

53
2ej

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**



FACULTAD DE QUIMICA

PROPIEDADES DE PELICULAS DE POLIMEROS
FUNCIONALIZADOS DEL SISTEMA
ESTIRENO - ACRILATO DE BUTILO - ACIDO
METACRILICO

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
Q U I M I C O
P R E S E N T A :
JOSE ANTONIO TREJO O'REILLY

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional
Autónoma de México



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.

AGRADECIMIENTOS

INDICE

OBJETIVOS

INTRODUCCION

1

ESTABILIDAD DE EMULSIONES

INTRODUCCION	5
CLASIFICACION DE EMULSIONES	5
PROCESOS DE DESESTABILIZACION	6
FUERZAS EN LA EMULSION	7
CINETICA DE DESESTABILIZACION	8
RUPTURA DE PELICULA	17
ESTABILIZACION CON MACROMOLECULAS	18

FORMACION DE PELICULA

INTRODUCCION	21
ETAPAS EN LA FORMACION	23
MECANISMOS DE FORMACION	27
EFECTOS DE OTROS PARAMETROS	32
TEORIA CUANTITATIVA	32

TERMOLUMINISCENCIA

INTRODUCCION	36
PROCESO TERMOLUMINISCENTE	37
INSTRUMENTACION	38

PROPIEDADES MECANICAS

INTRODUCCION	40
CLASIFICACION DE LOS MATERIALES	43
ZONAS EN LA CURVA DE TENSION	44
DEFINICIONES	45
EFECTO DE VARIOS PARAMETROS	46
TEORIAS DE FLUENCIA	51
PRUEBA DE ESFUERZO - RELAJACION	56

DESARROLLO DE LA PARTE EXPERIMENTAL

SINTESIS	60
FORMACION DE PELICULA	61
PRUEBAS MECANICAS	62
ABSORCION DE AGUA	64
MICROSCOPIA E. DE BARRIDO	65
TERMOLUMINISCENCIA	66
DIAGRAMAS DEL DESARROLLO EXP.	68

RESULTADOS EXPERIMENTALES

SINTESIS	72
ABSORCION DE AGUA	73
CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE BARRIDO	74
TERMOGRAMAS DE DSC	75
PRUEBAS MECANICAS	81
TERMOLUMINISCENCIA	106
MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO	115

CONCLUSIONES	120
BIBLIOGRAFIA	134

ANEXO A
ANEXO B
ANEXO C
ANEXO D
ANEXO E

INDICE DE FIGURAS

NUMERO DE FIGURA	DESCRIPCION	PAGINA
1.	Clasificación de tipos de emulsiones.	6
2.	Equilibrio de emulsión a dos fases	8
3.	G(h) contra distancia de separación	12
4.	Interacciones electrostáticas y estéricas (Dispersión a floculación y a coalescencia).	13
5.	Representación de la película delgada en películas delgadas y regiones de frontera entre dos gotas de líquidos.	15
6.	Diagrama de G(h) .Estabilidad de emulsión.	16
7.	Modelos en la estabilización estérica.	18
8.	Etapas en la formación de película.	22
9.	Niveles energéticos en formación de película	23
10.	Modelos de Vanderhoff.Radios de curvatura y la formación de película.	30
11.	Modelo de JKR y esferas en contacto.	35
12.	Pruebas Mecánicas. Creep, Tensión y Relajación - Esfuerzo.	42
13.	Diferentes tipos de curvas de Tensión.	43
14.	Zonas en la curva de Tensión.	44
15.	Efecto de la temperatura experimental en la curva de tensión.	47
17.	Regiones débiles y fortalecidas a nivel molecular en la prueba de tensión.	54
18.	Elemento de Maxwell	57
19.	Curva de relajación : $\sigma/\sigma(0)$ vs tiempo	58

21.	Diagrama del FCS	63
22.	Desarrollo Experimental	68
23.	Desarrollo de Síntesis.	69
24.	Desarrollo de Formación de Película.	70
25.	Desarrollo de Termoluminiscencia.	71
26.	Síntesis. % de alimentación de monómeros	72
27.	Resultados de Absorción de agua.	73
28.	Resultados de DSC	74
29.	DSC. termogramas y zona de Tg.	75
42.	Tensión muestra de nuevo método.	83
42.	Tensión y Módulo de todas las muestras	85
53.	Tabla de resultados de tensión : límites	90
54.	Tabla de resultados de pendientes	91
55.	Cuadros de tenacidades en las diferentes zonas.	96
56.	Gráficas de Resultados de Tenacidades Relativas	98
57.	Resultados de Relajación - Esfuerzo	101
59.	Gráficas de relajación - esfuerzo.	104
64.	Termograma de todas las muestras sin irradiar con UV.	107
65.	TL tiempo de radiación y tope de luminiscencia.	108
67.	TL de los diferentes polímeros irradiados con diferentes dosis de UV.	110
72.	TL tabla de resultados	112
73.	TL y la relación entre UV y COOH de partículas.	113
74.	Resultados de Microscopía Electrónica de Barrido (Áreas).	115
75.	Fotografías de Microscopía E. de Barrido.	116

AGRADECIMIENTOS :

En la realización de ésta tesis muchas personas colaboraron ya sea como asesores, técnicos de los diferentes equipos utilizados y compañeros de laboratorio .

Agradezco al Dr. Victor Castaño por su amistad ,su apoyo y sus sugerencias que fueron un impulso importante en el desarrollo de ésta tesis.

Agradezco a la M.en C. Amelia Cruz por su amistad y su apoyo durante el desarrollo de éste trabajo.

Agradezco al Dr. Leonardo Ríos por su apoyo.

Agradezco al M.en C. Amando Padilla por sus sugerencias en la parte de pruebas mecánicas.

Agradezco al próximamente M.en C. Alfredo Maciel por su valiosa colaboración en el manejo de la máquina Ingstrom de pruebas mecánicas y por su amable trato.

Agradezco a la maestra Luz María por las pruebas de DSC.

Agradezco al maestro José Ignacio Colzarri por la valiosa colaboración en el uso del equipo de termoluminiscencia.

Agradezco al maestro Guillermo Espinoza por sus observaciones en termoluminiscencia.

Esta tesis se la dedico especialmente a

mis padres

mis hermanos

a rocío

INTRODUCCION

En la actualidad los copolímeros funcionalizados son importantes ya que presentan mayor adhesividad, mejor estabilidad en la emulsión, mejor relación con pigmentos y la localización de sitios muy reactivos que pueden dar lugar a entrecruzamientos en el lugar de la aplicación.

También es posible que este tipo de polímeros se utilicen como materia prima en la relación con enzimas en aplicaciones de análisis clínicos inmunológicos.

Otra posible aplicación es en dosimetría ambiental.

A continuación se presenta un listado de las principales aplicaciones de este tipo de polímeros:

RAMAS DE APLICACION

1. APRESTOS TEXTILES
2. PINTURAS EN EMULSION (ARQUITECTONICAS).
3. PINTURAS EN EMULSION (INDUSTRIALES)
4. INDUSTRIA PAPELERA
5. TRATAMIENTO EN CURTIDERIA
6. CERAS
7. INDUSTRIA DE LA CONSTRUCCION
8. RECUBRIMIENTOS PLASTICOS
9. ESPUMAS
10. TINTAS PARA IMPRESION
11. USOS EN MEDICINA, COSMETICOS Y FARMACEUTICOS.

RESINAS ACRILICAS

Las resinas acrílicas para recubrimientos fueron producidas por primera vez en 1930. El uso de las resinas acrílicas permaneció limitado hasta 1953 cuando fueron diseñados los primeros polímeros en emulsión para aplicarlos en el área de pinturas. (17)

Una de las propiedades más importantes de los polímeros acrílicos que les da ventajas sobre otros materiales es la durabilidad en exteriores.

A partir de los 60's los polímeros acrílicos han ganado terreno en aplicaciones industriales y en aplicaciones domésticas.

En la industria el término acrílico es utilizado para describir productos a base de monómeros acrílicos o metacrílicos y que pueden estar copolimerizados con monómeros vinílicos como el estireno.

SELECCION DEL MONOMERO

Los polímeros funcionalizados requieren que el grado de funcionalización sea el máximo con el mínimo costo.

Es importante hacer notar que el costo de los monómeros funcionales es mucho mayor al de los monómeros como el acrilato de butilo o estireno.

Por estas razones se estudiaron las diferentes variables en la síntesis utilizando básicamente dos procesos diferentes ('batch' y 'shot' a diversas conversiones) (18).

Los monómeros utilizados en la síntesis de los polímeros fueron estireno , acrilato de butilo y ácido metacrílico.

El estireno fué utilizado ya que es un monómero muy reactivo del cual se conocen sus constantes de reacción y de solubilidad en agua muy baja.

El acrilato de butilo fué utilizado ya que también se conocen sus constantes de reacción , de buena reactividad y de solubilidad relativamente baja en agua.

El ácido metacrílico es el monómero funcionalizante , muy soluble en agua , utilizado en cantidades muy pequeñas pero que desempeña un papel importante en las propiedades de los copolímeros estudiados.

PROPIEDADES

Los acrílicos termoplásticos son generalmente considerados inertes a menos que se agreguen algunos grupos funcionalizados para entrecruzarlos eventualmente. Exhiben buena resistencia a la hidrólisis y a degradación con UV lo que es muy importante y es la clave de la durabilidad en exteriores. Otras propiedades importantes se encuentran generalmente asociadas a acrílicos termoplásticos (7):

- a) Apariencia transparente y 'limpia'
- b) Baja reactividad con pigmentos.
- c) Compatibilidad con otros formadores de películas
- d) Resistencia química y resistencia al agua
- e) Resistencia a 'humos' químicos.

ESTABILIDAD DE EMULSIONES

Introducción:

Para poder comprender el proceso de formación de película a partir de polímeros sintetizados en emulsión, es necesario el conocimiento de las propiedades que caracterizan a una emulsión.

Una emulsión consta de una fase continua y una fase dispersa. La fase continua puede ser agua u otro tipo de fase de origen orgánico, como puede ser aceite, acetona, etc.

Un aspecto muy importante en la aplicación y uso de las emulsiones es la estabilidad ya que de ello depende su importancia tecnológica ya que son ampliamente utilizadas en la industria alimenticia, farmacéutica, de productos de belleza y en la rama de pinturas y de recubrimientos entre muchas otras.

Para mejorar la estabilidad de las emulsiones se utilizan básicamente tres técnicas:

Estabilización con Cargas, Estabilización Estérica y Estabilización mediante partículas sólidas adsorbidas en la interfase líquido - líquido.

Mediante Adsorción de Macromoléculas es posible estabilizar la emulsión mediante el mecanismo estérico de estabilización. (66)

CLASIFICACION DE TIPOS DE EMULSIONES

La siguiente tabla representa los diferentes tipos de emulsiones en la cual se sigue el orden de menor a mayor complejidad. Se tienen dos columnas. En la primera la naturaleza de la sustancia estabilizante y en la segunda la estructura del sistema. (66)

NATURALEZA DEL ESTABILIZANTE	ESTRUCTURA DEL SISTEMA
Ninguno: dos líquidos inmiscibles Moléculas sencillas y iones. Tensoactivos no iónicos Tensoactivos iónicos Mezclas de Tensoactivos Polímeros no iónicos Polielectrolitos Biopolímeros Mezclas de polímeros y tensoactivos	Naturaleza de las fases internas y externas (EJ. (W/O ó O/W) Emulsiones y Microemulsiones Micelares Macroemulsiones Gotas con doble capa Emulsiones múltiples Emulsiones mixtas

CLASIFICACION DE LOS PROCESOS DE DESESTABILIZACION DE EMULSIONES

Existen básicamente tres tipos de procesos mediante los cuales puede cambiarse la estructura de la emulsión y provocar la desestabilización de la misma :

- a) Cremado
- b) Floculación
- c) Coalescencia

A) **CREMADO:** En el cremado no se presenta cambio en la distribución del tamaño de las partículas. Esto se debe al efecto de fuerzas externas como pueden ser campos eléctricos, gravedad y fuerza centrífuga. Se presenta un gradiente de concentración de las partículas de la fase dispersa pero no se observa un cambio en la distribución de tamaños. (66)

B) **FLOCULACION :** No existe un cambio en la distribución de tamaños de las partículas, solamente se obtienen agregados de partículas. Las partículas mantienen su identidad. Esto es debido a fuerzas de atracción entre las partículas. (66)

C) COALESCENCIA : A partir de sedimentación o floculación es posible obtener un cambio en la distribución del tamaño de las partículas. Se forman partículas de mayor tamaño a partir de los agregados de la floculación. (86)

Se pueden tener tres casos en la coalescencia :

- 1) Coalescencia Total
- 2) Adhesión
- 3) Encapsulado

FUERZAS EN LOS SISTEMAS DE EMULSION Y TERMODINAMICA EN LA RUPTURA DE LA EMULSION

Las fuerzas que son importantes en la sedimentación y la floculación son fuerzas relativas a fuerzas en el nivel molecular y de largo alcance.

Las fuerzas de largo alcance son:

- campos externos
- gravedad
- campos electrostaticos
- fuerza centrifuga

Las fuerzas de corto alcance son los campos entre partículas. Puede ser la doble capa eléctrica, fuerzas de dispersión, que pueden tener efectos en distancias de 10-100 nm.

También se tienen fuerzas hidrodinámicas que son relevantes y actúan en las partículas , las fuerzas entrópicas que se relacionan con los diferentes gradientes de concentración de las partículas en la emulsión y se relacionan a la entropía configuracional de las partículas como un todo. (86)

CINETICA DE SEDIMENTACION, FLOCULACION, COALESCENCIA Y ' OSTWALD RIPPENING'

Hasta la fecha no se ha podido describir termodinámicamente el rompimiento de la emulsión tomando en cuenta los diferentes fenómenos simultáneamente. Los fenómenos más importantes en el rompimiento de emulsiones son : floculación, sedimentación , coalescencia y 'Ostwald rippening'.

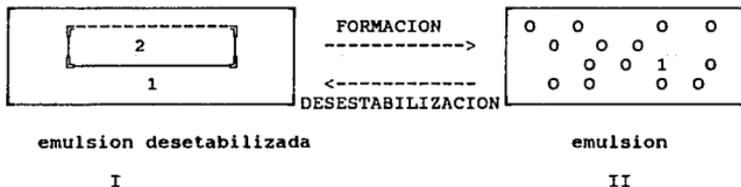
Para poder atacar el problema se relaciona la formación de la emulsión y posteriormente sus diferentes tipos de 'ruptura'.

Se inicia tomando en cuenta el caso más sencillo con dos líquidos totalmente inmiscibles , suponiendo que no existe el efecto de Ostwald Rippening, ausencia de campos externos y tomando en cuenta que sólo se lleva a cabo floculación y coalescencia. (86)

A continuación se muestra un diagrama en el que se representa el proceso de formación y desestabilización de la emulsión.

SISTEMA CON MENOR ENERGIA LIBRE
TERMODINAMICAMENTE MAS ESTABLE

EMULSION



G representa la energía libre de Gibbs.

LA EMULSION DESESTABILIZADA ES LA QUE PRESENTA EL ESTADO DE MINIMA ENERGIA.

G(I) Es el estado mínimo de energía.

$$G(I) = \underset{\text{Bulto}}{G(1,I)} + \underset{\text{Bulto}}{G(2,I)} + \underset{\text{Interfase}}{G(12,I)} + \underset{\text{Líquido y contenedor}}{G(s2,I)}$$
$$G(12,I) \gg \gg G(s2,I)$$

Tenemos que G(12,I) se define como: $G(12,I) = \gamma A$

En donde γ es la tensión superficial entre los dos líquidos y A es el área interfacial total.

Suponiendo T= cte para poder obtener una emulsión se tiene que efectuar un trabajo que puede ser con ultrasonido y/o con agitación mecánica del sistema.

EMULSION 'ESTABLE'

En el caso de la Emulsión (II) tenemos que:

$$G(II) = \underset{\text{Total}}{G(1,II)} + \underset{\text{Bulto}}{G(2,II)} + \underset{\text{Bulto}}{G(12,II)} - \underset{\text{Interfacial}}{TAS(II, \text{config})}$$
$$\Delta S(\text{config.}) = S(II, \text{config.})$$

En una primera aproximación:

$$S(II,2) = \text{entropía configuracional}$$

$$S(II,2) = -nk \ln \theta$$

k es la constante de Boltzman.

θ es el número de configuraciones posibles.

Suponiendo $\gamma = \text{cte.}$:

$$\Delta G \text{ formación} = \gamma \Delta A - T \Delta S$$

Generalmente ΔG formación = (+) y ΔG ruptura = (-)

La cinética del proceso de desestabilización de la emulsión es un proceso que está controlado mediante difusión.

- a) Floculación : Está controlada por difusión de las partículas.
- b) Coalescencia: Está controlada por difusión de las moléculas del líquido 1 al líquido 2 a través de una pequeña película en la interfase.

FUERZAS INVOLUCRADAS EN LA EMULSION

Las fuerzas entre partículas que se tienen que tener en cuenta son: Fuerzas de Van der Waals.
Fuerzas Electroestáticas.

Los efectos que se pueden tener debido a el desplazamiento de equilibrios entre el bulto y las partículas son:

- a) Adsorción y desorción de iones y polímeros en la interfase.
- b) Interacciones Estéricas
- c) Interacciones Electroestáticas.

En el caso de que se adsorban polímeros y/o iones en la interfase; se baja el valor de γ ya que se aumenta la entropía configuracional y por lo mismo se disminuyen los valores de $G(I)$ y $G(II)$ en comparación con los valores del sistema de líquidos puros. (86)

$$\begin{array}{l} / \Delta G \text{ ruptura} / \\ (\text{líquidos}) \end{array} \gg \begin{array}{l} / \Delta G \text{ ruptura} / \\ (\text{con iones y polímeros} \\ \text{adsorbidos}) \end{array}$$

ΔG ruptura es menos espontáneo que con iones y polímeros adsorbidos.

Nota: En el caso anterior la condición de que la tensión interfacial sea constante durante todo el proceso ha sido una premisa importante. Sin embargo esto no es el caso en la realidad y por lo tanto se plantea la siguiente ecuación:

Proceso de Floculación y cambio en el valor de γ en el proceso

$$\gamma(12, h) = \gamma(12, \infty) + G_i(h) / 2 \quad \text{Cambio en la interfase}$$

h es el espesor de la película
 $G_i(h)$ es la energía libre de interacción de dos partículas a través de la interfase.

Durante el acercamiento de dos partículas existen dos casos extremos: a) En el que sólo se presente floculación y b) en el que se presente floculación y coalescencia.

PRIMER CASO

a) En el que solo operen fuerzas de atracción de Van der Waals. En éste caso $G(h) = (-)$ es espontáneo el proceso y la película entre las dos partículas se adelgaza hasta que coalescen. La tensión interfacial entre las partículas es mucho menor a la tensión interfacial cuando las dos partículas se encuentran muy alejadas.

$$\gamma(12, h) \ll \gamma(12, \infty) \quad \text{-----} \rightarrow G_i(h) = (-)$$

SEGUNDO CASO

b) En el caso de que se tengan fuerzas de repulsion y fuerzas de atraccion: no se tendrá caída de la energía libre en todo el proceso como en el caso anterior. Se tendrá repulsión electrostática (G_e) y atracción de Van der Waals (G_a).

Se tiene que $\gamma(12,h) \gg \gamma(12,00) \rightarrow \Delta G \text{ floculación} = (+)$

El proceso de floculación será no espontáneo y las partículas requerirán de suficiente energía cinética para poder sobrepasar esta barrera energética (G_{max}).

DIAGRAMA DE ENERGIAS RELACIONADA A LA DISTANCIA EN EL FENOMENO DE FLOCULACION (86)

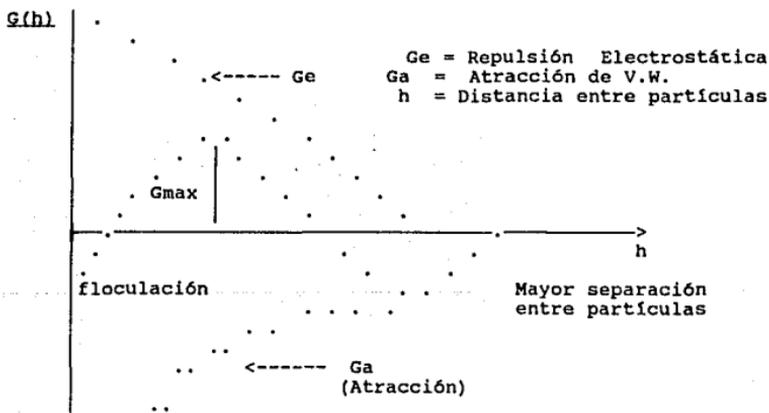
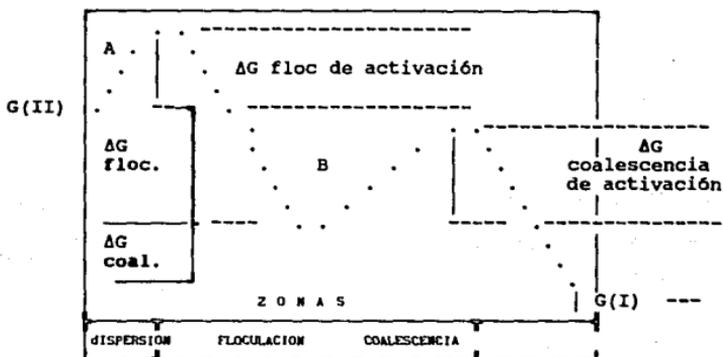


Diagrama en el que las partículas tienen interacciones electrostáticas y estéricas (atracciones y repulsiones) (86)



Los puntos A y B son de estabilidad cinética más que de estabilidad termodinámica.

Del diagrama anterior en el que se toman en cuenta repulsiones y atracciones se pueden distinguir tres zonas básicamente en las que la emulsión se encuentra (86):

- a) dispersión
- b) floculación
- c) coalescencia

Se tienen que sobrepasar dos máximos de energía para poder tener una emulsión coalescida a partir de la emulsión. El primer máximo es el que se relaciona con el paso de una dispersión al estado de floculación y el segundo máximo es el que se relaciona con el paso del estado de floculación a la coalescencia.

Muchos fenómenos se pueden derivar de éste tipo de diagramas ya que serán función de las energías de activación.

Por ejemplo si la energía de activación de floculación es muy pequeña y la energía de activación de coalescencia es muy grande se tendrá la emulsión floculada más no coalescida y se tendrá un equilibrio entre floculación y dispersión.

Si la energía de activación de floculación es muy grande se tendrá una emulsión muy estable.

Según lo anterior se tienen las siguientes ecuaciones:

$$\Delta G \text{ ruptura} = \Delta G \text{ floc.} + \Delta G \text{ coal.}$$

$$\begin{aligned} \Delta G \text{ coal.} &= - \Delta (A \gamma) \\ \Delta G \text{ Floc.} &= A \Delta \gamma + T \Delta S (\text{config}) \\ \Delta (A \gamma) &= \gamma \Delta A + A \Delta \gamma \end{aligned}$$

Si $\Delta G \text{ floc} = (+)$ La dispersión tendrá que concentrarse y se provocará un cambio en γ antes de que la coalescencia ocurra. Se tendrá una disminución en el ΔS (config.) al irse concentrando la emulsión la concentración de las partículas aumentará.

Por lo tanto tomando en cuenta la $\Delta G \text{ floc.}$ pasará de ser (+) por un valor crítico(0) y posteriormente será negativo siendo espontáneo el proceso.

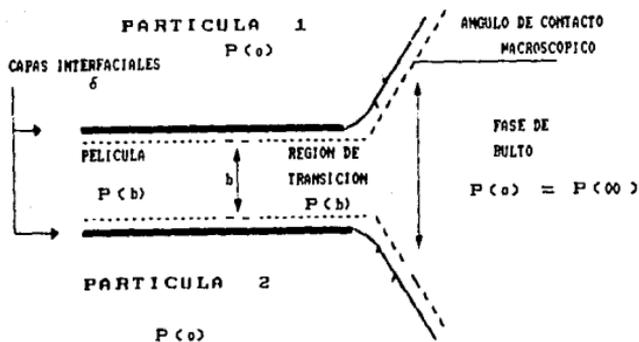
De lo anterior se entiende que la $\Delta G \text{ floc.}$ es función de la concentración de las partículas y se tiene una concentración crítica o volumen crítico en el cual $\Delta G \text{ floc} = 0$. Termodinámicamente hablando la emulsión es estable por debajo de éste valor. Sin embargo, para un sistema que sea termodinámicamente inestable, es posible prevenir la floculación al aumentar la energía de activación de floculación.

Entonces la emulsión será estable en un sentido cinético.

Es posible modificar la energía de activación de las emulsiones modificando las cargas en la superficie de las partículas y provocando efectos estéricos que previenen en su conjunto la floculación y la coalescencia obteniendo emulsiones más estables. Lo anterior se puede lograr mediante tensoactivos, mediante adsorción de polímeros en la superficie de las partículas, mediante la concentración de electrolitos en el medio y al aumentar la viscosidad del medio disminuyendo la difusión.

FUERZAS A TRAVES DE PELICULAS LIQUIDAS

DIAGRAMA ESQUEMATICO DE LA INTERFASE DE DOS PARTICULAS LIQUIDAS :



REFERENCIA (87) EN BIBLIOGRAFIA

Del diagrama anterior se pueden observar tres zonas :

La primera zona es en la que las interfases se encuentran paralelas y separadas por una distancia b .

La segunda zona es de transición en donde las interfases tienen una curvatura mayor a la de la partícula (radio de curvatura menor a la zona paralela).

La tercera zona es aquella en la que el valor de b es mayor y la curvatura decrece tomando valores como el de la partícula sin interacciones con otras partículas. En ésta zona las fuerzas que actúan a través de las películas se encuentran fuera de alcance.

Tomando en cuenta las fuerzas que actúan entre la película , dos regiones son de interés. La zona de interfase paralela y la de transición.

$b > 2\delta$ (Las interfases separadas una distancia b)

En la primera, las fuerzas que actúan son de largo alcance como las de Van der Waals e interacciones de doble capa eléctrica. Se puede considerar el diagrama en el que se tienen dos mínimos y un máximo.

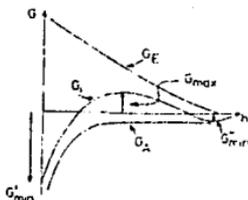


DIAGRAMA DE ENERGIAS CON MINIMO Y MAXIMO

Cuando la película se encuentra en el mínimo primario o secundario la fuerza neta en la películas es cero: $dG/db = 0$.

$b < 2\delta$ (Las interfases sobrepuestas)

Cuando la película se encuentra en el mínimo primario trata de adelgazar más pero entran en juego las interacciones estéricas. Esto constituye una fuerza de repulsión grande que se asocia con la distorsión del polímero adsorbido o el tensoactivo en las capas interfaciales. La ruptura de la películas requiere que éstas interacciones sean disminuidas o sobrepasadas mediante alguna otra fuerza. (86)

RUPTURA DE PELICULA

La ruptura de película es el resultado de un efecto de desequilibrio y está asociado con fluctuaciones térmicas o mecánicas en el espesor de la película (b). Una condición necesaria para que una fluctuación espontánea se incremente es:

$$d\Pi_a/db > d\Pi_e/db$$

Π_a son fuerzas de dispersión de Van der Waals y Π_e para fuerzas electrostáticas. La expresión anterior nos da a conocer que si el cambio en la fuerza de atracción en función del espesor de la película es mayor al cambio de la fuerza de repulsión en función al espesor se romperá la película obteniéndose la coalescencia. Si existe una fluctuación local, necesariamente está acompañada por un incremento en el área interfacial. Una deficiencia en tensoactivo en ésta área o adsorción de tensoactivo lleva a un incremento en la tensión interfacial.

Este efecto se denomina efecto de Gibbs-Marcangoni y se opone a la floculación. Por lo tanto a la desigualdad anterior es necesario adicionarle el término que se relacione a éste efecto.

$$d\Pi_a/db > d\Pi_e/db + d\Pi_\gamma/db$$

Como la película se adelgaza debido a fluctuaciones, se llega a un espesor crítico, entonces la película se desestabiliza y las fluctuaciones 'aumentan' hasta que se llegue a b crítico y posteriormente se lleve a cabo la ruptura. (16)

ESTABILIZACION MEDIANTE MACROMOLECULAS

Las emulsiones pueden estabilizarse utilizando macromoléculas. En el caso de acercamiento de dos gotas se generan fuerzas repulsivas y debido a la presencia de éstas capas adsorbidas en la superficie se obtiene una estabilización estérica. (16)

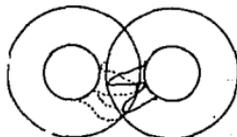
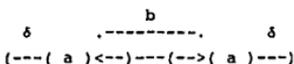
Debido a las propiedades viscoelásticas del polímero que forma la capa de la gota se puede tener una barrera 'mecánica' a la desestabilización.

Las interacciones se pueden clasificar en :

G_a ... (Fuerzas de Atracción de Van der Waals)

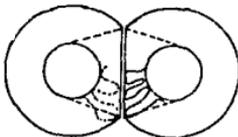
G_e ... (Fuerzas de Repulsión debidas a cargas electrostáticas)

G_s ... (Interacciones Estéricas)



Dos modelos 'límites' para la estabilización estérica :

- A) INTERPENETRACION SIN COMPRESION
- B) COMPRESION SIN INTERPENETRACION



Para el caso de que $b > 2\delta$. Unicamente se tienen G_a y G_e .
Los valores de los dos se modifican mediante la capa adsorbida.
En el caso de que $b < 2\delta$: G_s domina la interacción y es resultado de la presencia de dos capas adsorbidas en las gotas.
En el caso de que se obtenga una estabilización adecuada :
 $G_a \ll G_s$.

Casos Límites:

- a) Interacción bajo condiciones de adsorción continua.
- b) Interacción bajo condiciones de equilibrio en la adsorción

En el caso b se deben de tener moléculas débilmente adsorbidas como los tensoactivos no iónicos pero no funciona en general para polímeros. En éste caso se obtiene adsorción constante durante la colisión de las gotas.

En el caso de interacción bajo condiciones de adsorción continua, implica que una fracción de los segmentos p se adsorben en la superficie y permanece constante y los segmentos del polímero que salen del bulbo se pueden redistribuir durante el contacto. (86)

Se tienen dos casos durante el contacto y son :

- i) Interpenetración de capas adsorbidas sin compresión ($b < \delta$)
- ii) Compresión de capas adsorbidas sin interpenetración.

Por ejemplo: Si la concentración de segmentos en la capa adsorbida es muy alta, ocurrirá compresión más que interpenetración. Este es el caso de bajos pesos moleculares o moléculas altamente ramificadas. Sin embargo, altos pesos moleculares en los cuales la concentración en la periferia es pequeña y una pequeña superficie cubierta por la partícula

En casos intermedios se llevarán a cabo los dos procesos: interpenetración y compresión . Dependerá del peso molecular , de cargas electrostáticas y la distribución del polímero en la superficie así como los módulos elásticos del polímero utilizado.

Tomando en cuenta la concentración del polímero se puede obtener una relación con el proceso de coalescencia y de floculación.

A una cierta concentración de polímero c se tiene que el polímero empieza a interactuar con sus vecinos y a formar un empaquetamiento. Más allá de c ocurre una interpenetración pero los 'ovillos' se colapsan.

En adición a lo anterior, si se lleva a cabo compresión o traslape existirá un incremento en presión ósmotica local y energía libre. Este último término se denomina energía de mezclado (G_m). (86)

FORMACION DE PELICULA

INTRODUCCION

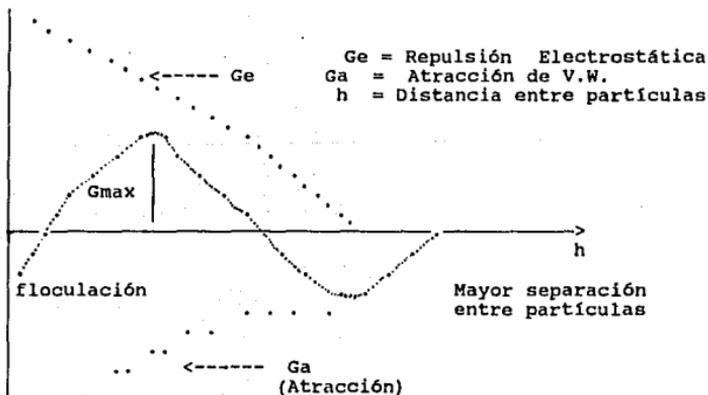
El latex son partículas poliméricas suspendidas en agua formando una emulsión o una suspensión.

Algunos latices forman películas transparentes, continuas y con tenacidad grande mientras que otras forman películas discontinuas, opacas y quebradizas. El tipo de película que se obtenga se encuentra en función de muchos factores pero uno de los más importantes es el del polímero utilizado, su composición y de las condiciones de secado. (11,13,17,22) Para los diferentes polímeros se define la temperatura mínima de formación de película como la temperatura por debajo de la cual el sistema utilizado no formará una película continua .

Inicialmente los latices contienen un máximo de 60% en peso de polímero. A estas concentraciones , las partículas presentan movimiento Browniano y éste se va restringiendo a medida que el agua se va evaporando. Finalmente las partículas entran en contacto unas con otras (floculación) y posteriormente coalescen formando una película continua en el mejor de los casos. (11,13,17,22)

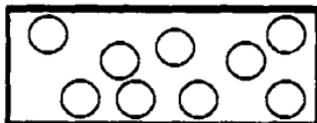
DIAGRAMA DE ENERGIAS RELACIONADA A LA DISTANCIA EN EL FENOMENO DE FLOCULACION (86)

$G(h)$



ETAPAS EN LA FORMACION DE PELICULA

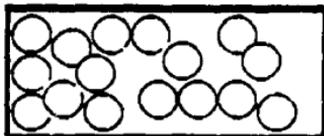
A) EVAPORACION DEL DISOLVENTE



PARTICULAS CON MOVIMIENTO
BROWNIANO

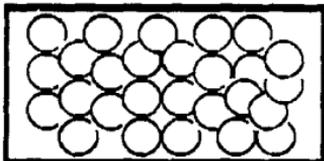
TENSION INTERFACIAL AGUA - AIRE

B) FLOCULACION DE LA EMULSION



FORMACION DE INTERFASE
POLIMERO - POLIMERO
IMPORTANCIA DE RADIOS DE
CURVATURA.

C) EMPAQUETAMIENTO MAS DENSO



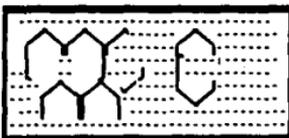
EVAPORACION DISMINUYE
FORMACION DE CAPILARES
IMPORTANCIA DE INTERFASE
POLIMERO - AGUA, Y
MODULO ELASTICO

D) DEFORMACION



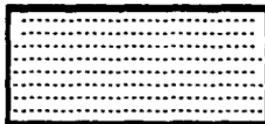
DEFORMACION ROMBOEDRAL
Y SE INICIA LA COALESCENCIA
IMPORTANCIA DE CARGAS
SUPERFICIALES

E) COALESCENCIA E INTERDIFUSION



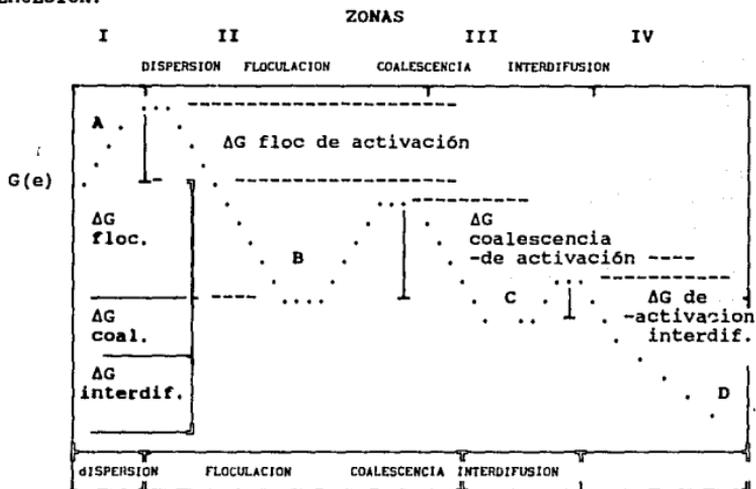
IMPORTANCIA DE INCOMPATIBILIDAD
EFECTOS DEBIDOS A LA ESTRUCTURA
DEL POLIMERO

F) PELICULA FINAL



PELICULA
CON ESTADO ENERGETICO
MENOR Y MAXIMAS PROPIEDADES
MECANICAS.

DIAGRAMA REPRESENTANDO LA FORMACION DE PELICULA A PARTIR DE UNA EMULSION.



¹Fuerzas que participan en la coalescencia: (46)

Fuerzas que promueven la coalescencia:

- a) F_s fuerzas debidas a la interfase polímero-agua y polímero-aire
- b) F_c fuerzas capilares como resultado del empaquetamiento del polímero.
- c) F_v Fuerzas de atracción de Van der Waals
- d) F_g Fuerza de gravedad.
- e) F_t Fuerzas termodinámicas, entropía de mezclado e interacciones entre cadenas de polímero.
- f) F_w Energía tomada del entorno para evaporar el agua

Fuerzas para prevenir la coalescencia:

- a) F_e Repulsiones electrostáticas o estéricas.
- b) F_d Propiedades viscoelásticas de las partículas del polímero.

COALESCENCIA :

$$F_s + F_c + F_v + F_g + F_t > F_e + F_d$$

ANTES DE FLOCULACION :

$$F_w + F_c > F_e$$

DESPUES DE LA FLOCULACION :

$$F_s + F_c + F_v + F_g + F_t > F_d$$

$$\Delta G_{\text{formación de película}} = \Delta G(\text{floc}) + \Delta G(\text{coal.}) + \Delta G(\text{interd.})$$

En base a lo anterior podemos observar que es posible obtener películas floculadas pero no coalescidas (caso del poliestireno por debajo de 100°C) (B). También es posible obtener películas coalescidas pero en las cuales el nivel de interdifusión de cadenas sea limitado por diversos factores (temperatura, polaridades, estructura del polímero, pesos moleculares, etc.) (7) (C). También podemos obtener películas totalmente 'interdifundidas' (D).

Las propiedades mecánicas de dichas películas estarán influenciadas grandemente por el tipo de película obtenida al final del proceso.

Se tienen básicamente cuatro zonas:

- a) dispersión
- b) floculación
- c) coalescencia y deformación
- d) interdifusión

ETAPA DE FLOCULACION

A medida que se evapora el agua , el contenido en sólidos se incrementa y disminuyen las distancias entre partículas.

La emulsión se desestabiliza observándose la floculación al llegar a un valor crítico. (40)

La floculación de dichos materiales puede llegar hasta los límites de una concentración máxima de 74% de polímero en peso (debido a la suposición que la estructura de dichas partículas tiene una geometría esférica). En algunos polímeros se ha observado este empaquetamiento máximo romboedroal. (11,44)

En esta etapa es importante la tensión interfacial polímero-agua (11) , la presencia de capilares (30) por los que se evapora el agua al llegar a la superficie creando diferencias de presión que facilitan la compactación del material.

En el límite de ésta etapa se observa una disminución drástica de la velocidad de evaporación del agua (11).

Es necesario tomar en cuenta los radios de curvatura ya que Vanderhoff nos aclara que la deformación y la futura coalescencia dependerán de ellos. El plantea dos modelos en los cuales se puede observar la relación entre los radios de curvatura y el ángulo de contacto entre dos esferas. (11)

Otro factor importante en este proceso son los módulos elásticos y los coeficientes de Poisson ya que si el material tiene un módulo elástico muy bajo (material muy viscoso) (32) se presenta directamente la coalescencia sin observarse el punto de compactación (44).

En referencia a la gráfica de formación de película y a energía podemos decir :

Algunos factores como la temperatura del sistema, la T_g del polímero, módulo elástico , cargas superficiales , polidispersidad y estructura del polímero aumentarán o disminuirán la barrera energética para quedarse en floculación o proseguir a la coalescencia de dichos materiales.

ETAPA DE COALESCENCIA

La coalescencia de las partículas poliméricas es cuando se pierde la identidad de dichas partículas y sus interfases se pierden, es decir, la distribución de tamaños cambia.

Dicho proceso requiere que se haya presentado el proceso de floculación y de deformación en algunos casos. En éste proceso, la tensión interfacial agua - aire es de menor importancia que la tensión interfacial polímero - agua. (11)

ETAPA DE INTERDIFUSION DE CADENAS

Este proceso le da las propiedades mecánicas máximas a las películas formadas ya que mejoran a medida que la interdifusión avanza.

Esta etapa fué estudiada por Hahn, Ley y Oberthür (19).

Ellos estudiaron mediante SANS² el efecto de la masa molecular, entrecruzamientos e incompatibilidad. El sistema que utilizaron fué n-polibutil metacrilato, metilmetacrilato y estireno.³

Los resultados fueron:

La interdifusión disminuye al aumentar la masa molecular y al aumentar la incompatibilidad de fases.

La interdifusión aumentó al aumentar el grado de entrecruzamiento.

Se midieron las constantes de difusión a diferentes temperaturas.

Esto nos da a conocer que el proceso de formación de película es un proceso dinámico hasta que se llega a un estado de equilibrio en el cual las propiedades mecánicas y el grado de homogeneidad de la película llegan a su máximo dentro de los límites permisibles en función a la estructura del polímero en cuestión.

ETAPAS EN LA FORMACION DE PELICULA DETERMINADAS MEDIANTE MEDICIONES DIELECTRICAS A FRECUENCIAS DE MICROONDAS. (14,42,44)

El método utilizado por Henry, Pichot, Kamel y El-Aaser está fundamentado en el seguimiento del agua casi específicamente en el fenómeno de formación de película tomando en cuenta el comportamiento dieléctrico del agua a frecuencia de microondas y fué relacionado con gravimetría. Mediante éste método se pudieron distinguir las diferentes etapas de formación de película y en el caso de polímeros que no forman película continua se distinguieron los puntos de floculación y de compactamiento máximo. También se pudieron correlacionar las pérdidas de energía dieléctrica con la energía necesaria para flocular las partículas coloidales.

En el caso de poliestireno monodisperso se pudieron distinguir tres etapas en la formación de película y en el caso de poliacrilato de butilo se distinguieron sólo dos. Lo anterior se debe a que el acrilato de butilo es muy viscoso y muy deformable sin presentar un punto de floculación muy bien definido a diferencia del poliestireno que si lo presenta.

MECANISMOS DE FORMACION DE PELICULA

En los siguientes modelos siempre se han utilizado modelos en los cuales las partículas poliméricas se representan mediante esferas y las cuales son poco deformables.

DILLON-MATHESON-BRADFORD (11)

El primer intento para desarrollar una teoría sobre la formación de películas se debe a Dillon-Matheson-Bradford (J. Colloid Sci. 6, 108, 1951).

Ellos consideraron el mecanismo de flujo viscoso en el que el gran cambio en area superficial es la 'fuerza' que da lugar a la formación de la película. Ellos concluyeron que el grado de coalescencia varia linealmente en función de $1/r$. (r es el radio de curvatura de las partículas involucradas en el proceso).

BROWN (J. Polymer Sci. 22,423,1956). (30)

El consideró que se formaban capilares y que estos eran la principal fuente de energía para los procesos de formación de película. La formación de película se lleva a cabo cuando las fuerzas capilares supera a la fuerza de deformación de las partículas ($F_{\text{capilar}} > F_{\text{deformación}}$).

Las fuerzas de atracción de London-Van der Waals no tienen importancia en éste punto.

Brown concluyó que la presión superficial varia inversamente con el diámetro de las partículas.

Brown argumenta que la tensión interfacial (agua-aire) es más importante que la tensión interfacial (polímero-agua). Esto se relaciona a la evaporación del agua durante la formación de la película.

Películas porosas y con coalescencia incompleta se pueden formar a una temperatura por debajo de la temperatura mínima de formación de película. En este caso las partículas se deforman y sus superficies coalescen sin flujo viscoso.

VOYUTSKII (J. Polymer Sci. 32,528,1958). (11)

Las propiedades físicas de las películas formadas a partir de emulsiones no se puede deber únicamente a las fuerzas capilares de Brown y a las fuerzas de la tensión superficial de Dillon-Matheson-Bradford. Las propiedades de las películas están influenciadas por la 'autohesion' (interdifusión de

cadenas poliméricas a través de las interfases de las partículas formando una película más homogénea en distribución y composición).

VANDERHOFF, TARKOWSKI, JENKINS Y BRADFORD (11)

Las fuerzas capilares y las fuerzas de tensión superficial son importantes pero se debe de tomar en cuenta el radio de curvatura en la coalescencia de las partículas siendo un factor muy importante en dicho proceso.

Existen varias etapas en la coalescencia de esferas.

- a) Dos esferas de radio r y con doble capa s se encuentran muy separadas al inicio.
- b) Las esferas se aproximan pero las dobles capas limitan el contacto entre los polímeros.
- c) La repulsión entre las dos esferas es sobrepasada por las esferas que provocan el contacto entre los polímeros mediante la tensión interfacial aire-agua.

Mayor presión interfacial eventualmente provoca que el contacto polímero -polímero se lleve a cabo y entonces entra en juego la tensión interfacial polímero - agua que refuerza la tensión interfacial agua - aire.

- d) El área interfacial de contacto aumenta y la coalescencia procede su curso.

El radio de curvatura generado al inicio del contacto entre los polímeros es importante. Debido a que el modelo utiliza esferas se requieren dos radios de curvatura para definirlos y a partir de éste Vanderhoff define dos modelos posibles en función al cambio de los radios de curvatura y al ángulo formado.

En los dos modelos se presenta un aumento en el ángulo de contacto pero varía el cambio del radio de curvatura en las dos esferas.

Ecuación de Young-Laplace

$$P = \gamma \left(\frac{1}{r(1)} + \frac{1}{r(2)} + \frac{2}{r} \right)$$

P es la presión interfacial , r1 y r2 son los dos radios de curvatura.

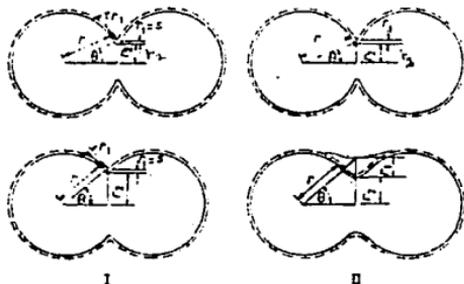
Modelo I

r1 es independiente del ángulo y es constante a lo largo del proceso.

r2 varía al incrementarse el ángulo.

Modelo II

r1 y r2 se incrementan al incrementarse el ángulo pero pueden incrementarse de diferente manera.



MODELO I

En este modelo r1 es constante e independiente del ángulo y r2 se incrementa con el ángulo.

La variación de P con el ángulo no es una función simple del tamaño de partícula. Se obtiene un máximo en el valor de P igual para todas las partículas pero se llega a valores menores del ángulo a medida que el tamaño de partícula sea mayor.

MODELO II

En este modelo los dos radios de curvatura cambian al cambiar el ángulo. Los valores tan altos de P corresponden a valores límites al inicio de la formación de la interfase.

CONCLUSION DE LOS MODELOS

En el proceso de coalescencia de las partículas poliméricas son factores importantes las tensiones interfaciales agua-aire y polímero -agua pero es difícil separar su influencia. El argumento de Brown (tensión interfacial agua-aire) es aceptado por una gran mayoría pero no existe evidencia experimental en la actualidad.

Es importante en la formación de películas la presencia de flujo viscoso para obtener películas continuas y con buenas propiedades.

En los modelos de Vanderhoff se puede apreciar una relación muy importante entre los radios de curvatura y los valores de presión interfacial. La presión interfacial está determinada por el tamaño de partícula y el desarrollo de los radios de curvatura en el proceso de coalescencia de dichas partículas. El seguimiento de la formación de película se puede realizar mediante mediciones dieléctricas y el proceso de interdifusión se puede realizar mediante SANS (dispersión de neutrones a bajo ángulo).

El proceso de formación de película involucra a grandes rasgos cuatro etapas.

EFFECTOS DE OTROS PARAMETROS (11)

POLIMEROS SOLUBLES

INSOLUBLES O ENTRECruzADOS

EFFECTO DE LA COMPOSICION DEL POLIMERO

EFFECTO DE LA TEMPERATURA DEL SISTEMA

EFFECTO DE LA CONCENTRACION DEL PLASTIFICANTE

EFFECTO DEL TIPO DE PLASTIFICANTE

EFFECTO DEL TIEMPO DE 'ENVEJECIMIENTO'

FENOMENO DE MAYOR INTERPENETRACION DE CADENAS

EXUDADOS

POST-ESTABLIZACION

VARIACION DE LA ESTRUCTURA

- A) AGENTE DE ENTRECruzAMIENTO INCREMENTA EL CARACTER TRIDIMENSIONAL Y DISMINUYE LA INTERPENETRACION DE LAS CADENAS POLIMERICAS .
- B) AGENTES DE TRANSFERENCIA DE CADENA AUMENTAN LA INTERPENETRACION DE CADENAS.

HUMEDAD RELATIVA ALTA Y UNA VELOCIDAD DE EVAPORACION BAJA MEJORAN LA FORMACION DE PELICULA.

TEORIA CUANTITATIVA EN LA COALESCENCIA DE POLIMEROS Y LA FORMACION DE PELICULAS CONTINUAS (32)

Kendall - Padget

Una de las primeras teorías que pretenden hacer un modelo cuantitativo en la predicción del mecanismo de formación de películas es la del Dr.Kendall y del Dr.Padget.

Su teoría es presentada y verificada por experimentos utilizando esferas de hule de 150 mm de diámetro hasta partículas de .15 μm . Observaciones de los contactos entre esferas se ajustaron a las predicciones del modelo y se pudo extender la teoría a la fabricación de recubrimientos no porosos a partir de látices.

La parte fundamental del problema de ésta teoría es el tamaño del contacto que estará gobernada por la teoría de Johnson, Kendall y Roberts (JKR). Dicha teoría describe el equilibrio de fuerzas y de fuerzas interfaciales de dos esferas elásticas que se encuentren en contacto.

El tamaño del contacto entre las dos esferas se encuentra determinado por tres influencias:

- a) Atracciones de superficie (pueden ser negativas o positivas)
- b) Fuerzas Elásticas (Estas fuerzas se deben a la deformación de las esferas y que deben de resistir a la coalescencia).
- c) Fuerzas Externas (pueden juntar las esferas o alejarlas).

Si el sistema se encuentra en equilibrio estas fuerzas se equilibran y el diámetro de contacto está dado por:

ECUACION DE HERTZ

$$d^3 = 3 \left(\frac{1-\nu_1^2}{E_1} + \frac{1-\nu_2^2}{E_2} \right) \frac{D_1 D_2}{(D_1 + D_2)} * W = A$$

Esta ecuación describe el diámetro de contacto entre dos esferas que no se pegostean y que están presionadas mediante una fuerza W y que resisten a la deformación por sus módulos elásticos.

ν_1 y ν_2 son las relaciones de Poisson, d es el diámetro de contacto, D_1 Y D_2 son los diámetros de las esferas y E_1 y E_2 son los módulos de Young de las esferas. W es la fuerza que mantiene a las esferas en contacto.

Cuando las esferas poseen cargas que pueden presentar cierta atracción es necesario otro término.

$$B = 3\gamma\pi \frac{D_1 D_2}{D_1 + D_2} + (3\pi\gamma W \frac{D_1 D_2}{D_1 + D_2} + (3\pi\gamma \frac{D_1 D_2}{D_1 + D_2})^2)^{0.5}$$

y es la energía liberada cuando dos superficies de área unitaria se aproximan. Los mecanismos mediante los cuales la energía es liberada son: fuerzas de van der Waals, dobles capas e impedimentos estéricos. Estos mecanismos no se tienen que definir ya que están todos incluidos en un parámetro que varía con la distancia entre las dos partículas.

Por lo tanto la ecuación que representa el modelo completo es:

$$d^3 = \frac{A}{W} + (B + W)^3$$

Esta ecuación puede tomar en cuenta la adición de tensoactivos ya que disminuirán la energía de atracción de las partículas al estar adsorbidos en la superficie y el tamaño de la superficie de contacto se verá reducida al ocurrir el secado disminuyendo la coalescencia. En el caso de que el tensoactivo plastifique las partículas, el módulo elástico disminuirá y coalescerán las partículas en una mayor proporción.

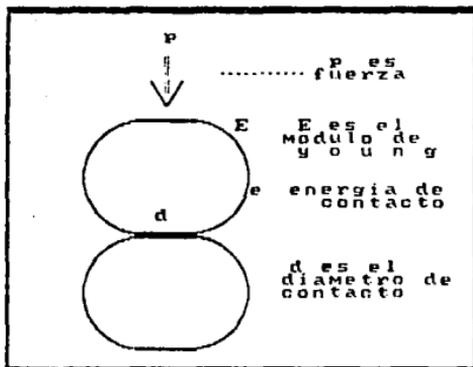
En la teoría JKR no se toman en cuenta múltiples contactos entre esferas, se consideran partículas elásticas y sin presentar deformaciones muy grandes.

³ NOTA:

W es una fuerza que provoca el contacto de las esferas.

A continuación se presenta de una manera esquemática el modelo de dos esferas en contacto de JKR.

ESFERAS EN CONTACTO



Dos esferas en contacto bajo la influencia de una fuerza W , atracciones superficiales (e), deformaciones elásticas (módulo de Young) (E_1 y E_2) y la relación de Poisson (ν_1 y ν_2).

TERMOLUMINISCENCIA

Termoluminiscencia (84)

Definición: Es el proceso mediante el cual se emite luz al estimular térmicamente un material que se haya excitado. La excitación puede ser mediante fotones, proceso mecánico como molienda o frotación, energía química, energía eléctrica y/o radiaciones nucleares (partículas α ó β entre otras).

Para propósitos de los estudios siguientes, únicamente se relacionó el proceso termoluminiscente con radiaciones ionizantes como UV y la proveniente de fotones.

La termoluminiscencia es un fenómeno muy extendido a muchas sustancias inorgánicas, orgánicas y compuestos organometálicos.

En la actualidad se conoce el mecanismo termoluminiscente de cristales inorgánicos pero no se conoce dicho proceso para materiales poliméricos.

El primer reporte de TL en polímeros data de 1955. En la actualidad los principales usos de ésta técnica son:(89)

a) Obtención de información del movimiento molecular y de transiciones estructurales. Los datos de TL se comparan con conductividad estimulada térmicamente, pérdida dieléctrica y pérdida mecánica dinámica de la misma muestra.

b) Evaluación de energías de activación de las trampas de electrones y los factores de frecuencia asociada a los mecanismos de transporte electrónico a través de sólidos poliméricos.

c) TL en polímeros no funciona para propósitos de dosimetría ya que la emisión se limita a temperaturas bajas (alrededor de 250 K).

Los mecanismos de TL que se han propuesto para polímeros son los siguientes:

a) Los electrones pueden escapar de las trampas mediante 'túneles' a través de las barreras potenciales más que ser excitados por encima de las mismas.

b) Existe mucha incertidumbre del análisis de datos bajo las asunciones de una 'única y pura' transición cinética de primer o segundo orden.

CARACTERISTICAS DE TERMOLUMINISCENCIA EN POLIMEROS

En general los máximos de emisión se encuentran en temperaturas muy bajas . Muchos autores irradian sus muestras a 77K y posteriormente las dejan calentar hasta temperatura ambiente observándose el fenómeno termoluminiscente. (89)

Han habido pocos reportes de termoluminiscencia de polímeros a temperaturas más altas, usualmente alrededor de la fusión de los polímeros. Dichas emisiones han resultado de una transición electrónica dentro de grupos carboxílicos.

Proceso Termoluminiscente

El proceso termoluminiscente se puede relacionar con la detección de cargas liberadas mediante excitación . (84)

El proceso termoluminiscente consta de los siguientes pasos:

- 1) Excitación del material mediante radiaciones.
- 2) Calentamiento del material produciendo el fenómeno termoluminiscente ya que las cargas atrapadas en las imperfecciones son liberadas con éste incremento en la energía del sistema.

INSTRUMENTACION

El equipo de termoluminiscencia consta de las siguientes partes:

- i) Control de Calentamiento
- ii) Plancheta en donde se coloca el material (dosímetro).
- iii) Sistema Optico.
- iv) Analizador de la señal
- v) Integrador
- vi) Graficador o Computadora

El material se coloca en la plancheta que es conductora de electricidad y en la que se controla la velocidad de calentamiento. Para evitar reacciones químicas durante el calentamiento se hace fluir una corriente de nitrógeno que arrastra la humedad y los gases que puedan provenir del material termoluminiscente.

La velocidad de calentamiento se controla mediante un termopar generalmente. La luz emitida pasa por un sistema óptico que consiste de un lente colector, un filtro de infrarrojo y un fotomultiplicador. Posteriormente se relaciona la señal con un amplificador y éste se relaciona a un integrador y a un graficador .

VENTAJAS DE LA DOSIMETRIA TERMOLUMINISCENTE

- 1) El tamaño del material requerido es pequeño y del orden de miligramos.
- 2) El intervalo de dosis medible es amplio $10 \mu\text{Gy}$ a $10 \times 10^4 \text{ Gy}$
- 3) Los dosímetros tienen propiedades mecánicas y geométricas óptimas para su uso.
- 4) La señal es almacenada por un tiempo suficiente para poderla leer algún tiempo después de la medición.
- 5) La eficiencia del TL es independiente de la velocidad de dosificación hasta en un 5%.
- 6) Es posible optimizar la precisión hasta en un 1 a 2% en el rango de mGy a 10 Gy .
- 7) Los dosímetros son poco reactivos con los agentes ambientales como la humedad y la luz.
- 8) Actualmente el proceso de TL tiende a automatizarse.
- 9) Con TL se pueden medir radiaciones β , γ , UV e IR entre otras.
- 10) TL es una manera rápida y eficiente de monitorear las radiaciones.

LIMITACIONES

- 1) Calibración : Es imposible tener calibraciones absolutas.
- 2) Efectos de Superfície : Los efectos en la superficie pueden modificar la sensibilidad del dosímetro. Tales efectos pueden ser la absorción de gases, material rallado ,etc.
- 3) Composición del dosímetro.
- 4) Características no universales de los TL. Existen una infinidad de variables que se tienen que controlar para que la medición sea reproducible en diferentes condiciones ambientales.

PROPIEDADES MECANICAS DE POLIMEROS

La importancia de las propiedades mecánicas radica en que las aplicaciones de dichos materiales se fundamentan en su comportamiento.

El comportamiento mecánico de dichos materiales es afectado por factores estructurales y por factores ambientales. (82)

Los factores estructurales más importantes son los siguientes:

- a) Peso Molecular
- b) Entrecruzamientos
- c) Ramificaciones
- d) Cristalinidad y morfología de los cristales.
- e) Copolimerización (Tipo de estructura del copolímero:
en bloque, al azar o graft).
- f) Plastificantes
- g) Orientación Molecular
- h) Cargas

Los factores ambientales importantes son:

- a) Temperatura
- b) Presión
- c) Tiempo, frecuencia o velocidad de esfuerzo
- d) Tipo de deformación (biaxial, tensión, etc.)
- e) Historia Térmica.
- f) Condiciones Atmosféricas

Debido a la naturaleza viscoelástica de los polímeros existe una fuerte relación con la temperatura y el tiempo de la prueba. (82) La naturaleza viscoelástica implica que los polímeros tienen dos componentes: viscoso y elástico. El componente viscoso se relaciona a la velocidad de deformación siendo proporcional a la fuerza aplicada. El componente elástico se relaciona mediante la proporcionalidad de deformación con la fuerza aplicada. En sistemas viscosos todo el trabajo efectuado sobre el sistema se disipa en forma de calor y en sistemas elásticos el trabajo se almacena como energía potencial. (82)

Existen diversos tipos de pruebas mecánicas entre las cuales las más comunes son: Tensión , Relajación - Esfuerzo y la de 'Creep'.

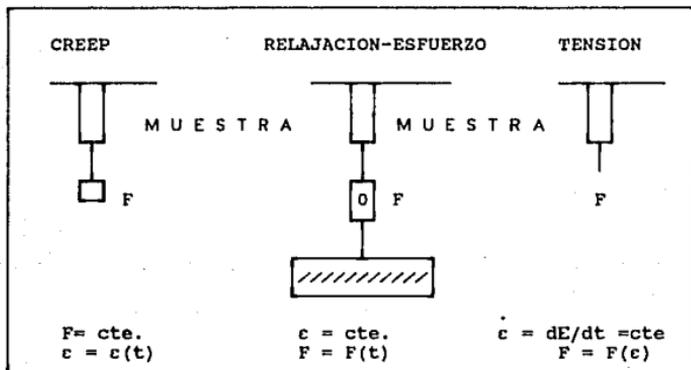
La relación de la prueba de tensión a las aplicaciones no es muy clara como generalmente se asume. Debido a la naturaleza viscoelástica de los polímeros y su sensibilidad a muchos factores, la prueba de tensión es solamente una guía para conocer el comportamiento del polímero en un objeto terminado. Para dar información más confiable, se requiere información del material a diversas temperaturas, velocidades de prueba y otras condiciones que requieren mayor cantidad de material y un mayor tiempo de investigación. Sería deseable obtener información complementaria como tensión biaxial, flexión y compresión para poder definir las propiedades mecánicas con mayor precisión.

Para el diseño de piezas, se tendrán que suponer muchas variables y hasta diseñar con un cierto exceso el objeto asegurando de ésta manera su vida útil y evitar su falla prematura. (62)

Las curvas de tensión, nos dan información no sólo de la fuerza del material pero también de su tenacidad.

El concepto de tenacidad se puede definir de varias maneras . Una de ellas es el área bajo la curva de tensión. Es un indicador de la energía que el material puede absorber antes de romperse. De alguna manera ésta cantidad de energía que puede absorber se encuentra relacionada con la resistencia al impacto. Materiales quebradizos tendrán una resistencia al impacto baja y el área bajo la curva será también menor en comparación a materiales dúctiles ya que éstos últimos presentarán una elongación mayor a la ruptura. (62)

Diagramas de las diferentes pruebas(02):



F es fuerza y c es la deformación.

La característica de la prueba de creep es la fuerza constante a lo largo de la prueba pero se deforma la muestra a lo largo del tiempo. Se lleva a cabo un cambio en la longitud de la muestra mediante una fuerza tensil constante.

En la prueba de relajación - esfuerzo se deforma la muestra una cierta cantidad y se mantiene constante posteriormente. Se mide el esfuerzo requerido para mantener la deformación constante en función del tiempo. Esta prueba es muy importante para poder conocer la naturaleza viscoelástica del material. Se obtiene un módulo en función del tiempo al dividir el esfuerzo en función del tiempo entre la deformación inicial.

$$M = \sigma(t) / c$$

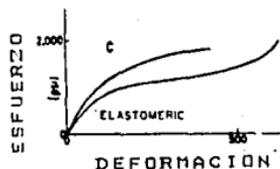
La prueba de tensión mide el esfuerzo al irse deformando la muestra a una velocidad constante (dc/dt). Esta prueba es la más tradicional y popular de las pruebas mecánicas y es descrita por las normas ASTM D638, D882 y D412.

El comportamiento de los polímeros se mide a una velocidad constante de deformación (dc/dt). A continuación presentamos las gráficas para diferentes materiales: Quebradizos, Dúctiles y Elastoméricos. (12)

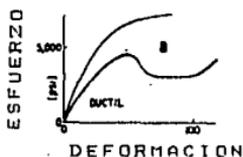
CLASIFICACION DE LOS DIFERENTES MATERIALES



QUEBRADIZO



ELASTOMERICO



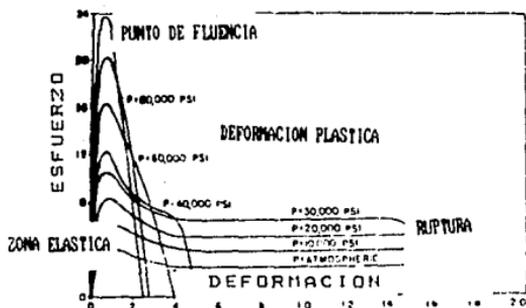
DUCTIL

TENSION

En el caso del material dúctil se puede apreciar la presencia del punto de fluencia y es típico de un material que presenta un 'estiramiento en frío' con un encuellamiento en la sección cruzada en un área transversal limitada de la muestra.

En el siguiente diagrama podemos definir las diferentes zonas que podremos encontrar en algunos casos ya que en función del tipo de material se enfatizarán unas u otras y en algunos casos no se presentarán todas.

DIAGRAMA DE CURVA DE TENSION EN EL QUE SE DEFINEN
LAS DIFERENTES ZONAS DE LA CURVA



Zonas de la Curva de tensión

En la curva de tensión se pueden observar diferentes zonas:

- Zona Lineal o Zona Proporcional
- Punto de Fluencia .
- Estiramiento en Frío
- Ruptura del material

En la primera zona se puede obtener el módulo de Young:

$$E = d\sigma / d\varepsilon.$$

El máximo en el límite elástico se denomina límite de fluencia. Posteriormente a continuación puede presentarse el 'estirado en frío' que se presenta en el mínimo posterior al límite de fluencia .(82)

El último punto importante en la gráfica es la presencia del esfuerzo y la deformación últimos al romperse el material.

Las curvas experimentales se obtienen como carga (Kg) contra elongación. Estos valores necesitan relacionarse con la velocidad del cabezal, velocidad del papel, escala utilizada y se necesita hacer una transformación del esfuerzo ingenieril

cuyas unidades son kg/mm² y multiplicarlo por el cambio en el área instantánea para obtener la curva de esfuerzo real contra deformación. Esto se analizará con más detalle en la sección del programa de computación hecho para las pruebas mecánicas.

Definiciones (82):

Deformación : es una cantidad adimensional que nos da a conocer la relación en el cambio de longitud de la muestra al ser elongada mediante la aplicación de una carga (esfuerzo).

Deformación Ingenieril : $c = (L - L_0) / L_0$

Deformación Real (Hencky) : $c = \ln (L/L_0)$

(Siendo L y L₀ la longitud a un esfuerzo dado y la longitud inicial de la probeta).

Esfuerzo : es la medida de la carga por área transversal de la muestra. Sus unidades pueden ser Kg /mm² ó MPa (mega pascales). El esfuerzo se representa por σ .

Estiramiento en frío : Precede al punto de fluencia y la pendiente es el coeficiente de endurecimiento del material que nos da a conocer cuanta energía puede almacenar el material.

Punto de Fluencia : Es la zona en la cual en la gráfica de esfuerzo contra deformación se obtiene un cambio en la pendiente muy dramático y que en algunos casos puede llegar a tener un valor de cero.

Fisura : Son cuarteaduras microscópicas que nos dan lugar a la ruptura del material al ser sometido a mayores deformaciones.

MODELO DE MAXWELL

La curva de Tensión se puede representar por el modelo de Maxwell que consiste en un resorte y un amortiguador en serie.

El modelo se representa por la ecuación siguiente:

$$\sigma = K \eta (1 - \exp(E \epsilon / K \eta))$$

K es la velocidad de la prueba = $d\epsilon / dt$

η es la viscosidad del amortiguador

E es el módulo elástico del resorte.

En el caso del elemento de Maxwell la pendiente inicial nos da el módulo que es independiente de la velocidad de deformación ya que la primera zona corresponde al estiramiento del resorte. A mayor elongación la pendiente de la curva decrece y su magnitud está en función de la velocidad de la prueba cuando el amortiguador empieza a relajar parte del esfuerzo. Eventualmente el resorte deja de estirarse y toda la elongación proviene del movimiento del amortiguador. (82)

En el modelo utilizado no se obtiene el punto de fluencia característico de muchos polímeros dúctiles.

Importancia de la Tg en las pruebas mecánicas

Dentro de los factores más importantes que afectan el comportamiento de los polímeros es la Tg. La Tg es la temperatura de transición vítrea de los polímeros. Esta temperatura está relacionada con los factores estructurales del polímero. Si la movilidad de las cadenas de los polímeros es muy grande la Tg será menor a si dicha movilidad es limitada por factores estructurales como pueden ser ramificaciones, presencia

de grupos voluminosos, entrecruzamientos o a la presencia de grupos polares que puedan formar puentes de hidrógeno con otros grupos funcionales. (82)

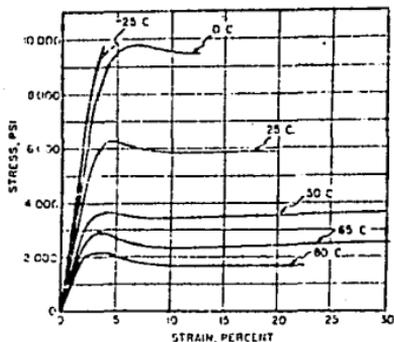
La mayoría de los polímeros son semicristalinos o amorfos.

Los polímeros a temperatura más baja de la T_g presentan una movilidad de cadenas muy reducida siendo más duros que por encima de su T_g siendo más suaves y flexibles. (Lo anterior es función de la estructura del material).

Las propiedades mecánicas muestran profundos cambios en la región de la T_g .

EFFECTO DE LA TEMPERATURA

Curvas de esfuerzo deformación a diferentes temperaturas (82).



La temperatura tiene un gran efecto sobre las propiedades de tensión. El efecto del módulo al pasar por la región de la T_g es muy importante. Al cambiar la temperatura del experimento se afecta principalmente la zona proporcional en donde se localiza

el Módulo de Young. Al incrementar la temperatura pasando por la Tg se puede observar que la elongación a la ruptura disminuye y al disminuir la temperatura no se observa el punto de fluencia. A temperaturas mayores se presenta el punto de fluencia y se incrementa grandemente. Finalmente a temperaturas muy altas $\epsilon(b)$ disminuye otra vez. (82)

El punto de fluencia aparece alrededor de la Tg. Para observar el punto de fluencia a medida que la temperatura es mayor la velocidad de la prueba tiene que ser mayor.

La temperatura en general es inversamente proporcional al esfuerzo y a la deformación en el punto de fluencia en el caso de polímeros amorfos y en algunos polímeros cristalinos la deformación en el punto de fluencia es directamente proporcional.

Modulo Elastico

El módulo elástico mide la resistencia de los materiales a la deformación cuando fuerzas externas se han aplicado.

Se define de la siguiente manera:

$$M = d\sigma / d\epsilon$$

La característica fundamental de los materiales isotrópicos es que sus propiedades son las mismas en todas las direcciones. Un ejemplo de lo anterior son los polímeros no orientados y amorfos.

Los métodos utilizados para medir éste módulo son la prueba de tensión, compresión y flexión. En el caso de los materiales isotrópicos el módulo de Young es proporcional a la pendiente inicial de la gráfica de esfuerzo - deformación.

El módulo se define por :

$$E = d\sigma / d\epsilon \quad \Rightarrow \quad \text{UNIDADES (Fuerza/Area)}$$

F es la fuerza entre la sección transversal .

El valor del módulo de Young es dependiente de la velocidad de la prueba. Si la deformación es muy rápida el módulo tendrá un valor mayor.

VELOCIDAD DE PRUEBA

El módulo y la elongación hasta la ruptura se relacionan a la velocidad de la prueba. En polímeros quebradizos si la velocidad de prueba es mayor, se observará una disminución en la elongación hasta la ruptura. En el caso de materiales elastoméricos, al incrementar la velocidad se obtiene un incremento en la elongación hasta la ruptura.

EFFECTO DEL PESO MOLECULAR EN LAS PROPIEDADES MECANICAS

En el caso de polímeros de muy bajo peso molecular, se presentan como líquidos viscosos si la T_g es menor a la temperatura ambiente. A mayor peso molecular los elastómeros se comportan como materiales 'pegajosos' pero con baja fuerza y poca elongación hasta la ruptura. A pesos moleculares altos (10×10^5 ó mayores), las moléculas se enredan lo suficiente presentando comportamiento elástico en deformaciones pequeñas. (82)

En el caso de que la $T_g > T$ ambiente éstos materiales son quebradizos y se presentan enredos (entanglements) antes de que el polímero pueda presentar la estructura para resistir cargas posteriores sin romperse.

En el caso de polímeros polares, se requiere un Mw menor para que se obtengan propiedades mecánicas máximas en comparación con un polímero no polar. (82)

ENTRECRUZAMIENTOS

Los entrecruzamientos aumentan la elongación hasta la ruptura haciendo que la estructura del polímero pueda almacenar mayor energía antes de la ruptura.

Según la teoría cinética de la elasticidad de hules el número promedio molecular entre entrecruzamientos es inversamente proporcional al esfuerzo. (82)

La ecuación que la rige es la siguiente (82) :

$$\sigma = (\rho RT/Mc) * [(1-2Mc/Mn) [L/Lo - (L/Lo)^2]]$$

ρ es la densidad del polímero

σ es el esfuerzo

R es la constante de los gases

L es la longitud de la muestra a una cierta elongación

Lo es la longitud inicial de la muestra

Mc es el número promedio molecular entre entrecruzamientos.

2 Mc/Mn es un factor de corrección que toma en cuenta al número promedio del polímero.

T es la temperatura en grados Kelvin

EFFECTO DE LA COPOLIMERIZACION Y PLASTIFICACION

Mediante plastificación y/o copolimerización se pueden obtener cambios en la Tg del sistema utilizado.

Líquidos y plastificantes producen otros efectos que parecen estar relacionados a la disolución del polímero en algún líquido.

Los plastificantes pueden aumentar la tendencia de los polímeros a ser quebradizos si presentan una temperatura de transición vítrea secundaria. En el caso de que los polímeros sean muy cristalinos y quebradizos, es posible mejorar sus propiedades mecánicas mediante copolimerización y/o plastificación desplazando la T_g .

ORIENTACION DE LAS MOLECULAS Y SU INFLUENCIA EN LAS PROPIEDADES

La fuerza y la ductilidad de un polímero se pueden modificar grandemente por orientación molecular de las cadenas de polímero. La orientación se puede producir por estiramiento en caliente del polímero fundido seguido de un enfriamiento rápido o mediante estiramiento en frío o mediante rolado en frío (cold-roll). (82)

La fuerza tensil del material en la dirección de la orientación se verá intensificada y en la dirección perpendicular se verá disminuida.

En el caso de orientación biaxial perfecta las propiedades son las mismas en cualquiera de los dos planos. Este tipo de orientación disminuye las propiedades indeseables y aumenta las deseables incrementando el módulo y la fuerza a la tensión. A grados altos de biorientación la elongación hasta la ruptura disminuye.

Teorías de Fluencia y Estiramiento en Frío

La importancia de comprender éste fenómeno radica en que la mayoría de los materiales con resistencia alta al impacto lo presentan y es aquí en donde se puede pensar en hacer modificaciones para mejorar el material en su resistencia al impacto. (82)

Definiciones

El punto de fluencia puede ser un máximo o una región en la que la curvatura cambia mucho y puede llegar a tener una pendiente de cero. (82,83). Este fenómeno no lo presentan todos los materiales.

Estiramiento en frío se manifiesta como un encuellamiento durante el estiramiento. El encuellamiento del material se localiza en una región del área transversal que es menor a la de su entorno. Este proceso se relaciona con el proceso de endurecimiento ya que de otra manera el material se romperá en el encuellamiento. (83)

El proceso de endurecimiento es el resultado de la orientación molecular que incrementa el módulo y la fuerza tensil. (83)

Muchas teorías se han propuesto sobre éstos fenómenos pero el tema no ha sido aclarado del todo.

Una de las primeras propuestas era de que al introducir energía al material en el estiramiento se localizaban zonas en las que la temperatura se aumenta hasta la temperatura de transición. Estiramiento en frío era asumido como el estiramiento punto por punto del material cerca de su T_g . (81,82)

Debido a la C_p tan baja de los polímeros es posible que pequeñas cantidades de energía (calor) produzcan un incremento suficientemente grande en la temperatura y coloque al material por arriba de su temperatura de transición vítrea secundaria. (82)

Otras teorías se basan en la dilatación del polímero al ser aplicado un esfuerzo. Si el incremento en volumen es un incremento en el volumen libre, la T_g se disminuye a la

temperatura de estiramiento y el estiramiento en frío se aproxima al estiramiento de un elastómero. (82)

La dilatación puede ir acompañada por la formación de 'micro-huecos'. Algunas teorías sugieren que la fluencia se debe grandemente a la formación de huecos o fallas.

Aunque las rupturas debido a esfuerzos aparezcan fisuras verdaderas, normalmente contienen 50% de polímero orientado.

Las cuarteaduras debido a esfuerzos localizados consisten en una hilera de huecos de 25 a 200 Angstroms en tamaño separados por cadenas de polímero orientado (han sido detectados mediante difracción de rayos x de bajo ángulo). (82) Este fenómeno es importante en polímeros de alto impacto y mezclas de polímeros.

Otras teorías de estiramiento en frío usan un concepto similar a la teoría de Eyring a cerca de la viscosidad en la cual el esfuerzo aplicado da lugar a 'pozos potenciales' para segmentos no simétricos. Esto hace que el movimiento sea favorecido en dirección de la fuerza. (82)

Finalmente existen otras teorías que enfatizan la importancia de radicales libres formados por la ruptura de cadenas de polímero que se han tensado demasiado al inicio del encuellamiento o del proceso de fractura. (82)

A nivel molecular puede suceder algo como lo siguiente:

Los polímeros no son homogéneos a nivel molecular pero existen regiones débiles y regiones fuertes en el material.

REGIONES DE DEBILIDAD Y FORTALEZA A ESCALA MOLECULAR A ESCALA MOLECULAR
 EN POLIMEROS EN DONDE ES IMPORTANTE LA APARICION DE FRACTURAS DEBIDAS A
 ESFUERZOS

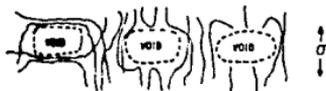
IMPERFECCIONES DEBILES



ESTRUCTURAS FUERTES



FORMACION DE FRACTURAS SUBMICROSCOPICAS EN LA PRUEBA DE TENSION



Las regiones débiles y las imperfecciones pueden consistir en agregados de terminaciones de cadenas y regiones en donde los ovillos en varias cadenas se encuentran en proximidad pero no se han enredado entre ellas. También en éstas regiones un grupo de cadenas puede estar orientada perpendicularmente al esfuerzo.

En las regiones fuertes se incluyen enredos de cadenas y una orientación de los grupos de cadenas paralela al esfuerzo .

Al romperse una cadena mediante el esfuerzo (zona debil) se puede desarrollar un hueco en la dirección de la cadena. Cuando una carga se aplica al polímero ,las regiones débiles son las primeras en separarse formando fallas y huecos a nivel submicroscópico. Estos huecos iniciales, o los huecos formados al aumentar en tamaño pueden ser detectados por dispersión de rayos x de bajo angulo (cuando el tamaño es de 20 a 100's Angstroms). (82)

Bajo la influencia del esfuerzo aplicado, los huecos continúan su crecimiento o coalescen formando huecos mayores hasta la formación de cuarteaduras debido a esfuerzos localizados.

Los huecos formados en este proceso consisten en material orientado y estirado en frío que no es fácilmente fracturado ya que originalmente eran zonas fuertes. Estas regiones ordenadas entre los huecos en estas cuarteaduras tienden a prevenir la coalescencia de los huecos que resultaría en una fractura catastrófica. En el proceso de polímero altamente orientado en algunas cadenas serán rotas si no se deslizan ya que se concentrarán demasiados esfuerzos localizados en ellas.

Estas rupturas dan lugar a radicales libres que han sido detectados mediante ESR (resonancia de espín electrónico.): (82)

En el caso de materiales muy quebradizos, las rupturas debidas a esfuerzos localizados aparecen muy alineados a lo largo de la muestra.

Las fallas submicroscópicas formadas inicialmente en regiones débiles, estarán alineados en la dirección perpendicular al esfuerzo. Los zonas de radio de curvatura menor son en las que se concentran más los esfuerzos y promueven el crecimiento de las fallas en esa dirección.

Si las 'fallas' se localizan en posiciones colineales relativas entre ellas, los campos de esfuerzo favorecen el crecimiento y la coalescencia de las dos.

Por el otro lado dos 'fallas' que no se encuentran colineales tenderán a crecer hasta que las puntas se 'traslapen'.

Los campos de esfuerzo alrededor de sus puntas interactúan para evitar un crecimiento posterior (82).

El fenómeno de fluencia y estiramiento en frío en polímeros es una combinación compleja de fractura de cadenas, formación de huecos a lo largo de la orientación molecular y de un deslizamiento de cadenas.

La localización de esfuerzos y la formación de huecos domina en materiales quebradizos mientras que el deslizamiento de cadenas domina en materiales dúctiles.

Algunas transiciones secundarias cristalinas favorecen el deslizamiento y el proceso de orientación dando lugar a mayor libertad de movimiento a cadenas cortas o grupos y de ésta manera fácilmente relajando la concentración de esfuerzos

ESFUERZO - RELAJACION

La prueba de esfuerzo relajación mide la estabilidad dimensional del material. Es importante ya que mediante ésta prueba se puede obtener información a cerca de comportamiento viscoelástico de los materiales.

Se puede representar por :

$$\{\sigma(t_0)/\sigma(t) \rightarrow \text{relaj.}, c=\text{cte.}$$

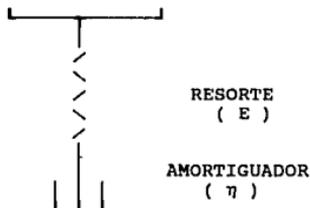
La prueba consiste en lo siguiente. La muestra se deforma una cierta cantidad y se mide es esfuerzo necesario para mantener la deformación constante a lo largo del tiempo.

Modelos

Un modelo sencillo en la comparación con $\sigma(t)/\sigma(t)$ es la unidad de Maxwell que consiste en un resorte y un amortiguador en serie. El componente viscoso lo representa el amortiguador y el componente elástico lo representa el resorte.

En el modelo suponemos la siguiente condición representando el experimento: el cambio en elongación del resorte se compensa con un cambio similar en el amortiguador y el cambio neto en el sistema es cero.

ELEMENTO DE MAXWELL



La ecuación diferencial que rige el comportamiento de éste elemento es:

$$dc/dt = (1/E)d\sigma/dt + \sigma/\eta = 0$$

El cambio neto es, cero según la condición mencionada con anterioridad.

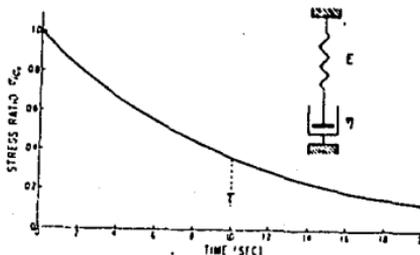
Ya que $E = \sigma/c$ para el resorte y $\sigma/\eta = dc/dt$ para el amortiguador, la solución para la ecuación es:

$$\sigma / \sigma(0) = e^{-(Et/\eta)} = e^{-(t/\tau)}$$

En donde τ es η / E y τ es el tiempo de relajación.

Graficando $\sigma/\sigma(0)$ contra tiempo se obtiene lo siguiente (e2):

GRAFICA DE $\sigma / \sigma(0)$ VS TIEMPO(e2)



Si se grafica lo anterior pero utilizando escala semilogarítmica, se puede obtener el tiempo de relajación al calcular la pendiente. El tiempo de relajación es el inverso de la pendiente:

$$\ln \frac{\sigma}{\sigma(0)} = \frac{1}{\tau} (-t)$$

τ es el tiempo de relajación del material a una deformación dada.

También se puede obtener un módulo en función del tiempo.

$$E_r(t) = \sigma/\epsilon = (\sigma(0)/\epsilon) \exp(-t/\tau)$$

$E_r(t)$ es el módulo de esfuerzo - relajación.

DESARROLLO DE LA PARTE EXPERIMENTAL

El desarrollo experimental fué el siguiente:

1.- Síntesis de los polímeros

2.- Formación de películas

A LAS PELICULAS FORMADAS SE LES HICIERON LAS SIGUIENTES PRUEBAS.

3.- MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO

4.- PRUEBAS MECANICAS

A) TENSION

B) ESFUERZO - RELAJACION

5.- TERMOLUMINISCENCIA

6.- ABSORCION DE AGUA

7.- DSC DE LAS PELICULAS FORMADAS

SINTESIS

La síntesis de éstos polímeros está basada en la tesis del M.en C.Rodolfo Flores.Dicha tesis de maestría fué elaborada en el laboratorio de polímeros en el Departamento de Ingeniería (93) Química de la Facultad de Química de la UNAM. y cuyo título es Síntesis y Caracterización de Copolímeros Funcionalizados.(1990)

En esa tesis se obtuvieron los polímeros funcionalizados y se hizo la caracterización de los grupos carboxílicos superficiales mediante titulación potenciométrica con ácido clorhídrico por retroceso y con sosa. Se utilizaron dos procedimientos de lavado que fueron mediante reemplazo del medio y el de resinas intercambiadoras de iones obteniéndose resultados más precisos en la de resinas intercambiadoras. Se obtuvo la concentración de grupos carboxílicos superficiales en los diferentes latices sintetizados. Dichos resultados se pueden observar en el anexo A.

El resultado de la distribución de los grupos carboxílicos en la superficie fué importante ya que fué utilizado en la correlación con los resultados de las pruebas realizadas en la tesis que es motivo de este trabajo.Ver anexo A.

La síntesis se llevó a cabo en emulsión.

Los monómeros utilizados fueron: Estireno, Acrilato de Butilo y Acido Metacrílico.

El estireno utilizado era de grado comercial.

El ácido metacrílico utilizado es de grado comercial.

El acrilato de butilo utilizado es de grado comercial.

El tensoactivo utilizado fué lauril sulfato de sodio (LSS).Reactivo RA.

El iniciador utilizado fué persulfato de potasio.Reactivo grado RA.

El agua desionizada fué hervida 15 min. antes de la reacción para disminuir la concentración de oxígeno disuelto.

SINTESIS DE POLIMEROS FUNCIONALIZADOS

Se sintetizaron cinco polímeros diferentes. En todos ellos se utilizaron los mismos monómeros pero se cambiaron los procesos de síntesis y/o las proporciones relativas de los monómeros utilizados.

La síntesis de los copolímeros funcionalizados fué realizada a 60°C en un reactor isotérmico de vidrio de un litro de capacidad ,con agitación mecánica de 750 rpm, sistema de baffles para asegurar un mejor mezclado, condensador de reflujo, entrada de nitrógeno, sistema de inyección del ácido metacrílico ,registro de temperatura y salida para muestreos y vaciado del reactor al finalizar la reacción.

Los procesos de polimerización utilizados fueron :

Proceso 'Batch' y proceso 'Shot'. Las características de dichos procesos son : En el proceso 'Batch' todos los monómeros se colocan al principio de la polimerización y en el proceso 'shot' es en el que el ácido metacrílico se agregó en el reactor cuando la reacción ya tenía un cierto grado de conversión. Los grados de conversión utilizados en la adición del ácido metacrílico fueron 0% , 80% y 96%.(93)

FORMACION DE PELICULAS

Las películas se formaron a partir de la emulsión en un horno de secado en moldes de teflón y a una temperatura de 45°C (arriba de la Tg de los polímeros).

Para controlar la velocidad de evaporación y evitar que las películas obtenidas presenten burbujas se tapó el molde con plástico al cual se le hicieron agujeros pequeños.

El tiempo de formación de película fué de 120 horas. A éste tiempo de formación las películas formadas perdían el color blancusco característicos de la coalescencia 'incompleta' de dichos polímeros.

PRUEBAS MECANICAS

Para llevar a cabo las pruebas mecánicas se fabricaron probetas de acuerdo a las especificaciones de la norma ASTM D1708.

Dichas probetas fueron cortadas a partir de las películas formadas en los moldes de teflón. Se cortaron mediante una prensa manual y utilizando un suaje.

Los espesores de las probetas utilizadas variaron dentro de un rango de .9 a 1.5 mm de espesor. La zona longitudinal fué de 22.4 mm. y la zona transversal fué de 4.6 mm.

Las pruebas mecánicas efectuadas fueron la prueba de tensión y la prueba de relajación -esfuerzo.

Dichas pruebas fueron realizadas en la máquina Ingstrom Modelo 1145 .

Las condiciones de dichas pruebas fueron:

Velocidad de la carta (variable)

Escala utilizada en Kg de carga (variable)

Velocidad del cabezal = 12.5 mm/min.

Temperatura Ambiente

En la prueba de tensión se llegó hasta la ruptura en todos los casos estudiados. En la prueba de relajación - esfuerzo la deformación a la cual se hizo la prueba fué variable y se encontraba en función de las diferentes zonas encontradas en los diferentes materiales en la curva de tensión. En el caso de los materiales estudiados se observaron dos o tres zonas diferentes en la curva de tensión.

Estas tres zonas corresponden a la zona elástica, primera zona de endurecimiento y una segunda zona de endurecimiento. Dichas zonas están caracterizadas por una pendiente diferente , esfuerzos y deformaciones característicos que limitan a cada una .

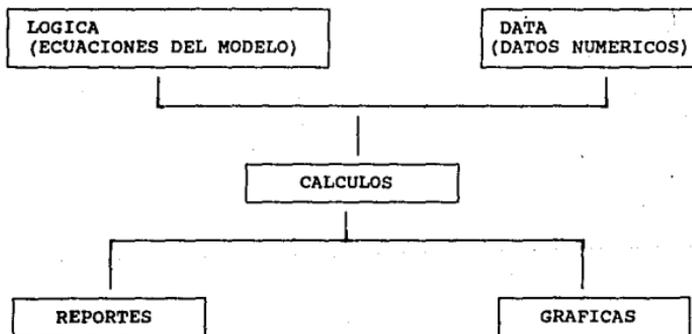
Para poder hacer el tratamiento de los diferentes datos de las pruebas de tensión y de esfuerzo - relajación adecuadamente y posteriormente hacer un tratamiento estadístico y llevar de una manera ordenada todos los datos (ya que se trabajaron muchas muestras) se hizo un programa de computación mediante el sistema FCS de Thorn Emi de Gran Bretaña. Ver anexo C.

En dicho programa se tienen todas las probetas de cada tipo de experimento (tensión o relajación -esfuerzo) hasta la ruptura.

El programa trabaja de la siguiente manera:

Los módulos que maneja son :

- a) Data : Datos numéricos
- b) Lógica : Ecuaciones y relaciones entre las diferentes variables involucradas en el cálculo.
- c) Reportes : Datos de mayor importancia y presentación de resultados.
- d) Gráficas



Todos los módulos son independientes pero se pueden relacionar y de ésta manera se tiene una flexibilidad muy grande en la programación y se evita la repetitibilidad de ecuaciones ya que con una misma lógica se pueden utilizar muchos archivos de datos y es posible la lectura de archivos entre sí aumentando la flexibilidad del sistema.

Se desarrollaron sólo dos lógicas: una para tensión y otra para esfuerzo -relajación.

Se desarrollaron dos tipos de reportes : uno para tensión y otro para esfuerzo - relajación.

En los archivos de datos que pueden tener hasta 250 columnas y 10000 renglones se colocaron los datos de las diferentes probetas desde el inicio de la prueba hasta la ruptura en el caso de la prueba de tensión .

Para hacer un reporte a partir de los archivos de datos se seleccionaron los renglones más importantes como son el de esfuerzo real , deformación real y % de elongación entre otros datos.(datos seleccionados en el caso de la prueba de tensión). En el anexo C se colocaron las lógicas de las pruebas utilizadas y con ejemplos de un archivo de datos y reportes.

ABSORCION DE AGUA

En ésta prueba , se pesaron las diferentes películas y posteriormente se colocaron en agua por 24 horas.

Después de ese tiempo se pesaron y mediante la diferencia en peso se obtuvo la cantidad de agua que fué absorbida por los diferentes polímeros.

MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO (SEM)

El microscopio utilizado fué : JEOL
JSM T20
SCANNING MICROSCOPE

La superficie de los diferentes polímeros se observó mediante microscopía electrónica de barrido. Debido a que los polímeros son de origen orgánico, es necesario recubrir la superficie de las películas con una capa delgada de carbón (grafito) para evitar que sean quemadas por los haces electrónicos del microscopio electrónico. Esto se llevó a cabo en un evaporador de carbón que trabaja al vacío y con una intensidad de corriente directa suficientemente alta como para poder evaporar el grafito y recubrir las películas del polímero. El espesor del recubrimiento debe de ser lo suficientemente grueso para evitar que la muestra sea quemada y lo suficientemente delgado como para permitir la observación adecuada de la muestra.

Una vez que las muestras fueron preparadas, se observaron en el microscopio a diferentes aumentos y se sacaron fotografías de la superficie de las películas.

DSC

El equipo de DSC utilizado fué:

DUPONT 9900 THERMAL ANALYSIS --DSC

Se hicieron estudios de DSC de las películas formadas. polímero en las películas formadas. Se analizó el intervalo de temperatura de -80°C hasta 250°C con una velocidad de calentamiento de 10°C por minuto. Se hicieron en panel abierto.

TERMOLUMINISCENCIA

El equipo termoluminiscente utilizado es :

DETECTOR TERMOLUMINISCENTE
MODELO 2000 - A
MARCA HARSHAW (SISTEMAS NUCLEARES).

INTEGRADOR AUTOMATICO (PICOAMMETER).
MODELO 2000 - B
MARCA HARSHAW (SISTEMAS NUCLEARES)

Las condiciones experimentales fueron :

Alto Voltaje = 3
Velocidad de Calentamiento = 10°C/min.
Escala de Amperes = 10E-10
Referencia de Temperatura = LiF
Duración de la Prueba = 35 seg.
Rango de Temperatura = T.A. hasta 300 °C
Peso de cada muestra = .025 g.

Las películas formadas fueron cortadas y pesadas antes de iniciar el proceso termoluminiscente.

Para poder establecer la escala de temperatura en el termograma se utilizó LiF como referencia. Este cristal ha sido ampliamente estudiado sus propiedades termoluminiscentes y sus mecanismos de emisión de energía luminosa son muy bien conocidos.(1)

Para poder utilizar el LiF como referencia se irradia con partículas α (fuente de Cobalto radiactivo) durante treinta segundos y posteriormente se somete a termoluminiscencia.

(Nota : debido a que los polímeros fluyen al aumentar la temperatura, es necesario colocarlos sobre papel aluminio que no sea termoluminiscente y de ésta manera evitar que el equipo de termoluminiscencia sea ensuciado).

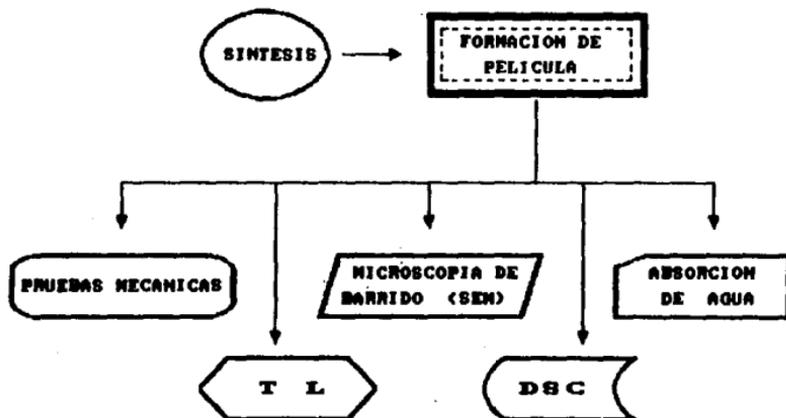
Ya que se tiene la referencia de temperatura, las muestras de los diferentes polímeros (ya pesadas) se someten a termoluminiscencia. Posteriormente otras muestras de los mismos materiales y con pesos idénticos fueron irradiados con UV a diferentes dosis de radiación con una lámpara de UV y se sometieron a termoluminiscencia. La dosis de radiación se encuentra en función del tiempo de irradiación pero no se ha hecho una curva patrón para relacionar el tiempo de irradiación de UV con la dosis en unidades convencionales.

Para cada muestra , el equipo integra el área bajo la curva del termograma obtenido lo que representa la intensidad luminosa emitida por el material.

Posteriormente se relacionó la intensidad de luz emitida por gramo de polímero obteniéndose una buena correlación con el grado de funcionalización de las diferentes partículas de polímero sintetizadas (cantidad de grupos carboxílicos superficiales). La duda que entonces queda es la relación de la ubicación de los carboxilos de las partículas poliméricas con la ubicación 'final' en la película formada. De esto ya se encargó A. Zozel, W. Heckmann, G. Ley y W.Mächtle (7)

A CONTINUACION SE PRESENTAN EN FORMA ESQUEMATICA EL DESARROLLO EXPERIMENTAL LLEVADO A CABO EN ESTA TESIS.

PROPIEDADES Y FORMACION DE PELICULA DE POLIMEROS FUNCIONALIZADOS DEL SISTEMA ABU / S / AMA



SINTESIS

POLIMERIZACION EN EMULSION
MONOMEROS

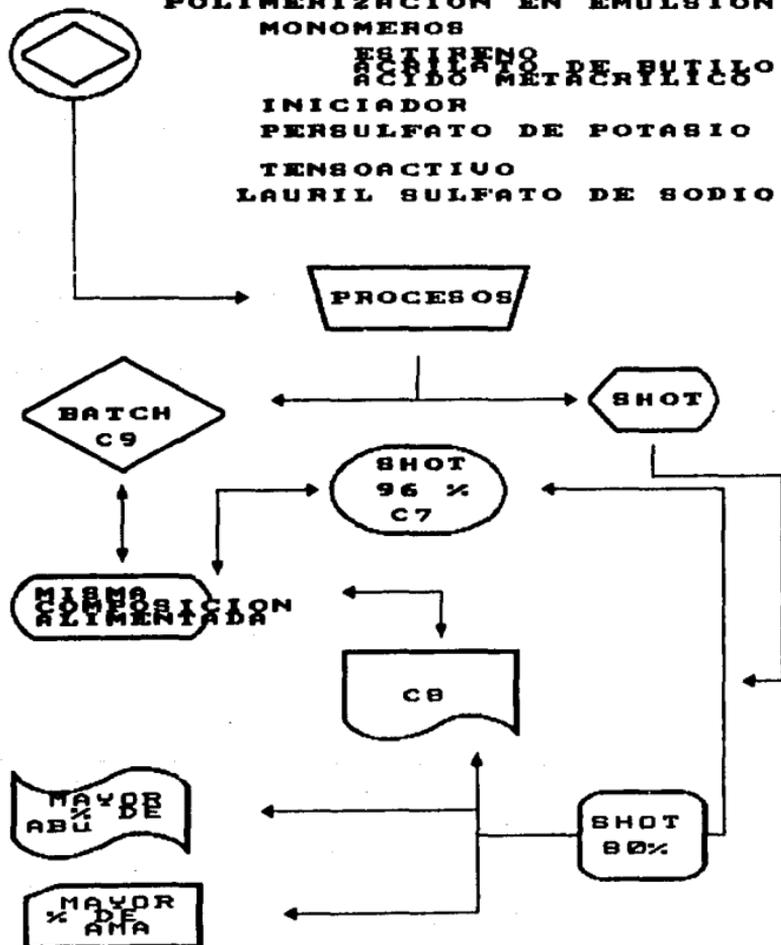
ESTIRENO
ACRIDATO DE BUTILO
ACRIDATO METACRILICO

INICIADOR

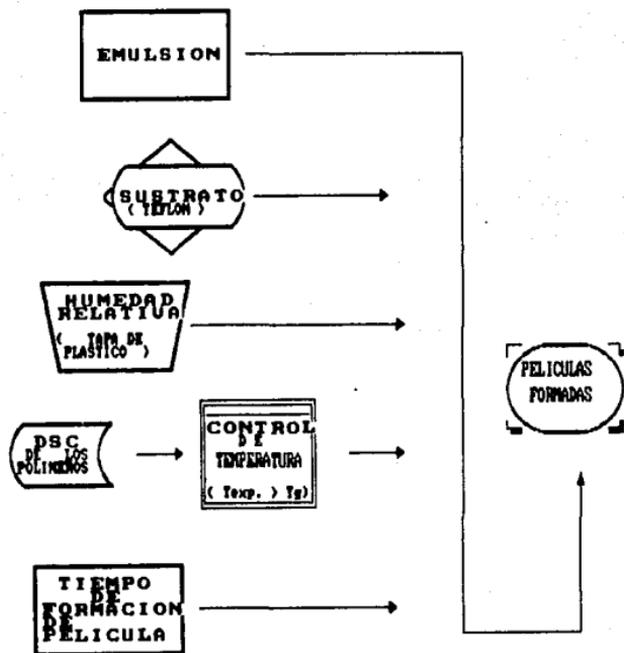
PERSULFATO DE POTASIO

TENSOACTIVO

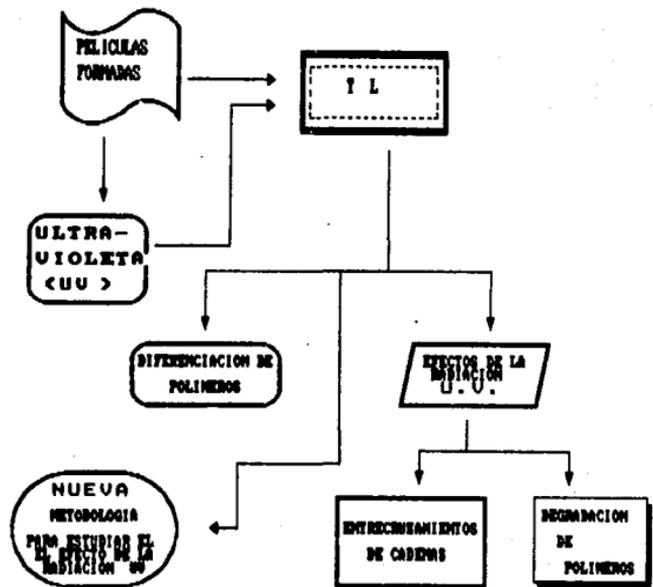
LAURIL SULFATO DE SODIO



FORMACION DE PELICULA



TERMOLUMINISCENCIA DE POLIMEROS FUNCIONALIZADOS DEL SISTEMA ABU / B / AMA



RESULTADOS EXPERIMENTALES

Se sintetizaron copolímeros acrílicos funcionalizados del sistema estireno, acrilato de butilo y ácido metacrílico en emulsión de acuerdo a la tesis de maestría de Rodolfo Flores. Se siguieron dos procesos de síntesis diferentes: 'Batch' y 'shot'. A continuación se presenta una tabla en la cual se resumen las diferentes composiciones en la alimentación y los procesos seguidos en la síntesis de los cinco diferentes polímeros estudiados.

S Í N T E S I S

MUESTRA	PROCESO	MONOMEROS (Xmol)		
		STYRENE	BUTYL ACRYLATE	METHACRYLIC ACID
C7	SHOT 96%	44	0	0
C8	SHOT 80%	44	0	0
C9	BATCH	44	0	0
C15	SHOT 80%	44	0	0
C17	SHOT 80%	26	0	0

A partir de la emulsión se hicieron películas de los diferentes copolímeros las cuales presentaron buenas características como pueden ser espesor homogéneo en la mayor parte de la muestra, carencia de burbujas de aire y facilidad de manipulación. El tiempo de formación de película fué de 120 horas a una temperatura de 45°C.

Las pruebas hechas a las películas de los diferentes copolímeros fueron termoluminiscencia, pruebas mecánicas (tensión y relajación -esfuerzo), absorción de agua, DSC y SEM (microscopía electrónica de barrido).

A continuación se presentan en forma de cuadros los resultados de los diferentes experimentos en el siguiente orden:

- A) ABSORCION DE AGUA
- B) DSC
- C) PRUEBAS MECANICAS
- D) TERMOLUMINISCENCIA
- E) MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO

A) ABSORCION DE AGUA

En la prueba de absorción de agua se reportan gramos de agua absorbidos por gramo de polímero después de 24 horas de haber mantenido las muestras en un vaso con agua.

La tendencia de los polímeros a absorber mayor proporción de agua tiene relación con la proporción de grupos carboxílicos en la superficie de las partículas poliméricas. (93)

El polímero que absorbió más agua fué el que tiene 98.3 μ moles por gramo de polímero en la superficie. Este polímero es el que tiene mayor proporción de ácido metacrílico en la alimentación y siguiendo el proceso shot al 80% de conversión.

ABSORCION DE AGUA

MUESTRA	PROCESO	MONOMEROS % AHA	(% mol) AAU	% COOH EN SUPERFICIE	AGUA ABSORBIDA (GR)
C7	SHOT 86%	44	000000	23.9	.177
C8	SHOT 80%	44	000000	24.000	.087
C9	SHOT 80%	44	000000	24.000	.087
C13	SHOT 80%	20	000000	98.300	.130
C17	SHOT 80%	26	000000	96.2	.13

B) DSC

En DSC se obtienen las Tg de los diferentes películas de polímero formadas .

Rangos de Tg obtenidos D S C de las PELICULAS DE POLIMEROS

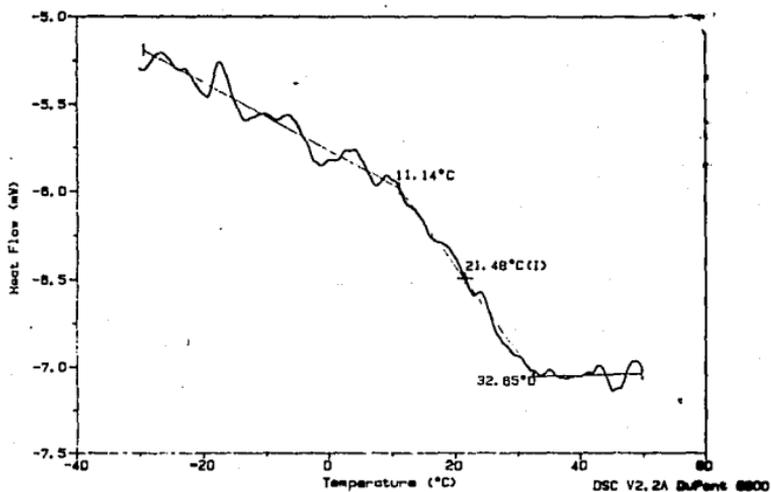
MUESTRA	INICIO DE PENDIENTE	Tg MEDIA	FINAL DE LA PENDIENTE
'MATCH'	11.14	21.40	32.65
'SHOT' 80%	6.39	17.57	26.97
'SHOT' 96%	-20.6	10.05	29.1
'SHOT' 80% MAYOR XADU	11.69	21.40	32.65
'SHOT' 80% MAYOR XADU	-40 25.76	-21.67 20.35	-1.71 31.76

RESULTADOS DE DSC

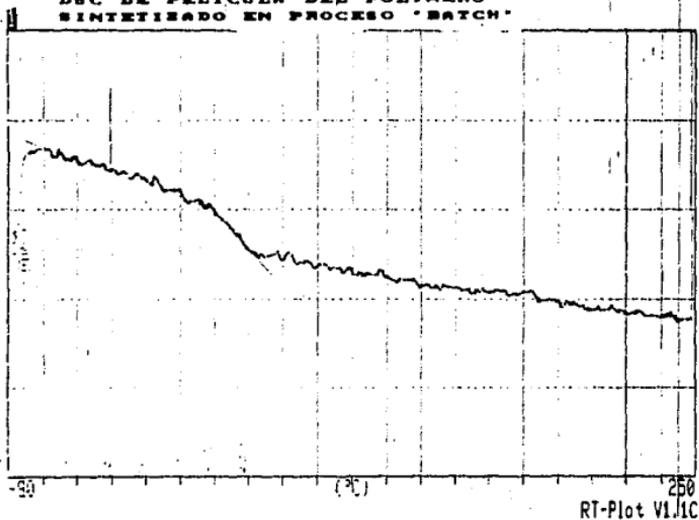
De la tabla de resultados se puede observar que los rangos de temperaturas en donde se localiza la Tg son similares excepto para el polímero que tiene mayor proporción de acrilato de butilo ya que éste presenta dos Tg .

A continuación se presentan los termogramas de DSC de los diferentes polímeros.

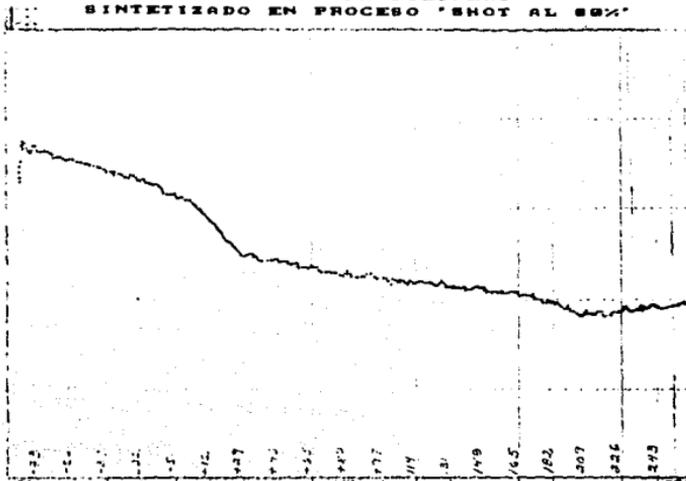
DSC DE PELICULA DEL POLIMERO
SINTETIZADO EN PROCESO "BATCH"



DSC DE PELICULA DEL POLIMERO
SINTETIZADO EN PROCESO "BATCH"

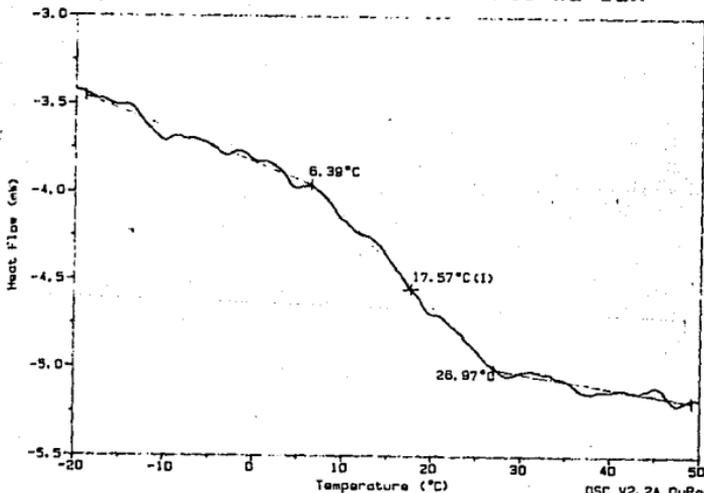


DSC DE PELICULA DEL POLIMERO
SINTETIZADO EN PROCESO "SHOT AL 80X"



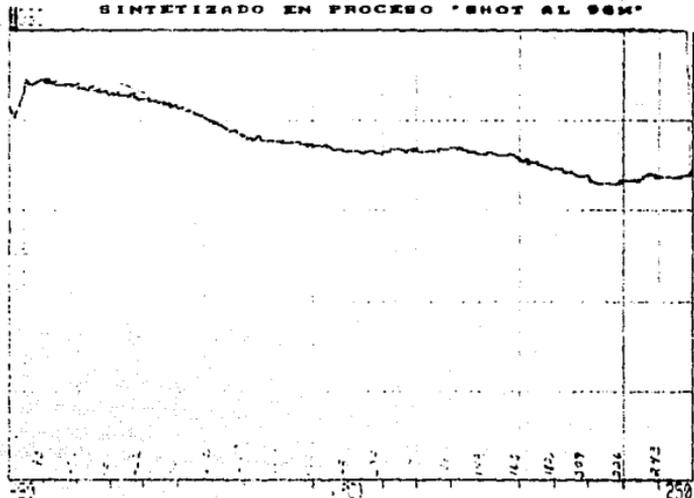
258
RT-Plot: V1.1C

DSC DE PELICULA DEL POLIMERO
SINTETIZADO EN PROCESO "SHOT AL 80X"



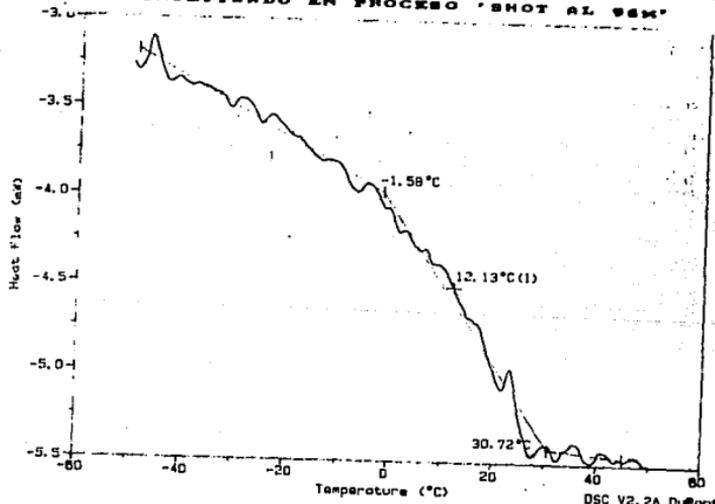
DSC V2.2A DuPont 9900

DSC DE PELICULA DEL POLIMERO
SINTETIZADO EN PROCESO 'SHOT AL 96M'



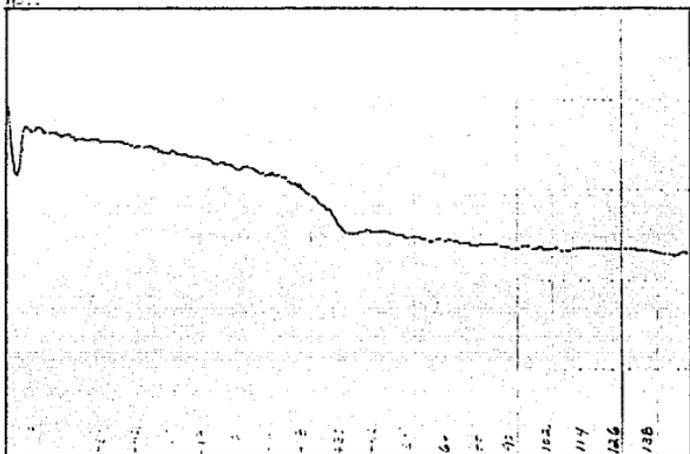
RT-Plot V1.1C

DSC DE PELICULA DEL POLIMERO
SINTETIZADO EN PROCESO 'SHOT AL 96M'



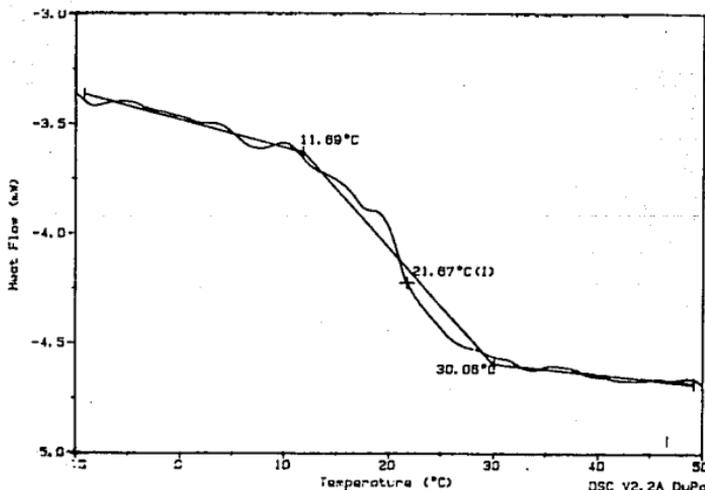
DSC V2.2A DuPont 9900

DSC DE PELICULA DEL POLIMERO
 SINTETIZADO EN PROCESO 'SHOT AL 88%'
 MAYOR PORCIENTO DE ANA



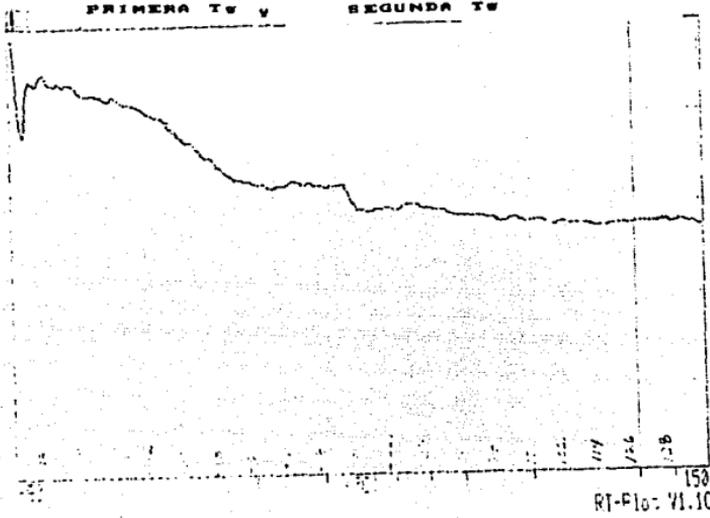
150
 RT-Flot V1.1C

DSC DE PELICULA DEL POLIMERO
 SINTETIZADO EN PROCESO 'SHOT AL 88%'
 MAYOR PORCIENTO DE ANA



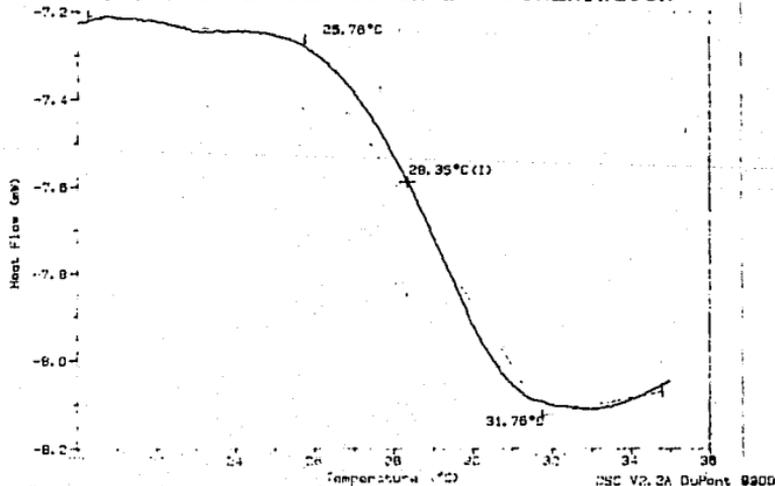
DSC V2.2A DuPont 9900

DSC DE PELICULA DEL POLIMERO
 SINTETIZADO EN PROCESO "SHOT AL 80X"
 MAYOR PORCIENTO DE ABU
 PRIMERA T_v y SEGUNDA T_v

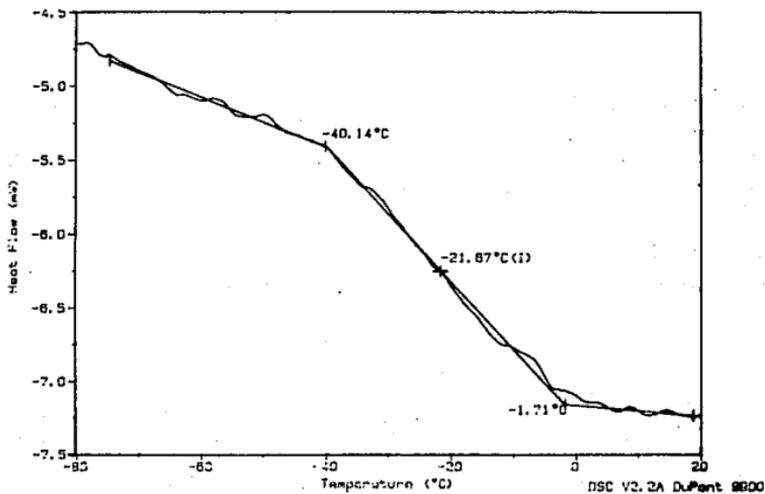


ESTA TESIS NO DEBE
 SALIR DE LA BIBLIOTECA

DSC DE PELICULA DEL POLIMERO
 SINTETIZADO EN PROCESO "SHOT AL 80X"
 MAYOR PORCIENTO DE ABU EN LA ALIMENTACION



DSC DE PELICULA DEL POLIMERO
SINTETIZADO EN PROCESO 'SHOT AL 80%'
MAYOR PORCIENTO DE ABU



C) PRUEBAS MECANICAS

I) TENSION

Mediante la prueba de tensión se localizaron básicamente tres o cuatro zonas importantes dependiendo del material. La primera zona fué la zona elástica, la segunda zona en la que se puede obtener un coeficiente de endurecimiento, la tercera zona en la que se puede obtener un segundo coeficiente de endurecimiento y la cuarta zona en la que se puede observar un encuellamiento del material previo a la ruptura en algunos casos.

Mediante el programa de computación desarrollado se obtuvieron las diferentes curvas a partir de la gráfica procedente de la Ingstrom.

A partir de los datos experimentales se obtuvieron porcentos de elongación, módulos, esfuerzo real (MPa), deformación ingenieril c/c_0 y la deformación real ($\ln c$).

METODOLOGIA EN LA LIMITACION DE LAS DIFERENTES ZONAS DE LA GRAFICA DE TENSION.

En el caso de algunos elastómeros, es difícil definir las diferentes zonas. La curvatura de las gráficas de tensión va cambiando de una manera gradual sobre todo en el caso de que la temperatura del laboratorio sea superior a la T_g de los polímeros ya que no se observará punto de fluencia pero se observan las diferentes zonas aunque es más difícil diferenciarlas debido al cambio tan gradual de la curvatura.

Debido a la dificultad en la clasificación se diseñó un método para diferenciarlas. Dicho método es más sensible a los diferentes cambios en la curvatura y a los cambios de pendiente. Se facilitan de una manera extraordinaria los cálculos ya que los materiales elastoméricos presentan cambio en la curvatura en los diferentes puntos en las zonas de transición y es difícil elegir y diferenciar las diferentes zonas de una manera precisa.

El método consiste en hacer una gráfica de módulo contra esfuerzo. Es la derivada de la gráfica de tensión al tener muchos datos.

De ésta gráfica se definen fácilmente las tres zonas y se pueden obtener ecuaciones de las diferentes zonas. Lo anterior es muy importante ya que es posible cuantificar de una manera muy precisa la energía absorbida por el material durante la prueba de tensión en las diferentes zonas.

Mediante éste método se contribuyó a mejorar la precisión de los cálculos ya que se eliminó el subjetivismo en la clasificación de la diferentes zonas.

Por otro lado se puede observar que la zona elástica de los diferentes materiales es no lineal ya que en la gráfica de módulo contra esfuerzo (derivada de la curva de tensión) se observa que no es constante hasta la fluencia (utilizando Módulo Real contra esfuerzo real). Se comprueba la no linealidad de la zona elástica. (97) Ver anexo D.

En el caso de utilizar Módulo contra esfuerzo, se observa un máximo y un mínimo. Esto nos comprueba que los materiales estudiados son materiales viscoelásticos. Para facilitar los cálculos se ajustó la zona elástica mediante una línea recta.

Se comprobó que el máximo corresponde al límite elástico mediante la prueba de relajación - esfuerzo.

CURVA DE TENSION Y SU DERIVADA

A CONTINUACION SE PRESENTAN LAS GRAFICAS DE TENSION Y LA GRAFICAS A PARTIR DE LA DE TENSION EN LA QUE SE CONSIDERO EL MODULO PUNTUAL. (EN EL EJEMPLO SE TOMA EN CUENTA LA MUESTRA DE BATCH)

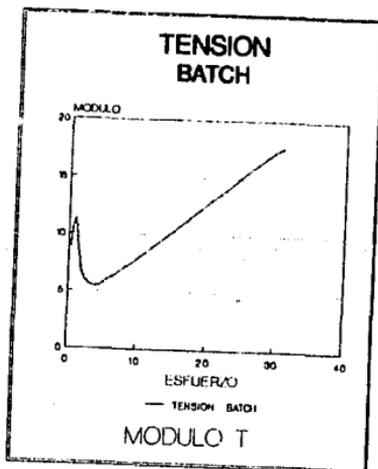
- A) CURVA DE TENSION DE LA MUESTRA SINTETIZADA EN 'BATCH'
- B) CURVA DE MODULO CONTRA ESFUERZO.

BASADA EN LA CURVA DE TENSION ANTERIOR

SE PUEDE OBSERVAR LA DIFERENCIACION MUY CLARA DE LAS DIFERENTES ZONAS (ZONA ELASTICA, PRIMER COEFICIENTE DE ENDURECIMIENTO Y SEGUNDO COEFICIENTE DE ENDURECIMIENTO).

A)

B)



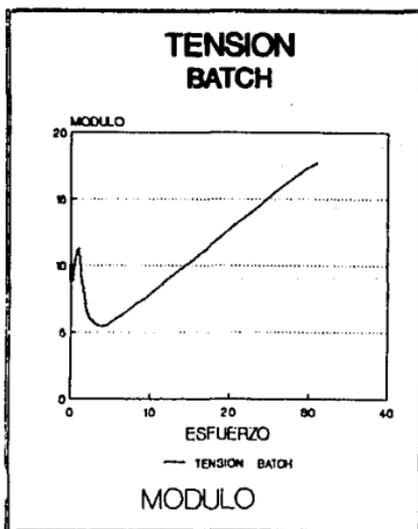
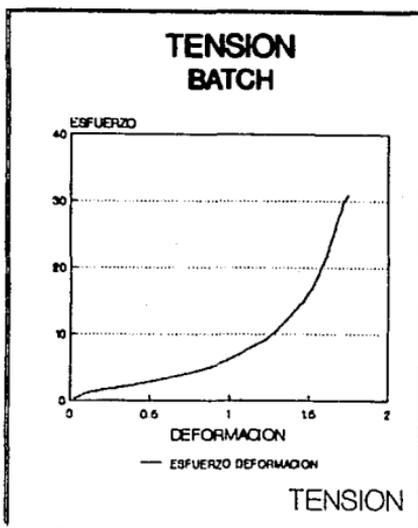
Una vez ya clasificadas las diferentes zonas , se procedió a hacer estadística de las diferentes muestras sometidas a tensión de los diferentes materiales. Por lo menos se hicieron 10 muestras por polímero sintetizado en la prueba de tensión. Después de haber delimitado las diferentes zonas se calcularon las pendientes (zona elástica y las de los dos coeficientes de endurecimiento).

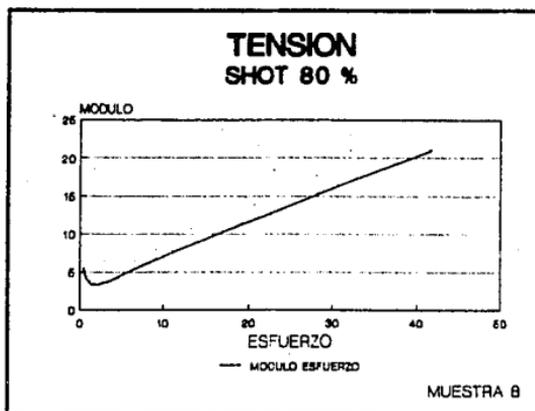
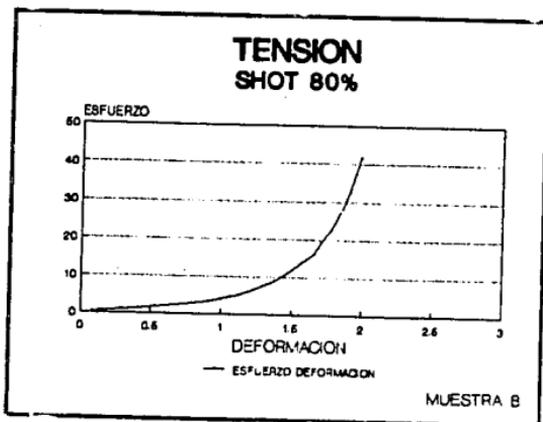
Al utilizar el nuevo método se encontraron tres zonas importantes . La primera corresponde a la zona elástica, la segunda a la zona en la que se localiza un primer coeficiente de endurecimiento del material en la zona de deformación plástica y la segunda zona plástica en la que se localiza el segundo coeficiente de endurecimiento el cual corresponde a un fenómeno de orientación del material ya que se observa un cambio en la coloración del mismo, pasando de un blanco translúcido a blanco opaco.

A partir de la gráfica de módulo contra esfuerzo se obtuvieron tres zonas muy bien definidas las cuales pudieron correlacionarse con ecuaciones lineales y cúbicas respectivamente . En dichas ecuaciones se obtuvieron buenos coeficientes de correlación. Se diferenciaron fácilmente tres zonas: zona elástica, zonas de deformación plástica (primer coeficiente de endurecimiento y segundo coeficiente de endurecimiento).

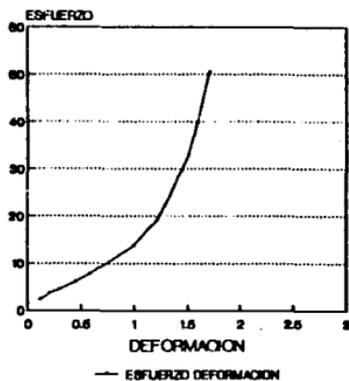
De todos los datos obtenidos se obtuvieron los intervalos de confianza y las desviaciones estándar.

GRAFICAS DE TENSION Y DE MODULO CONTRA ESFUERZO PARA TODAS
LAS MUESTRAS .

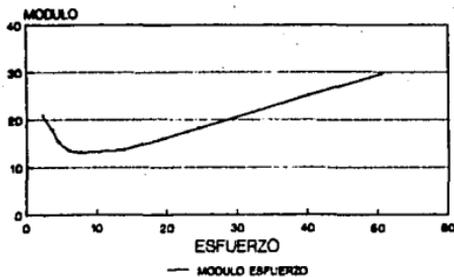




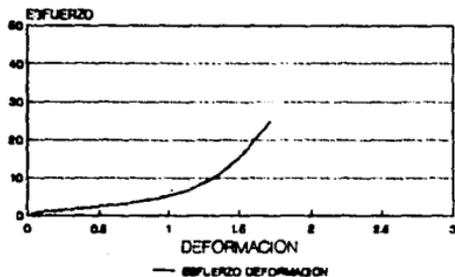
TENSION SHOT 96%



TENSION SHOT 96%

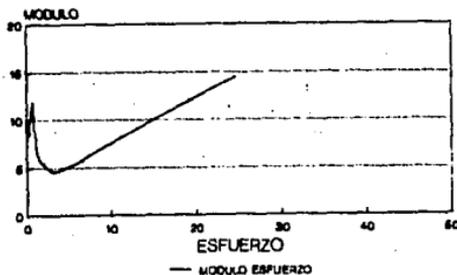


TENSION
SHOT 80% MAYOR % DE AMA



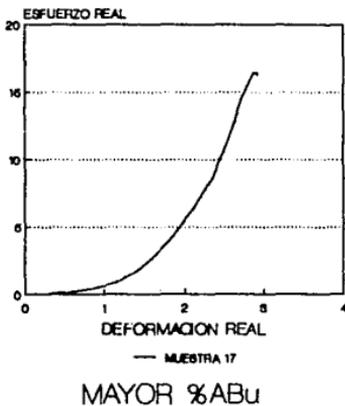
MUESTRA 14

TENSION
SHOT 80 % MAYOR % AMA

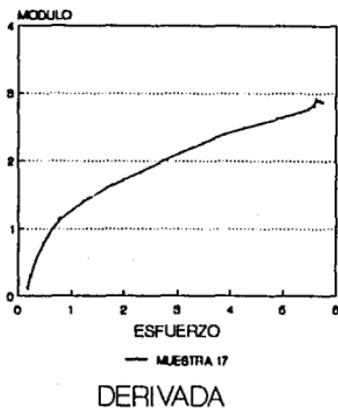


MUESTRA 14

**TENSION
SHOT 80% MAYOR %ABu**



**TENSION
SHOT 80% MAYOR %ABu**



PARTE ESTADÍSTICA DE LOS DATOS OBTENIDOS

- a) Estadística de datos de la zona Elástica: Pendiente y límites.
 b) Estadística de datos de los coeficientes de endurecimiento: Pendientes y límites.

A continuación se presenta una tabla con los resultados de los cálculos de las pendientes, límites, intervalos de confianza y desviaciones estándar de las diferentes zonas de la curva de tensión de los polímeros estudiados.

RESULTADO DE PRUEBAS MECANICAS

	R U P T U R A				F L U E N C I A				Z O N A E L Á S T I C A			
	σ	ϵ			σ	ϵ			σ	ϵ	%E/D	
	ER	DR	MR	%ER	EF	DF	MF	%EF	E	D		
SHOT 96% PROMEDIO DESU. EST. INT. CONF.	(SHOT AL 36%) 45.1 5.1 4.7	1.7 0.1 0.09	26.6 4.2 3.1	557 24 54.2	5.4 1.1 0.34	4.4 0.9 1.5	15 3.9 1.1	143 19 19	1.3 0.2 0.2	0.49 0.26 0.15	105 2.9 1.9	
SHOT 80% PROMEDIO DESU. EST. INT. CONF.	(SHOT AL 30%) 42.3 7.8 4.9	1.9 0.2 0.1	24.9 4.4 1.6	673 108 67	3.4 1.78 1.11	0.60 0.12 0.07	5.5 2.66 1.34	173 21 13	1.5 0.3 0.02	0.66 0.22 0.02	105 2.3 1.6	
BATCH PROMEDIO DESU. EST. INT. CONF.	(SHOT AL 80%) 34.7 18 9.5	1.9 0.25 0.14	19.4 4.4 2.4	644 123 67.7	5.28 1.7 1.3	0.37 0.07 0.15	5.6 2.8 1.7	246 38 21	1.6 0.4 0.06	0.82 0.27 0.05	102 1.9 1.6	
SHOT 80% MAYOR ZONA PROMEDIO DESU. EST. INT. CONF.	(SHOT AL 80%) 44.3 16 9	1.7 0.28 0.08	24.5 4.4 3.1	563 50.4 39	4.9 1.6 0.6	0.6 0.13 0.08	8.6 2.8 1.4	162 37 13	1.1 0.3 0.05	0.82 0.27 0.05	102 1.9 1.6	
SHOT 80% MAYOR ZONA PROMEDIO DESU. EST. INT. CONF.	(SHOT AL 80%) 17.7 2.3 1.5	2.9 0.1 0.07	4.7 0.24 0.5	1843 179 120	1.2 0.24 0.16	1.25 0.09 0.06	0.96 0.19 0.08	351 31 20	- - -	- - -	- - -	
E es el esfuerzo en MPa. D es la deformación. M es el módulo: M=E/D				R es para ruptura F es para fluencia								

P E N D I E N T E S

	COEFICIENTES DE ENDURECIMIENTO				MÓDULO DE YOUNG PENDIENTE
	PRIMERO		SEGUNDO		
	PENDIENTE	ORDENADA	PENDIENTE	ORDENADA	
SHOT 96%					
PROMEDIO	9.389	1.29	29.23	-27.59	39.7
DESU. EST.	2.614	.99	9.82	11.19	3.3
INT. CONF.	1.35	.67	6.596	7.52	2.2
SHOT 88%					
PROMEDIO	4.204	.794	37.12	-32.55	45.4
DESU. EST.	1.31	.638	6.81	2.43	7.4
INT. CONF.	.797	.39	4.58	4.32	17.2
MICH					
PROMEDIO	4.235	.512	28.869	-27.596	78.9
DESU. EST.	1.33	.388	14.9	18.525	28.9
INT. CONF.	.81	.268	8.17	18.16	18.4
SHOT 88% MAYOR ZONA					
PROMEDIO	6.768	1.063	39.978	-30.425	5.4
DESU. EST.	2.807	.609	12.548	11.26	1.4
INT. CONF.	1.168	.354	7.29	6.547	1.6
SHOT 88% MAYOR ZONA					
PROMEDIO	1.275	-.551	.965	-13.465	---
DESU. EST.	.523	.54	.815	1.347	---
INT. CONF.	.392	.486	.811	1.864	---

Discusion de la tabla de resultados de las pruebas mecanicas

Se cuantificaron las pendientes y los límites de cada zona para los cinco diferentes polímeros.

DISCUSION DE ZONA ELASTICA DE LA TABLA DE RESULTADOS

La zona elástica en estos materiales es muy pequeña y se localiza alrededor del 10% de deformación.

La pendiente de la primera zona de las curvas de tensión corresponde al módulo de Young (es la zona elástica del material en donde el esfuerzo teóricamente es 'proporcional' a la deformación).

De las curvas de módulo contra esfuerzo (la derivada de la gráfica de tensión) se puede observar que la zona lineal presenta una pendiente que llega a un máximo (al utilizar módulo real contra esfuerzo real).

De los resultados obtenidos en la gráfica de tensión se puede observar que el material sintetizado mediante proceso 'Batch' presenta la mayor pendiente en comparación con los otros materiales. Esto significa que es el material más elástico.

En el caso de materiales sintetizados con la misma composición en la alimentación (batch, shot 80% y shot 96%), el módulo de Young es inversamente proporcional al tiempo de adición de dicho ácido.

Hipotesis:

(Lo anterior puede deberse a que durante la formación de la película los carboxilos superficiales del ácido metacrílico en las partículas del polímero dificultan la coalescencia completa de las diferentes partículas poliméricas.)⁽⁷⁾

También se puede observar que el polímero que posee mayor proporción de acrilato de butilo no presenta zona elástica ya que es un material altamente viscoso (comprobado por la prueba de relajación - esfuerzo que posteriormente es discutida).

DISCUSION DE LOS COEFICIENTES DE ENDURECIMIENTO

PRIMER COEFICIENTE DE ENDURECIMIENTO.

El coeficiente de endurecimiento del material es la pendiente de la curva de tensión en la zona de deformación plástica. El primer coeficiente de endurecimiento del material es la zona que se encuentra después del punto de fluencia o de la zona elástica en materiales elastoméricos.

En ésta zona el material se reorganiza llevándose a cabo un proceso de orientación de las moléculas que culmina en un límite en el cual se observa un cambio de pendiente iniciándose la zona del segundo coeficiente de endurecimiento. En el límite del primer coeficiente de endurecimiento se observa un cambio en la coloración de la muestra debido al cambio de difracción de la luz. A partir de éste límite se observa que el material presenta un segundo coeficiente de endurecimiento hasta llegar a la ruptura.

El coeficiente de endurecimiento nos da a conocer la deformabilidad del material en la zona plástica . Se puede observar que el material que es más deformable presenta el coeficiente de endurecimiento menor (el polímero que tiene mayor proporción de acrilato de butilo).

Comparando los coeficientes de endurecimiento de los diferentes polímeros sintetizados en batch, shot 80% y shot 96% se puede observar que no existe una diferencia importante entre el polímero 'batch' y el 'shot 80%'.

Por otro lado se puede apreciar la gran diferencia entre los polímeros anteriormente mencionados y el polímero sintetizado mediante proceso 'shot 'al 96% de conversión. Este polímero posee un coeficiente de endurecimiento mayor por lo que se deduce que es menos deformable que los otros.

La muestra sintetizada con mayor % de ácido metacrílico (shot al 80% de conversión) presentó un primer coeficiente de endurecimiento promedio entre la muestra sintetizada en 'batch' y la muestra sintetizada en 'shot' al 96% de conversión. Esto quiere decir que se puede diseñar un material con un coeficiente de endurecimiento que se encuentre en función del tipo de aplicación del material.

El polímero sintetizado en 'shot' al 80% de conversión y mayor % de ácido metacrílico en la alimentación presentó una relación entre las propiedades del polímero en 'batch' y el de 'shot' al 96% . El valor del coeficiente de endurecimiento coincidió con el valor promedio entre el del 'batch' y el 'shot al 96%'.

Los coeficientes de endurecimiento obtenidos de los diferentes polímeros se puede observar una cierta tendencia a ser mayor a medida que la concentración del ácido metacrílico se encuentre en una mayor proporción en la superficie de las partículas de polímero en la emulsión .

HIPOTESIS

La siguiente hipótesis se puede presentar en base a éstos resultados:

Si las partículas de los polímeros presentan una mayor proporción de ácido metacrílico en la superficie al formarse las películas con dichos polímeros se pueden presentar zonas en las cuales se acumulen dichos grupos y que presenten zonas de acumulación de carboxilos de las zonas heterogéneas dando lugar a diferencias estructurales importantes en dichos materiales y reflejándose en sus propiedades mecánicas.

Lo anterior se basa en los resultados presentados en un artículo de Zozel (7).

Este investigador formó películas de polímeros funcionalizados con ácido metacrílico y posteriormente hizo microtomía de las películas formadas. Tiñó los carboxilos con acetato de uranilo y observó mediante microscopía electrónica la localización de zonas muy bien definidas en las que los carboxilos se acumularon. Lo anterior nos lleva a pensar en posibles 'fenómenos' de incompatibilidad de polímeros o de segregación de fases del copolímero en la película formada.

SEGUNDO COEFICIENTE DE ENDURECIMIENTO

Del cálculo del segundo coeficiente de endurecimiento, se observa que es muy similar el de las muestras sintetizadas en shot y que tenían la misma composición en la alimentación de estireno y acrilato de butilo.

La muestra sintetizada mediante el proceso 'batch' presentó un coeficiente de endurecimiento menor a las de 'shot' pero la diferencia no es muy marcada al tomar en cuenta la desviación estándar.

Se puede decir que no existen diferencias aparentes entre los segundos coeficientes de endurecimiento de los diferentes materiales estudiados a excepción del que posee mayor proporción de acrilato de butilo.

Como hemos visto anteriormente es altamente deformable y no puede presentar resistencia muy elevada a la deformación en la zona plástica.

La que presentó el segundo coeficiente de endurecimiento menor a todas fué la muestra que tenía mayor porcentaje de acrilato de butilo y dos fases fácilmente distinguibles en las partículas poliméricas mediante DSC ya que presentó dos Tg. Esta muestra presentó el porcentaje de elongación más grande de todos los materiales estudiados.

TENACIDAD DE LOS DIFERENTES MATERIALES EN LAS DIFERENTES ZONAS

La tenacidad se define como el área bajo la curva de la gráfica de tensión. Se relaciona a la energía que absorbe el material en las diferentes zonas. Al obtener la tenacidad en las diferentes zonas (zona elástica, zona del primer coeficiente y zona del segundo coeficiente) se pueden observar diferencias y similitudes muy importantes que se encuentran en relación a la estructura de dichos materiales.

TENACIDAD DE LOS DIFERENTES MATERIALES

(AREA BAJO LA CURVA) EN LAS

DIFERENTES ZONAS

MUESTRA	ZONA ELÁSTICA	PRIMER COEF.	SEG. COEF.	TOTAL
BATCH	1.57	2.77	48.23	52.6
SHOT 80%	2.71	2.32	48.23	53.6
SHOT 96%	1.41	12.55	11.46	25.4
SHOT 80% MAYOR % AMA	1.88	3.88	49.48	54.4
SHOT 80% MAYOR % ABu	----	1.96	2.47	4.43

De los resultados anteriores podemos observar que la tenacidad en la zona elástica tiene relación con la ubicación de los carboxilos superficiales en las partículas poliméricas. A medida que el polímero posee mayor proporción de grupos carboxílicos en la superficie, la tenacidad en la zona elástica disminuye (para los polímeros sintetizados en proceso 'shot'). También se puede observar que al comparar el polímero sintetizado en 'batch' con el polímero sintetizado en 'shot al 80%' (misma composición), la tenacidad aumenta grandemente en favor del polímero 'shot 80%'.

En la zona del primer coeficiente de endurecimiento el polímero con mayor tenacidad es el que se sintetizó mediante proceso 'shot al 96% de conversión'.

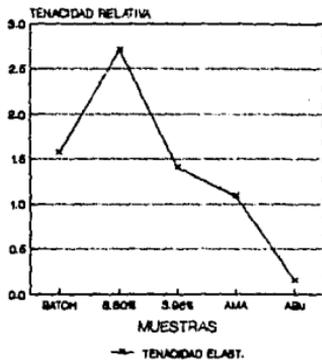
En la zona del segundo coeficiente de endurecimiento se observan similitudes en los polímeros sintetizados en 'batch', 'shot al 80%' y 'shot al 80% con mayor % de AMA'.

La energía acumulada hasta la ruptura está muy ligada al valor de la tenacidad de la zona del segundo coeficiente ya que es la que contribuye de una manera más importante a la energía total acumulada hasta la ruptura.

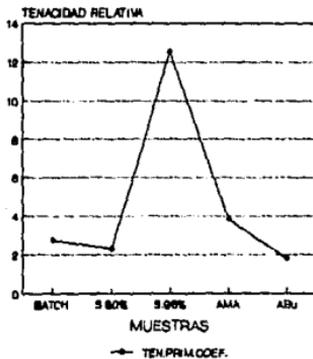
De lo anterior podemos concluir que es importante la cantidad y el tiempo en el que se adiciona el ácido metacrílico ya que determina de una manera muy importante las propiedades del polímero sintetizado. Si se adiciona demasiado ácido metacrílico (shot 80% de conversión mayor proporción de metacrílico), la tenacidad en la zona elástica disminuirá, aumentará la tenacidad en la siguiente zona del primer coeficiente de endurecimiento. Por otro lado, si se adiciona el metacrílico al 96% de conversión, disminuirá la tenacidad en la zona elástica pero aumentará de una manera muy importante el valor de la tenacidad en la zona del primer coeficiente de endurecimiento y disminuirá la tenacidad en la última zona.

A continuación presentamos en forma gráfica los resultados de tenacidad de las diferentes muestras.

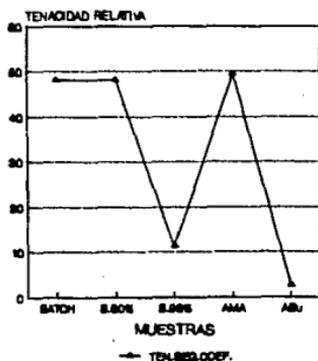
TENACIDAD ZONA ELASTICA



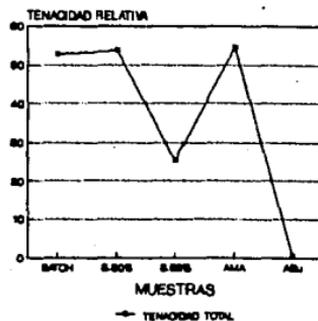
TENACIDAD ZONA PRIMER COEF.



TENACIDAD ZONA SEG. COEF.



TENACIDAD ACUMULADA



TENACIDAD TOTAL DE LAS
TRES ZONAS ESTUDIADAS

II) ESFUERZO - RELAJACION

En esta prueba se estudia el comportamiento viscoelástico del material. Se trabajaron diferentes zonas del material al relacionarse con la prueba de tensión.

La prueba de relajación - esfuerzo se caracteriza por efectuarse con una deformación constante a lo largo de todo el experimento. Se mide el cambio del esfuerzo a lo largo de un cierto tiempo. En ésta prueba se diferencian los materiales en función a su comportamiento viscoelástico.

Si en la gráfica de relación de esfuerzos contra tiempo el material se recupera totalmente es un material elástico. Si el material no puede acomodar esfuerzos el material es totalmente viscoso. Si el material recupera una cierta parte pero no totalmente, el material tiene un comportamiento viscoelástico.

Esto da lugar a la clasificación de los materiales en función a su comportamiento viscoelástico.

La naturaleza viscoelástica del material no es función exclusiva del material pero también de la zona en la que se haya trabajado la deformación. De ésta manera se puede relacionar esta prueba con la de tensión. Una vez ya clasificadas las diferentes zonas en la curva de tensión, es posible efectuar relajaciones en algunas o en todas las zonas. A continuación se pueden observar las gráficas de relajación - esfuerzo en diferentes zonas de los diferentes materiales trabajados.

Los diferentes materiales presentan comportamiento elástico y viscoso. Lo anterior es función de la deformación a la cual se realiza la prueba de relajación.

A continuación se presenta una tabla de resultados del tiempo de relajación en las zonas de deformación elástica.

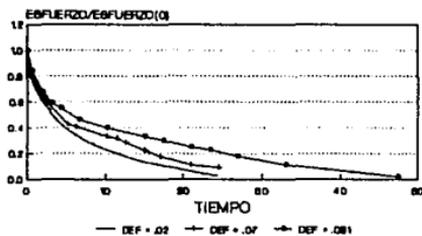
RESULTADOS DE RELAJACION - ESFUERZO

MUESTRA	DEFORMACION INICIAL	TIEMPO DE RELAJACION
BATCH	0.073 0.013 0.017	1.63 0.60 0.63
SHOT 80%	0.060 0.012 0.018	0.77 1.20 1.62
SHOT 96%	0.018 0.025 0.038	0.48 0.54 1.68
SHOT 80% MAYOR % ARA	0.086 0.180 0.086	12.3 25.3 04.34
SHOT 80% MAYOR % Adu	---	---

NOTA: EL TIEMPO DE RELAJACION SOLO ESTA DEFINIDO PARA DEFORMACIONES EN EL INTERVALO DE LA ZONA ELASTICA.

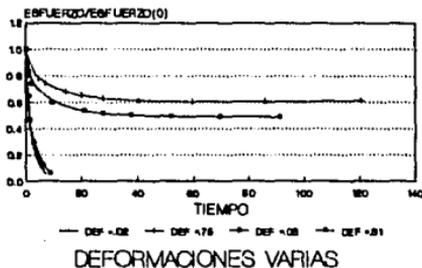
A continuación se pueden observar las diferentes gráficas de ésta prueba hechas en las diferentes zonas en cada uno de los materiales estudiados.

RELAJACION - ESFUERZO BATCH

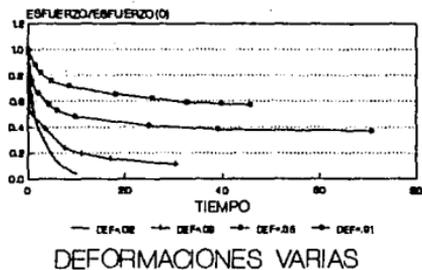


DEFORMACIONES VARIAS

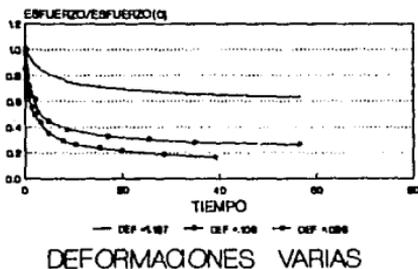
RELAJACION - ESFUERZO MUESTRA SHOT 96%



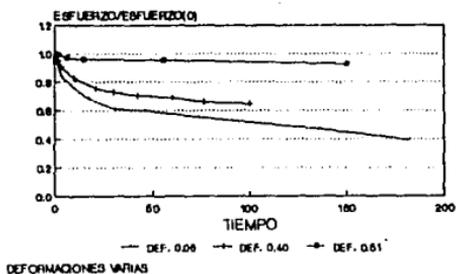
RELAJACION - ESFUERZO MUESTRA SHOT 80%



RELAJACION - ESFUERZO SHOT 80% MAYOR %AMA



RELAJACION - ESFUERZO SHOT 80% MAYOR %ABu



RESULTADOS DE RELAJACION - ESFUERZO

La muestra que presentó un comportamiento más viscoso fué la que tiene mayor porciento de acrilato de butilo. La muestra más elástica es la que fué sintetizada en 'batch'. Los demás casos fueron casos intermedios.

El ácido metacrílico presentó un efecto de favorecer el comportamiento viscoso de los materiales. Esto se puede observar claramente al comparar el polímero sintetizado al 80% de conversión y el que fué sintetizado al 80% de conversión pero con mayor % de ácido metacrílico.

En general se puede concluir que a medida que la deformación es mayor al inicio de la prueba las deformaciones permanentes serán de mayor importancia y por lo mismo el flujo viscoso tendrá un mayor impacto en la relajación de los esfuerzos. Si la deformación es mayor, el comportamiento elástico disminuirá y aumentará la importancia del componente viscoso. Se puede observar que la recuperación del material es mejor a deformaciones menores. Si la deformación se encuentra en la zona del segundo coeficiente de endurecimiento de la curva de tensión, el comportamiento viscoso es el que predominará.

Debido a que el comportamiento de la prueba de relajación se representa por:

$$\log (\sigma / \sigma (0)) = -(1/\tau) * t$$

En donde σ y $\sigma(0)$ son los esfuerzos a un cierto tiempo y al inicio de la prueba debido a la deformación inicial. t es el tiempo y τ es el tiempo de relajación.

El tiempo de relajación es el inverso de la pendiente obtenida a partir de la gráfica de log natural (esfuerzo/esfuerzo (0)) contra tiempo. Únicamente es válido para los intervalos de deformación elástica. A medida que la deformación inicial es mayor el tiempo de relajación será mayor.

D) TERMOLUMINISCENCIA

Los polímeros estudiados presentaron fenómeno termoluminiscente a temperaturas 'altas'. Esto es importante ya que no se cuentan con muchos reportes similares en la literatura. (96)

Se caracterizaron los diferentes materiales mediante TL ya que los materiales poliméricos estudiados presentaron propiedades termoluminiscentes.

Mediante ésta técnica de caracterización de polímeros, se pudieron diferenciar polímeros que a pesar de tener la misma composición en la alimentación, fueron sintetizados mediante diferentes procesos ('batch' y 'shot' a diferentes grados de conversión).

Los diferentes polímeros presentaron sus máximos de intensidad luminosa a diferentes temperaturas. Esto nos da la posibilidad de caracterizar y diferenciar polímeros a pesar de que fueran sintetizados con la misma proporción de monómeros en la alimentación.

Lo anterior se puede apreciar en el termograma de los polímeros sin que fueran irradiados con UV previamente y se puede observar que se diferenció claramente el polímero que fué sintetizado mediante proceso shot al 96% de conversión. La temperatura a la

cual emitió luz fué inferior en relación a los otros polímeros.¹

Debido a que los polímeros sintetizados mediante proceso shot al 80% y 'batch' no presentaron diferencias muy marcadas en el termograma, se irradiaron los diferentes polímeros con UV a diferentes dosis y fué entonces que se pudieron diferenciar claramente ya que su comportamiento frente a éste tipo de radiación y su relación con la termoluminiscencia fué diferente

Lo anterior se pudo correlacionar con las diferencias estructurales que se encontraban en relación al tipo de síntesis llevado a cabo.

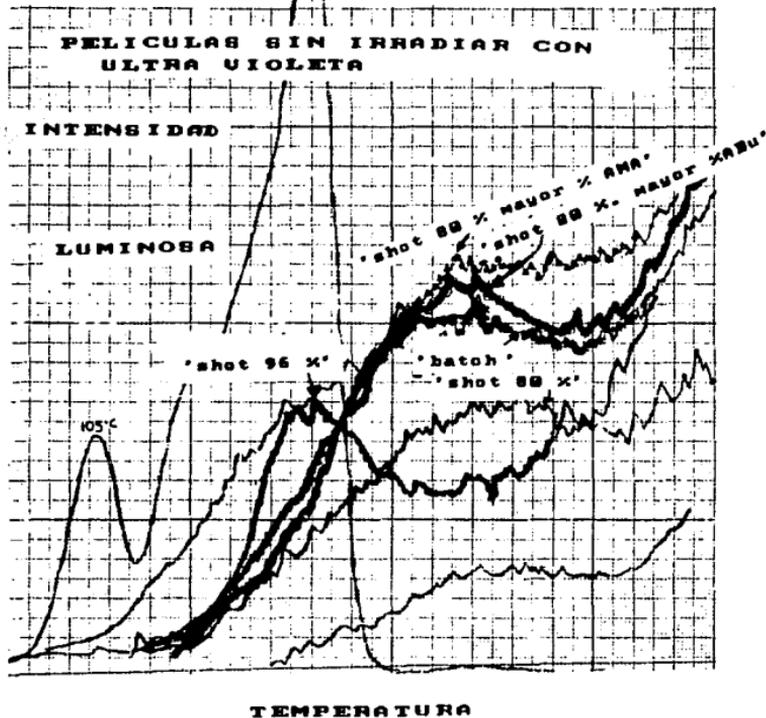
Se irradiaron los diferentes polímeros con UV a diferentes dosis y se pudieron observar los diferentes efectos:

Se observó una relación entre la dosis de UV y la intensidad luminosa emitida por el polímero. A medida que la dosis de UV se incrementa, la intensidad luminosa también aumentaba hasta un límite. Después de este límite a pesar de irradiar con mayor intensidad de UV la emisión de luz disminuía o se mantenía constante en otros casos. Al sobrepasar ese límite en algunos casos se observaron desplazamientos de los máximos de emisión a temperaturas inferiores.

¹ A continuación se presentan las curvas de TL de las diferentes películas sin haberlas irradiada con UV.

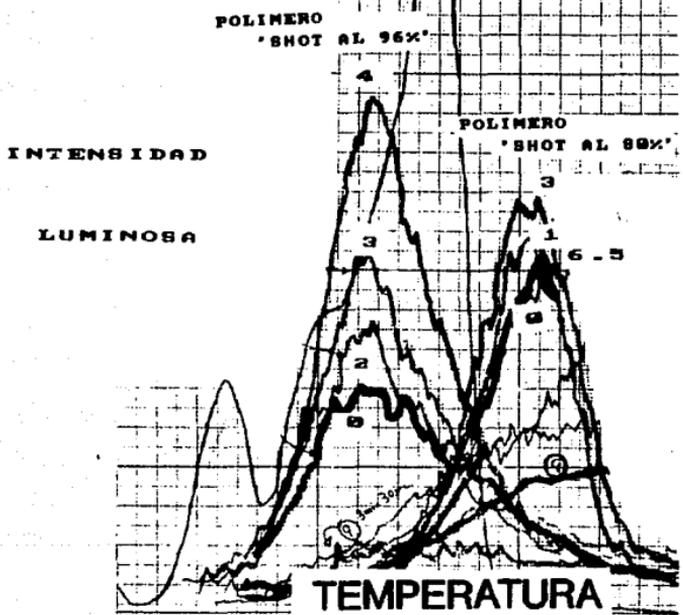
A CONTINUACION SE PRESENTAN LAS GRAFICAS DE TERMOLUMINISCENCIA
AL HABER IRRADIADO LOS POLIMEROS CON UV A DIFERENTES TIEMPOS

TERMOLUMINISCENCIA

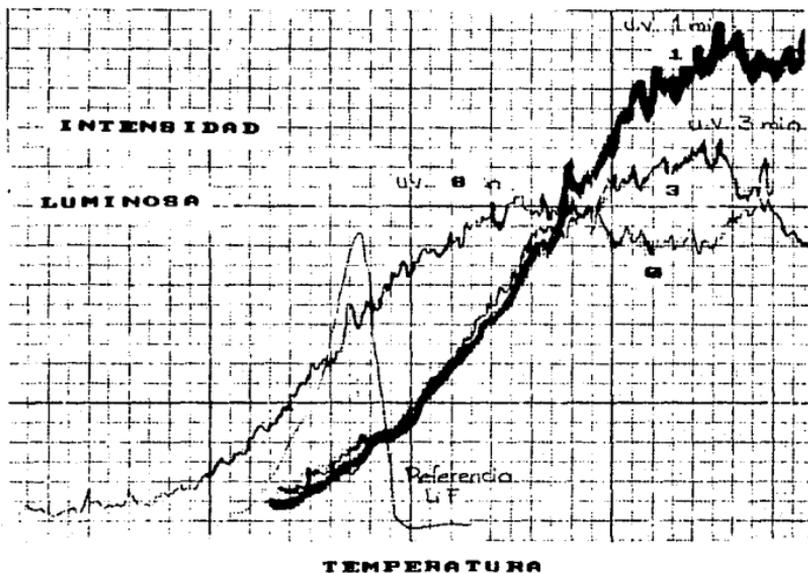


TERMOLUMINISCENCIA

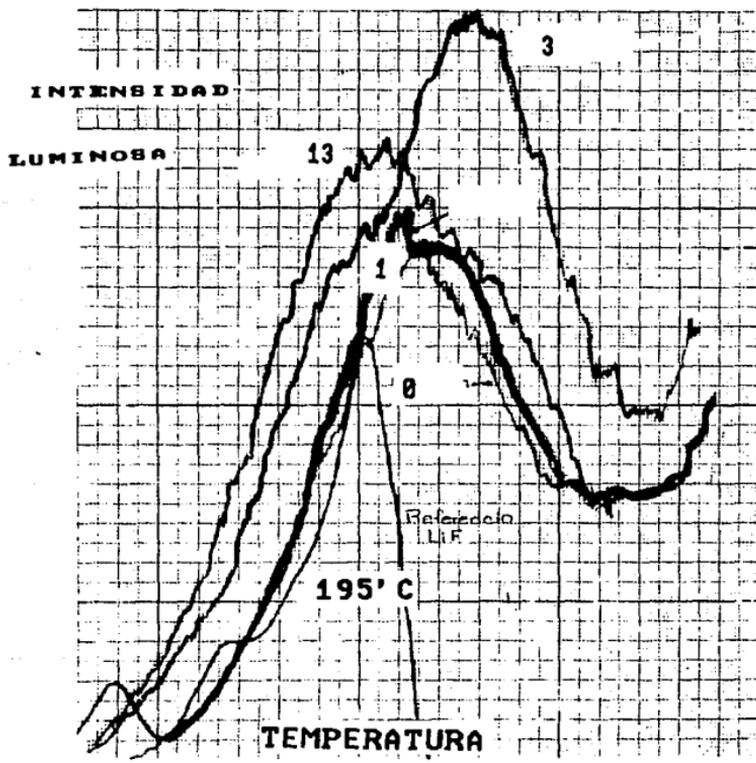
IRRADIADOS CON UV



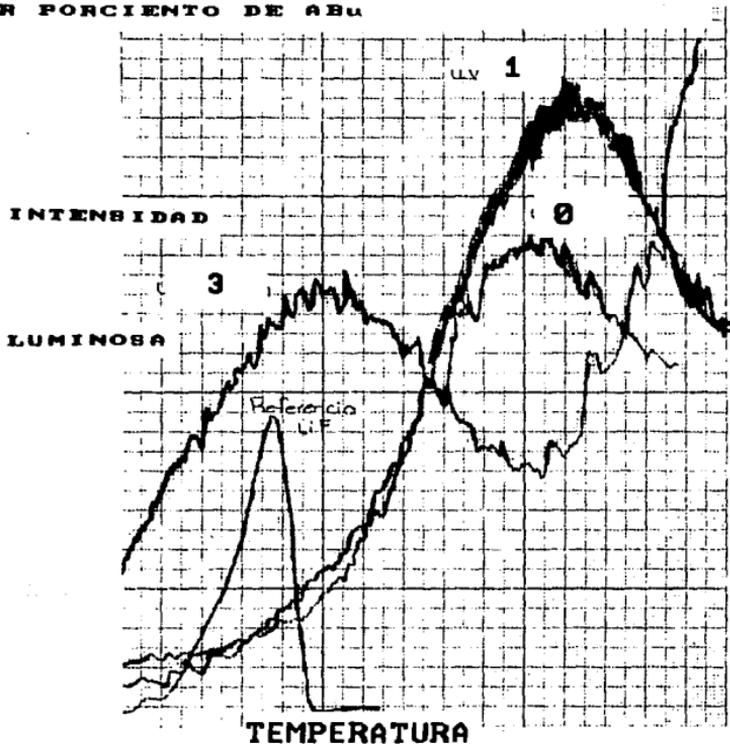
**TL DE PELICULA DEL POLIMERO
SINTETIZADO EN PROCESO "SHOT AL 88X"**



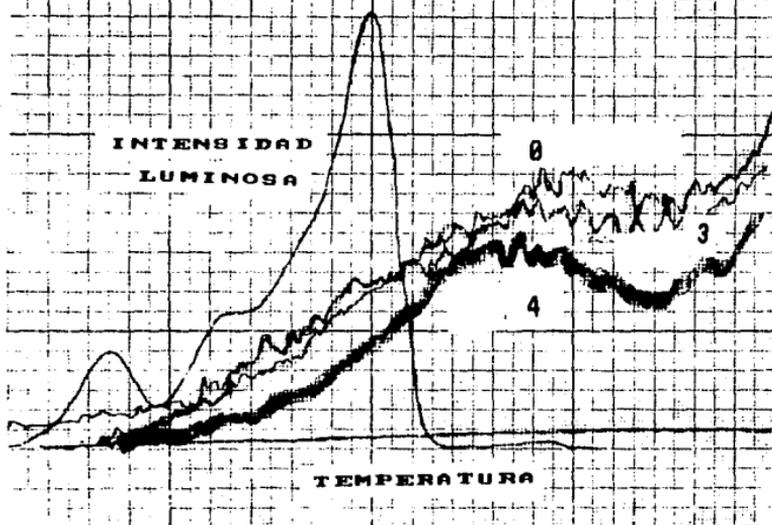
**TL DE PELICULA DEL POLIMERO
SINTETIZADO EN PROCESO 'SHOT AL 96%'**



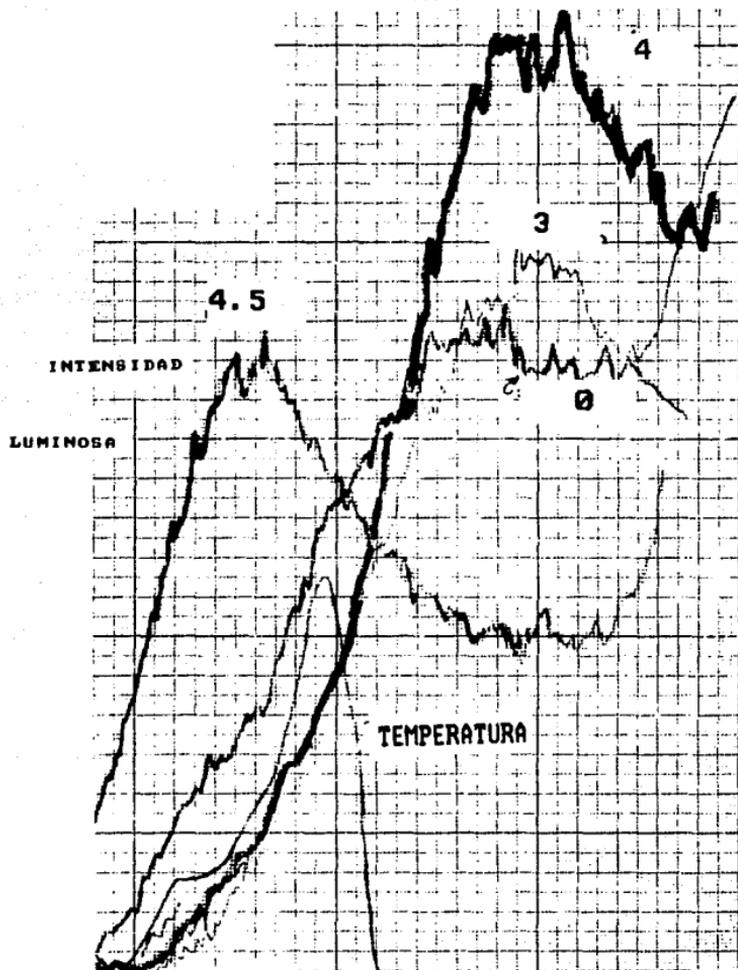
TL DE PELICULA DEL POLIMERO
SINTETIZADO EN PROCESO 'SHOT AL 80%'
MAYOR PORCIENTO DE ABu



TL DE PELICULA DEL POLIMERO
SINTETIZADO EN PROCESO "BATCH"



TL DE PELICULA DEL POLIMERO
SINTETIZADO EN PROCESO "SHOT AL 80%"
MAYOR PORCIENTO DE AMA



**TERMOLUMINISCENCIA
DE POLIMEROS FUNCIONALIZADOS**

PROCESO	PESO (G) MUESTRA	TIEMPO DE IRRADIACION (MIN)	AREA	INTENSIDAD DE LUZ EMITIDA GRAMO POLIMERO	CONCENTRACION DE CARBOXILOS EN LA SUPERFICIE DE LAS PARTICULAS (MICROMOL/GRAMO)
SHOT 96 %	0.033 0.033 0.033 0.033	3 13	4.057 4.057 4.057 4.057	225 225 225 225	93.8
SHOT 80%	0.033 0.033 0.033 0.033	3 13	4.233 4.233 4.233 4.233	225 225 225 225	91.6
BATCH	0.033 0.033 0.033 0.033	3	4.033 4.033 4.033 4.033	225 225 225 225	27.3
SHOT 80% BAVOP DE AHA	0.033 0.033 0.033 0.033	4	4.033 4.033 4.033 4.033	225 225 225 225	98.3
SHOT 80 % BAVOP DE ABU	0.033 0.033 0.033 0.033	3 13	4.033 4.033 4.033 4.033	225 225 225 225	96.2

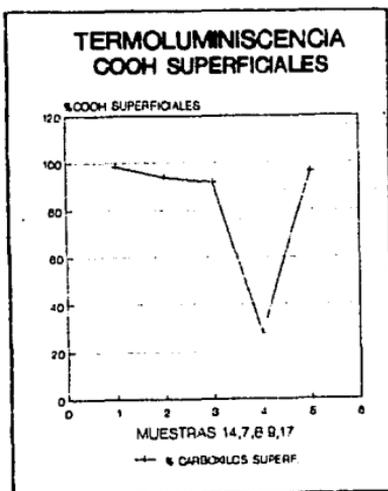
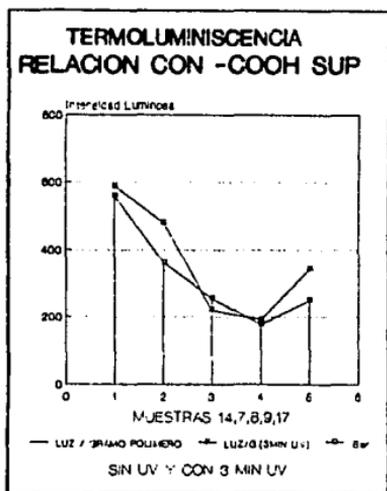
Se pudo correlacionar la intensidad luminosa total emitida por la muestra de polimero y la ubicación y concentración de los grupos carboxílicos en las partículas poliméricas. Esta correlación funcionó para el caso de películas de polimeros irradiadas con UV (antes de llegar al límite de absorción-emisión de radiación) y para las que no fueron irradiadas con UV. Esto nos comprueba que las películas formadas poseen estructuras diferentes a pesar de haber sido sintetizados en condiciones similares (batch, shot 80% y shot 96%).

Se puede observar que la muestra sintetizada mediante proceso 'shot' al 96%, llega a un máximo de emisión cuando se irradia por 3 minutos con UV y que después se observa un corrimiento del máximo de emisión cuando la muestra fue irradiada por 13 minutos. Un corrimiento similar se observó en la muestra que posea mayor proporción de acrilato de butilo.

El polimero sintetizado mediante proceso 'batch' fue el menos afectado por las radiaciones UV.

De ésta manera se pudo hacer una caracterización de los diferentes polimeros tomando en cuenta su grado de funcionalización (cantidad de grupos carboxílicos superficiales) según el proceso de síntesis y sus diferencias estructurales que se relacionan con el proceso de síntesis llevado a cabo.

RELACION DE GRUPOS CARBOXILICOS SUPERFICIALES Y TERMOLUMINISCENCIA



HIPOTESIS SOBRE TERMOLUMINISCENCIA

Hipotesis

Existe una relación entre la homogeneidad de las películas formadas, la estructura de las partículas poliméricas el proceso de formación de la película y termoluminiscencia. Existe una relación entre el fenómeno termoluminiscente en polímeros y su grado de funcionalización. Esto puede estar relacionado a una posible localización de zonas de grupos carboxílicos en las películas formadas y a el grado de funcionalización de las partículas poliméricas utilizadas.(7)

E) MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO (SEM)

Se observaron las diferentes películas formadas en el microscopio electrónico de barrido. Se pudieron definir ciertas zonas en las cuales se presenta un cierto grado de 'orden'. En las fotografías se pueden observar 'bordes' debidos a esfuerzos durante el proceso de formación de película.

A continuación se presentan los diferentes resultados y las fotografías tomadas de las superficies de las diferentes películas.

RESULTADOS DE MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO

MEDICION DE LA DISTRIBUCION DEL TAMAÑO DE GRANO

MUESTRA	AUMENTOS	AREA PROMEDIO MILIMICRAS ²	DESU. ESTANDAR	INTERVALO DE CONF.
BATCH	500	2075.75	240	667
SHOT88%	2000	107.5	138	49
SHOT96%	750	135.14	132	31
SHOT88% MAYOR % AMA	2000	72.33	65.8	9.09
SHOT88% MAYOR % ABU	2000	100.22	90.2	18

10 micrometros



"SHOT AL 80X"

2000
AUMENTOS

1000 micrometros



"SHOT AL 96X"

AUMENTOS
750

10 micrometros



'SHOT AL 80%'

MAYOR ABu

2000
AUMENTOS

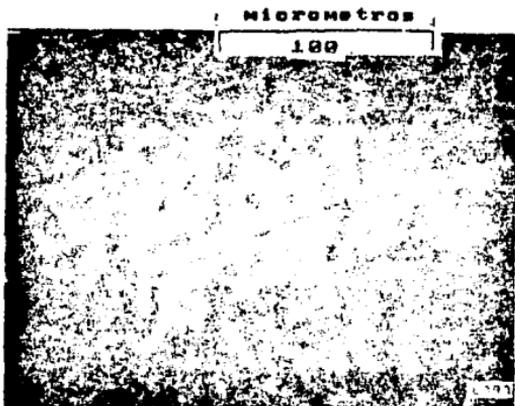
10 micrometros



MAYOR AMA

'SHOT AL 80%'

2000
AUMENTOS



* BATCH *

AUMENTOS
500

HIPOTESIS

La diferencia de esfuerzos puede estar relacionada al grado de heterogeneidad de las partículas poliméricas y a la evaporación del agua en la última fase de formación de película .

Si la evaporación es mayor en la zona cercana a los bordes, se crean esfuerzos al contraerse la película en esas zonas dando lugar a los bordes observados.

RESULTADOS

A continuación se presentan los resultados de la distribución del tamaño de grano y se puede observar que las películas con mayor grado de homogeneidad presentan áreas mayores mientras que las de menor tamaño de grano son las de homogeneidad en composición menor ya que se sintetizaron mediante proceso 'shot'.

De los resultados del tamaño de grano se puede observar que las películas que presentan mayor área es la sintetizada en 'batch'. Las películas que presentan menor tamaño promedio es la película del polímero que tiene mayor proporción de ácido metacrílico en la superficie y el que fué sintetizado con mayor proporción relativa de ácido metacrílico.

Se puede concluir que las partículas poliméricas con mayor 'grado' de homogeneidad presentan tamaño de grano mayor que las partículas más heterogéneas y que ésto se refleja en el tipo de películas que forman ya que se han observado diferencias que son importantes y que se encuentran en función de la homogeneidad de las partículas de polímero en la emulsión.

CONCLUSIONES

Se sintetizaron en emulsión copolímeros acrílicos funcionalizados del sistema estireno - acrilato de butilo - ácido metacrílico. Los procesos que se utilizaron fueron 'batch' y 'shot'. En el proceso 'shot' se inyectó el ácido metacrílico a diferentes conversiones (80% y 96%). Dichos procesos dan lugar a diferencias estructurales importantes sobre todo en cuanto al grado de funcionalización superficial con grupos carboxílicos. Se formaron películas continuas de polímero al evaporar el disolvente y en condiciones controladas de humedad y temperatura.

Las diferencias estructurales fueron comprobadas mediante DSC, pruebas mecánicas (tensión y relajación - esfuerzo), microscopía electrónica de barrido, absorción de agua y termoluminiscencia.

Al observar las relaciones de reactividad en el anexo B, se puede apreciar que los polímeros sintetizados presentarán una deriva en composición que se encuentra entre polímeros alternados y polímeros ideales. Debido a que la síntesis se lleva a cabo mediante radicales libres la estereoregularidad obtenida no nos da la posibilidad de obtener polímeros cristalinos.

Por lo anterior se puede esperar que mediante el proceso 'batch' las partículas poliméricas no presenten un gradiente de concentración de los grupos carboxílicos tan elevado como mediante los procesos 'shot'. La funcionalización de los copolímeros mejoró mediante el proceso 'shot'. Ver anexo A.

Dicha heterogeneidad en composición se comprobó mediante los diversos métodos utilizados en la caracterización.

RELACION DE SINTESIS - FORMACION DE PÉLICULA Y ABSORCIÓN DE AGUA
A partir de las emulsiones de los diferentes copolímeros funcionalizados se formaron películas. Dichas películas

tuvieron las propiedades de ser continuas y de no presentar burbujas en su interior.

No existe un teoría de formación de películas que relacione todas las variables que pueden estar involucradas en dicho proceso. En los modelos utilizados, se considera el contacto entre dos esferas que tienen módulos elásticos muy grandes.

Es difícil poder predecir la ubicación de las diferentes fases de las partículas poliméricas en las películas formadas pero es un hecho que las películas de copolímeros funcionalizados, poseen características y propiedades diferentes. Lo anterior se comprobó mediante los diferentes experimentos realizados a las películas de polímero. Debido a la diferencias estructurales (comprobadas mediante las pruebas mecánicas) podemos concluir que las películas formadas son diferentes en estructura. Dicha estructura puede presentar ciertas zonas de predominancia de carboxilos que pueden permanecer en contacto debido a puentes de hidrógeno y a similitud en polaridad y en estructura.

La morfología y las propiedades de las películas formadas se encuentra fuertemente influenciada por la estructura de las partículas poliméricas. (7)

Los polímeros absorben mayor porcentaje de agua al tener un mayor porcentaje de ácido metacrílico en la superficie de las partículas poliméricas. La relación entre la funcionalización de las partículas poliméricas y la estructura final de las películas formadas se encuentra ligada al proceso de síntesis del copolímero.

Zozel ha comprobado que debido a la funcionalización de copolímeros se presentan zonas con polaridades diferentes y da lugar a diferentes fases en las películas formadas.

Lo anterior posiblemente ocasiona la presencia de fases

ricas en carboxilos y fases ricas en zonas menos polares.

Mediante las pruebas de absorción de agua y la de microscopía electrónica de barrido se concluye que existe una relación entre la absorción de agua y la distribución en el tamaño de grano. Se observa que la tensión interfacial agua-polímero es muy importante en el proceso de formación de película y determina en cierta manera la evaporación del agua de la película del polímero. La evaporación será mayor en el caso del polímero menos polar en la interfase y por lo mismo el tamaño de grano será mayor ya que se concentrarán una menor cantidad de esfuerzos locales debidos a una evaporación más uniforme.

Lo anterior se relaciona al proceso de síntesis ya que si el polímero se sintetizó en 'batch', es de esperarse que se obtenga un grado de homogeneidad mayor que si se sintetiza mediante proceso 'shot'.

DSC (calorimetria diferencial de barrido)

El polímero menos heterogéneo en estructura es el 'batch' y el más heterogéneo es el que fué sintetizado en proceso 'shot' al 96% de conversión con 3% de ácido metacrílico en la inyección.

El aumento en el valor de la Tg posiblemente se debe a la presencia de poliácido metacrílico. Este dato no lo tenemos ya que en la tesis de Rodolfo Flores no se menciona con mucho detalle y no corresponde a esta tesis dedicarse a este problema. Para mayor información ver el anexo a que involucra los resultados de la localización de carboxilos superficiales.

TERMOLUMINISCENCIA

Los polímeros presentaron el fenómeno termoluminiscente a temperaturas 'altas'. Esto nos da la posibilidad de utilizarlos como dosímetros.

Se pudieron diferenciar polímeros a pesar de tener la misma composición en la alimentación pero sintetizados mediante procesos distintos: 'batch' y 'shot'.

En la prueba de termoluminiscencia se pudo relacionar la intensidad de luz emitida con la localización de los grupos carboxílicos en la superficie de las partículas poliméricas. Lo anterior nos da la pauta para utilizar este método de caracterización especialmente con polímeros funcionalizados y mediante el cual se podría desarrollar un nuevo método rápido y eficiente en caracterización.

Esto nos lleva a conocer que las películas formadas a partir de la emulsión presentan diferencias notables y muy importantes que pueden ser analizadas con ésta técnica novedosa en la caracterización de polímeros funcionalizados.

También es posible estudiar la interacción de radiaciones UV con dichos polímeros y sus posibles efectos : degradación y entrecruzamientos. Esto se tiene que complementar con otras técnicas com DSC , IR y DMA entre otras.

Podemos concluir que se pueden diferenciar las películas formadas y se pudo relacionar mediante termoluminiscencia y potenciometría la localización de los grupos carboxílicos en las partículas poliméricas y la posible localización de 'zonas' con una acumulación de dichos grupos en las películas formadas.

Si la película posee zonas en las que los carboxilos se encuentran concentrados , al ser irradiados con UV es posible formar radicales libres dando lugar a entrecruzamientos y a degradación del polímero.

Es posible que las propiedades mecánicas de dichos materiales sean mejoradas en el sitio de aplicación al ser irradiadas con UV. De esta manera se puede tener un polímero que en la emulsión presente una mejor estabilidad, que tenga grupos reactivos que puedan dar lugar a una mejor adhesión al sustrato y que al ser irradiados mejoren las propiedades mecánicas del material.

PROPIEDADES MECANICAS

Las pruebas mecánicas hechas fueron de tensión y de relajación-esfuerzo

Primero se localizaron las diferentes zonas en la curva de tensión , se clasificaron y se hizo el tratamiento estadístico.

Posteriormente en base a los datos obtenidos se trabajó la prueba de relajación - esfuerzo que nos da información a cerca del comportamiento viscoelástico de dichos materiales.

Debido a la dificultad de definir los límites de cada zona debido al cambio tan gradual en la curvatura de la gráfica de tensión , se desarrolló un método nuevo. Dicho método , se basa en hacer una curva de esfuerzo/deformación contra esfuerzo (derivada). En este tipo de gráfica se pudieron definir claramente dos o tres zonas (dependiendo del material).

Una vez ya obtenidos los límites de cada zona, se integraron las diferentes zonas y se obtuvo la tenacidad de cada muestra

trabajada.

A continuación se presentan algunas conclusiones sobre las diferentes zonas:

El polímero que no presentó zona elástica fué el que tenía mayor porcentaje de acrilato de butilo.

El módulo de young (zona elástica) es mayor a medida que la partícula es más homogénea en su estructura en el caso de estos copolímeros funcionalizados.

Al comparar los diferentes copolímeros sintetizados en 'batch', 'shot al 80%' y 'shot al 96%' se puede observar que el módulo de young obtenido es inversamente proporcional al tiempo de conversión al que se adicionó el ácido metacrílico.

Esto puede tener una explicación en la formación de película ya que si las partículas poliméricas presentan un mayor porcentaje de carboxilos superficiales, la coalescencia se verá afectada y por lo mismo el grado de interdifusión de cadenas ya que presentarán una mayor incompatibilidad de fases presentando zonas en las que se acumularan los grupos de polaridades y estructura similar. Zozel et al. observaron la presencia de zonas de las películas de copolímeros funcionalizados en las que los grupos carboxílicos del ácido metacrílico se concentraron.

Por otra parte al analizar el primer coeficiente de endurecimiento se observa que el material que es menos deformable plásticamente es aquel que tiene una concentración mayor de carboxilos superficiales y que presenta el mayor grado de heterogeneidad en las partículas poliméricas.

El material que resiste en mayor proporción a la deformación plástica es el que fue sintetizado en 'shot' al 96% de conversión y que posee mayor densidad superficial (en las partículas de polímero en la emulsión) de grupos carboxílicos. (93)

El segundo coeficiente de endurecimiento no se encuentra en función del tipo de síntesis sino de cambios importantes en la composición del polímero. El coeficiente de endurecimiento menor fue el del polímero que contenía una mayor proporción de acrilato de butilo en la alimentación. Los coeficientes de endurecimiento de los otros materiales fueron muy similares en esta parte de la curva de tensión.

RESULTADOS DE RELAJACION - ESFUERZO

En las curvas de relajación - esfuerzo se puede observar que a mediada que el material se deforma inicialmente en una mayor cantidad, la relajación de los esfuerzos se va dificultando. Si la deformación inicial se encuentra en la zona elástica el material tiene la capacidad de relajar los esfuerzos en su 'totalidad'. Si la deformación inicial se encuentra en la zona plástica del material el material sólo podrá relajar una cierta cantidad debido a que las deformaciones plásticas son irreversibles.

El tiempo de relajación se encuentra definido para la zona elástica del material. El tiempo de relajación es el inverso de la pendiente de la gráfica de log. natural de esfuerzos contra tiempo. El tiempo de relajación es mayor al ser mayor la deformación inicial en dicha prueba. Es difícil comparar cuantitativamente los tiempos de relajación obtenidos de los diferentes materiales ya que éstos se encuentran en

función de la deformación inicial. Debido a que son deformaciones muy pequeñas, la reproducibilidad del experimento es difícil.

El material más viscoso estudiado fué el que tenía una mayor proporción de acrilato de butilo . La prueba de relajación nos comprobó que dicho material no poseía zona elástica.

ANEXO A:

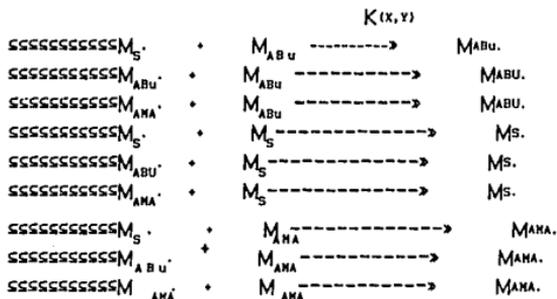
RESULTADOS DE LA TESIS DE R. FLORES

CARBOXILOS SUPERFICIALES					CARBOXILOS EN SUERO		
MUESTRA	PROCESO	ALIMENTACION DE MONOMEROS (g/100 g)	ALIMENTACION DE AGUA	ALIMENTACION DE SALADO	% COOH EN SUPERFICIE	% DE COOH EN SUERO POR NaOH	% DE COOH EN SUERO POR HCl
C2	SHOT 26%	22	10000	10000	27.0	1	0
C4	SHOT 26%	22	10000	10000	27.0	1	0
C13	SHOT 26%	22	10000	10000	27.0	1	0
C17	SHOT 26%	22	10000	10000	27.0	1	0

ANEXO B COPOLIMERIZACION

La ecuación de copolimerización vinílica relaciona la composición instantánea de monómeros en el copolímero, las constantes de reacción, la concentración de monómeros en la mezcla de monómeros y las reactividades relativas que relacionan a las diferentes constantes de reacción.

Posibles reacciones en el sistema estireno (s), acrilato de butilo (ABu) y el ácido metacrílico (AMA). $K(x,y)$ es la constante de cada reacción.



Siendo M_1 el radical con el cual termina la cadena de polímero y M_2 el monómero que se incorpora a la cadena quedando como radical para la siguiente reacción.

Las reactividades relativas son las siguientes: (97)

M1	M2	r1	r2	r1r2	TEMPERATURA
S	AMA	.38	.28	0.11	60
S	ABu	.66	.19	0.125	60
ASu	S	.19	.66	0.125	60
ABu	AMA	.35	1.31	0.46	50
AMA	S	.62	0.2	0.12	60
AMA	ABu	1.31	.35	0.46	50

La ecuación de copolimerización es:

$$\frac{dM_1}{dM_2} = \frac{M_1 (r_1 M_1 + M_2)}{M_2 (r_2 M_2 + M_1)}$$

En la copolimerización existen varias posibilidades en función a su estructura final tomando en cuenta las relaciones de reactividad:

Copolimerización ideal : $r_1 r_2 = 1.0$

Copolimerización alternada : $r_1 = r_2 = 0$

Copolimerización en bloque : $r_1 r_2 > 1.0$

Copolimerización más común : $0 < r_1 r_2 < 1.0$

(caso entre el ideal y el alternado).

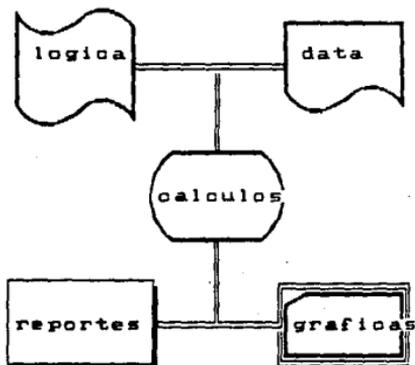
ANEXO C :

F C S

SISTEMA UTILIZADO EN LAS PRUEBAS
MECANICAS

El sistema funciona mediante :
data .- datos numericos
logica .- ecuaciones del modelo
reportes .- datos seleccionados
 necesarios
graficas .- a partir de los datos

A continuacion se presentan ejemplos
de cada caso y un esquema.



```

1 'FECHA PRUEBA'          .... LOGICA   DE   TENSION
2 'Muestra no.'          .... DATOS GENEPALES DE LA MUESTRA
3 'vel carta mm/min'     .... NOMBRE DEL ARCHIVO /LOTEN6
5 'vel cab mm/min'=12.5
7 'escala papel kg.'
8 'factor kg/cuad. de papel EN X'=7/100.    ... FACTOR
9 'largo int mm.'=22.3
10 'ESCALA Y(MM/CUADRO)'=2.
11 'ancho int'
13 'espesor int mm'
15 'area tran.'=13*11
16 'CONVERSION A MEGA PASCALES 49.807'=9.807
17 'x cuadros'
19 'y deform'
20 'F.inst.'= 17*8
21 'esfuerzo MPa'   '=(20/15)*16
23 'elong mm.'='19*10*(5/3)
27 'Fel.L1/Lo'='(9*23)/9
28 'tiempo seg.'='(19/3)*120.
34 'Esfuerzo ing (MPa)'='21
36 'deformacion ing.'='(23/9)
38 'Deformacion real'='loge(27)
39 'Esfuerzo real'='34*27
40 'Modulo Ingenieril'='34/36
41 'Modulo Real invertido'='39/39
42 'Modulo Real'='39/38
43 'Rel Modr/Modt'='42/40
45 'Rel defr/def i'='38/36
47 'Rel Esfr/Esft'='39/34
49 'Zelong'='27*100.
51 'Xdeformacion real'='38*100.
53 'Zdeform. ing.'='36*100.

```

.....CALCULOS

.....ESF. ING.

..... CURVA ESF/ DEF/ ,MODULO

..... CALCULOS EXTRAS

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1 FECHA PRUEBA	26.07	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00
2 Muestra no.	9.20	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00
3 vel carta mm/min	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00
5 vel cab mm/min	12.50	12.50	12.50	12.50	12.50	12.50	12.50	12.50	12.50	12.50
7 escala papel ig.	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00
8 factor kg/cuad. d	.05	.05	.05	.05	.05	.05	.05	.05	.05	.05
9 largo int mm	22.30	22.30	22.30	22.30	22.30	22.30	22.30	22.30	22.30	22.30
10 ESCALA Y(MM)/CUADR	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
11 ancho int	1.54	1.54	1.54	1.54	1.54	1.54	1.54	1.54	1.54	1.54
13 espesor int mm	4.60	4.60	4.60	4.60	4.60	4.60	4.60	4.60	4.60	4.60
15 area tran.	7.08	7.08	7.08	7.08	7.08	7.08	7.08	7.08	7.08	7.08
16 CONVERSION A MEGA	9.81	9.81	9.81	9.81	9.81	9.81	9.81	9.81	9.81	9.81
17 x cuadros	2.00	4.00	5.50	7.00	8.00	10.00	11.50	13.00	16.00	17.00
19 y deform	1.00	1.50	2.00	2.50	3.00	4.00	5.00	6.00	8.00	9.00
20 F.inst.	.10	.20	.28	.35	.40	.50	.58	.65	.80	.85
21 esfuerzo MPa	.14	.28	.38	.48	.55	.69	.80	.90	1.11	1.18
23 elong mm.	1.25	1.88	2.50	3.13	3.75	5.00	6.25	7.50	10.00	11.25
27 Rel.Ll/La	1.06	1.08	1.11	1.14	1.17	1.22	1.28	1.34	1.45	1.50
28 tiempo seg.	6.00	9.00	12.00	15.00	18.00	24.00	30.00	36.00	48.00	54.00
34 Esfuerzo ing (MPa)	.14	.28	.38	.48	.55	.69	.80	.90	1.11	1.18
36 deformacion ing.	.06	.08	.11	.14	.17	.22	.28	.34	.45	.50
38 Deformacion real	.05	.08	.11	.13	.16	.20	.25	.29	.37	.41
39 Esfuerzo real	.15	.30	.42	.55	.65	.85	1.02	1.20	1.60	1.77
40 Modulo Ingenieril	2.47	3.29	3.46	3.46	3.29	3.09	2.84	2.68	2.47	2.33
41 Modulo Real inver	.37	.27	.25	.24	.24	.24	.24	.24	.23	.23
42 Modulo Real	2.68	3.72	3.98	4.21	4.16	4.19	4.12	4.15	4.33	4.33
43 Rel Modr/Modt	1.09	1.13	1.17	1.22	1.26	1.36	1.45	1.55	1.75	1.86
45 Reldefr/def t	.97	.96	.95	.94	.92	.90	.88	.86	.83	.81
47 Rel Esfr/Esit	1.06	1.08	1.11	1.14	1.17	1.22	1.28	1.34	1.45	1.50
49 Tlong	105.61	108.41	111.21	114.01	116.82	122.42	128.03	133.63	144.84	150.45
51 Deformacion real	5.45	8.07	10.63	13.11	15.54	20.23	24.71	28.99	37.05	40.85
53 Deform. ing.	5.61	8.41	11.21	14.01	16.82	22.42	28.03	33.63	44.84	50.45

1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13

DEFORMACION-ESFUERZO ZONA ELASTICA

DATOS DE LAS MUESTRAS SHOT 801

1 Muestra no.	9.200	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000
39 Esfuerzo real	.146	.300	.423	.552	.647	.847	1.019	1.202	1.504	1.710	1.944	2.182	2.373
38 Deformacion real	.055	.081	.106	.131	.155	.202	.247	.290	.370	.408	.445	.480	.514
42 Modulo Real	2.681	3.718	3.905	4.212	4.182	4.189	4.125	4.148	4.330	4.334	4.369	4.543	4.614
49 Selang	105.605	108.408	111.211	114.013	116.816	122.422	128.027	133.632	144.843	150.448	156.054	161.659	167.265
51 Deformacion real	5.454	8.013	10.626	13.115	15.543	20.230	24.707	28.492	37.046	40.845	44.501	48.032	51.441

14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26

DEFORMACION-ESFUERZO ZONA ELASTICA

DATOS DE LAS MUESTRAS SHOT 801

2 Muestra no.	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000
39 Esfuerzo real	2.718	3.151	3.546	4.069	4.708	5.103	6.064	7.447	9.358	11.450	12.506	13.253	14.997
38 Deformacion real	.579	.640	.698	.778	.852	.899	1.007	1.123	1.243	1.336	1.379	1.407	1.460
42 Modulo Real	4.692	4.922	5.083	5.230	5.523	5.676	6.021	6.632	7.528	8.572	9.069	9.442	10.209
49 Selang	178.475	189.686	200.897	212.713	234.529	245.740	273.767	307.399	346.637	380.269	397.085	408.296	430.717
51 Deformacion real	57.928	64.020	69.762	77.801	85.241	89.910	100.711	112.298	124.311	133.571	137.899	140.682	146.028

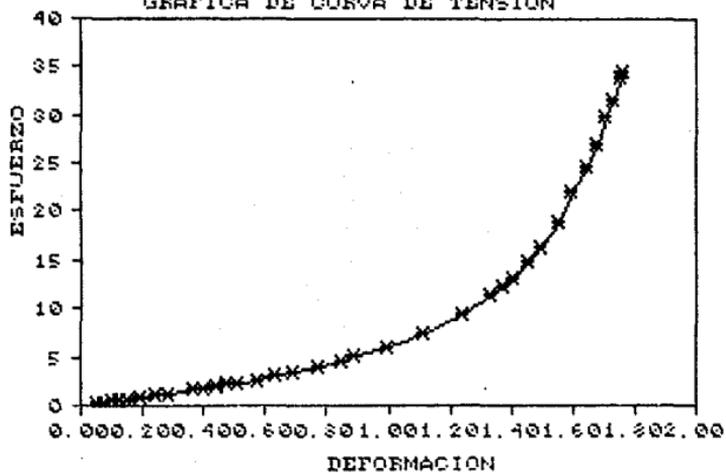
27 28 29 30 31 32 33 34 35

DEFORMACION-ESFUERZO ZONA ELASTICA

DATOS DE LAS MUESTRAS SHOT 801

2 Muestra no.	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000
39 Esfuerzo real	16.418	19.692	22.061	24.955	27.184	29.913	31.652	34.045	34.576
38 Deformacion real	1.489	1.959	1.605	1.649	1.681	1.712	1.752	1.761	1.771
42 Modulo Real	10.956	12.244	13.742	15.069	16.146	17.472	18.297	19.328	19.524
49 Selang	447.534	475.561	497.982	520.494	537.220	554.036	565.247	582.063	587.668
51 Deformacion real	149.658	155.932	160.539	164.943	168.134	171.206	173.209	176.141	177.919

GRAFICA DE CURVA DE TENSION



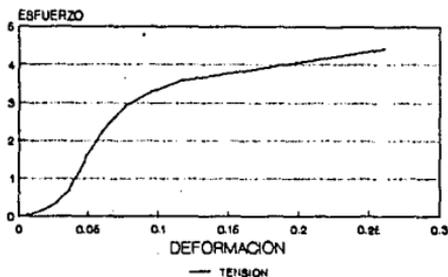
—x— ESFUERZO REAL

ANEXO D

METODOLOGIA DE LA CLASIFICACION DE LAS DIFERENTES ZONAS DE LA GRAFICA DE TENSION

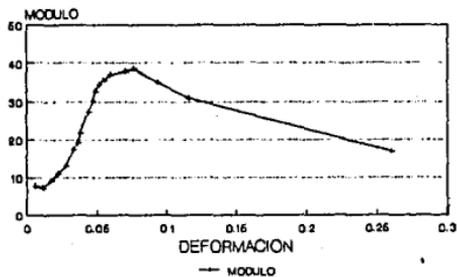
A continuación se presentan los resultados de una muestra 'batch' a la cual se le hizo una prueba de tensión enfatizando el interés en el estudio de la zona elástica. Posteriormente se hicieron las gráficas de tensión y la derivada (módulo contra esfuerzo o deformación).

TENSION - DERIVADA
COMPROBACION DE NO LINEARIDAD



MUESTRA BATCH A TEMP. MUY BAJA

TENSION - DERIVADA
COMPROBACION DE NO LINEARIDAD

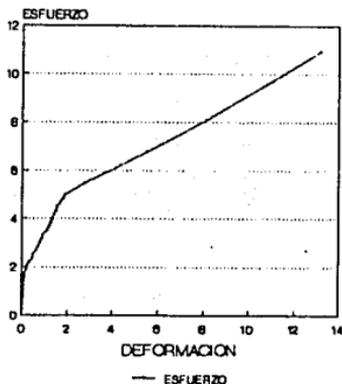


MUESTRA BATCH A TEMP. MUY BAJA

EN BASE A UNA MUESTRA HIPOTETICA SE PRESENTAN LAS GRAFICAS DE TENSION Y LA DERIVADA A DEMAS DEL REPORTE DE RESULTADOS.

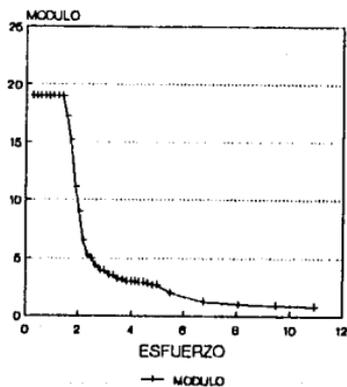
En dicha muestra se puede observar que la zona lineal presenta una pendiente de 0. Al finalizar dicha zona, la pendiente cambia lo mismo que la derivada en la siguiente zona (llegando a un mínimo).

MUESTRA HIPOTETICA ZONAS DE TENSION



COMPROBACION

MUESTRA HIPOTETICA ZONAS DE TENSION



COMPROBACION

1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13

COMPROBACION DE DERIVADA Y CLASIFICACION DE ZONAS

MUESTRA HIPOTETICA

Muestra no.	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
Esfuerzo real	1,695	1,767	1,839	1,911	1,983	2,055	2,127	2,200	2,272	2,344	2,416	2,488	2,560
Derivacion real	0,305	0,233	0,161	0,089	0,017	0,045	0,117	0,189	0,261	0,333	0,405	0,477	0,549
Modulo Real	0,60	19,02	19,02	19,02	19,02	19,02	19,02	19,02	19,02	19,02	19,02	19,02	19,02
Salvo	100,15	111,11	122,07	133,03	143,99	154,95	165,91	176,87	187,83	198,79	209,75	220,71	231,67
Derivacion real	0,00	1,00	2,24	3,48	4,72	5,96	7,20	8,44	9,68	10,92	12,16	13,40	14,64

14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26

COMPROBACION DE DERIVADA Y CLASIFICACION DE ZONAS

MUESTRA HIPOTETICA

Muestra no.	2,00	2,00	2,50	3,00	3,00	3,00	3,00	3,50	3,50	3,50	3,50	3,50	3,50
Esfuerzo real	2,195	2,356	2,518	2,681	2,845	3,008	3,172	3,336	3,500	3,664	3,828	3,992	4,156
Derivacion real	0,336	0,447	0,562	0,675	0,788	0,901	1,014	1,127	1,240	1,353	1,466	1,579	1,692
Modulo Real	4,53	5,26	6,00	6,73	7,46	8,19	8,92	9,65	10,38	11,11	11,84	12,57	13,30
Salvo	160,24	170,45	180,66	190,87	201,08	211,29	221,50	231,71	241,92	252,13	262,34	272,55	282,76
Derivacion real	37,59	44,74	50,72	56,70	62,68	68,66	74,64	80,62	86,60	92,58	98,56	104,54	110,52

27 28 29 30 31 32 33 34 35 36

COMPROBACION DE DERIVADA Y CLASIFICACION DE ZONAS

MUESTRA HIPOTETICA

Muestra no.	3,00	3,00	3,50	3,50	3,50	3,50	3,50	3,50	3,50
Esfuerzo real	4,325	4,483	4,641	4,799	4,957	5,115	5,273	5,431	5,589
Derivacion real	1,005	1,067	1,129	1,191	1,253	1,315	1,377	1,439	1,501
Modulo Real	2,62	2,99	3,37	3,74	4,12	4,49	4,87	5,24	5,62
Salvo	101,51	101,57	101,63	101,69	101,75	101,81	101,87	101,93	101,99
Derivacion real	150,21	155,75	161,29	166,83	172,37	177,91	183,45	188,99	194,53

ANEXO E :

HIPOTESIS SOBRE EL FENOMENO TERMOLUMINISCENTE EN POLIMEROS

En un cristal perfecto (en el cual la entropía es cero) se tienen dos bandas importantes en los últimos niveles que son la banda de valencia del cristal y la banda de conducción. Entre estas dos bandas se encuentra una región en la cual la probabilidad de encontrar electrones es cero, es una región de energía prohibitiva para la localización de los electrones.

A medida que la entropía del cristal aumenta (por la presencia de impurezas y/o de defectos en la red cristalina, se pueden presentar trampas en los niveles 'prohibidos'. Estas trampas pueden atrapar electrones si éstos son excitados por algún tipo de radiación. En función de la 'energía de atrapamiento' la sustancia puede presentar fluorescencia o termoluminiscencia.

En el caso de presentar termoluminiscencia la energía que necesita el electrón para ser liberado de la trampa se encuentra en función del nivel energético que posea la trampa dentro de los niveles 'prohibidos'. Esto se relaciona con la temperatura a la cual se obtienen los máximos de emisión y de la intensidad de luz emitida. Las trampas de menor energía serán liberadas a una temperatura menor y el número de trampas será el número de máximos obtenidos.

En relación a polímeros: si éstos son cristalinos, el mecanismo de TL será el mismo que en el caso de cristales inorgánicos. Si el polímero es amorfo, el mecanismo de TL será diferente y se encontrará en función de otras variables como pueden ser la presencia de grupos funcionales.

BIBLIOGRAFIA.

REVISTAS

1. FUMINORI HARUSAWA Y TAKEO MITSUI
STABILITY OF EMULSIONS
PROGRESS IN ORGANIC COATINGS, 3(1975) 177-190
2. M. CHAINEY, W.C. WILKINSON AND J. HEARN.
PREPARATION OF POLYMER LATEX FILMS BY A FLASH CASTING
TECHNIQUE
PPDP/002/84
3. I. ANZUR, U. OSREDKAR, I. UKMAR Y I. VIZOVISEK.
SOME ASPECTS OF MOLECULAR WEIGHT DETERMINATION IN ACRYLIC
EMULSION COPOLYMERS.
MAKROMOL. CHEM. SUPPL. 10/11, 311-317 (1985).
4. L.W. MORGAN, D.P. JENSEN.
STYRENE/ACRYLIC ACID EMULSION COPOLYMERS: THE EFFECT OF
PROCESS VARIABLES ON HOMOGENEITY
MAKROMOL. CHEM. SUPPL. 10/11, 59-67 (1985)
5. M. LAMBLA, V. SCHLUND, E. LAZRUS, T. PITH.
EFFECTS OF REACTION PATHWAY IN EMULSION COPOLYMERIZATION ON
FILM MECHANICAL PROPERTIES.
MAKROMOL. CHEM. SUPPL. 10/11, 436-476 (1985)
6. M.S. EL-AASSER, F.V. LONCAR JR, Y J.W. VANDERHOFF.
SWELLING OF CARBOXYL-CONTAINING COPOLYMER LATEXES
MAKROMOL. CHEM. SUPPL. 10/11, 335-357 (1985)
7. A.ZOZEL, E. HECKMANN, G. LEY Y W. MACHTLE.
CHEMICAL HETEROGENEITY IN EMULSION COPOLYMERS OF
CARBOXYLIC MONOMERS
COLLOID AND POLYMER SCIENCE 265 (2) 1987, 113-125

8. M.A. LINNE, A. KLEIN, L.H. SPERLING
ON THE STRUCTURE AND CONFORMATION OF POLYMER CHAINS IN LATEX PARTICLES
I. SMALL ANGLE NEUTRON SCATTERING CHARACTERIZATION OF POLYSTYRENE LATEXES OF SMALL DIAMETER
 J. MACROMOL. SCI-PHYS, B27 (2,3), 181-216 (1988)
9. M.A. LINNE, A. KLEIN, L.H. SPERLING
FILM FORMATION FROM LATEX HINDERED INITIAL INTERDIFFUSION OF CONSTRAINED POLYSTYRENE CHAINES BY SMALL-ANGLE NEUTRON SCATTERING
 J. MACROMOL. SCI, PHYS, B27 (2,3), 217-231, (1988)
10. S. ECKERSLEY Y A. RUDIN
FILM FORMING BEHAVIOUR OF ACRYLIC COPOLYMER LATEXES
 (no se tiene el nombre de la revista)
11. J..W. VANDERHOFF
LATEX FILM FORMATION AND DRYING OF LATEX FILMS
 CURSO EN LEHIGH POLYMERS INSTITUTE. LEHIGH UNIVERSITY (1989)
12. D. VAN LERBERGHE Y C. VAN. SPRINGEL
LA METHODE AU SILANNE AMILIOREE POUR LA PREPARATION DES FILMS LIBRES DE PEINTURES ET DE VERNIS
 CHIM. PEINT, 1978
13. H. KAST.
ASPECTS OF FILM FORMATION WITH EMULSION COPOLYMERS
 MAKROMOL. CHEM. SUPPL. 10/11, 447-461 (1985)
14. F. HENRY, F. CANSSELL, J.L. GUILLAUME Y C. PICHOT
STUDY OF THE POLYMER LATEX COALESCENCE BY DIELECTRIC MEASUREMENTS AT MICROWAVE FREQUENCY -FEASIBILITY OF THE METHOD
 COLLOID POLYM SCI. 267:167-178 (1989)

15. E.B. BRADFORD Y J.W. VANDERHOFF
MORPHOLOGICAL CHANGES IN LATEX FILMS
JOURNAL OF MACROMOLECULAR CHEMISTRY, 1(2). 335-360 (1960)
16. E.B. BRADFORD Y J.W. VANDERHOFF
ADDITIONAL STUDIES OF MORPHOLOGICAL CHANGES IN LATEX FILMS
J. MACROMOL. SCI-PHYS, 86(4), 671-694 (1972)
17. J.W. VANDERHOFF
LATEX FILM FORMATION
POLYMER NEWS, VOL 3, ISSUE 4, 1973
18. P.K. ISAACS
INFLUENCE OF EMULSIFIERS ON FILM FORMATION
(No se ve el nombre de la revista en la copia).
19. K. HAHN, G. LEY, H. SCHULLER Y R. OBERTHUR
ON PARTICLE COALESCENCE IN LATEX FILMS
COLLOID AND POLYMER SCIENCE 264: 1092-1906 (1986)
20. K. HAHN, G. LEY AND R. OBERTHUR
ON PARTICLE COALESCENCE IN LATEX FILMS (II)
COLLOID AND POLYMER SCIENCE 266: 631-639 (1988)
21. A. ZOZEL
RECHERCHES CONCERNANT LES PROPRIETES DES FILMS RETICULES DE DISPERSIONS AQUEUSES DE POLYMERES
XVII CONGRESS AFTPV (1987)
22. G. MASON
FORMATION OF FILMS FROM LATICES. A THEORETICAL TREATMENT
BR. POLYM. J. 5, 101-108 (1973)
23. C. HUH Y S.G. MASON
EFFECTS OF SURFACES ROUGHNESS ON WETTING (THEORETICAL)
JOURNAL OF COLLOID AND INTERFACE SCIENCE. 60, (1) 1977
24. C. HUH, M. INQUE Y S.G. MASON
UNI-DIRECTIONAL SPREADING OF ONE LIQUID ON THE SURFACE OF ANOTHER
THE CANADIAN JOURNAL OF CHEMICAL ENGINEERING 23(1975)

25. J.F. OLIVER Y S.G. MASON
MICROSPREADING STUDIES ON ROUGH SURFACES BY SCANNING ELECTRON MICROSCOPY
JOURNAL OF COLLOID AND INTERFACE SCIENCE. 660 (3) 1977
26. C.L. ZHAO, Y. HOLL, T. PITH Y M. LAMBLA
FTIR-ATR SPECTROSCOPIC DETERMINATION OF THE DISTRIBUTION OF SURFACTANTS IN LATEX FILMS
COLLOID AND POLYMER SCIENCE 265: 823-829 (1987)
27. B. SCHLUND, JH. GUILLOT, C. PICHOT Y A. CRUZ
STRUCTURE-PROPERTY RELATIONSHIPS IN STYRENE-BUTYL ACRYLATE EMULSION COPOLYMERS: 2. VISCOELASTIC PROPERTIES OF LATEX FILMS EXPERIMENTAL; RESULTS AND SIMULATION
POLYMER 1989
28. M. CHAINEY, M.C. WILKINSON Y J. HEARN
PERMEABILITY OF HETEROGENEOUS FILMS CAST FROM CORE-SHELL POLYMER LATICES
MAKROMOL. CHEM. SUPPL. 10/11, 435-446 (1985)
29. J.W. VANDERHOFF, H.L. TARKOWSKI, M.C. JENINS Y E.B. BRADFORD
THEORETICAL CONSIDERATION OF THE INTERFACIAL FORCE INVOLVED IN THE COALESCENCE OF LATEX PARTICLES
JOURNAL OF MACROMOLECULAR CHEM. 1,(2) 361-397 1966
30. G.L. BROWN
PARTICLE FLOCCULATION DURING EMULSION FILM FORMATION
J.POLYM.SCI. 22,423,(1956).
31. G. MASON
FORMATION OF FILMS FROM LATICES A THEORETICAL TREATMENT
BR. POLYM. JOURNAL 5, 101-108. 173
32. K. KENDALL Y J.C. PADGET.
LATEX COALESCENCE
INT. J. ADHESION AND ADHESIVES 149-153,L 1982

33. J. SNUPAREK, JR., A. BIDMAN, J. LHANUS Y B. HAJKOVA
WATER ABSORPTION IN ACRYLIC LATEX FILMS
JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE 28, 1421-1428. (1983)
34. S.S. DAVIS, H.P. ROUND Y T.S. PUREWAL
OSTWALD RIPENING AND STABILITY OF EMULSION SYSTEMS: AN EXPLANATION FOR THE EFFECT OF AN ADDED THIRD COMPONENT
JOURNAL OF COLLOID AND INTERFACE SCIENCE. 80(2) 1981, 508-511
35. L.W. MORGAN, D.P. JENSEN
STYRENE-ACRYLIC ACID EMULSION COPOLYMERS. THE EFFECT OF PROCESS VARIABLES ON HOMOGENEITY
MAKROMOL. CHEM. SUPPL. 10/11 59-67 (1985)
36. J.M. SCHWOB
TENUE A L'EAU DES FILMS DE POLYMERES
RHONE-POULENC, CENTRE DE RECHERCHES D'AUBERVILLIERS
37. C. PICHOT, S.C. MISRA, M.S. EL-AASER Y J.W. VANDERHOFF
INFLUENCE DU PROCEDE DE POLYMERISATION EN EMULSION SUR LES PROPRIETES MORPHOLOGIQUES ET LE COMPORTEMENT MECANIQUE DES FILMES DE COPOLYMERES
(no se ve el nombre de la revista en la copia).
38. S.C. MISRA, C. PICHOT, M.S. EL-AASER Y J.W. VANDERHOFF
FILM FORMATION IN VINYL ACETATE BUTYL ACRYLATE COPOLYMER LATEXES
(No se ve el nombre de la revista en la copia)
39. N. PRAMOJANEY, G. W. POEHLEIN Y J.W. VANDERHOFF
FACTORS INFLUENCING THE DRYING RATE OF LATEX FILMS
(No se ve el nombre de la revista en la copia).
40. L. RIOS-GUERRERO
FILMIFICATION
(NOTAS Personales)

41. B.R. VIJAYENDRAN
SOME STUDIES ON THE PHYSICO-CHEMICAL ASPECTS OF VINYL-ACRYLIC COPOLYMER LATEXES
MAKROMOL. CHEM. SUPPL. 10/11, 271-295 (1985)
42. F. HENRY, C. PICHOT, A. KAMEL Y M.S. EL-AASER
DIELECTRIC PROPERTIES OF CLEANED AN MONODISPERSE POLYSTYRENE LATEXES IN MICROWAVES
COLLOID AND POLYMER SCIENCE 267: 48-58 (1985)
43. H. WARSON
EMULSION COPOLYMERS IN INDUSTRY
MAKROMOL. CHEM SUPPL. 10/11, 265-269 (1985)
44. F. HENRY, C. PICHOT, A. KAMEL Y M.S. EL-AASER
DIELECTRIC PROPERTIES OF CLEANED AND MONODISPERSED POLYSTYRENE LATEX IN MICROWAVES
COLLOID AND POLYMER SCIENCE 267: 48-58 (1989)
45. C.W. ZHU, S. UMEMOTO, N. OKUI Y T. SAKAI
CRAZE YIELDING AND FRACTURE MECANISM IN PE/PS//PE LAMINATED FILMS PART 1. TENSILE BEHAVIOUR AND CRAZE INITIATION
JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE 24 (1985) 1363-1367
46. P.H. KOBRIN, A.V. HARKER
THE EFFECTS OF THIN COMPRESSIVE FILMS ON IDENTATION FRACTURE TOUGHNESS MEASUREMENTS
J. OF MATERIALS SCIENCE 24 (1989) 13663-1367
47. M.J. NAPOLITANO, A. MUET
THE MECHANICAL BEHAVIOUR OF THIN POLYIMIDE FILMS ON A SILICON SUBSTRATE UNDER POINT LOADING
JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE 24 (1989) 3273-3279

48. V. LORENZO, J.M. PERENA, J.G. FATOU, MENDEZ-MORALES Y J.A. AZNAREZ
DELAYED ELASTIC RECOVERY OF HARDNESS IDENTATIONS IN POLYETHYLENE
J. OF MATERIALS SCIENCE. 23 (1989) 3168-3172
49. H.E.PINGSHENG, BAI JIANMIN, YAO GANG, ZHOY GUIEN AND WANG CHANGSUI
PREPARATION OF THIN FILMS OF IS AND PTTs BY LANGMUIR-BLODGETT TECHNIQUE
J. OF MAT. SCI. 24 (1989) 1901-1903
50. K.E. SICKAFUS, S.D. BERGER, A.M. DONALD
COMPLEXITIES IN STEM ANALYSIS OF POLYMER BLEND THIN FILMS
J. OF MAT. SCI 23 (1988) 1368-1378
51. M.T. CHANLIAU-BLANOT, M. NARDIN, J.B. DONNET, E. PAPIRER,, G. ROCHE,, PL LAURENSON Y G. ROSSIGNOL
TEMPERATURE DEPENDENCE OF THE MECHANICAL PROPERTIES OF EPDM RUBBER-POLYETHYLENE BLENDES FILLED WITH ALLUMINIUM HYDRATE PARTICLE
PART 1. CHARACTERIZATION AND DYNAMIC MECHANICAL BEHAVIOUR
JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE. 24, 641-648 (1989)
52. W.L. BAUN
DETERMINING THE LOCUS OF FAILURE WITH MODERN SURFACE ANALYSIS METHODS
ADHESION ASPECTS OF POLYMERIC COATINGS
53. H.P. SHREIBER Y Y. MARINEAU
PROCESSING CONDITIONS AND THE ADHESION PROPERTIES OF STYRENE ACRYLIC POLYMERS
ADHESION ASPECTS OF POLYMERIC COATINGS
54. G.E. JOHNSON, H.E. BAIR, S. MATSUGKA, E.W. ANDERSON AND J.E. SCOTT
WATER SORPTION AN ITS EFFECT ON A POLYMER'S DIELECTRIC BEHAVIOUR
SER: ACS, STNO, SER, NO.27 PG. 451-468

55. KEVIN F MANSFIELD, D.N.T.
INTERFACIAL STRUCTURE AND DYNAMICS OF MACROMOLECULAR LIQUIDS: A MONTECARLO SIMULATION APPROACH
MACROMOLECULES, (1989) 22, 3143-3152
56. FRANCIS X. QUINN, EITHNE KAMPFF, GERARD SMYTH, V.D.M.
WATER IN HYDROGELS. 1. A STUDY OF WATER IN POLY (N-VINYL-2-PIROLIDONE METHYL METHACRYLATE) COPOLYMER.
MACROMOLECULES 1988, 21, 3191-3198
57. C. PICHOT.
RECENT DEVELOPMENTS IN THE FONCTIONALIZATION OF LATEX PARTICLES
(UNPUBLISHED ARTICLE)
58. HYZANZI ZHANG, RICHARD WOOL
CONCENTRATION PROFILE FOR A POLYMER-POLYMER INTERFACE
1. IDENTICAL CHEMICAL COMPOSITION AND MOLECULAR WEIGHT
MACROMOLECULES 1989, 22, 3018-3021
59. E. MOREL, V. BELLENGER, M BOCQUET, J. VERDU
STRUCTURE-PROPERTIES RELATIONSHIPS FOR DENSELY CROSS-LINKED EPOXIDE-AMINE SYSTEMS BASED ON EPOXIDE OR AMINE MIXTURES
JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE. 24, 1989, 69-75
60. ERWIN PINK, ANDREAS KROTHALER, PETRA VATINGOIER
DOUBLE NECKING IN POLYMER TENSILE DEFORMATION
JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE 24, 1989, 183-186
61. B.L. EVANS
THE MICROHARDNESS OF INJECTION MOULDED POLYSTYRENE AND POLYETHYLENE
JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE, 24, 1989, 173-182

62. MOSANORI HARA,, PEAN-YUE JAR
DEFORMATION AND FRACTURE OF IONOMERS UNDER SIMPLE TENSION
1. SULFONATED POLYSTYRENE FILM FROM THE SOLUTION
MACROMOLECULES 1988, 21 3187-3190
63. KWANG-SIK CHOI, IN JAE CHUNG, HEE YOUNG KIM
EFFECTS OF POLYDISPERSITY ON RELAXATION MECHANISMS AND
VISCOELASTIC PROPERTIES OF ENTANGLED LINEAR POLYMERS
MACROMOLECULES 1988, 21, 3171-3178
64. LIXIAO WANG,L. HYUK YU
CHAIN CONFORMATION OF LINEAR PLYELECTROLYTE IN SALT
SOLUTIONS SODIUM POLY (STYRENE SULFONATE) IN POTASSIUM
CHLORIDE AND SODIUM CHLORIDE SOLUTIONS.
MACROMOLECULES 1988, 21, 3498-3501
65. JOHN G. VICTOR, JOHN M. TORKELSON
PHOTOCHROMIC AND FLUORESCENT PROBE STUDIES IN GALSSY
POLYMER MATRICES. 3. EFFECTS OF PHYSICAL AGING AND MOLAR
WEIGHT ON THE SIZE DISTRIBUTION OF LOCAL FREE VOLUME IN
POLYSTYRENE.
MACROMOLECULES 1988, 21, 3490-3497
66. KYOZI KAWASAKE, KEN SEKIMOTO
CONCENTRATION DYNAMICS IN POLYMER BLENDS AND BLOCK
COPOLYMER MELTS.
MACROMOLECULES 1989, 22, 3063-3075
67. MISAYUKI IIJIMA, YOSIKAZU TAKAHASHI
VAPOR DEPOSITION POLYMERIZATION. A STUDY OF FILM
FORMATION IN REACTION OF PYROMELLITIC ANHYDRIDE AND BIS
(4-AMINOPHENYL) ETHER .
MACROMOLECULES 1989, 22, 2944-2946
68. YVES TERMONIA, STEVEN R. ALLEN, PAUL SMITH.
KINETIC MODEL FOR TENSILE DEFORMATION OF PLYMERS 3.
EFFECTS OF DEFORMATION RATE AND TEMPERATURE
MACROMOLECULES 1988, 21, 3485-3489

69. MASANORI HARA, PEAN YUE-JAR AND J.A. SAUER
FATIGUE BEHAVIOR OF IONOMERS. I. ION CONTENT EFFECT OF
SULFONATED POLYSTYRENE IONOMERS.
MACROMOLECULES 1988, 21, 3183-3186
70. C. YE, N. MINAMI, T.J. MARKS, J. YANG, G.K. WONG
NEW ENTANGLEMENT MODEL OF CONDENSED LINEAR POLYMERS
LOCALIZED GAUSS INTEGRAL MODEL.
MACROMOLECULES 1988, 21, 2901-2904
71. TOM A. KAVASSALES, JAAN NAOLANDI.
A NEW THEORY OF ENTANGLEMENTS AND DYNAMICS IN DENSE
POLYMER SYSTEMS.
MACROMOLECULES 1988, 21, 2869-2879
73. SHIN'NOSUKE MIYAUCHI, FIKI TOGASHI
THE CONDUCTION MECHANISM OF POLYMER-FILLER PARTICLES
JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE. VOL 30 2743-2751 1985
74. TAKUO NAKATSUKA, HITASHI KAWASAKI, KATSUHIKO ITADANI
PHOSPHATE COUPLING AGENTS FOR CALCIUM CARBONATE FILLER
JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE. 27, 259-269 1982
75. T. RICHARDSON
LANGMUIR-BLODGETT FILMS
CHEMISTRY IN BRITAIN 1989, 1218-1222
76. L. RIOS G, M. HIDALGO A., A. GUYOT, J. GUILLOT, C. PICHOT
POLYSTYRENE (1)/POLYBUTYL ACRYLATE-METHACRYLIC ACID (2)
CORE-SHELL EMULSION COPOLYMERS
UNPUBLISHED ARTICLE
77. MEISETSU KAJIWARA
GAS PERMEABILITY OF POLY (ORGANOPOSHAZENES)
JOURNAL OF MATERIAL SCIENCE 23, 1988, 1360-1362

78. Y.H. LIN
FUNCTIONAL FORM FOR THE STRESS RELAXATION MODULI OF
BINARY BLENDS CONSISTING OF NEARLY MONODISPERSE POLYMERS
AND THE EFFECT OF TUBE SIZE ENLARGEMENT.
MACROMOLECULES 22,3075-3080,1989
79. ARTHUR W. ADAMSON
THE WATER-POLYMER INTERFACE
AMERICAN CHEMICAL SOCIETY 1980, 95-109
80. J.A TREJO, R. FLORES, L.RIOS, A.PADILLA, A.CRUIZ Y
V.CASTARO.
FILMIFICATION PROPERTIES OF ACRYLIC COPOLYMERS
II SIMPOSIO LATINOAMERICANO DE POLIMEROS.
81. ROLF ZIMMERMANN
TOPICAL PROBLEMS IN THE FIELD OF WATER SOLUBLE RESINS AND
EMULSIONS
ORGANIC COATINGS No 5 1983 359-376
96. R.J. FLEMING AND J. HAGEKYRIAKOU
THERMOLUMINESCENCE IN POLYMERS
Radiation Protection Dosimetry
vol.8, No.1/2 p 99-116 (1984)

LIBROS

82. LAWRENCE E. NIELSEN
MECHANICAL PROPERTIES OF POLYMERS AND COMPOSITES
VOL.1 Y 2.
MARCEL DEKKER INC. NEW YORK,1974
83. RICHARD W. HERTZBERG
DEFORMATION AND FRACTURE MECHANICS OF ENGINEERING
MATERIALS.
THIRD EDITION, JOHN WILEY AND SONS , 1989

84. YIGAL S. HOROWITZ, PH.D.
THERMOLUMINESCENCE AND THERMOLUMINESCENCE DOSIMETRY
VOL.1.
CRC. PRESS, INC. , FLORIDA, 1984
85. D.K. BOWEN AND C.R. HALL
MICROSCOPY OF MATERIALS
MODERN IMAGING METHODS USING ELECTRON X-RAY AND ION BEAMS
A. WHEATON AND CO. , EXETER , GREAT BRITAIN, 1975
86. ENCYCLOPEDIA OF EMULSION TECHNOLOGY
VOL 1. BASIC THEORY
ED. PAUL BECHER, N.Y., 1983
CHAPTER 1. LIQUID/LIQUID INTERFACES
THARWAT F. TADROS AND BRIAN VINCENT
CHAPTER 2. EMULSION STABILITY
THARWAT F. TADROS AND BRIAN VINCENT
87. SURFACE COATINGS
VOL. 1 - RAW MATERIALS AND THEIR USAGE
PREPARED BY THE OIL AND COLOUR CHEMISTS' ASSOCIATION
AUSTRALIA
TAFE EDUCATIONAL BOOKS
SECOND EDITION, 1983
88. GEORGE C. CANAVOS
PROBABILIDAD Y ESTADISTICA
APLICACIONES Y METODOS
MC. GRAW HILL , MEXICO, 1986
89. FRED W. BILLMEYER, JR.
TEXTBOOK OF POLYMER SCIENCE
WILEY AND SONS, 1984

90. MARTENS
Emulsion Water - Soluble Paints and Coatings
Reinhold Publishing Corporation
Chapman and Hall, LTD London (1964) 17-125
91. W.H. TATTON, E.W.DREW
INDUSTRIAL PAINT APPLICATION
2nd Edition
Newness-Butterworths, (1971) 249 -259.
97. POLYMER HANDBOOK
2nd. EDITION
J. Brandrup and E.H. Immergut
John Wiley and Sons.
98. D.H. MORTON - JONES
POLYMER PROCESSING
CHAPMAN AND HALL
1989

TESIS

92. JAVIER DIAZ PONCE
'SINTESIS Y CARACTERIZACION DE TERPOLIMEROS A BASE DE
ESTIRENO - METACRILATO DE METILO - ACRILATO DE BUTILO,
OBTENIDOS EN EMULSION'.
TESIS PARA OBTENER EL TITULO DE MAESTRO EN CIENCIAS
FACULTAD DE QUIMICA, U.N.A.M. (1990).
93. RODOLFO FLORES FLORES
'SINTESIS Y PROPIEDADES DE POLIMEROS FUNCIONALIZADOS
DEL SISTEMA ESTIRENO - ACRILATO DE BUTILO Y ACIDO
METACRILICO'.
TESIS PARA OBTENER EL TITULO DE MAESTRO EN CIENCIAS
FACULTAD DE QUIMICA , U.N.A.M.(1990).

94. JOSE LUIS SENAS CUESTA

'CARACTERIZACION SUPERFICIAL DE COPOLIMEROS
FUNCIONALIZADOS . ESTIRENO -ACRILATO DE BUTILO -ACIDO
METACRILICO'.

TESIS PARA OBTENER EL TITULO DE INGENIERO QUIMICO.
FACULTAD DE QUIMICA, U.N.A.M.(1990).

PROGRAMAS UTILIZADOS

I) FCS

II) FLOW

III) CHI WRITER

IV) HARVARD PRESENTATION GRAPHICS