Yeso de París" es un material disponible para formar moldes puesto que rápidamente absorbe agua de la arcilla moldeada y todavía ésta puede ser secada fácilmente para posteriores usos.

Este ciclo de hidratación-deshidratación puede ser llevado a cabo repetidamente con muy pequeños cambios en las dimensiones de el molde (menores que el 1%). Sin embargo la pobre resistencia a la abrasión y debilidad del yeso de paris causa el final de la superficie y deterioro con el uso. Como resultado el molde necesita ser reemplazado después de unos 200-300 ciclos. El cemento ionomérico ha sido usado para formar moldes de deslizamiento forjado porque debido a su alta resistencia y dureza de su superficie. El molde de cemento puede ser usado sucesivamente por moldeo deslizante pero su deterioro es permitido a causa de su carencia de permeabilidad. Otros problemas encontrados fueron la pobre estabilidad dimensional cuando el molde era hidratado y deshidratado.

Los cementos ionoméricos han sido también probados como cu-

bierta de arenas de fundición, los cementos son una alternativa a las resinas fonólicas las cuales causan contaminación atmosférica, cuando el metal caliente es vaciado en el molde.

Uno de los problemas encontrados cuando se usan cementos ionómicos para aplicaciones no dentales han sido la carencia de estabilidad dimensional sobre la exposición a atmósferas con una humedad relativa menor de 80 a 90% .

Hornsby⁽⁴⁾ ha demostrado que el encogimiento de este es causado primariamente por la evaporación agua apresada en la matriz. Hod and Hornsby⁽⁵⁾ han mostrado que por uso de arenas como un relleno en el cemento, el encogimiento del éste puede ser reducido o eliminado. Una solución alternativa usada en el desarrollo del yeso quirúrgico ha sido incorporarle sales solubles inorgánicas, como cloruro de sodio a los cementos. La presencia de las sales pueden incrementar la fuerza iónica del solvente y aumentar el contenido de agua del cemento, entonces se minimizan la pérdida de debilidad atando moléculas de agua.

OTRAS APLICACIONES.

Los asbestos han sido usados como materiales de construcción por muchos años, debido a su buenas propiedades de aislamiento y alta estabilidad térmica. Sin embargo en años recientes se ha empezado a conocer que los polvos de los asbestos pueden constituir un peligro potencial para la salud. El uso de fibras de asbestos en materiales de construcción han generado un considerable dilema: los materiales pueden ser impactados o dañados causando una liberación de partículas de asbesto sobre un amplio rango de tamaños, pero el removido de esos materiales puede resultar mucho más peligroso debido a que la concentración de éstos en el aire pueden aumentar durante un periodo corto de tiempo.

Este dilema puede resolverse sellando las superficies de los asbestos con un cemento o por formación de un cemento insitu con

los asbestos minerales. Crisp y Wilson⁽⁸⁾ encontraron que usando el cemento ionomérico como un material de enchaquetamiento sellaba e impedía el desprendimiento de partículas aun cuando se impactaban; este enchaquetamiento fue efectivo en tres tipos de asbestos minerales como amosita, crisolita y crocidolita. Como ha sido explicado anteriormente, el cemento ionomérico se adhiere a sustratos inorgánicos tal como esmalte humano y es idóneo que los asbestos y el cemento ionomérico también se enlacen por la reacción entre el APA y los iones metálicos contenidos en los asbestos minerales.

Sin embargo la utilización del cemento ionomérico como material de enchaquetamiento se torna difícil ya que el costo de su manufactura es alto.

Consecuentemente la factibilidad de formar un cemento in situ se estudió, usando un poliácido aplicado directamente sobre la superficie del asbesto. Un estudio inicial de la formación de cementos de silicatos minerales con APA indica que estos materiales forman cementos minerales de buena resistencia mecánica.

Cuando los asbestos minerales fueron enchaquetados con poliácidos el cemento resultante selló la superficie y previno la liberación de partículas cuando eran sometidos a ensayos de abrasión y desgaste. La resistencia al impacto fue mejorada usando copolímeros de ácido acrílico o acrilatos en forma de emulsiones. Los copolímeros no pueden formar tal como elevado entrecruzamiento de las estructuras moleculares como el poliácido por ellos mismos y por lo tanto el cemento formado es menos rígido.

La factibilidad de usar cementos ionoméricos como material de enchaquetamiento, particularmente en soluciones acuosas han sido examinadas por Crapper⁽⁹⁾. Ellos encontraron que capas delgadas de enchaquetamiento pueden ser aplicadas por una técnica de esparado de polvo de vidrio y soluciones de poliácidos sobre la superficie del sustrato. Usando agentes espumantes como CO_2 se podían fabri-

del sustrato. Usando agentes espumantes como CO_2 se podían fabricar cementos espuma-estructurales. La técnica de esparado facilita el mezclado del cemento el cual es normalmente aplicado por espantulación. También se encontró que los cementos pueden ser formados por esparado sobre fibras de vidrio poliácidas y agua sobre la superficie del sustrato. Las fibras de vidrio mejoran la fuerza de flexión de los cementos. En el futuro es posible que éstos materiales puedan tener otras aplicaciones como soluciones acuosas.

CAPITULO III

PARTE EXPERIMENTAL.

-MATERIALES.

Los reactivos y compuestos utilizados en la parte experimental se citan a continuación:

1. - Acido poliacrílico (APA) al 30 % en solución acuosa.
(Donado por BASF MEXICANA S.A.)
2. - ZnO en polvo grado reactivo marca J.T. Baker.
3. - MgO en polvo grado reactivo marca J.T. Baker.

El APA tiene una densidad de 1.2 gr/ml determinada por picnometría a 22°C.

El porcentaje de sólidos es del 30 ± 1% de acuerdo a las especificaciones del proveedor.

La caracterización del APA consistió en la determinación de su peso molecular. La determinación de éste se realizó por la técnica de viscosimetría, empleando un viscosímetro de Ostwald a una temperatura de 30°C.

Para la determinación del peso molecular se requirió de la previa liofilización del polímero, mediante un sistema de liofilización implementado en el laboratorio.

La determinación viscosimétrica se realizó empleando como solvente dioxano grado técnico.

DETERMINACION DEL PM DEL APA.

La determinación del PM por este método viscosimétrico se basa en la extrapolación a concentración cero de la recta resultante

de graficar viscosidades reducidas de soluciones del polimero vs la concentración.

El valor correspondiente a la concentración cero es la llamada viscosidad intrínseca, la cual se relaciona con el peso molecular promedio mediante la expresión empírica de Kuhn - Marrk - Houwink.

$$[\eta_{in}] = K PM^\alpha \quad \dots IIIa$$

donde:

$[\eta_{in}]$ = Viscosidad intrínseca.

PM = Peso molecular promedio del Polimero.

K, α = son constantes características del sistema polímero-disolvente a una temperatura dada.

ENSAYOS MECANICOS.

El ensayo mecánico al que fueron sometidas las muestras fué el de compresión uniaxial de acuerdo a la especificación ASTM D621-64 a una velocidad de deformación de 0.2 a 0.7 mm/min.

Mediante este ensayo se determinaron:

- a) Esfuerzo a la fractura.
- b) Deformación a la fractura.
- c) Módulo elástico.

Además se analizó el efecto de la velocidad de carga sobre estas propiedades.

La Figura V representa los parámetros estudiados del material determinados en este estudio.

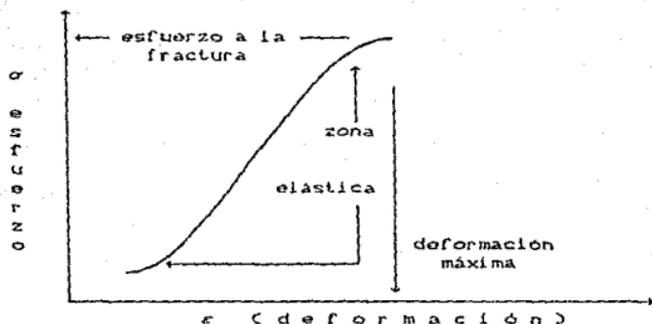


FIGURA V. Gráfica típica de esfuerzo vs deformación de cementos poliacrílicos ZnO/APA.

El esfuerzo a la fractura y la deformación a la fractura se pueden obtener directamente por análisis de la gráfica. Mientras que el módulo elástico se obtuvo tomando los puntos correspondientes a la zona de deformación constante, sobre los cuales se aplicó el método de regresión lineal para obtener la mejor pendiente de la recta cuyo valor resultó ser el módulo elástico.

La deformación se define como:

$$\epsilon = L_n - (l/l_0) \quad \text{ó} \quad \epsilon = \ln [l_0/l] \quad \dots \text{IIIb}$$

donde:

l = Longitud instantánea al ser la muestra sometida a compresión.

$$l = l_0 - \Delta l$$

l_0 = Longitud inicial de la muestra.

Las pruebas mecánicas de deformación se efectuaron en una Máquina Universal de Pruebas Mecánicas "INSTPON " modelo 1123.

Una vez obtenidas las deformaciones, el esfuerzo de compresión se obtiene del cociente $\sigma = F/A$.

donde:

σ = Esfuerzo de compresión (Kg/cm²).

F = Carga aplicada en cada instante en el momento mismo de la prueba (Kg).

A = Area de contacto inicial de compresión dada por la especificación ASTM (cm²).

Una vez obtenidas las deformaciones y los esfuerzos de compresión instantáneos se grafican, para determinar el módulo de elasticidad, definido como:

$$M = \sigma/\epsilon \quad \dots \text{IIIc}$$

donde: M = Módulo de elasticidad en Kg/cm², representado por la pendiente de la curva Esfuerzo vs deformación de la muestra.

En el APENDICE E muestra el programa de computadora en Basic utilizado para obtener dichas propiedades.

MANUFACTURA DE MOLDES.

Materiales.

- 1.- Caucho de silicón.
- 2.- Catalizador para Caucho de silicón.

La fabricación de moldes se efectuó por la investigación de los estándares de prueba del Manual ASTM D621-64, los cuales están especificados de la siguiente manera:

Forma de la Muestra	cilíndrica.
Longitud	25.4 mm.
Diámetro	12.7 mm.
Velocidad de carga	0.2 a 0.7 mm/min

Como primera actividad se efectuaron el diseño del molde el cual consistió en una caja de madera a la cual se ajustaron mecánicamente 6 cilindros de aluminio con las especificaciones dadas anteriormente.

Se preparó la mezcla de caucho de silicón sintético con una concentración de catalizador del 6% en peso, la mezcla se agitó por 5 minutos hasta una homogenización total y se vació sobre la caja, permaneciendo 24 hrs (tiempo de curado mínimo), al cabo de los cuales, el molde estaba completamente curado, conservando sus propiedades elásticas.

Se extrajo el molde del negativo bajo presión y los orificios estaban habilitados para iniciar la manufactura de las muestras.

CAPITULO IV

ANALISIS Y DISCUSION DE RESULTADOS.

DETERMINACION DEL PM DEL APA. (ACIDO POLIACRILICO)

A continuación se muestran los resultados de la técnica viscosimétrica empleada en la estimación del peso molecular promedio del APA, trabajados a 30°C.

El APA se comporta como polimero neutro al ser disuelto en solventes no polares tal como el dioxano.

TABLA XVIII

RESULTADOS EXPERIMENTALES DE LA CUANTIFICACION DEL PM DEL APA.				
CONCENTRACION gr/ml	TIEMPO de caída. Solvente Puro. min	TIEMPO de caída. Soluciones min	Viscosidad η	Viscosidad reducida. η/c
	1.467			
0.04		3.415	1.3278	33.195
0.018		3.1595	1.15378	64.09
0.017		3.0043	1.04792	61.64
0.015		2.484	0.8032	46.216
0.0133		2.2995	0.5674	42.66
0.0114		2.199	0.4989	43.789
0.008		2.085	0.4075	50.95
0.0044		1.558	0.09203	13.97
0.00097		1.480	0.00885	9.13

La gráfica de estos resultados se puede observar a continuación en la Figura IV1.

La viscosidad intrínseca se obtiene del análisis por regresión lineal de estos resultados:

La ordenada al origen es: ... 0.2961 dl/gr

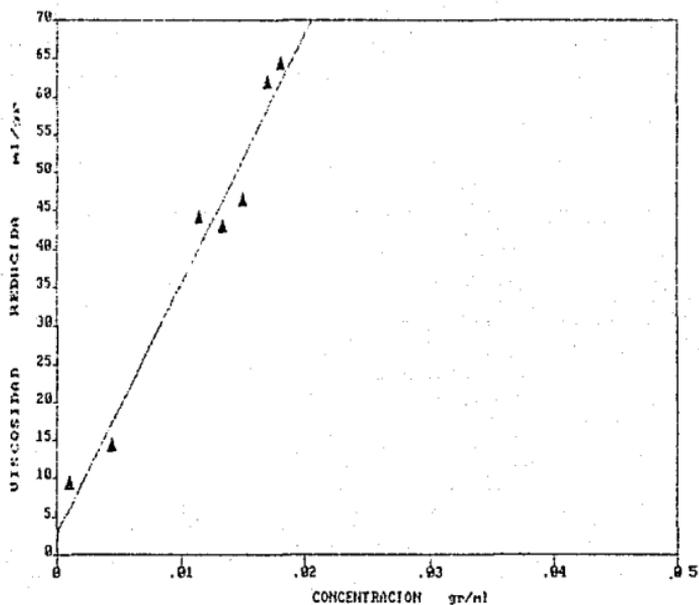


FIGURA IVI. Viscosidad reducida vs concentración de ácido acrílico.

Condiciones de operación y constantes del sistema polímero-solvente.

Temperatura de Baño... 30°C.
 Solvente..... 1-4 Dioxano.
 Técnica utilizada..... Viscosimetría.
 Constantes de Houvink a 30°C:

$$K = 8.5 \text{ E } -4$$

$$\alpha = 0.5$$

La viscosidad intrínseca obtenida de la gráfica IVI es: 0.2961 dl/gr

Despejando PM de la ecuación IIIa:

$$PM = \left(\eta_{in} \cdot K \right)^{1/\alpha} \quad \dots \text{IVa.}$$

Sustituyendo los valores en la ecuación IVa:

$$PM = (0.2961) / (6.5 \cdot 10^{-4})^{1/0.5}$$

$$PM = 121,349 \text{ gr/grmol.}$$

Como se puede observar el peso molecular promedio del polímero es sustancialmente mayor que el reportado en bibliografía, para los fines mencionados.

RESULTADOS PRELIMINARES.

En los ensayos preliminares para obtener la relación óptima de cementación entre el ZnO y APA, se prepararon las siguientes formulaciones: 0, 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5, 3 gr de ZnO/ml de APA.

La preparación de estas formulaciones de cementación se realizó mediante la mezcla manual de los reactivos hasta obtener una mezcla homogénea. Esta operación de mezclado se realizó en el menor tiempo posible (tiempos menores de 60 seg).

Posteriormente cada formulación se vació sobre los moldes de caucho sintético, en los cuales se dejó curar durante 48 hrs.

Después de este lapso, las diversas muestras fueron extraídas del molde mostrando diversos grados de cementación (endurecimiento), dependiendo de la relación ZnO/APA. Después de este tiempo se sometieron a un examen visual y de caracterización cualitativa. Los resultados de éste análisis se presentan en la Tabla XIX.

TABLA XIX

CARACTERIZACION CUALITATIVA DE MUESTRAS PRELIMINARES DE ZnO/APA.			
No. Muestra	Relación gr ZnO/ml APA	Color	Textura
I	0	ámbar	líquida
II	0.5	ámbar	sólida con residuos li- quidos de APA fuertemente adherida
III	1.0	blanca	sólida pero se desmorona al aplicar pe- queños esfuer- zos de compres- ión.
IV	1.5	blanca	comportamiento parecido a la muestra ante- rior pero aún más endeble.
V	2.0	blanca	comportamiento más endeble que el anterior. Falla y frac- tura muy fácilmente.
VI	2.5	blanca	Fractura y desmorona muy fácilmente.

Hay que hacer notar que la cementación de éstas muestras no sufren cambios físicos importantes aún a tiempos de curado mayores.

Del estudio preliminar anterior se concluye que la formulación óptima de cementación se encuentra dentro del rango de 0.5 a 1.0 gr de ZnO/ml de APA.

Posteriormente, a esta etapa primaria del experimento, se efectuaron nuevas muestras pero esta vez se trabajó en el rango de

0.5 a 1.0 gr de ZnO /ml APA, probándose mecánicamente a distintas velocidades y a diferentes tiempos de curado.

En ésta segunda etapa se pudo observar que las muestras de 0.8, 0.9 y 1.0 gr ZnO/ml APA no resistieron los esfuerzos de prueba descartándose de las demás, como consecuencia los análisis subsiguientes, se efectuaron en las muestras de 0.5, 0.6 y 0.7.

El análisis de los resultados mecánicos se enfocaron dentro de 3 factores importantes a nuestra consideración, los cuales son:

- A) EFECTO DEL TIEMPO DE CURADO.
- B) EFECTO DE LA CONCENTRACION DE ZnO/APA.
- C) EFECTO DE LA VELOCIDAD DE DEFORMACION.

En la Tabla XX se muestra el resumen de los parámetros obtenidos en el análisis de los ensayos mecánicos aplicados a las muestras de 24 y 120 hrs de cementación.

A) EFECTO DEL TIEMPO DE CURADO.

En las Figuras IV2, IV3 y IV4 se representan las curvas típicas esfuerzo vs deformación de tres formulaciones representativas; 0.5, 0.6 y 0.7 gr de ZnO/ ml de APA ensayadas a velocidad de deformación de 0.7 mm/min para tiempos de curado de 24 y 120 hrs. En ellas se observa una dependencia de la resistencia mecánica de los cementos con el tiempo; es decir tanto el módulo elástico como la resistencia máxima a la fractura se incrementa con el tiempo.

En general de acuerdo a éstas experiencias, las muestras de 120 hrs superan a las de 24 hrs tanto en el esfuerzo máximo a la fractura como en el módulo elástico en un 53% y en un 30% respectivamente.

Resulta interesante el hecho de que en las curvas correspondientes de esfuerzo vs deformación en las formulaciones cementadas a 24 hrs se puedan apreciar tres zonas: una primera caracterizada por exhibir una pequeña pendiente y la cual termina alrededor del 0.35% de deformación, seguida por una segunda zona, en la cual la pendiente de la curva deformación esfuerzo se incrementa rápida-

mente y manteniendo constante su valor hasta aproximadamente un 0.65% de deformación y finalmente una tercera zona en la que la pendiente de la curva vuelve a disminuir su valor.

La primera zona se puede interpretar como consecuencia de que el exceso de ZnO actúa como una carga dentro del cemento; si se considera que las fuerzas que interaccionan entre la carga y el cemento son de tipo físico, la energía de "unión" es débil comparada con la unión química entre el Zn y los grupos ácidos del APA con que reacciona. Si se considera también que la resistencia total del material está dado por la suma de ambos factores, entonces, se puede explicar el porque la resistencia del cemento curado a las 24 hrs es menor que las resistencia mecánica del cemento curado a 120 hrs. Cabe hacer notar que es en ésta zona que la deformación del material es relativamente grande a esfuerzos pequeños, siendo la pendiente en ésta zona aproximadamente un 40% menor que la pendiente de la segunda zona (zona elástica).

El comportamiento de la segunda zona, perteneciente a la región elástica (en la cual se efectúa el cálculo del módulo elástico) se puede atribuir a la deformación del compuesto por parte de los enlaces químicos del mismo.

La tercera zona, corresponde a la deformación plástica previa a la fractura; esta deformación plástica es sumamente pequeña, del orden de 0.03%, la cual infiere que el comportamiento de este material es el de un material típicamente frágil.

Por otro lado, se puede observar que en las muestras de 120 hrs de curado, la primera zona observada en las muestras de 24 hrs tiende a desaparecer; pudiéndose atribuir este comportamiento a que en el proceso natural de cementación el exceso de ZnO que no reaccionó ó que en un principio actuaba como carga de refuerzo, post-reacciona con el ácido reticulado, formando un cemento mucho más resistente que el obtenido a 24 hrs.

Cabe aquí mencionar que a tiempos menores de 24 hrs. el curado del cemento es incompleto, y en algunos casos (tiempos menores a 6 hrs) el material se desmorona al ser sacado del molde. Por ésta

razón no se ensayaron a las muestras a tiempos de curado menores de 24 hrs. lo cual podría proporcionar información de la velocidad de reacción de entrecruzamiento (similar al vulcanizado). Al graficar las propiedades mecánicas del compuesto con el tiempo de curado.

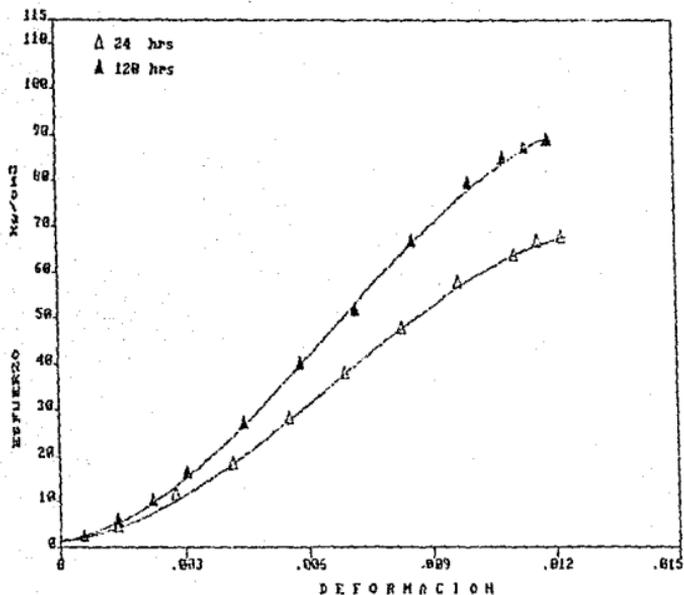


FIGURA IV2. Curva esfuerzo vs deformación típica de cementos con diferente tiempo de curado y una formulación de 0.5 gr de ZnO/ml de APA ensayado a una velocidad de deformación de 0.7 mm/min.

PARAMETROS RESULTANTES DE LA FORMULACION 0.5 gr ZnO/ml APA Y VELOCIDAD DE DEFORMACION DE 0.7 mm/min.

Tiempo de Curado hrs	Esfuerzo máximo Kg/cm ²	Deformación	Modulo de Elasticidad Kg/cm ²
24	67.16	0.0115	7116.12
120	88.45	0.0120	9389.89

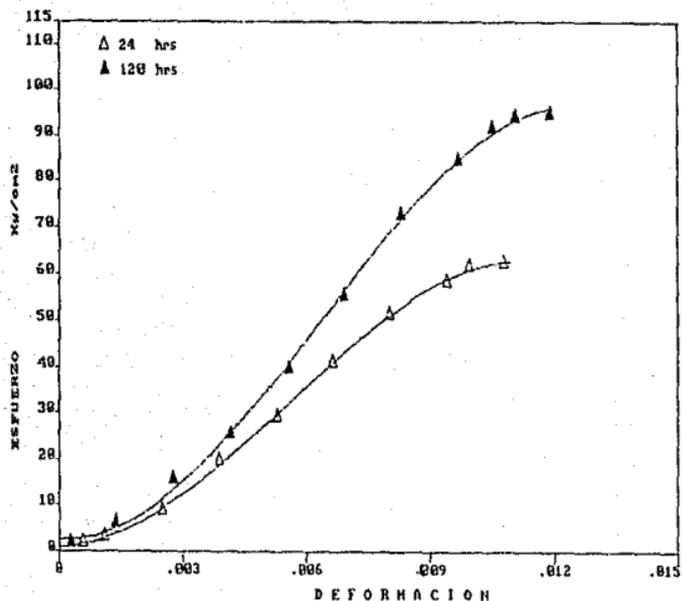


FIGURA IV3. Curva esfuerzo vs deformación típica de cements con diferente tiempo de curado y una formulación de 0.6 gr de ZnO/ ml de APA ensayado a una velocidad de deformación de 0.7 mm/min.

PARAMETROS RESULTANTES DE LA FORMULACION 0.6 gr ZnO/ ml APA Y VELOCIDAD DE DEFORMACION DE 0.7 mm/min.

Tiempo de Curado hrs	Esfuerzo máximo Kg/cm ²	Deformación	Módulo de Elasticidad Kg/cm ²
24	62.4	0.0120	7697.89
120	94.78	0.0104	10674.20

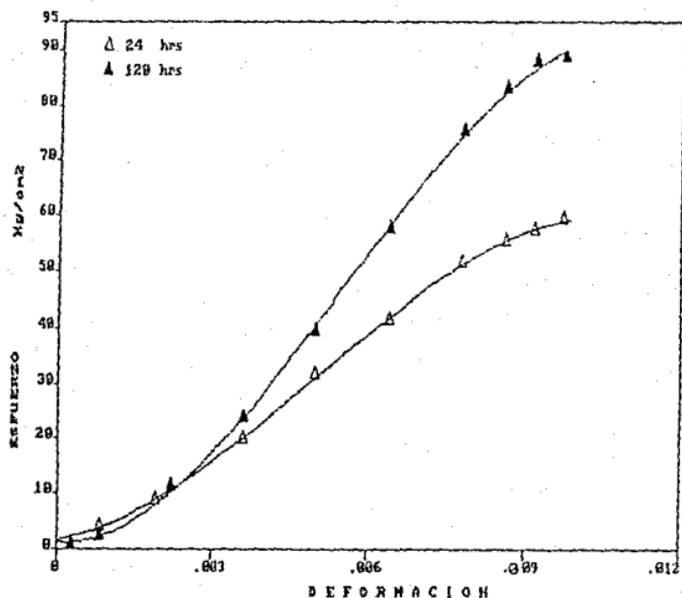


FIGURA IV4. Curva esfuerzo vs deformación típica de cementos con diferente tiempo de curado y una formulación de 0.7 gr de ZnO/ ml de APA ensayado a una velocidad de deformación de 0.7 mm/min.

PARAMETROS RESULTANTES DE LA FORMULACION 0.7 gr ZnO/ ml APA Y VELOCIDAD DE DEFORMACION DE 0.7 mm/min.

Tiempo de Curado hrs	Esfuerzo máximo Kg/cm ²	Deformación	Módulo de Elasticidad Kg/cm ²
24	59.24	0.010	7333.9
120	88.5	0.0096	11000.0

B) EFECTO DE LA CONCENTRACION ZnO/APA.

En las Figuras IV5, IV6, IV7, IV8, IV9 y IV10 se presentan las curvas típicas esfuerzo vs deformación de los ensayos mecánicos obtenidos para las diversas muestras cementadas de 0.5, 0.6 y 0.7 gr ZnO/ml de APA a velocidades constantes de 0.2, 0.4 y 0.7 mm/min a 24 hrs y 120 hrs de curado.

Analizando la curva de la Figura IV5 obtenida a una velocidad de deformación de 0.2 mm/min para las diferentes formulaciones a 24 hrs., se observa que los módulos elásticos de las tres curvas son prácticamente similares.

Asimismo, al analizar los resultados reportados, se verifica que el módulo elástico, prácticamente no varía con la concentración. Quizás se puede asegurar que a la concentración del 0.6 gr de ZnO/ml de APA el valor del módulo elástico alcanza un máximo (independiente del tiempo de curado).

Por otra parte el esfuerzo a la fractura en las muestras curadas a 24 hrs., es menor en las muestras con una concentración de 0.5 gr de ZnO/ml de APA, mientras que en las muestras curadas a 120 hrs., el efecto parece invertirse; es decir la resistencia mecánica se incrementa con el contenido de ZnO.

Este incremento en la resistencia mecánica del cemento se puede atribuir a que el ZnO al reaccionar químicamente forma una sal polimérica entrecruzada y el exceso de ZnO que no reacciona actúa como carga reforzante.

C) EFECTO DE LA VELOCIDAD DE DEFORMACION.

En las Figuras IV11-IV13 y IV14-IV16 se presentan las curvas esfuerzo vs deformación típicas de las formulaciones ensayadas a diferentes velocidades de deformación para 24 y 120 hrs de curado correspondientemente.

Del análisis de éstas curvas se puede inferir lo siguiente: En general en todas ellas el módulo elástico se incrementa con la velocidad de deformación independientemente de la concentración

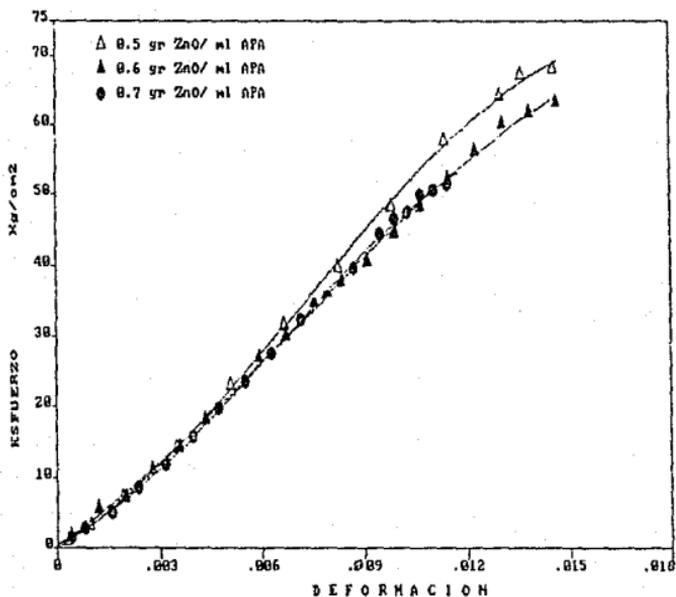


FIGURA IV5. Curva esfuerzo vs deformación típicas de las formulaciones de 24 horas de curado y velocidad de 0.2 mm/min.

PARAMETROS RESULTANTES CON VELOCIDAD DE DEFORMACION: 0.2 mm/min

Tiempo de Curado hrs	Formulación gr ZnO/ml APA	Esfuerzo Máximo Kg/cm ²	Deformación	Módulo de Elasticidad Kg/cm ²
24	0.5	67.93	0.0146	5476.4
	0.6	63.20	0.0139	4758.4
	0.7	51.34	0.0122	5108.3

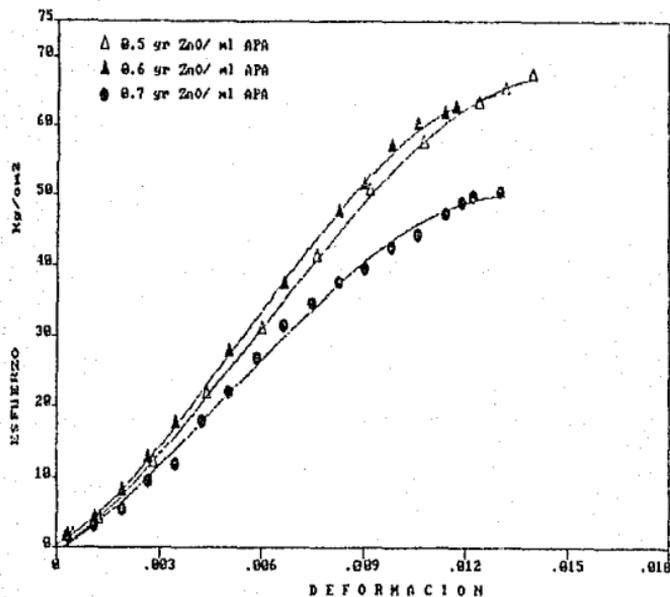


FIGURA IVB. Curva esfuerzo vs deformación típicas de las formulaciones de 24 horas de curado y velocidad de 0.4 mm/min.

PARAMETROS RESULTANTES CON VELOCIDAD DE DEFORMACION: 0.4 mm/min

Tiempo de Curado hrs	Formulación gr ZnO/ml APA	Esfuerzo Máximo Kg/cm ²	Deformación	Módulo de Elasticidad Kg/cm ²
24	0.5	67.14	0.0146	6107.71
	0.6	62.4	0.0120	6238.27
	0.7	50.53	0.0108	6237.30

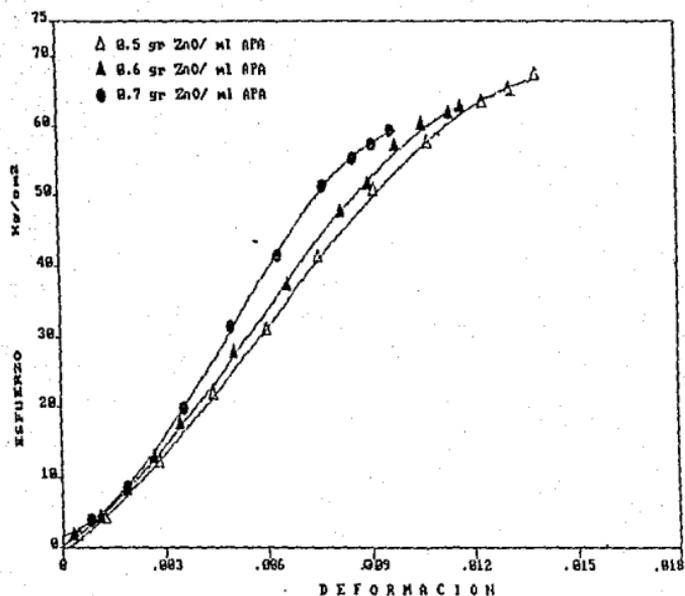


FIGURA IV7. Curva esfuerzo vs deformación típicas de las formulaciones de 24 horas de curado y velocidad de 0.7 mm/min.

PARAMETROS RESULTANTES CON VELOCIDAD DE DEFORMACION: 0.7 mm/min

Tiempo de Curado hrs	Formulación gr ZnO/ml APA	Esfuerzo Máximo Kg/cm ²	Deformación	Módulo de Elasticidad Kg/cm ²
24	0.5	67.18	0.0115	7118.12
	0.6	62.40	0.0129	7697.88
	0.7	59.24	0.0100	7333.90

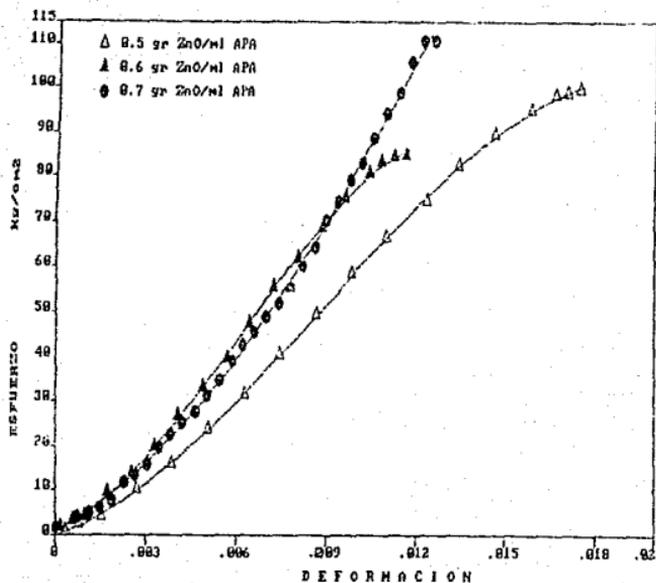


FIGURA IVB. Curva esfuerzo vs deformación típicas de las formulaciones de 120 horas de curado y velocidad de 0.2 mm/min.

PARAMETROS RESULTANTES CON VELOCIDAD DE DEFORMACION: 0.2 mm/min

Tiempo de Curado hrs	Formulación gr ZnO/ml APA	Esfuerzo Máximo Kg/cm ²	Deformación	Módulo de Elasticidad Kg/cm ²
120	0.5	99.526	0.0174	7292.30
	0.6	84.510	0.0133	8804.25
	0.7	110.600	0.0120	7244.40

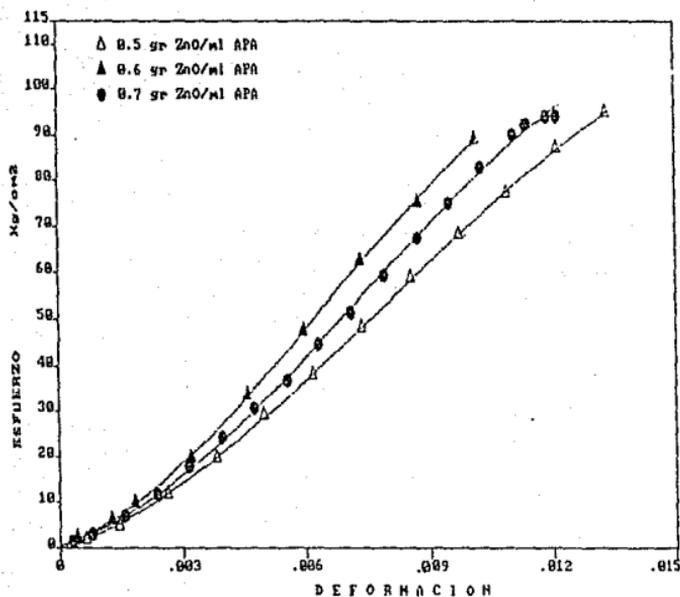


FIGURA IV9. Curva esfuerzo vs deformación típicas a las formulaciones de 120 horas de curado y velocidad de 0.2 mm/min.

PARAMETROS RESULTANTES CON VELOCIDAD DE DEFORMACION: 0.4 mm/min

Tiempo de Curado hrs	Formulación gr ZnO/ml APA	Esfuerzo Máximo Kg/cm ²	Deformación	Módulo de Elasticidad Kg/cm ²
120	0.5	94.78	0.0116	8800.25
	0.6	88.86	0.0101	8964.73
	0.7	94.00	0.0120	8393.50

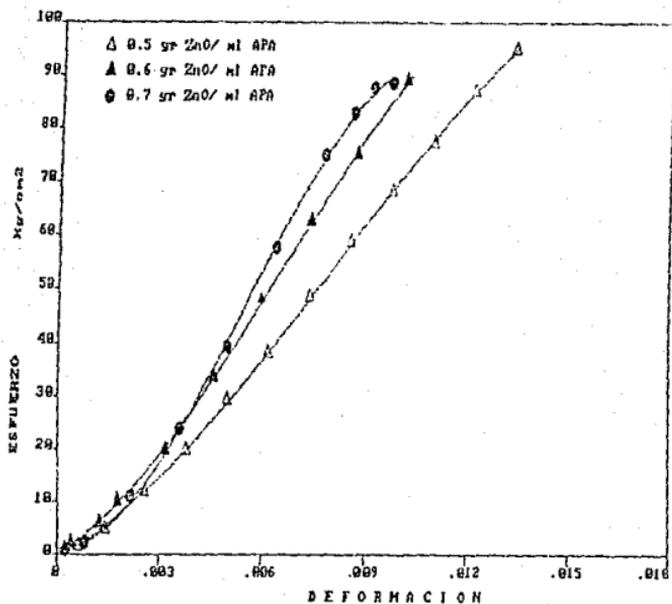


FIGURA IV10. Curva esfuerzo vs deformación típicas de las formulaciones de 120 horas de curado y velocidad de 0.7 mm/min.

PARAMETROS RESULTANTES CON VELOCIDAD DE DEFORMACION: 0.7 mm/min

Tiempo de Curado hrs	Formulación gr ZnO/ml APA	Esfuerzo Máximo Kg/cm ²	Deformación	Módulo de Elasticidad Kg/cm ²
120	0.5	88.46	0.0134	9389.89
	0.6	94.78	0.0104	10674.20
	0.7	88.50	0.0096	11000.0

y tiempo de curado lo cual está de acuerdo con la teoría de Nadai⁽¹⁰⁾ cuyo análisis matemático de las condiciones durante la compresión de especímenes cilíndricos reportaron que el esfuerzo de compresión depende de la velocidad de deformación de acuerdo a la ecuación siguiente:

$$M = C (\dot{\epsilon})^m | \epsilon, T$$

donde:

- M = módulo elástico.
- C = constante obtenida de la gráfica.
- $\dot{\epsilon}$ = velocidad de deformación.
- ϵ = deformación cte.
- m = sensibilidad de la rapidéz de deformación.
- T = Temperatura cte.

De acuerdo a esta teoría el módulo se incrementa como una respuesta de los enlaces químicos del cemento a deformarse súbitamente con el incremento en la velocidad de deformación, oponiéndose al esfuerzo aplicado. Este fenómeno corresponde a un proceso adiabático, en el cual la aplicación de la carga es tan repentina que no permite el intercambio energético del sistema con sus alrededores incrementándose así su temperatura.

Respecto al esfuerzo a la fractura, no puede establecerse ninguna dependencia cualitativa con la rapidéz de deformación en las muestras curadas a 24 hrs ni en las curadas a 120 hrs.

Al hacer el análisis global resulta interesante el hecho de que a las 120 hrs. la resistencia a la fractura y módulo elástico sean mayores para las concentraciones de 0.7 mientras que a 24 hrs sucede todo lo contrario, eso hace suponer que en la relación de 0.5 gr de ZnO/ml de APA existen aún grupos -COOH capaces de reaccionar con el ZnO presente en la mezcla después del mezclado y que continúan reaccionando después de 24 hrs. incrementando así el módulo elástico.

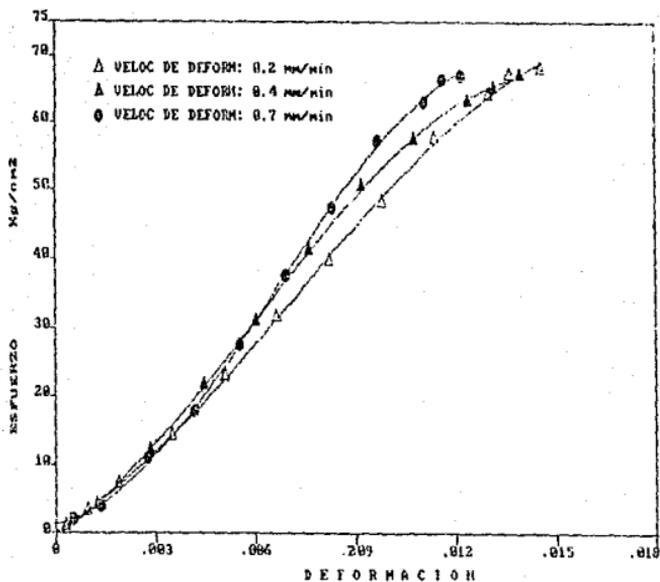


FIGURA IV11. Curva esfuerzo vs deformación típica de la formulación de 0.5 gr de ZnO/ml de APA con 24 horas de curado ensayadas a diferentes velocidades de deformación.

PARAMETROS RESULTANTES DE LA FORMULACION 0.5 gr ZnO/ml APA

Tiempo de Curado hrs	Formulación gr ZnO/ml APA	Esfuerzo Máximo Kg/cm ²	Deformación	Modulo de Elasticidad Kg/cm ²	Velocidad de Deformación mm/min
24	0.5	57.93	0.0145	5476.40	0.2
		57.14	0.0145	6107.71	0.4
		57.15	0.0115	7116.12	0.7

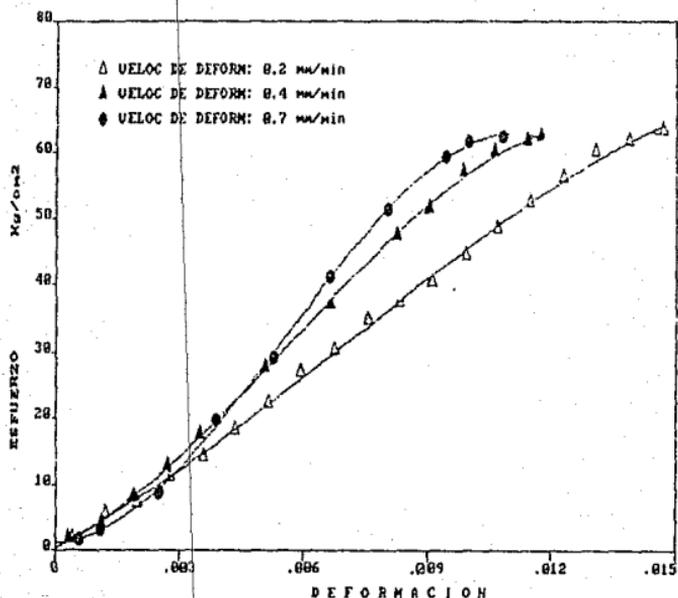


FIGURA IV12. Curva esfuerzo vs deformación típica de la formulación de 0.6 gr de ZnO/ml de APA con 24 horas de curado ensayadas a diferentes velocidades de deformación.

PARAMETROS RESULTANTES DE LA FORMULACION 0.6 gr ZnO/ml APA

Tiempo de Curado hrs	Formulación grZnO/mlAPA	Esfuerzo Máximo Kg/cm ²	Deformación	Módulo de Elasticidad Kg/cm ²	Velocidad de Deformación mm/min
24	0.6	63.2	0.0139	4758.40	0.2
		62.4	0.0120	6238.27	0.4
		62.4	0.0129	7697.88	0.7

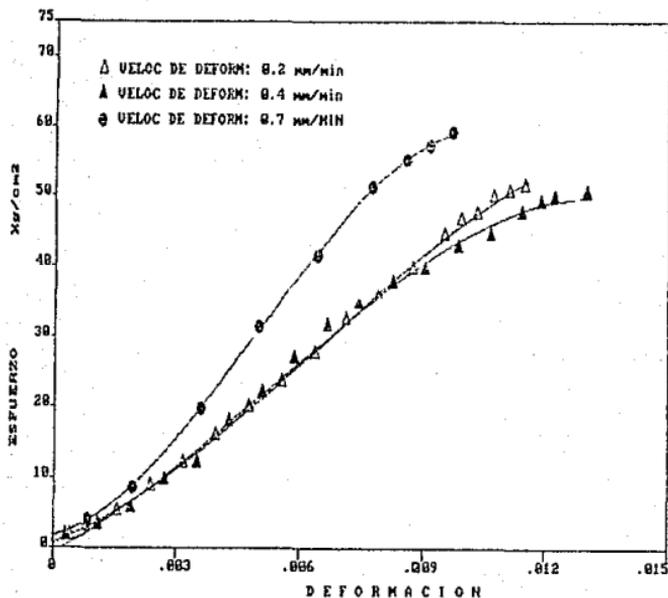


FIGURA IV13. Curva esfuerzo vs deformación típica de la formulación de 0.7 gr de ZnO/ml de APA con 24 horas de curado ensayadas a diferentes velocidades de deformación.

PARAMETROS RESULTANTES DE LA FORMULACION 0.7 gr ZnO/ml APA

Tiempo de Curado hrs	Formulación gr ZnO/ml APA	Esfuerzo Máximo Kg/cm ²	Deformación	Módulo de Elasticidad Kg/cm ²	Velocidad de Deformación mm/min
24	0.7	51.34	0.0122	5108.12	0.2
		50.53	0.0108	5237.30	0.4
		59.24	0.0100	7333.90	0.7

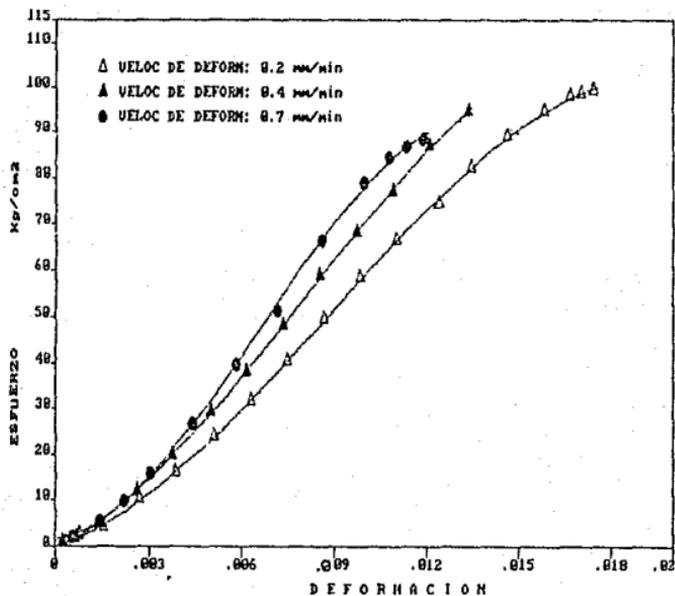


FIGURA IV14. Curva esfuerzo vs deformación típica de la formulación de 0.5 gr de ZnO/ml de APA con 120 horas de curado ensayadas a diferentes velocidades de deformación.

PARAMETROS RESULTANTES DE LA FORMULACION 0.5 gr ZnO/ml APA

Tiempo de Curado hrs	Formulación gr ZnO/ml APA	Esfuerzo Máximo Kg/cm ²	Deformación	Módulo de Elasticidad mm/min	Velocidad de Deformación mm/min
120	0.5	99.526	0.0174	7292.30	0.2
		94.780	0.0118	8800.25	0.4
		88.460	0.0120	9380.89	0.7

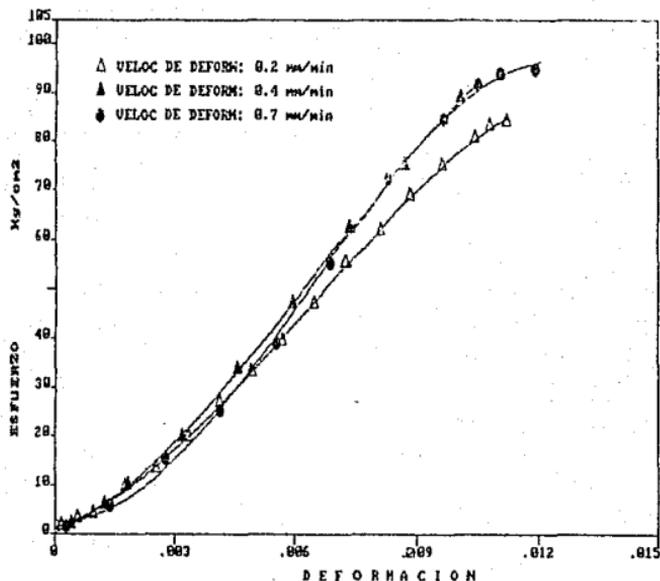


FIGURA IV15. Curva esfuerzo vs deformación típica de la formulación de 0.6 gr de ZnO/ ml de APA con 120 horas de curado ensayadas a diferentes velocidades de deformación.

PARAMETROS RESULTANTES DE LA FORMULACIÓN 0.6 gr ZnO/ml APA

Tiempo de Curado hrs	Formulación gr ZnO/ml APA	Esfuerzo Máximo Kg/cm ²	Deformación	Módulo de Elasticidad mm/min	Velocidad de Deformación mm/min
120	0.6	84.51	0.0133	8804.25	0.2
		88.88	0.0101	9964.73	0.4
		94.78	0.0104	10874.20	0.7

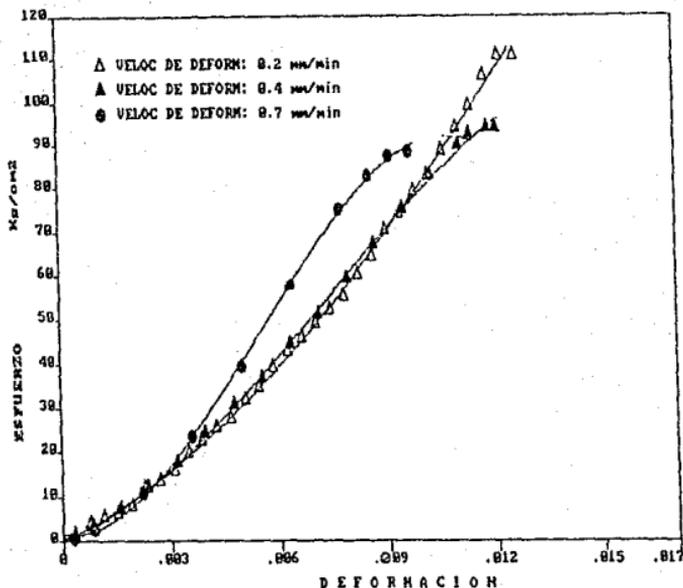


FIGURA IV16. Curva esfuerzo vs deformación típica de la formulación de 0.7 gr de ZnO/ml de APA con 120 horas de curado ensayadas a diferentes velocidades de deformación.

PARAMETROS RESULTANTES DE LA FORMULACIÓN 0.7 gr ZnO/ml APA

Tiempo de Curado hrs	Formulación gr ZnO/ml APA	Esfuerzo Máximo Kg/cm ²	Deformación	Módulo de Elasticidad Kg/cm ²	Velocidad de Deformación mm/min
120	0.7	110.50	0.012	7244.4	0.2
		94.00	0.012	8393.5	0.4
		88.50	0.010	11000.0	0.7

TABLA XX

RESUMEN DE PARAMETROS OBTENIDOS EN LOS ENSAYOS MECANICOS DE
DISTINTAS FORMULACIONES DE ZnO/APA Y TIEMPOS DE CURADO.

Tiempo de Curado hrs	Formulación gr:ZnO/ml APA	Esfuerzo Máximo Kg/cm ²	Deformación	Módulo de Elasticidad Kg/cm ²	Velocidad de Deformación mm/min
24	0.5	67.93	0.0146	5476.40	0.2
		67.14	0.0146	6107.71	0.4
		67.16	0.0119	7116.12	0.7
	0.6	63.2	0.0139	4756.40	0.2
		62.4	0.0120	6236.27	0.4
		62.4	0.0129	7897.88	0.7
	0.7	51.34	0.0122	5108.12	0.2
		50.53	0.0108	6237.30	0.4
		59.24	0.0100	7333.90	0.7
120	0.5	99.526	0.0174	7292.30	0.2
		94.780	0.0116	8800.25	0.4
		88.460	0.0120	9388.89	0.7
	0.6	84.51	0.0133	8804.29	0.2
		88.86	0.0101	9964.73	0.4
		94.78	0.0104	10874.20	0.7
	0.7	110.6	0.0120	7244.4	0.2
		94.0	0.0120	8393.5	0.4
		88.5	0.0096	11000.0	0.7

CAPITULO V

CONCLUSIONES.

De los resultados obtenidos de este trabajo se puede observar que el comportamiento mecánico que tienen los cementos poliacrílicos, hechos a base de ZnO y APA (ácido poliacrílico) con un peso molecular promedio de 121.349 gr/grmol es relativamente complejo ya que depende de diversas variables, predominando fundamentalmente dos variables independientes entre sí que son:

- a) La concentración de ZnO por ml de APA.
- b) El tiempo de curado.

El efecto combinado de éstas dos variables puede ser determinado y expresado a través de una expresión lineal del tipo:

$$Y = A + BX_1 + CX_2$$

la cual es calculada mediante la utilización de métodos algebraicos matriciales, obteniéndose la siguiente expresión para las condiciones de formulación y tiempo considerados en el diseño experimental.

$$\sigma_f = 68.52 - 25.66 \times X_1 + 0.3387 \times X_2$$

donde:

σ_f = esfuerzo a la fractura en Kg/cm².

X₁ = formulación de ZnO/APA en gr/ml.

X₂ = tiempo de curado: 24 y 120 hrs.

con una correlación múltiple de 0.9688.

Por otro lado, se puede correlacionar cualitativamente el efecto combinado de la mencionadas variables en la resistencia a la fractura empleando el modelo derivado por Griffith⁽¹⁴⁾, para materiales frágiles.

Dicho modelo se basa en calcular la resistencia a la fractura considerando que en el material existen "microfracturas" C₀ a-

gujeros)" como los mostrados en la Figura VI y que la energía elástica para provocar la fractura es igual a la energía libre de superficie que se forma en las dos nuevas superficies.

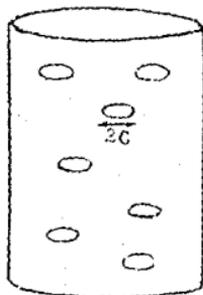


FIGURA VI. Modelo de Griffith.

De tal forma que en este modelo, el esfuerzo a la fractura queda determinado por la expresión siguiente.

$$\sigma_f = [E \gamma_f / 4C]^{1/2}$$

donde:

E = módulo elástico.

γ_f = energía libre de superficie.

C = longitud del semieje mayor de la microfractura.

Al analizar esta ecuación, el esfuerzo a la fractura es proporcional al módulo elástico e inverso a la longitud del semieje mayor de las microfracturas, lo cual al correlacionarlo con los datos experimentales (ver Tabla XX) se observa que en todas las formulaciones -independientes del tiempo de curado- al aumentar el módulo aumenta el esfuerzo a la fractura. De acuerdo a los datos experimentales el módulo elástico siempre se incrementa con el tiempo en un porcentaje menor que el incremento del esfuerzo a la fractura. Esto hace suponer de acuerdo al modelo de Griffith que el tamaño de microporo afecta fundamentalmente a la resistencia a la fractura más que al módulo elástico.

Al incrementarse el tiempo de curado la resistencia a la fractura se incrementa, lo cual se puede atribuir a la continuación de la reacción de entrecruzamiento y por lo tanto una reducción en la porosidad del material que debe estar en relación con la reducción del APA y el ZnO que no han reaccionado. Esta porosidad afecta de manera inversa el esfuerzo a la fractura. Esto es concordante desde el punto de vista de la cinética, considerando

que la reacción es exotérmica, ya que las regiones que reaccionan más rápidamente se encuentran en contacto con los alrededores y por lo tanto el calor se disipa más rápidamente, siendo entonces, las regiones internas donde la reacción ocurre más lentamente, por conservarse relativamente "aisladas".

Por otro lado no podemos correlacionar el esfuerzo a la fractura categóricamente con la velocidad de deformación, ni con la concentración debido a que en las distintas formulaciones los esfuerzos máximos a la fractura son similares.

Finalmente, este estudio solamente fija las bases del desarrollo de estos cementos utilizando materias primas del país, lo cual establece una nueva alternativa para continuar esta investigación. Se recomienda, el análisis a tiempos de curado mayores para establecer la dependencia de la resistencia mecánica de los cementos con el tiempo. Así como también es recomendable hacer estudios porosimétricos por absorción de Nitrógeno ó mercurio, a fin de determinar cuantitativamente el efecto que tiene la porosidad (tamaño y cantidad de "poro") en las propiedades mecánicas.

También es recomendable la utilización de cargas reforzantes que pudiesen mejorar la resistencia mecánica de este material así como la utilización de otros tipos de óxidos metálicos, que no se hayan contemplado en este estudio.

CAPITULO VI

BIBLIOGRAFIA.

- 1.- Encyclopedia of Polymer Science and Technology.
Jhon Wiley & Sons, Inc. Vol 10, 1969.
- 2.- Encyclopedia of Chemical Technology.
Jhon Wiley & Sons, Inc. Vol 20, 1962.
- 3.- Encyclopedia of Chemical Processing and Design.
Jhon J. McKetta. Vol 1, 1975.
- 4.- Encyclopedia of Industrial Chemistry.
Uilmans's. VCH Publishers. Vol A1, 1985.
- 5.- Annual Book of ASTM Standards.
Editorial STAFF. Vol 08.01, 1985.
- 6.- Principios de Sistemas de Polimeros.
Ferdinand Rodriguez.
Editorial El Manual Moderno S.A. de C.V., 1984.
- 7.- Introducción a la Química Macromolecular.
Champetier G. y Monnerie L.
Espasa Calpe S.A., Madrid, 1973.
- 8.- Ceramic Chemical Processing.
L.L. Hench, D.R. Ulrich.
Jhon Wiley and Sons., N.Y., 1966.
- 9.- Secretaria de Comercio y Fomento Industrial.
Dirección General de Estadística Sectorial e Informática.
Sistemas de Estadísticas de Comercio Exterior.
Información de Importaciones 1985-88 (Anual).

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

10. - Theory of Flow and Fracture of Solids.

A. Nadai.

McGraw - Hill Book Company, New York, 1950.

11. - Mechanical Metallurgy.

Dieter G.

McGraw - Hill, Japan, 1976.

APENDICE A.

MÉTODOS DIVERSOS DE OBTENCIÓN DEL ÁCIDO ACRÍLICO.

Actualmente la mayoría del ácido acrílico comercial se produce a partir de propeno, el cual es también la materia prima para la producción de acroleína. En el pasado, el ácido acrílico y sus ésteres fueron preparados por varios procesos algunos de los cuales son sintetizados aquí y que son aun utilizados por varias industrias.

PROCESO INDUSTRIAL.

Oxidación de Propeno.

Este proceso comercial que es el más reciente, el cual se inició después de la década de los 50's. Involucra la utilización de catalizadores heterogéneos y propeno inyectado en fase vapor, conjuntamente con aire para obtener el ácido acrílico.

El producto resultado del reactor es absorbido en agua, extraído con un solvente apropiado y destilado para dar ácido acrílico glacial grado técnico.

Básicamente el proceso consta de los siguientes pasos:

- a) Oxidación del propeno a ácido acrílico.
- b) Absorción del ácido acrílico por solventes orgánicos.
- c) Recuperación del ácido y purificación.

El diagrama de flujo de éste proceso se presenta en la figura VI y VII correspondientes al proceso de oxidación-absorción y separación o destilación del ácido acrílico, respectivamente.

a) OXIDACION DE PROPENO.

La oxidación catalítica del propeno se puede realizar por dos procesos : el proceso de paso simple y el de doble paso. Estos se presentan esquemáticamente a continuación:

Proceso de paso simple:

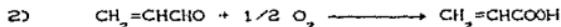


$$\Delta H = -594.9 \text{ KJ/mol}$$

Proceso de doble paso:



$$\Delta H = -340.8 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta H = -254.1 \text{ KJ/mol}$$

En el proceso de paso simple, se mezclan cantidades estequiométricas de propeno y oxígeno, para formar el ácido pero el rendimiento alcanzado es del orden del 50-60%. Otra desventaja de este proceso es que el tiempo de vida del catalizador es limitado, debido a que es un sistema multicomponente compuesto de óxidos polivalentes con óxido de molibdeno como el principal componente y óxido de telurio como el principal promotor. La vida del catalizador es corta porque hay una tendencia del óxido de Telurio a sublimar.

El proceso de reacción de doble paso requiere de diferentes condiciones de reacción y catalizadores para producir una conversión óptima y mayor selectividad en cada paso. Los pasos son operados a diferentes temperaturas para permitir altas eficiencias totales.

La primera etapa consiste en la oxidación del propeno para obtener acroleína y ácido acrílico con una eficiencia mayor al 85%. En esta etapa el propeno líquido se vaporiza en un intercambiador de coraza y tubos y se mezcla con vapor y aire antes de iniciar la oxidación. El reactor es de lecho fijo con tubos empacados y enchaquetado con una solución salina precalentadora.

Los gases entran al reactor precalentados e irradian la reacción tan pronto como se contactan con el catalizador. Debido a la naturaleza exotérmica de la reacción, la temperatura del gas se eleva hasta alcanzar un pico entre 350 y 410 °C, dependiendo del tipo de catalizador y condiciones de operación.

Concluida la primera etapa de oxidación, la corriente de gases se enfría por un intercambiador de tubos y coraza. Entonces

los gases entran a la segunda etapa de oxidación.

En esta segunda etapa los catalizadores utilizados en la oxidación de la acroleína son óxidos de cobalto-molibdeno. Estos catalizadores tienen baja actividad y rendimiento a bajas temperaturas pero incrementando ésta la reacción da rendimientos mayores del 70%.

El diseño de este reactor es el mismo que el anterior, la temperatura nuevamente se eleva y culmina entre 290 a 350°C dependiendo del tipo de catalizador y condiciones de operación del reactor.

La Tabla XX lista los catalizadores patentados en la oxidación de la acroleína que tienen relativamente alta actividad y rendimiento.

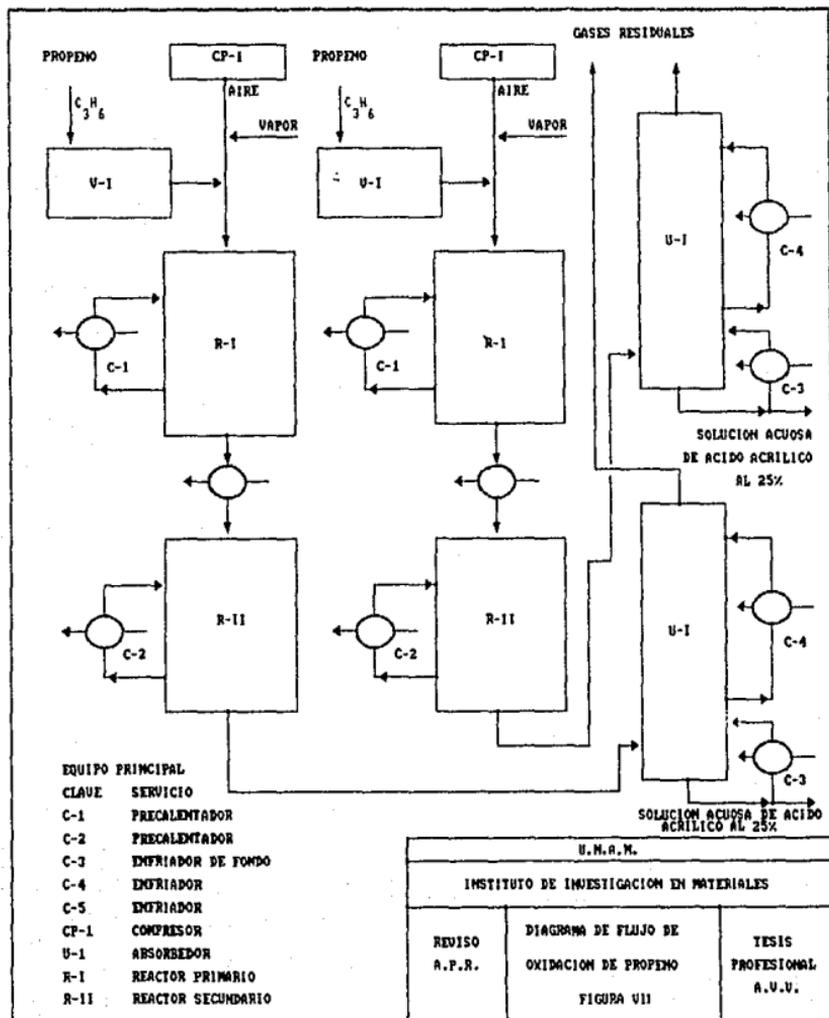
TABLA XX

CATALIZADORES PARA LA SEGUNDA ETAPA DE LA PRODUCCION DE ACIDO ACRILICO ⁽⁴⁾			
COMPOSICION DEL CATALIZADOR	TEMPERATURA DE REACCION	CONVERSION DE ACROLEINA %	RENDIMIENTO CON PROCESO DE PASO SIMPLE MOL%
Mo ₁₂ V ₁ Al ₁ Cu _{2.2}	300	100.0	97.5
Mo ₁₂ V ₃ W _{1.2} (SiO ₂)	240	98.0	97.0
Mo ₁₂ V ₃ W _{1.2} Mn ₃	255	99.0	93.0
Mo ₁₂ V ₂ W ₂ Fe ₃	230	99.0	91.0
Mo ₁₂ V ₃ W _{1.2} Cu ₂ Sb ₃	272	99.0	91.0
Mo ₁₂ V ₄ Cu _{2.2} W _{2.4} Cr _{0.6} (Al ₂ O ₃)	220	100.0	98.0
Mo ₁₂ V ₂ (Li ₂ SO ₄) ₂	300	99.8	92.4
Mo ₁₂ V _{1.5} Cu _{2.2} W _{2.4} Cr _{0.5} (Al ₂ O ₃)	255	100.0	97.6
Mo ₁₂ V _{2.4} Cu _{0.24} (SiC)	290	99.5	94.8
Mo ₁₂ V ₃ W _{1.2} Ce ₃	238	100.0	96.1
Mo ₁₂ V _{4.7} W _{1.1} Cu _{0.9}	260	99.0	96.0

b) ABSORCION DE ACIDO ACRILICO.

Los gases del reactor calientes entran al fondo del absorbedor U-1 (ver Figura VII) donde son enfriados subitamente por una corriente espreada de agua (Quencheo), aproximadamente a 200°C. Los gases se enfrian y los condensados se remueven conforme van pasando al domo del absorbedor.

La mayor parte de calor es absorbido en el fondo del enfriador C-3 (ver figura VII), luego le sigue una segunda fase de enfriamiento en el intercambiador de tubos C-4. Los gases salientes del absorbedor son incinerados y el liquido del fondo rico en ácido acrílico (aproximadamente 25% en peso) es dirigido al sistema de separación.



En la Tabla XXI se describe el equipo utilizado referente a la etapa de oxidación de la Figura VII.

TABLA XXI

DESCRIPCION DE LA SECCION DE OXIDACION ^(a)		
CLAVE	NOMBRE	COMENTARIOS
R-I	Reactor	Coraza y tubos. 5,000 a 10,000 tubos de 0.75 a 2 pulg d. i. X 10-20 ft de long.
R-II	Reactor	Mismo que el anterior.
CP-I	Compresor(turbo)	Capacidad de 30,000-50,000 ft ³ /min.
V-I	Vaporizador	Q=1.5-2 E+6 Btu/hr. Coraza y tubos 1000-2000 ft ² .
C-I	Intercambiador	Q=2-4E+7 Btu/hr. Área de transferencia 5,000-7,000 ft ² .
C-2	Intercambiador	mismo que el anterior.
C-3	Enfriador de fondo	Intercambiador de coraza y tubos Q=3-5 E+7 Btu/hr. Área 5,000-10,000 ft ² .
C-4	Enfriador	
C-5	Enfriador intermedio	
U-1	Absorbedor	10-15 ft diám, 60-80 ft altura.

RECUPERACION DEL ACIDO Y PURIFICACION.

En la figura VIII se presenta el diagrama de flujo de éste proceso, en el cual la solución de ácido acrílico al 25% w es separada del agua por extracción con solventes. Idealmente, el solvente debe tener alto coeficiente de distribución para el ácido acrílico y baja solubilidad en agua.

Dentro de los solventes utilizados, existen dos clasificaciones.

Solventes ligeros:

Son solventes con puntos de ebullición por debajo del ácido acrílico como son: acrilato de etilo, acrilato de me-

tilo, acetato de etilo, acetato de butilo, 2-butanona, xileno, di-isobutil cetona, di-isopropil éter, 2 etil-hexanol, benceno, isobutirato de etilo y metil isobutil-cetona.

Solventes pesados:

Son solventes con puntos de ebullición mayores que el ácido acrílico, como son: terbutil-fosfato e hidrocarburos aromáticos.

Una unidad típica de extracción consta de 5 etapas teoricas para obtener resultados satisfactorios.

La fase del refinado acuoso del paso de extracción contiene mucho ácido acético, algo de solvente, y otros orgánicos es dirigida a la columna de separación de refinado para recuperar el solvente. La fase orgánica contiene solvente, ácido acrílico, ácido acético, y algo de agua. Esta fase es dirigida a la columna de recuperación de solvente. En esta columna se obtiene el solvente en el domo y todo el ácido acrílico en el fondo. La cabeza de ésta columna es condensada en dos etapas. El primer condensador obtiene una mezcla de dos fases con la mayoría del solvente en la fase orgánica. La fase del solvente es separada de la fase acuosa y reciclada directamente a la columna de extracción. La fase acuosa del primer condensador y la fase simple acuosa del segundo condensador es combinada y mandada al separador de refinados para recuperar el solvente. El fondo de la columna del solvente recuperado el cual contiene todo el ácido acrílico, con algo de ácido acético y trazas de agua y solventes mandado a las columnas de separación siguientes, después se dirige a la columna del producto donde se obtiene ácido acrílico de alta pureza en el domo. El fondo de ésta columna se manda a la unidad de recuperación de los orgánicos apreciados antes de mandarlos a incineración.

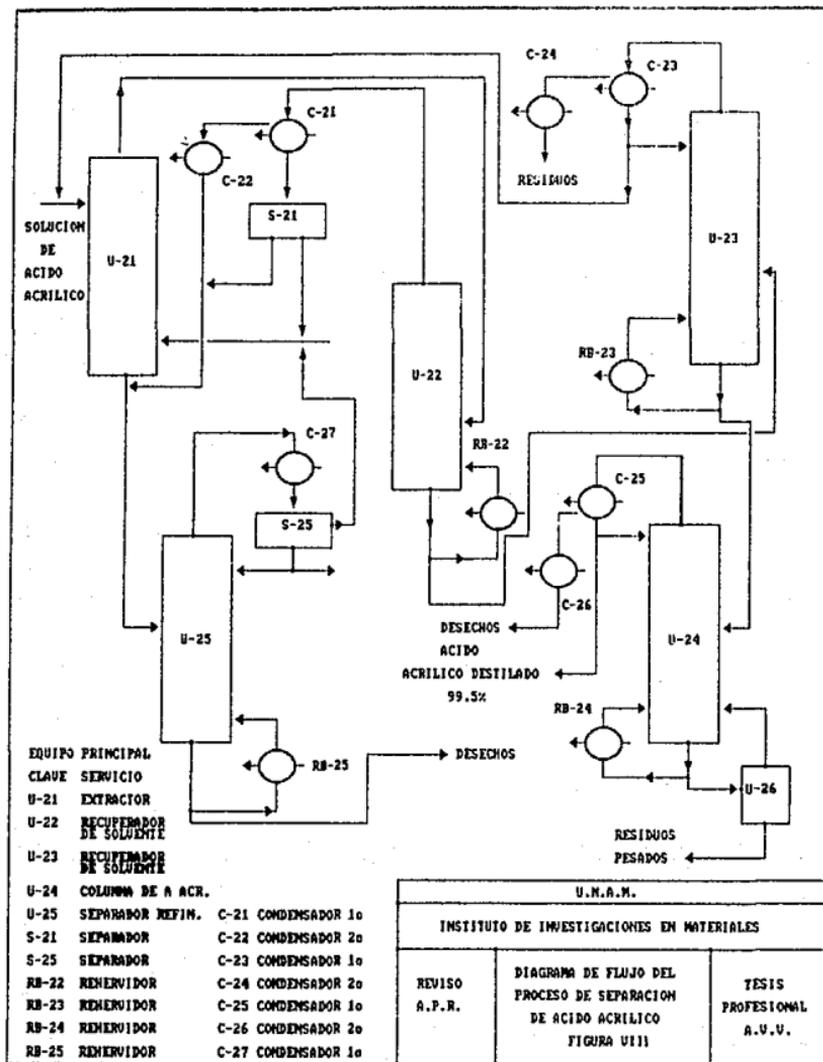
El material de fondo de el producto de la columna U-24 contiene el dímero de ácido acrílico, que es alimentado al evaporador donde se descompone a monómero. Los residuos del evaporador que consisten

principalmente de compuestos de oligómeros del ácido acrílico, polímeros e inhibidores son extraídos y quemados como aceite de desecho.

En la Tabla XXII se describe el equipo y variables de proceso más importantes en la etapa de separación y purificación del ácido acrílico (Figura VIII).

TABLA XXII

DESCRIPCION DEL EQUIPO DE LA SECCION DE SEPARACION ⁽³⁾					
CLAVE	NOMBRE	COMENTARIOS	TEMPERATURAS		PRESION mmHg
			fondo	Domo	
°C					
U-21	Columna de extracción	Disco contactor 8-10 ft d 35-45 ft alt	30-35	30-35	760
U-22	Recuperador de solvente	Destilador 18-22 ft d X 20-30 platos.	90-100	34-40	40-60
U-23	Columna de separación	Destilador 10-14 ft d X 20-30 platos	90-100	50-60	30-60
U-24	Columna de ácido acrílico	Destilador 10-14 ft d X 12-20 platos	80-90	50-60	30-50
U-25	Separador de refinados	Destilador 6-10 ft d X 12-20 platos	100-110	90-100	760
S-21	Separador gravitatorio.				
S-25	Separador gravitatorio.				
RB-22	Rehervidor	35-40	E+6	Btu/h	
RB-23	Rehervidor	6-10	E+8	Btu/h	
RB-24	Rehervidor	6-10	E+8	Btu/h	
RB-25	Rehervidor	30-35	E+8	Btu/h	
C-21	Condensador principal	35-40	E+6	Btu/h	
C-22	post-condensador	4-6	E+6	Btu/h	
C-23	condensador principal	6-10	E+8	Btu/h	
C-24	post-condensador	2-3	E+6	Btu/h	
C-25	condensador principal	6-10	E+6	Btu/h	
C-26	post-condensador	2-3	E+6	Btu/h	
C-27	condensador principal	30-35	E+6	Btu/h	

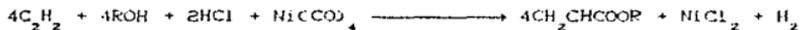


Debido a que el ácido polimeriza muy rápidamente, la columna de destilación es operada con un inhibidor, tal como hidroquinona o monometil-éter de hidroquinona, en presencia de oxígeno y a presión reducida para bajar la temperatura de destilación.

La pureza del ácido acrílico producido es usualmente mayor del 99.5% en peso y el rendimiento total del proceso es del 98% aproximadamente.

1.-Proceso basado en acetileno.

La síntesis estequiométrica de ácido acrílico y sus ésteres por el proceso del acetileno a presión atmosférica y 40°C en presencia de ácido y carbonato de níquel.



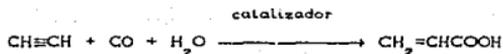
donde R=H, alquilo ó arilo.

La reacción fué descubierta por Reppe en 1939.

Röm & Hass y Toa Gosei Chemical han usado este proceso también como el proceso no estequiométrico Reppe, pero ambos han sido abandonados a causa de el manejo tóxico y corrosivo del carbonato de Níquel.

2.-Proceso Reppe de alta presión.

Este proceso es empleado por BASF y Badische Corp. procede aproximadamente a 14 Mpa y 200°C con bromuro de níquel-cobre II como catalizador.

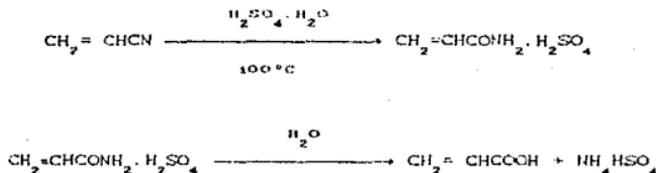


Sin embargo, la seguridad en el control de problemas de contaminación con carbonato de Níquel (formado en el proceso) y los

altos costos del acetileno son desventajosos en este proceso. Esto ha sido reemplazado por la oxidación directa del propeno aunque BASF aún produce parte de sus acrilatos mediante este proceso.

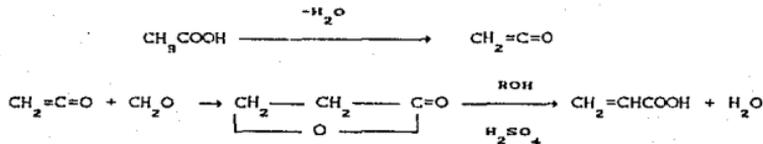
3. - Hidrólisis de Acrilonitrilo.

Conversión de acrilonitrilo a ácido acrílico via sulfato de acrilamida.



Este método es económicamente inatractivo a causa del bajo rendimiento basado en el propeno y la gran cantidad de desecho de NH_4HSO_4 . Este proceso ha sido abandonado por Uginé Kuhmann, Mitsubishi Petrochemical y Mitsubishi Fayan. Sin embargo aún lo utiliza Asahi Chemical.

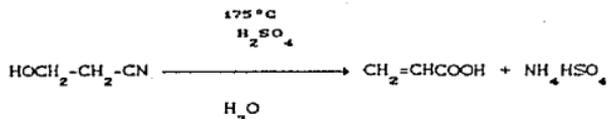
4. - Ácido acético ó acetona es pirolizado cateno, este proceso ha sido abandonado por Celanese y B.F. Goodrich. Los múltiples pasos y la toxicidad de la β -propiolactona son sus mayores desventajas.



donde R=H ó alquilo.

5. - Proceso de Etilén - cianohidrina.

La etilén cianohidrina es generada por adición de HCN a óxido de etileno. El producto es hidrolizado a ácido acrílico usando ácido sulfúrico y vapor vivo.



Este proceso fué usado por Union Carbide y Röhm & Hass, pero ha sido abandonado a causa de los problemas de salud del HCN y el desecho de NH_4HSO_4 .

APENDICE B.

REACCIONES TIPICAS DEL ACIDO ACRILICO.

a) REACCIONES DE ADICION .

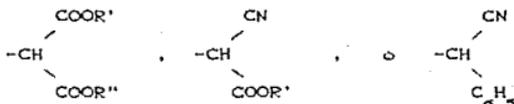
El ácido acrílico y acrilatos reaccionan fácilmente con sustancias como haluros de hidrógeno y cianuros de hidrógeno, que comúnmente se añaden a las olefinas.



donde: R=H, alquilo, arilo, y X=H, halógenos ó CN.

Las adiciones de Michael de sustancias orgánicas toman lugar en presencia de catalizadores básicos, como aminas terciarias, sales cuaternarias de amonio, y alcóxidos alcalinos.

donde: X = $-(\text{NO}_2)\text{R}'\text{R}''$, $-\text{CHCOOR}'_2$.



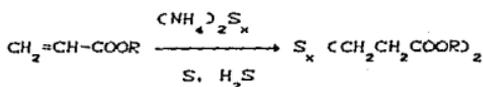
y R', R'' son alquilos ó arilos.

Las aminas y el amoníaco son suficientemente básicas para reaccionar sin catalizador donde: X = $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}'$, $-\text{NR}'\text{R}''$, heterociclos, $-\text{NR}'\text{COR}''$ ó $-\text{NHNR}'_2$ en la ecuación general. La adición de solo una molécula de NH_3 ó dos, puede llevarse a cabo con una solución acuosa de amoníaco, ó carbonato de amonio.

La adición de aminas aromáticas o amidas se promueve más efectivamente por ácidos. Las aminas pueden atacar el vinil y grupos carboxilo, pero el producto de tal reacción descompone para dar

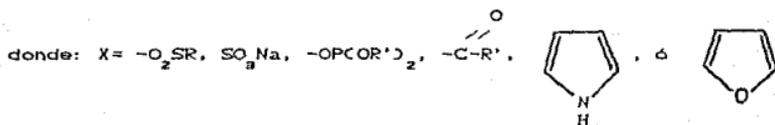
amidas N-sustituídas.

Los alcoholes, fenoles, sulfuro de hidrógeno, y tioles, también se adhieren bajo condiciones básicas. El sulfuro de hidrógeno, en presencia de S, y el polisulfuro de amonio como catalizador, dan ácidos politiodipropiónicos y ésteres.



donde R=H, alquil, o arilo.

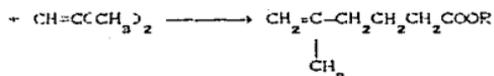
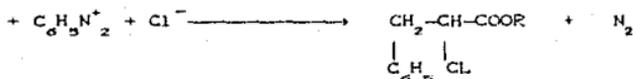
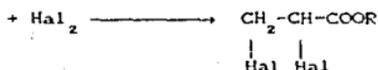
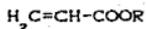
Otros ejemplos de adiciones HX al ácido acrílico y acrilatos son:



y R'=alquil ó arilo.

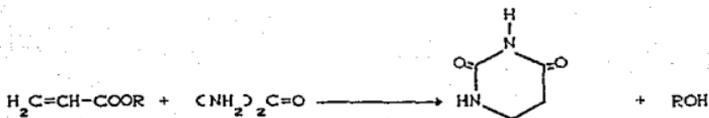
La adición de hidrocarburos aromáticos son promovidos más eficientemente por los ácidos de lewis. Si además existen hidrógenos ácidos disponibles en el producto de adición, una segunda (y tercera), molécula de ácido acrílico ó éster se puede añadir. Este es el caso en en la reacción de ácido acrílico ó éster con H_2S , NH_3 , RNH_2 y pirrol.

Otros ejemplos de adición reacciones son los siguientes:



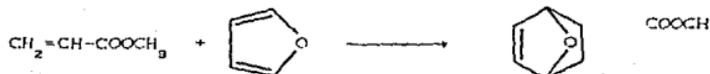
donde: R=H, alquilo ó arilo.

Diversas sustancias heterocíclicas se pueden formar por reacciones subsecuentes de la función carboxilo, especialmente con nucleófilos bifuncionales.

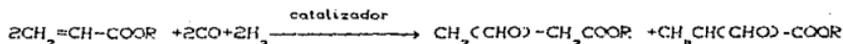


donde: R=H, alquilo ó arilo.

Anillos sustituidos se pueden formar fácilmente por reacciones de Diels-Alder:

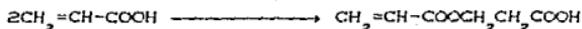


También reaccionan bajo reacciones de formilación con catalizadores de cobalto-rhodio.

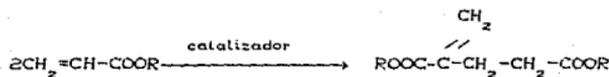


donde: R=alquil ó arilo.

a temperaturas altas ó almacenamientos largos el ácido acrílico dimeriza:



en presencia de catalizadores tales como tributil-fosfina, los acrilatos pueden dimerizar para dar 2 metil-glutaratos.



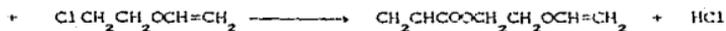
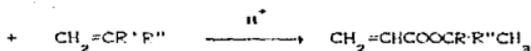
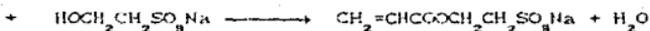
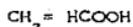
donde: R=alquilo ó arilo.

b) REACCIONES DEL GRUPO CARBOXILO.

El ácido acrílico es convertido fácilmente a sus correspondientes sales, a anhídridos acrílicos por reacción con anhídrido acético ó cloruro de acrililo por reacciones con benziloilo ó cloruro de tionilo.

La esterificación de ácido acrílico y transesterificación de ésteres acrílicos son económicamente importantes.

Algunos de estos ejemplos son:



donde: R', R'' = alquilo ó arilo.

APENDICE C.

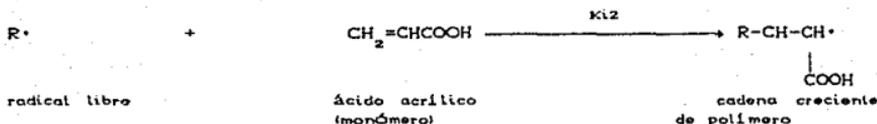
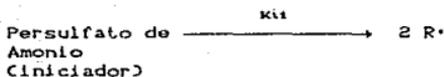
MÉTODOS DE POLIMERIZACIÓN DEL ÁCIDO ACRÍLICO.

POLIMERIZACIÓN EN SOLUCIÓN ACUOSA. (VIA RADICALES LIBRES)

MECANISMO.

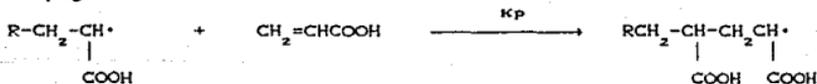
El mecanismo de polimerización de ácido acrílico consiste de tres pasos ó etapas fundamentales que son:

Iniciación:



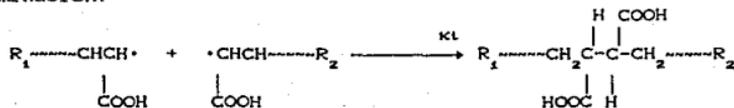
En esta etapa se crea un centro activo (radicales libres R[•]) que se originan por la disociación térmica del persulfato de amonio el cual inicia la polimerización.

Propagación:



Esta etapa consiste en la adición de más monómero en el extremo de la cadena en crecimiento, esta etapa por lo general es muy rápida.

Terminación:



Terminación por acoplamiento



Terminación por desproporción

Esta etapa consiste en la desaparición de un centro activo y terminación de la cadena polimérica.

La polimerización en solución acuosa debe efectuarse a concentraciones de 25% o menores ya que a concentraciones mayores se torna difícil debido al alto calor de polimerización y porque se produce polímero insoluble.

La reacción puede llevarse a cabo en presencia de persulfato de amonio como iniciador en un rango de temperatura de 90 a 100°C.

Una formulación recomendada es :

10 partes de APA.

90 partes de Agua.

0.2 partes de Persulfato de Amonio.

La solución permanece homogénea al cabo de la polimerización.

Sin embargo Crisp y Wilson⁽⁹⁾, sugieren una preparación típica.

Rango de Temperatura 80 - 100 °C

Iniciador: Persulfato de Amonio.

Agente de Transferencia: Alcohol Isopropílico.

El PM del polímero es controlado por la Temperatura de polimerización y la cantidad de iniciador y agente de transferencia.

a) 2.5 g de Persulfato de Amonio, en 200 ml de H₂O, purgado con N₂.

b) 100 ml de Acido Acrílico, 100 ml de H₂O y 20 ml de Alcohol isopropílico.

c) 2.5 gr de Persulfato de Amonio en 60 ml de H₂O.

d) Añadir cantidades iguales durante un período de 2 hrs con una temperatura de 80 a 85°C.

- e) Después seguir calentando de 80 a 85°C con purga y agitación.
- f) Concentrar por destilación al vacío para obtener una solución de APA al 50 %.

El PM de este ácido formado resulta de 23.000.

La polimerización se puede llevar a cabo a bajas temperaturas y en presencia de iniciadores redox. A una temperatura de 60°C.

La siguiente formulación es efectiva:

167 partes de Acido acrílico al 50%.
232 partes de agua.
0.5 de persulfato de potasio.
0.25 partes de metabisulfito de potasio.

Los componentes catalíticos son añadidos sucesivamente al agua a 60°C entonces el ácido acrílico es introducido durante un periodo de hora y media manteniendo la misma temperatura por media hora más el resultado será una solución de APA al 25% con una viscosidad específica de 1.5 aproximadamente.

La polimerización también se puede efectuar en el rango de 0-10 °C con un iniciador redox activado por una pequeña cantidad de ión férrico. El uso de iniciadores redox, especialmente a bajas temperaturas requiere de purgas efectivas del solvente con N₂ u otro gas inerte, para remover el oxígeno molecular el cual inactiva el iniciador. El polímero puede ser usado como solución acuosa o como hojuelas blancas sólidas.

Es conveniente que el ácido se mantenga con una humedad de 5% para su posterior redisolución.

Las sales de ácido acrílico y metacrílico pueden también polimerizarse en solución acuosa. La polimerización se lleva a cabo más fácilmente a PH ácidos. Sin embargo en el caso de los metacrilatos de sodio y potasio a PH tan altos como 13.

Las sales de APA se pueden secar por esparado en una corriente de aire entre 150 y 580°C. El APA y APME se pueden también pre-

parar por hidrólisis de sus respectivos poliésteres, por los métodos de hidrólisis de ésteres monoméricos. Los acrilatos son relativamente más fáciles de hidrolizar que los metacrilatos.

Entre los acrilatos, los terciarios ésteres son especialmente fáciles de hidrolizar. Estos métodos han sido provados con cierta eficacia para preparar polímeros con cierta tacticidad.

POLIMERIZACION EN MEDIO NO ACUOSO.

El ácido acrílico se puede polimerizar en medios no acuosos un caso típico es el del benceno, medio en el cual, se disuelve bien el monómero pero no el polímero.

La iniciación se puede efectuar con iniciadores solubles en el medio tales como peróxido de benzoylo o azobisisobutironitrilo ó por acción de la luz. Este proceso se puede llevar a cabo como proceso continuo en el cual monómero, iniciador y solvente son continuamente alimentados a un reactor de tanque agitado, donde una pasta conteniendo polímero y reactivos sin racionar se remueven continuamente. El producto de esta preparación es un polímero con una densidad de 0.4 g/cm^3 (25 lb/ft^3).

Ambos ácidos acrílico y metacrílico se pueden polimerizar fácilmente por exposición a la luz visible o luz ultravioleta.

DEPENDENCIA DE LA VELOCIDAD DE POLIMERIZACION CON EL PH.

Las soluciones diluidas de ácido acrílico y metacrílico, polimerizan más rápidamente a bajo PH que a altos. De un PH de aproximadamente 2.5 a 5 la velocidad de polimerización 0.2N de ácido polimetacrílico decrece agudamente llegando a un mínimo entre un PH de 6 y 7. Esta velocidad es aproximadamente 1/5 de la velocidad alcanzada a PH de 4.

Cercano a un PH de 7 la velocidad se eleva lentamente y entonces nivela entre un PH de 9 y 12 a una velocidad la cual es casi dos veces la velocidad mínima. Por debajo de PH de 2 el ácido metacrílico precipita de la solución. Por lo tanto la velocidad de po-

limerización depende del PH elevándose a bajos y decreciendo a altos. La adición de sal incrementa la velocidad de polimerización de ambos ácidos, acrílico y metacrílico, bajo un PH de 10 pero decrecen entre un PH de 11 y 12. Entonces la velocidad mínima tiende a desaparecer a altas concentraciones de sal. Un incremento en concentración de monómero tiene un efecto similar.

Las sales de sodio y potasio son igualmente efectivas a este respecto y las de amonio un poco menores. La baja velocidad de polimerización entre PH 6 y 7 resulta de una lenta polimerización para el anión que para el ácido sin ionizar. El incremento en la velocidad arriba de PH 7 puede ser considerado por el decremento en la terminación de la cadena, causada por la mutua repulsión de poliones con carga preferente.

Las energías de activación para polimerización del ácido acrílico y metacrílico son respectivamente 16.7 y 15.6 Kcal/gmol a un PH de 8.2.

COPOLIMERIZACION.

Los ácidos acrílico y metacrílico son de fácil copolimerización con otros monómeros olefinicos. Estas fáciles copolimerizaciones se deben a las altas reactividades de sus dobles enlaces y de sus miscibilidades con monómeros solubles en aceites y agua. Las razones relativas de reactividad r_1 y r_2 derivadas de copolimerización con un número de monómeros distintos están listados en la tabla XXX.

TABLA XXX

RADIOS DE REACTIVIDAD RELATIVA, r_1 Y r_2 PARA ACIDO ACRILICO Y ACIDO METACRILICO.				
MONOMERO, M1	COMONOMERO, M2	SOLVENTE	r_1	r_2
ácido acrílico	acrilonitrilo	agua	1.15	0.35
acrilato de sodo	acrilonitrilo	agua	0.77	0.21
ácido metacrílico	metacrilonitrilo	masa	1.63	0.59

Continuación de la Tabla XXX.

ácido acrílico	acrilamida	agua	1.43	0.60
acrilato de sodio	acrilamida	agua	0.35	1.10
ácido acrílico	acrilamida	acetona	0.36	1.38
ácido metacrílico	metacrilamida	agua	2.00	0.33
ácido acrílico	estirensulfonato de sodio	agua	0.1	1.0
acrilato de sodio	estirensulfonato de sodio	agua	0.34	2.3
ácido acrílico	estireno	masa	0.35	0.21
ácido metacrílico	estireno	masa	0.7	0.15
ácido acrílico	n-butil acrilato	etanol	0.58	1.07
ácido acrílico	n-butil metacrilato	etanol	0.29	3.67
ácido acrílico	N-N-dimetilacrilamida	dioxano	0.40	0.50
ácido metacrílico	n-butil acrilato	etanol	1.31	0.35
ácido metacrílico	n-butil metacrilato	etanol	0.75	1.20
ácido metacrílico	dimetil aminoetil metacrilato	agua	0.98	0.90
metacrilato de sodio	dimetil aminoetil metacrilato	agua	0.08	0.65

En éstas reacciones de copolimerización las reactividades dependen del grado de ionización. Por lo tanto, la conducta, del ácido acrílico y metacrílico, en copolimerizaciones no pueden ser caracterizados por una simple prueba de los parámetros, Q y e los cuales son derivados de los valores de r_1 y r_2 . Q y e cambian con la neutralización, pero el mayor efecto es sobre el cual va de un valor positivo a una negativo en la neutralización.

Puesto que puede ser tomado como una medida de la habilidad de donación de electrones del doble enlace, el cambio en σ es

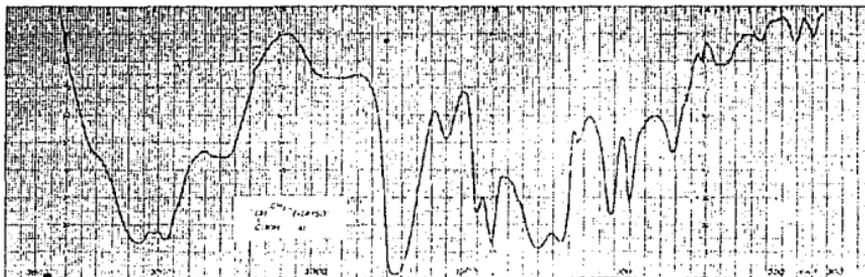
razonable porque el ión carboxilo es donador de electrones y el grupo carboxilato es extractor de los mismos.

Las reacciones químicas en polímeros proveen un método conveniente para preparar copolímeros de ácido acrílico y metacrílico. Por ejemplo, la hidrólisis parcial de poliacrilonitrilo o poliacrilamida produce copolímeros de ácido poliacrílico y poliacrilamida y la hidrólisis parcial de poliésteres hacen copolímeros de poliácidos y poliésteres.

También estos copolímeros pueden ser preparados por el proceso inverso, es decir por esterificación parcial de el poliácido o por varias reacciones de los cloruros de poliácidos ó por polianhidridos de éstos ácidos.

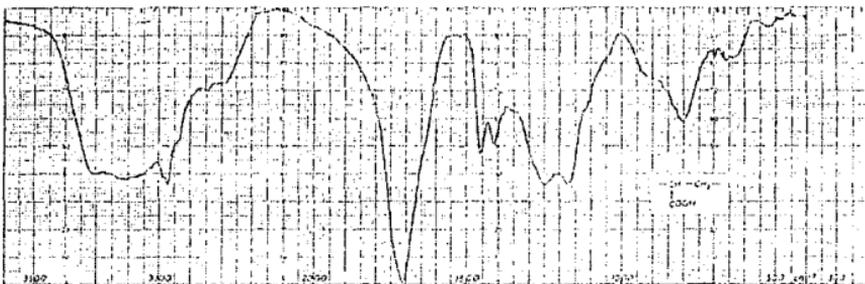
APENDICE D.

ESPECTROS DE INFRARROJO PARA ACIDO POLIACRILICO Y DERIVADOS.



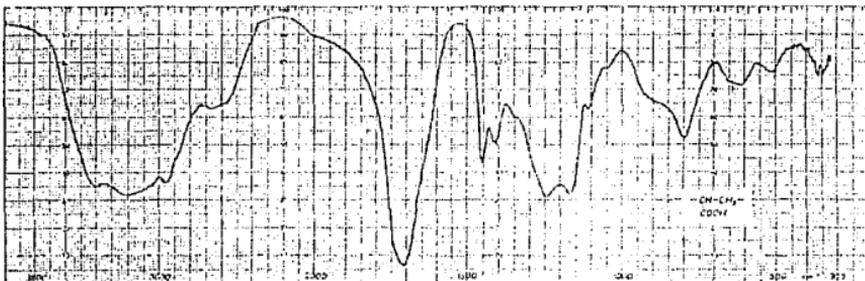
- (1) poly(1-carboxyethylene), poly(acrylic acid), syndiotactic
 (2) colourless material
 (3) E. Hahn, Institut für Physikalische Chemie, Universität Köln
 (4) γ -radiation initiated polymerization of the liquid acid (the product was insoluble)
 (6) E. Hahn, Diplomarbeit, Köln 1975

- (7) ground with KBr and dimethylsulfoxide, extracted several times with CCl_4 , dried and pressed; the material probably contains some residual DMSO (1010 and 980 cm^{-1})
 (8) the numbers 1000, 500 and 300 belong to the lines to the left



- (1) poly(1-carboxyethylene), poly(acrylic acid), syndiotactic
 (2) colourless material
 (3) E. Hahn, Institut für Physikalische Chemie, Universität Köln

- (4) γ -radiation initiated polymerization of the liquid acid (the product was insoluble)
 (6) E. Hahn, Diplomarbeit, Köln 1975
 (7) KBr (2/350)



- (1) atactic poly(acrylic acid)
 (2) white powder
 (3) E. Hahn, Institut für Physikalische Chemie, Universität Köln

- (5) γ -radiation initiated polymerization
 (6) E. Hahn, Diplomarbeit, Köln 1975
 (7) KBr (1.2.350)

APENDICE E.

PROGRAMA EN BASIC PARA CALCULO DE PARAMETROS MECANICOS.

```

10 CLS
20 PRINT "PROGRAMA CALCULO DE DEFORMACION Y MODULO DE RESISTENCIA"
30 INPUT "CUANTOS PUNTOS SON?" N
40 FOR I=1 TO N:GOTO 50:PRINT "PUNTO"
50 INPUT "FORMULACION (1) (2) (3) (4)"
60 INPUT "FECHA DE MANUFACTURA (DI-ME-AÑ-PAÑ-DE)"
70 INPUT "FECHA DE PRUEBA MECANICA (DI-ME-AÑ-PAÑ-DE)"
80 INPUT "VELOCIDAD DE DEFORMACION UD/cm/min" VD
90 INPUT "VELOCIDAD DE PAPER UD/cm/min" VP
100 INPUT "DIAMETRO CABLE (cm)" D
110 INPUT "LONGITUD CARGA (cm)" L
120 FOR I=1 TO N
130 PRINT "PUNTO:";I;:INPUT X(I)
140 PRINT "FUEZ:";I;:INPUT F(I)
150 NEXT I
160 FOR I=1 TO N
170 LET X(I)=VD*(F(I)-L0)/(L0-L1)+L1+(L1-L2)*F(I)/L2+(L2-L3)*F(I)/L3
180 NEXT I:CLS
190 PRINT "RESULTADOS:";PRINT
200 PRINT "FORMULACION...";:GOTO 210:PRINT "AF"
210 PRINT "VELOCIDAD DE DEFORMACION...";:GOTO 220:PRINT "UD/cm/min"
220 PRINT "VELOCIDAD DE PAPER...";:GOTO 230:PRINT "UD/cm/min"
230 PRINT "LONGITUD INICIAL...";:GOTO 240:PRINT "cm"
240 PRINT "FECHA DE MANUFACTURA...";:GOTO 250:PRINT
250 PRINT "FECHA DE PRUEBA MECANICA...";:GOTO 260:PRINT
260 PRINT "DIAMETRO CABLE...";:GOTO 270:PRINT "cm"
270 PRINT "LONGITUD CARGA...";:GOTO 280:PRINT "cm"
280 PRINT "MODULO DE RESISTENCIA...";:GOTO 290:PRINT "Kg/cm2"
290 PRINT "MODULO DE COMPRESION...";:GOTO 300:PRINT "Kg/cm2"
300 PRINT "MODULO ELASTICO...";:GOTO 310:PRINT "Kg/cm2"
310 PRINT "MODULO FUNDACION...";:GOTO 320:PRINT "Kg/cm2"
320 PRINT "MODULO FUNDACION...";:GOTO 330:PRINT "Kg/cm2"
330 PRINT "MODULO FUNDACION...";:GOTO 340:PRINT "Kg/cm2"
340 PRINT "MODULO FUNDACION...";:GOTO 350:PRINT "Kg/cm2"
350 PRINT "MODULO FUNDACION...";:GOTO 360:PRINT "Kg/cm2"
360 PRINT "MODULO FUNDACION...";:GOTO 370:PRINT "Kg/cm2"
370 PRINT "MODULO FUNDACION...";:GOTO 380:PRINT "Kg/cm2"
380 PRINT "MODULO FUNDACION...";:GOTO 390:PRINT "Kg/cm2"
390 PRINT "MODULO FUNDACION...";:GOTO 400:PRINT "Kg/cm2"
400 PRINT "MODULO FUNDACION...";:GOTO 410:PRINT "Kg/cm2"
410 PRINT "MODULO FUNDACION...";:GOTO 420:PRINT "Kg/cm2"
420 PRINT "MODULO FUNDACION...";:GOTO 430:PRINT "Kg/cm2"
430 PRINT "MODULO FUNDACION...";:GOTO 440:PRINT "Kg/cm2"
440 PRINT "MODULO FUNDACION...";:GOTO 450:PRINT "Kg/cm2"
450 PRINT "MODULO FUNDACION...";:GOTO 460:PRINT "Kg/cm2"
460 PRINT "MODULO FUNDACION...";:GOTO 470:PRINT "Kg/cm2"
470 PRINT "MODULO FUNDACION...";:GOTO 480:PRINT "Kg/cm2"
480 PRINT "MODULO FUNDACION...";:GOTO 490:PRINT "Kg/cm2"
490 PRINT "MODULO FUNDACION...";:GOTO 500:PRINT "Kg/cm2"
500 PRINT "MODULO FUNDACION...";:GOTO 510:PRINT "Kg/cm2"
510 PRINT "MODULO FUNDACION...";:GOTO 520:PRINT "Kg/cm2"
520 PRINT "MODULO FUNDACION...";:GOTO 530:PRINT "Kg/cm2"
530 PRINT "MODULO FUNDACION...";:GOTO 540:PRINT "Kg/cm2"
540 PRINT "MODULO FUNDACION...";:GOTO 550:PRINT "Kg/cm2"
550 PRINT "MODULO FUNDACION...";:GOTO 560:PRINT "Kg/cm2"
560 PRINT "MODULO FUNDACION...";:GOTO 570:PRINT "Kg/cm2"
570 PRINT "MODULO FUNDACION...";:GOTO 580:PRINT "Kg/cm2"
580 PRINT "MODULO FUNDACION...";:GOTO 590:PRINT "Kg/cm2"
590 PRINT "MODULO FUNDACION...";:GOTO 600:PRINT "Kg/cm2"
600 PRINT "MODULO FUNDACION...";:GOTO 610:PRINT "Kg/cm2"
610 PRINT "MODULO FUNDACION...";:GOTO 620:PRINT "Kg/cm2"
620 PRINT "MODULO FUNDACION...";:GOTO 630:PRINT "Kg/cm2"
630 PRINT "MODULO FUNDACION...";:GOTO 640:PRINT "Kg/cm2"
640 PRINT "MODULO FUNDACION...";:GOTO 650:PRINT "Kg/cm2"
650 PRINT "MODULO FUNDACION...";:GOTO 660:PRINT "Kg/cm2"
660 PRINT "MODULO FUNDACION...";:GOTO 670:PRINT "Kg/cm2"
670 PRINT "MODULO FUNDACION...";:GOTO 680:PRINT "Kg/cm2"
680 PRINT "MODULO FUNDACION...";:GOTO 690:PRINT "Kg/cm2"
690 PRINT "MODULO FUNDACION...";:GOTO 700:PRINT "Kg/cm2"
700 PRINT "MODULO FUNDACION...";:GOTO 710:PRINT "Kg/cm2"
710 PRINT "MODULO FUNDACION...";:GOTO 720:PRINT "Kg/cm2"
720 PRINT "MODULO FUNDACION...";:GOTO 730:PRINT "Kg/cm2"
730 PRINT "MODULO FUNDACION...";:GOTO 740:PRINT "Kg/cm2"
740 PRINT "MODULO FUNDACION...";:GOTO 750:PRINT "Kg/cm2"
750 PRINT "MODULO FUNDACION...";:GOTO 760:PRINT "Kg/cm2"
760 PRINT "MODULO FUNDACION...";:GOTO 770:PRINT "Kg/cm2"
770 PRINT "MODULO FUNDACION...";:GOTO 780:PRINT "Kg/cm2"
780 PRINT "MODULO FUNDACION...";:GOTO 790:PRINT "Kg/cm2"
790 PRINT "MODULO FUNDACION...";:GOTO 800:PRINT "Kg/cm2"
800 PRINT "MODULO FUNDACION...";:GOTO 810:PRINT "Kg/cm2"
810 PRINT "MODULO FUNDACION...";:GOTO 820:PRINT "Kg/cm2"
820 PRINT "MODULO FUNDACION...";:GOTO 830:PRINT "Kg/cm2"
830 PRINT "MODULO FUNDACION...";:GOTO 840:PRINT "Kg/cm2"
840 PRINT "MODULO FUNDACION...";:GOTO 850:PRINT "Kg/cm2"
850 PRINT "MODULO FUNDACION...";:GOTO 860:PRINT "Kg/cm2"
860 PRINT "MODULO FUNDACION...";:GOTO 870:PRINT "Kg/cm2"
870 PRINT "MODULO FUNDACION...";:GOTO 880:PRINT "Kg/cm2"
880 PRINT "MODULO FUNDACION...";:GOTO 890:PRINT "Kg/cm2"
890 PRINT "MODULO FUNDACION...";:GOTO 900:PRINT "Kg/cm2"
900 PRINT "MODULO FUNDACION...";:GOTO 910:PRINT "Kg/cm2"
910 PRINT "MODULO FUNDACION...";:GOTO 920:PRINT "Kg/cm2"
920 PRINT "MODULO FUNDACION...";:GOTO 930:PRINT "Kg/cm2"
930 PRINT "MODULO FUNDACION...";:GOTO 940:PRINT "Kg/cm2"
940 PRINT "MODULO FUNDACION...";:GOTO 950:PRINT "Kg/cm2"
950 PRINT "MODULO FUNDACION...";:GOTO 960:PRINT "Kg/cm2"
960 PRINT "MODULO FUNDACION...";:GOTO 970:PRINT "Kg/cm2"
970 PRINT "MODULO FUNDACION...";:GOTO 980:PRINT "Kg/cm2"
980 PRINT "MODULO FUNDACION...";:GOTO 990:PRINT "Kg/cm2"
990 PRINT "MODULO FUNDACION...";:GOTO 1000:PRINT "Kg/cm2"

```

RESULTADOS DE ENSAYOS MECANICOS DE CEMENTOS POLIACRILICOS

FORMULACION _____ .5 grZnO/mlAPA
 VELOCIDAD DE DEFORMACION VD _____ .2 mm/min
 VELOCIDAD DE PAPEL VP _____ 50 mm/min
 LONGITUD INICIAL Lo _____ 25.4 mm
 FECHA DE MANUFACTURA _____ 30/01/89/14PM
 FECHA DE PRUEBA MECANICA _____ 31/01/89/14PM

RESULTADOS:

LONGITUD DE PAPEL	CARGA	COMPRESION	DEFORMACION	ESFUERZO DE COMPRESION PUNTUAL	MODULO DE ELASTICIDAD PUNTUAL
X (mm)	F (Kg)	DL=XYVD/VP (mm)	E=Ln Lo/(Lo-DL)	S=F/A (Kg/cm ²)	M=S/E (Kg/cm ²)
2.	1.00	0.008000	0.000315	0.7899	2509.0300
6.	4.00	0.024000	0.000945	3.1596	3342.1560
12.	9.00	0.048000	0.001892	7.1090	3758.2830
22.	18.00	0.088000	0.003470	14.2180	4096.8380
32.	29.00	0.128000	0.005052	22.9068	4534.2270
42.	40.00	0.168000	0.006636	31.5956	4761.1030
52.	50.00	0.208000	0.008223	39.4945	4803.1890
62.	61.00	0.248000	0.009812	48.1833	4910.8040
72.	73.00	0.288000	0.011403	57.6519	5056.6020
82.	81.00	0.328000	0.012998	63.9810	4922.5460
86.	85.00	0.344000	0.013636	67.1406	4923.8550
92.	86.00	0.368000	0.014594	67.9305	4654.6610

FORNULACION _____ .6 grZnO/mIAPA
 VELOCIDAD DE DEFORMACION VD _____ .2 mm/min
 VELOCIDAD DE PAPEL VP _____ 200 mm/min
 LONGITUD INICIAL Lo _____ 25.4 mm
 FECHA DE MANUFACTURA _____ 30/01/89/14PM
 FECHA DE PRUEBA MECANICA _____ 31/01/89/14PM

RESULTADOS:

LONGITUD DE PAPEL	CARGA F (Kg)	COMPRESION DL=X*VD/VP (mm)	DEFORMACION E=Ln Lo/(Lo-DL)	ESFUERZO DE COMPRESION PUNTUAL S=F/A (Kg/cm ²)	MODULO DE ELASTICIDAD PUNTUAL M=S/E (Kg/cm ²)
10.	2.00	0.010000	0.000394	1.5798	4011.9200
30.	7.00	0.030000	0.001182	5.5292	4678.4470
50.	9.00	0.050000	0.001970	7.1090	3607.7760
70.	14.00	0.070000	0.002760	11.0585	4007.2350
90.	18.00	0.090000	0.003549	14.2180	4005.7090
110.	23.00	0.110000	0.004340	18.1675	4185.9750
130.	28.00	0.130000	0.005131	22.1169	4310.4060
150.	34.00	0.150000	0.005923	26.8562	4534.2830
170.	38.00	0.170000	0.006715	30.0158	4469.7030
190.	44.00	0.190000	0.007508	34.7551	4628.7920
210.	47.50	0.210000	0.008302	37.5197	4519.3620
230.	51.00	0.230000	0.009096	40.2844	4428.7050
250.	56.00	0.250000	0.009891	44.2338	4472.0110
270.	61.00	0.270000	0.010687	48.1833	4508.6640
290.	66.00	0.290000	0.011483	52.1327	4539.9930
310.	71.00	0.310000	0.012280	56.0821	4567.0590
330.	76.00	0.330000	0.013077	60.0316	4590.5670
350.	78.00	0.350000	0.013875	61.6114	4440.3690
370:	80.00	0.370000	0.014674	63.1912	4306.3160

FORMULACION _____ .6 grZnO/mlAPA
 VELOCIDAD DE DEFORMACION VD _____ .4 mm/min
 VELOCIDAD DE PAPEL VP _____ 200 mm/min
 LONGITUD INICIAL Lo _____ 25.4 mm
 FECHA DE MANUFACTURA _____ 31/01/89/PM
 FECHA DE PRUEBA MECANICA _____ 01/02/89/14PM

RESULTADOS:

LONGITUD DE PAPEL	CARGA	COMPRESION	DEFORMACION	ESFUERZO DE COMPRESION PUNTUAL	MODULO DE ELASTICIDAD PUNTUAL
X(mm)	F(Kg)	DL=X*VD/VP(mm)	E=Ln Lo/(Lo-DL)	S=F/A(Kg/cm ²)	M=S/E(Kg/cm ²)
4.	2.00	0.008000	0.000315	1.5798	5018.0590
14.	5.00	0.028000	0.001103	3.9494	3581.2390
24.	10.00	0.048000	0.001892	7.8989	4175.8700
34.	16.00	0.068000	0.002681	12.6382	4714.5810
44.	22.00	0.088000	0.003470	17.3776	3007.2470
64.	35.00	0.128000	0.005052	27.6451	5472.3440
84.	47.00	0.168000	0.006634	37.1248	5594.2960
104.	60.00	0.208000	0.008223	47.3934	5743.8270
114.	65.00	0.228000	0.009017	51.3428	5694.0310
124.	72.00	0.248000	0.009812	56.8720	5796.3580
134.	76.00	0.268000	0.010607	60.0316	5659.6010
144.	78.00	0.288000	0.011403	61.6114	5402.9450
148.	79.00	0.296000	0.011722	62.4013	5323.4700

FORMULACION _____ .6 grZnO/mlAPA
 VELOCIDAD DE DEFORMACION VD _____ .7 mm/min
 VELOCIDAD DE PAPEL VP _____ 200 mm/min
 LONGITUD INICIAL Lo _____ 25.4 mm
 FECHA DE MANUFACTURA _____ 01/02/89/14PM
 FECHA DE PRUEBA MECANICA _____ 02/02/89/14PM

RESULTADOS:

LONGITUD DE PAPEL	CARGA	COMPRESION	DEFORMACION	ESFUERZO DE COMPRESION PUNTUAL	MODULO DE ELASTICIDAD PUNTUAL
X(mm)	F(Kg)	DL=X*VD/VP(mm)	E=Ln Lo/(Lo-DL)	S=F/A(Kg/cm ²)	M=S/E(Kg/cm ²)
4.	2.00	0.014000	0.000551	1.5798	2865.7430
8.	4.00	0.028000	0.001103	3.1596	2864.9920
18.	11.00	0.063000	0.002483	8.6898	3498.9330
28.	25.00	0.098000	0.003866	19.7472	5108.2650
38.	37.00	0.133000	0.005250	29.2259	5564.8890
48.	52.00	0.168000	0.006634	41.0743	6189.4340
58.	65.00	0.203000	0.008024	51.3428	6398.5620
68.	75.00	0.238000	0.009414	59.2417	6292.7790
72.	78.00	0.252000	0.009971	61.6114	6179.1630
78.	79.00	0.273000	0.010806	62.4013	5774.5720

FORMULACION _____ .7 grZnO/mlAPA
 VELOCIDAD DE DEFORMACION VD _____ .2 mm/min
 VELOCIDAD DE PAPEL VP _____ 200 mm/min
 LONGITUD INICIAL Lo _____ 25.4 mm
 FECHA DE MANUFACTURA _____ 01/02/89/14PM
 FECHA DE PRUEBA MECANICA _____ 02/02/89/14PM

RESULTADOS:

LONGITUD CARGA DE PAPEL	COMPRESION	DEFORMACION	ESFUERZO DE COMPRESION PUNTUAL	MODULO DE ELASTICIDAD PUNTUAL	
X (mm)	F (Kg)	DL=XX*VD/VP (mm)	E=Ln Lo / (Lo-DL)	S=F/A (Kg/cm2)	M=S/E (Kg/cm2)
10.	2.00	0.010000	0.000394	1.5798	4011.9200
20.	3.50	0.020000	0.000788	2.7644	3509.8780
40.	6.50	0.040000	0.001576	5.1343	3257.5490
60.	11.00	0.060000	0.002365	8.6888	3674.1880
80.	15.00	0.080000	0.003154	11.8483	3756.1010
100.	20.00	0.100000	0.003945	15.7978	4004.6930
120.	25.00	0.120000	0.004736	19.7472	4169.8950
140.	30.00	0.140000	0.005527	23.6967	4287.3370
160.	35.00	0.160000	0.006319	27.6461	4374.9840
180.	41.00	0.180000	0.007112	32.3855	4553.7090
200.	45.00	0.200000	0.007905	35.5450	4496.4030
220.	50.00	0.220000	0.008699	39.4945	4540.0760
240.	56.00	0.240000	0.009494	44.2338	4659.3080
250.	59.00	0.250000	0.009891	46.6035	4711.5830
260.	60.00	0.260000	0.010289	47.3934	4606.2380
270.	63.00	0.270000	0.010687	49.7430	4656.4890
280.	64.00	0.280000	0.011085	50.5529	4560.5790
290.	65.00	0.290000	0.011483	51.3428	4471.2050

FORMULACION _____ .7 grZnO/mIAPA
 VELOCIDAD DE DEFORMACION VD _____ .4 mm/min
 VELOCIDAD DE PAPEL VP _____ 200 mm/min
 LONGITUD INICIAL Lo _____ 25.4 mm
 FECHA DE MANUFACTURA _____ 01/02/89/14PM
 FECHA DE PRUEBA MECANICA _____ 02/02/89/14PM

RESULTADOS:

LONGITUD DE PAPEL	CARGA	COMPRESION	DEFORMACION	ESFUERZO DE COMPRESION PUNTUAL	MODULO DE ELASTICIDAD PUNTUAL
X (mm)	F (Kg)	DL=X*VD/VP (mm)	E=Ln Lo/(Lo-DL)	S=F/A (Kg/cm ²)	M=S/E (Kg/cm ²)
4.	2.00	0.008000	0.000315	1.5798	5018.0590
14.	4.00	0.028000	0.001103	3.1594	2864.9920
24.	7.00	0.048000	0.001892	5.5292	2923.1090
34.	12.00	0.068000	0.002681	9.4787	3535.9360
44.	15.00	0.088000	0.003470	11.8483	3414.0320
54.	22.50	0.108000	0.004261	17.7725	4170.9710
64.	28.00	0.128000	0.005052	22.1169	4377.8750
74.	34.00	0.148000	0.005844	26.8562	4595.6720
84.	40.00	0.168000	0.006636	31.5956	4761.1030
94.	44.00	0.188000	0.007429	34.7551	4678.2680
104.	45.00	0.208000	0.008223	35.5450	4322.8700
114.	50.00	0.228000	0.009017	39.4945	4380.0240
124.	54.00	0.248000	0.009812	42.6540	4347.2690
134.	55.00	0.268000	0.010607	44.2338	4170.2330
144.	60.00	0.288000	0.011403	47.3934	4156.1110
150.	62.00	0.300000	0.011881	43.9731	4121.8500
154.	63.00	0.308000	0.012200	49.7030	4078.9060
164.	64.00	0.328000	0.012998	50.5529	3889.4190

FORMULACION _____ .7 grZnO/mIAPA
 VELOCIDAD DE DEFORMACION VD _____ .7 mm/min
 VELOCIDAD DE PAPEL VP _____ 200 mm/min
 LONGITUD INICIAL Lo _____ 25.4 mm
 FECHA DE MANUFACTURA _____ 01/02/89/14PM
 FECHA DE PRUEBA MECANICA _____ 02/02/89/14PM

RESULTADOS:

LONGITUD DE PAPEL	CARGA	COMPRESION	DEFORMACION	ESFUERZO DE COMPRESION PUNTUAL	MODULO DE ELASTICIDAD PUNTUAL
X (mm)	F (Kg)	DL=X*VD/VP (mm)	E=Ln Lo/(Lo-DL)	S=F/A (Kg/cm ²)	M=S/E (Kg/cm ²)
6.	5.00	0.021000	0.000827	3.9494	4775.4040
14.	11.00	0.049000	0.001931	8.6888	4499.7940
26.	25.00	0.091000	0.003589	19.7472	5502.0670
34.	40.00	0.126000	0.004973	31.5956	4353.3980
46.	52.50	0.161000	0.006359	41.4692	4521.6700
54.	65.00	0.196000	0.007747	51.3428	4627.8520
62.	70.00	0.217000	0.008580	55.2923	4444.3750
66.	72.50	0.231000	0.009136	57.2670	6268.1490
70.	75.00	0.245000	0.009692	59.2417	6112.1500

FORMULACION _____ .5 grZnO/mlAPA
 VELOCIDAD DE DEFORMACION VD _____ .2 mm/min
 VELOCIDAD DE PAPEL VP _____ 200 mm/min
 LONGITUD INICIAL Lo _____ 25.4 mm
 FECHA DE MANUFACTURA _____ 25/01/89/14PM
 FECHA DE PRUEBA MECANICA _____ 30/01/89/14PM

RESULTADOS:

LONGITUD DE PAPEL	CARGA	COMPRESION	DEFORMACION	ESFUERZO DE COMPRESION PUNTUAL	MODULO DE ELASTICIDAD PUNTUAL
X (mm)	F (Kg)	DL=X*VD/VP (mm)	E=Ln Lo/(Lo-DL)	S=F/A (Kg/cm ²)	M=S/E (Kg/cm ²)
9.	1.00	0.009000	0.000354	0.7899	2228.8180
19.	3.00	0.019000	0.000748	2.3697	3167.2880
39.	5.00	0.039000	0.001537	3.9494	2570.2850
69.	13.00	0.069000	0.002720	10.2686	3774.9190
99.	20.00	0.099000	0.003905	15.7978	4045.3230
129.	30.00	0.129000	0.005092	23.6967	4654.0420
159.	40.00	0.159000	0.006279	31.5956	5031.6280
189.	51.00	0.189000	0.007469	40.2844	5393.7720
219.	62.50	0.219000	0.008659	49.3681	5701.1150
249.	73.50	0.249000	0.009852	58.0569	5893.1940
279.	84.00	0.279000	0.011045	66.3507	6007.3230
309.	94.00	0.309000	0.012240	74.2496	6066.2040
339.	104.00	0.339000	0.013436	82.1485	6113.9350
369.	113.00	0.369000	0.014634	89.2575	6099.2600
399.	120.00	0.399000	0.015833	94.7867	5986.5060
419.	124.00	0.419000	0.016634	97.9463	5888.4510
429.	125.00	0.429000	0.017034	98.7362	5796.4020
439.	126.00	0.439000	0.017434	99.5261	5708.5800

FORMULACION ----- .5 grZnO/mlAPA
 VELOCIDAD DE DEFORMACION VD ----- .7 mm/min
 VELOCIDAD DE PAPEL VP ----- 200 mm/min
 LONGITUD INICIAL L₀ ----- 25.4 mm
 FECHA DE MANUFACTURA ----- 01/02/89/14PM
 FECHA DE PRUEBA MECANICA ----- 06/02/89/14PM

RESULTADOS:

LONGITUD DE PAPEL	CARGA	COMPRESION	DEFORMACION	ESFUERZO DE COMPRESION PUNTUAL	MODULO DE ELASTICIDAD PUNTUAL
X(mm)	F(Kg)	DL=XSVD/VP(mm)	E=Ln L ₀ /(L ₀ -DL)	S=F/A(Kg/cm ²)	H=S/E(Kg/cm ²)
4.	3.00	0.014000	0.000551	2.3697	4298.6150
6.	5.00	0.021000	0.000827	3.9494	4775.4040
12.	15.00	0.042000	0.001655	11.8483	7159.7070
16.	25.00	0.054000	0.002207	19.7472	8947.3990
22.	50.00	0.091000	0.003589	39.4945	11004.1300
36.	74.00	0.124000	0.004973	58.4518	11753.7900
48.	94.00	0.161000	0.006357	74.2494	11674.9000
54.	107.00	0.189000	0.007467	84.5182	11316.3400
58.	111.00	0.203000	0.008024	87.6777	10926.7800
60.	115.00	0.210000	0.008302	90.3373	10941.5100
62.	116.00	0.217000	0.008560	91.6272	10679.2500

FORMULACION ----- .5 grZnO/mlAPA
 VELOCIDAD DE DEFORMACION VD ----- .4 mm/min
 VELOCIDAD DE PAPEL VP ----- 200 mm/min
 LONGITUD INICIAL L₀ ----- 25.4 mm
 FECHA DE MANUFACTURA ----- 25/01/89/14pm
 FECHA DE PRUEBA MECANICA ----- 30/01/89/14pm

RESULTADOS:

LONGITUD DE PAPEL	CARGA	COMPRESION	DEFORMACION	ESFUERZO DE COMPRESION PUNTUAL	MODULO DE ELASTICIDAD PUNTUAL
X(mm)	F(Kg)	DL=XSVD/VP(mm)	E=Ln L ₀ /(L ₀ -DL)	S=F/A(Kg/cm ²)	H=S/E(Kg/cm ²)
6.	1.00	0.006000	0.000224	0.2899	3344.7870
12.	2.00	0.012000	0.000330	1.5799	2507.2200
36.	4.00	0.024000	0.001418	4.7393	3341.5720
48.	15.00	0.046000	0.002602	11.8483	4553.9760
54.	25.00	0.054000	0.003787	19.7472	5214.8970
122.	37.00	0.126000	0.004973	29.2259	5876.8940
156.	49.00	0.156000	0.006161	37.9147	6154.3280
186.	51.00	0.186000	0.007350	42.1932	6555.7810
216.	74.00	0.216000	0.008540	58.4518	6844.2980
246.	86.00	0.246000	0.009732	67.9305	6979.9170
276.	97.50	0.276000	0.010926	77.0142	7049.0400
306.	110.00	0.306000	0.012120	86.8878	7168.7290
336.	120.00	0.336000	0.013317	94.7867	7117.9470

FORMULACION _____ .6 grZnO/mlAPA
 VELOCIDAD DE DEFORMACION VD _____ .2 mm/min
 VELOCIDAD DE PAPEL VP _____ 200 mm/min
 LONGITUD INICIAL L₀ _____ 25.4 mm
 FECHA DE MANUFACTURA _____ 27/01/89/14PH
 FECHA DE PRUEBA MECANICA _____ 31/01/89/14PH

RESULTADOS:

LONGITUD DE PAPEL	CARGA	COMPRESION	DEFORNACION	ESFUERZO DE COMPRESION PUNTUAL	MODULO DE ELASTICIDAD PUNTUAL
X (mm)	F (kg)	DL=XXVD/VP (mm)	E=L ₀ L ₀ (L ₀ -DL)	S=F/A (Kg/cm ²)	M=S/E (Kg/cm ²)
4.	2.00	0.004000	0.000157	1.5798	10030.8500
14.	4.00	0.014000	0.000551	3.1596	5731.4850
24.	5.00	0.024000	0.000945	3.9494	4177.6950
44.	12.00	0.044000	0.001734	9.4787	5467.2020
64.	17.00	0.064000	0.002523	13.4281	5322.6950
84.	25.00	0.084000	0.003313	19.7472	5961.3620
104.	34.00	0.104000	0.004103	26.8562	6545.8870
124.	42.00	0.124000	0.004894	33.1754	6779.2020
144.	50.00	0.144000	0.005685	39.4945	6946.7850
164.	60.00	0.164000	0.006477	47.3934	7316.6150
184.	70.00	0.184000	0.007270	55.2923	7605.1070
204.	78.00	0.204000	0.008064	61.6114	7640.3130
224.	87.00	0.224000	0.008858	68.7204	7757.9520
244.	95.00	0.244000	0.009653	75.0395	7773.8670
264.	102.00	0.264000	0.010448	80.5687	7711.0700
274.	105.00	0.274000	0.010844	82.9384	7646.9680
284.	106.50	0.284000	0.011244	84.1232	7481.5920
294.	107.00	0.294000	0.011642	84.5182	7259.5750

FORMULACION 2 gr ZnO/miAPA
 VELOCIDAD DE DEFORMACION VD 2 mm/min
 VELOCIDAD DE PAPEL VP 200 mm/min
 LONGITUD INICIAL Lo 25.4 mm
 FECHA DE MANUFACTURA 01/08/86/12AH
 FECHA DE PRUEBA MECANICA 05/08/86/12AH

RESULTADOS:

LONGITUD CARGA DE PAPEL	COMPRESION	DEFORMACION	COEFICIENTE DE COMPRESION PUNTUAL	MODULO DE ELASTICIDAD PUNTUAL	
X (mm)	F (Kg)	DL=XVDF/VF (mm)	E=Ln Lo/(Lo-DL)	S=F/A(Kg/cm ²)	H=S/E(Kg/cm ²)
5.	3.00	0.008000	0.000015	1.5798	5010.0590
10.	5.00	0.018000	0.000709	3.9474	5370.7470
20.	6.50	0.028000	0.001103	5.1543	4555.2120
30.	7.50	0.038000	0.001497	5.9242	3957.1430
40.	10.00	0.048000	0.001892	7.0907	4175.6700
50.	15.00	0.058000	0.002286	11.0480	5182.0400
60.	17.00	0.068000	0.002681	13.4281	5009.2420
70.	20.00	0.078000	0.003075	15.7978	5136.6300
80.	25.00	0.088000	0.003470	19.7472	5690.0520
90.	28.50	0.098000	0.003864	22.5118	5823.4220
100.	32.00	0.108000	0.004261	25.2765	5932.0480
110.	35.00	0.118000	0.004657	27.6461	5932.0950
120.	40.00	0.128000	0.005052	31.5056	6254.1070
130.	44.50	0.138000	0.005448	35.1501	6452.1000
140.	49.50	0.148000	0.005844	38.0995	6690.7570
150.	54.00	0.158000	0.006240	42.6540	6825.6950
160.	58.00	0.168000	0.006635	45.8136	6903.5990
170.	62.00	0.178000	0.007031	48.9721	6963.9330
180.	66.00	0.188000	0.007427	52.1327	7017.4020
190.	70.00	0.198000	0.007823	55.2922	7065.4120
200.	76.00	0.208000	0.008220	60.0318	7300.8470
210.	81.50	0.218000	0.008620	64.3780	7466.5690
220.	87.50	0.228000	0.009017	69.1153	7645.0410
230.	94.00	0.238000	0.009414	74.2496	7826.9490
240.	100.00	0.248000	0.009812	78.9839	8050.4970
250.	105.00	0.258000	0.010209	82.4384	8123.7430
260.	110.00	0.268000	0.010607	88.4676	8340.4650
270.	119.00	0.278000	0.011005	93.9768	8541.1730
280.	125.00	0.288000	0.011403	98.7362	8658.5660
290.	134.00	0.298000	0.011802	105.6452	8968.7350
300.	140.00	0.308000	0.012200	110.5845	9064.2360
310.	140.00	0.318000	0.012598	110.5845	8777.4560

FORMULACION ----- .7 grZnO/mIAPA
 VELOCIDAD DE DEFORMACION VD ----- .4 mm/min
 VELOCIDAD DE PAPEL VP ----- 200 mm/min
 LONGITUD INICIAL L₀ ----- 25.4 mm
 FECHA DE MANUFACTURA ----- 01/08/88/12AM
 FECHA DE PRUEBA MECANICA ----- 03/08/88/12AM

RESULTADOS:

LONGITUD DE PAPEL	CARGA	COMPRESION	DEFORMACION	ESFUERZO DE COMPRESION PUNTUAL	MODULO DE ELASTICIDAD PUNTUAL
X(mm)	F(Kg)	DL=X*VD/VP(mm)	E=L _n L ₀ /(L ₀ -DL)	S=F/A(Kg/cm ²)	M=S/E(Kg/cm ²)
4.	1.50	0.008000	0.000315	1.1848	3763.5450
10.	4.00	0.020000	0.000788	3.1595	4011.2890
20.	9.00	0.040000	0.001576	7.1090	4510.4520
30.	15.00	0.060000	0.002365	11.8483	5010.2570
40.	22.50	0.080000	0.003154	17.7725	5634.1510
50.	31.00	0.100000	0.003945	24.4866	6207.2740
60.	39.00	0.120000	0.004736	30.8057	6505.0370
70.	45.50	0.140000	0.005527	36.7299	6645.3720
80.	56.50	0.160000	0.006319	44.6288	7062.4740
90.	65.00	0.180000	0.007112	51.3428	7219.2960
100.	75.00	0.200000	0.007905	59.2417	7494.0050
110.	85.00	0.220000	0.008699	67.1406	7719.1300
120.	95.00	0.240000	0.009494	75.0395	7904.1830
130.	105.00	0.260000	0.010289	82.9384	8060.9160
140.	114.00	0.280000	0.011085	90.0474	8123.5320
144.	117.00	0.288000	0.011403	92.4171	8104.4170
150.	117.00	0.300000	0.011881	93.9968	7911.2940
153.	119.00	0.306000	0.012120	93.9968	7755.2620

FORMULACION ----- .7 grZnO/mIAPA
 VELOCIDAD DE DEFORMACION VD ----- .7 mm/min
 VELOCIDAD DE PAPEL VP ----- 200 mm/min
 LONGITUD INICIAL L₀ ----- 25.4 mm
 FECHA DE MANUFACTURA ----- 01/02/89/14PM
 FECHA DE PRUEBA MECANICA ----- 06/02/89/14PM

RESULTADOS:

LONGITUD DE PAPEL	CARGA	COMPRESION	DEFORMACION	ESFUERZO DE COMPRESION PUNTUAL	MODULO DE ELASTICIDAD PUNTUAL
X(mm)	F(Kg)	DL=X*VD/VP(mm)	E=L _n L ₀ /(L ₀ -DL)	S=F/A(Kg/cm ²)	M=S/E(Kg/cm ²)
2.	1.00	0.007000	0.000276	0.7899	2866.3880
5.	3.00	0.021000	0.000827	2.3597	2865.2420
16.	14.00	0.056000	0.002207	11.0585	5010.5440
26.	30.00	0.091000	0.003589	23.6967	6502.4810
36.	50.00	0.126000	0.004973	39.4945	7941.7480
46.	73.00	0.161000	0.006359	57.6619	9069.2270
56.	95.00	0.196000	0.007747	75.0395	9686.8610
62.	105.00	0.217000	0.008580	82.9384	9666.5620
66.	111.00	0.231000	0.009136	87.6777	9596.7510
70.	112.00	0.245000	0.009692	88.4676	9127.4770