

03585



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**FACULTAD DE CIENCIAS**  
**DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO**

1  
201

**ESTRUCTURA Y COMPORTAMIENTO MECANICO DE  
LOS COMPUESTOS DEL ACIDO POLIACRILICO  
CON OXIDOS METALICOS**

**T E S I S**

que para obtener el grado academico de :

**DOCTORA EN CIENCIAS**  
**(CIENCIA DE MATERIALES)**

p r e s e n t a :

**H A I L I N H U**

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**

**MEXICO, D. F.,**

**1992**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**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 esta 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.

## INDICE

RESUMEN	1
TABLA DE ABREVIATURAS	111
1. INTRODUCCION	1
2. REVISION DE ESTUDIOS ANTERIORES Y MOTIVACION DEL TRABAJO	6
2.1 ESTRUCTURA Y COMPORTAMIENTO MECANICO DE LOS MATERIALES CERAMICOS Y POLIMEROS ELASTOMERICOS	7
2.2 ESTUDIOS PREVIOS SOBRE LA ESTRUCTURA Y COMPORTAMIENTO MECANICO DE LOS COMPUESTOS DE APA-MO	9
2.3 METAS ESPECIFICAS DEL TRABAJO DE INVESTIGACION	12
3. OBTENCION Y CARACTERIZACION DE LOS COMPUESTOS DEL ACIDO POLIACRILICO CON OXIDOS METALICOS	16
3.1 ACIDO POLIACRILICO	16
3.2 OXIDOS METALICOS	22
SINTESIS Y CARACTERIZACION DE LOS PRECIPITADOS DE ALUMINIO	24
3.3 ANALISIS POR FT-IR DE LOS PRODUCTOS DE REACCION ENTRE EL ACIDO POLIACRILICO Y LOS OXIDOS METALICOS	32
FRECUENCIAS DE GRUPO Y ASIGNACION DE BANDAS	34
RESULTADOS DEL ANALISIS POR FT-IR DE LOS PRODUCTOS DE REACCION ENTRE EL APA Y MO	35
3.4 DETERMINACION DEL TIPO DE COMPUESTO DE COORDINACION PARA LOS PRODUCTOS DE REACCION	46
4. ESTRUCTURA, MORFOLOGIA Y ESTABILIDAD TERMICA DE LOS COMPUESTOS DEL ACIDO POLIACRILICO CON OXIDOS METALICOS	52
4.1 ESTRUCTURA DE LOS COMPUESTOS DE APA-MO	53
4.2 MORFOLOGIA DE LOS COMPUESTOS DE APA-MO	55
4.3 ANALISIS TERMICO DE LOS COMPUESTOS DE APA-MO	62
MATERIAS PRIMAS	63
COMPUESTOS DE APA-MO	66

5.	RESULTADOS DE LAS PRUEBAS DE TENSION PARA LOS COMPUESTOS DEL ACIDO POLIACRILICO CON OXIDOS METALICOS	80
5.1	PREPARACION DE MUESTRAS Y PRUEBAS DE TENSION	81
5.2	COMPORTAMIENTO MECANICO DE LOS COMPUESTOS DE APA-AL <sub>hid</sub> Y APA-ZNO	86
5.3	COMPORTAMIENTO MECANICO DE LOS COMPUESTOS DE APA-CAO Y APA-MGO	94
5.4	INTERACCION ENTRE LA RED ENTRECruzADA Y EL DISOLVENTE	105
	CAMBIO DEL MODULO DE YOUNG	108
	CAMBIO DE LA RESISTENCIA A LA TENSION	109
6.	COMPARACION ENTRE LOS RESULTADOS DE LAS PRUEBAS DE TENSION Y LOS MODELOS TEORICOS	112
6.1	COMPARACION ENTRE LOS DATOS EXPERIMENTALES Y LA TEORIA DE HINCHAMIENTO	114
6.2	COMPARACION ENTRE LOS DATOS EXPERIMENTALES Y LA TEORIA DE SUPERPLASTICIDAD	118
7.	CONCLUSIONES Y COMENTARIOS FINALES	128
7.1	CONCLUSIONES	128
7.2	COMENTARIOS FINALES	132
	APENDICES	135
A.	PRINCIPIOS DE LA ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL MOLECULAR	135
B.	PRINCIPIOS DEL ANALISIS TERMICO DE LOS MATERIALES	142
C.	TEORIA DE HINCHAMIENTO DE LOS POLIMEROS ENTRECruzADOS	145
	REFERENCIAS	150

## RESUMEN

En el presente trabajo se analiza la estructura molecular y el comportamiento mecánico de los compuestos del ácido poliacrílico con óxido metálico. Se trata de correlacionar la estructura y el comportamiento desde el punto de vista fisicoquímico.

Se emplea el análisis por la espectroscopía infrarroja para la determinación de la estructura de coordinación de los productos de reacción entre el ácido poliacrílico (APA) y óxido metálico (MO; M=Al, Ca, Co, Cu, Mg, Nd, Zn). Se observa la morfología de los compuestos de APA-MO en el microscopio electrónico de barrido, y se analiza su estabilidad térmica usando el análisis termogravimétrico. Se estudia el comportamiento mecánico de los compuestos mediante las pruebas de tensión bajo diferentes condiciones de curado y diferentes rapidezces de deformación.

Se encontraron que hubo una reacción química entre el ácido poliacrílico y óxido metálico. De acuerdo con un modelo empírico, se puede asignar la posible estructura de coordinación para los productos de reacción entre el APA y MO analizando, en sus espectros infrarrojos, las diferencias de bandas simétricas y asimétricas de los carbonilos. Se concluyeron que una posible estructura para dichos productos sería la llamada bidentada puente.

Los compuestos de APA-MO son amorfos a nivel microscópico observados tanto por la difracción de rayos-X en polvo como por el microscopio electrónico de barrido. La morfología de los materiales no varía con el tipo de óxido que se emplea en cada compuesto. Con el estudio de la termogravimetría, se encontraron que los compuestos de APA-MO contienen agua de humedad y el de cristalización. Son estables térmicamente hasta 400°C.

Como todos los materiales de reacción química, los compuestos de APA-Al<sub>hid</sub>, APA-CaO, APA-MgO y APA-ZnO se endurecen en aire con el tiempo: la resistencia a la tensión y el módulo de Young aumentan conforme transcurre el tiempo. Además, dichos materiales se deforman elásticamente y la deformación total es pequeña (entre 3 y 10%), implicando un comportamiento mecánico elástico frágil. El módulo de Young de los compuestos mencionados curados en aire es del mismo orden de magnitud, entre 355 y 384 MPa, para todos los compuestos de APA-MO bajo estudio, curados en aire por 72 horas. La resistencia a la tensión de los mismos está entre 9 y 22.6 MPa bajo las mismas circunstancias, dependiendo del tipo de óxido metálico en cada compuesto.

Sin embargo, cuando los compuestos de APA-MO son sumergidos en agua, aparecen dos tipos de comportamiento mecánico. Los compuestos de APA-Al<sub>hid</sub> y APA-ZnO siguen siendo materiales elásticos frágiles, pero pierden un 60-70% de la resistencia a la tensión, y ésta no se recupera a su valor original cuando los materiales se resecan en aire. Si el tiempo de curado en agua es más largo, mayor es esta pérdida. El módulo de Young de estos dos compuestos baja un 50% bajo las mismas circunstancias. Por otro lado, al interaccionar con el agua, los compuestos de APA-CaO y APA-MgO se

convierten de materiales elásticos frágiles a elásticos dúctiles: pierden casi 99% de su resistencia a la tensión y su módulo de Young, y su deformación total es alrededor de 100%; se recuperan completamente su resistencia a la tensión y su módulo de Young cuando se reexponen en aire. Los distintos comportamientos mecánicos de los compuestos de APA-MO en agua se deben posiblemente a las diferentes características químicas que tiene cada óxido metálico.

El comportamiento mecánico del compuesto de APA-MgO saturado con agua se puede aproximar, despreciando el efecto de endurecimiento en las pruebas de tensión, con la teoría de hinchamiento clásico para los polímeros entrecruzados. Por otro lado, la resistencia a la tensión, la deformación total y el módulo de Young del mismo material en agua son muy sensibles al cambio de la rapidez de deformación, lo cual se puede describir con la relación fenomenológica de la superplasticidad.

STRUCTURE AND MECHANICAL BEHAVIOR  
OF THE POLYACRYLIC ACID - METAL OXIDE COMPOUNDS

M. EN C. HAILIN HU

A B S T R A C T

In the present work the molecular structure and the mechanical behavior of the polyacrylic acid-metal oxide compounds are to be analyzed and to be correlated from the physicochemical point of view.

It has been found that there is a chemical reaction between the polyacrylic acid and metal oxides. According to an empirical model, the possible coordination structure can be assigned to the reaction products between the PAA and MO by analyzing, in their infrared spectra, the differences of the symmetric and asymmetric bands of the carbonyl groups. It is concluded that the so-called bidentate bridging structure is the most probable one for the mentioned products.

The PAA-MO compounds are amorphous observed both by the X-ray diffraction in powder and by the scanning electronic microscope. The morphology of the materials does not depend on the type of the metal oxide in each compound. The results of the thermogravimetric analysis showed that the PAA-MO compounds contained both the moisture and the crystallization water. They are stable up to 400°C.

The tensile strength and the Young's modulus PAA-Al<sub>hid</sub>, PAA-CaO, PAA-MgO and PAA-ZnO compounds, cured in air, increase with time. Besides, these materials can be elastically stretched and the total deformation is small (from 3 to 10%), implying an elastic brittle mechanical behavior.

However, when the PAA-MO compounds are submerged in water, there are two types of the mechanical behavior. The PAA-Al<sub>hid</sub> and PAA-ZnO compounds remain to be elastic brittle, but their tensile strength is reduced by a 60-70% and will not be completely recovered when they are exposed in air again. The Young's modulus of these two compounds decrease a 50% under the same condition. On the other hand, the PAA-CaO and PAA-MgO compounds become to be elastic ductile materials when they interact with water: both the tensile strength and the Young's modulus loss are about 99%, and their total strain is almost 100%. Their tensile strength and Young's modulus can be totally regained if the materials are reexposed in air. The differences in the mechanical behavior of the PAA-MO compounds in water come from the different chemical nature of each metal oxide.

The mechanical behavior of the PAA-MgO compound in water can be approached, neglecting the effect of the hardening during the tensile test, by the classic swelling theory for the crosslinking polymers. Besides, the tensile strength, the total strain and the Young's modulus of the material in water are very sensitive to the change of the strain rate, which can be described with the phenomenologic relation of the superplasticity.

## TABLA DE ABREVIATURAS

APA	<i>Acido Poliacrílico</i>
MO	<i>Oxido Metálico</i>
APA-MO	<i>Acido Poliacrílico con Oxido Metálico</i>
Al <sub>hid</sub>	<i>Precipitado de Aluminio Hidratado</i>
FT-IR	<i>Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier</i>
IR	<i>Infrarrojo</i>
PM	<i>Peso Molecular</i>
SEM	<i>Microscopia Electrónica de Barrido</i>
TGA	<i>Análisis Termogravimétrico</i>
DSC	<i>Calorimetria Diferencial de Barrido</i>
DRX	<i>Difracción de Rayos-X</i>



## 1. INTRODUCCION

Nuestro planeta está formado por materiales naturales. Sin embargo, la civilización humana depende cada día más de los materiales sintéticos, desde la vida cotidiana hasta la industria electrónica. El objetivo principal de la ciencia e ingeniería de los materiales es precisamente la obtención de los materiales sintéticos con la mejor calidad y el menor costo posible.

Los materiales se pueden clasificar de manera general, de acuerdo con las características químicas de sus elementos, en metales, cerámicos y orgánicos. Los metales y sus aleaciones, formados básicamente por los elementos de los primeros tres grupos y de los grupos de transición en la tabla periódica, son materiales que tienen buenas resistencias mecánicas

tanto a las cargas de la compresión y la tensión como al impacto. Esto les permite tener innumerables aplicaciones en todas las ramas de las industrias y en la vida cotidiana. No obstante, los metales tienen en general una baja resistencia a la corrosión, lo cual es uno de los problemas más abordados en su aplicación.

Por otro lado, los materiales cerámicos están formados, en la mayoría de los casos, por materiales no metálicos inorgánicos [1]. Esta definición incluye no sólo materiales cerámicos tradicionales como porcelanas, refractorios, productos de arcilla estructural, abrasivos, cementos y vidrios sino también los materiales magnéticos no metálicos, ferroeléctricos, monocristales sintéticos, cerámicos vidriados, y una variedad de otros productos que no existían hace algunos años y muchos que todavía no existen hoy. En general, los materiales cerámicos son de alta resistencia a la compresión y de alta dureza. Además, su temperatura de fusión es mayor que la de los materiales metálicos, permitiendo su uso como materiales refractorios. Son materiales resistentes, en su mayoría, a gases corrosivos o a las soluciones iónicas resultando en buenos materiales biomédicos. Sin embargo, su aplicación es relativamente limitada en algunos campos, comparada con los materiales metálicos, debido a su baja resistencia a la tensión y al impacto.

En los materiales orgánicos hay un gran número de compuestos formados por moléculas gigantescas o macromoléculas, llamados polímeros. Las macromoléculas están formadas por la unión química secuencial de un gran número de grupos atómicos idénticos, los cuales se conocen como las unidades repetitivas o unidades monoméricas de las macromoléculas. Para una macromolécula no entrecruzada químicamente, la fuerza interatómica entre los átomos de la misma cadena, que puede ser lineal o ramificada, es mucho mayor que la fuerza entre los átomos de distintas cadenas. La peculiaridad de la estructura de los materiales poliméricos causa las grandes deformaciones que pueden tener comparando con los materiales cerámicos o metálicos. Por la misma razón, la resistencia mecánica de los polímeros son en general menores que los metales y cerámicos.

En pocas palabras, los metales son materiales con buenas propiedades mecánicas pero tienen baja resistencia a la corrosión. Los materiales

cerámicos son rígidos, resistentes a la compresión pero frágiles. En cambio los materiales poliméricos son dúctiles, de resistencia relativamente baja y pueden tener grandes deformaciones antes de fracturarse. Estos tres tipos de materiales tienen sus características intrínsecas que en cierto modo limitan sus aplicaciones como materiales simples. Para obtener un material que tenga una resistencia como los metales o cerámicos pero que sea menos frágil como los polímeros, se tratan de preparar materiales compuestos formados por la combinación de varios materiales simples tales como los metales, los cerámicos, los polímeros, etc., que presentan características específicas que ninguno de los materiales simples las puede ofrecer solo.

Existen varios tipos de materiales compuestos formados por los materiales cerámicos y los poliméricos dependiendo del método de preparación y el propósito de la aplicación que tenga. Uno de ellos es el compuesto reforzado por fibras largas uni- o bidimensionales que se prepara de la siguiente manera: se introducen fibras largas (pueden ser fibras de vidrio) en un componente líquido (puede ser un material polimérico), y al solidificarlo se obtiene el nuevo compuesto. Debido a que estos compuestos tienen una resistencia mecánica mucho mayor en la dirección de reforzamiento que en otras, se usan frecuentemente como materiales para soportar la tensión.

Otro tipo de materiales compuestos se obtiene al combinar diferentes materiales simples para obtener un compuesto mecánicamente isotrópico. Por ejemplo, los concretos impregnados por polímeros (PIC, por el inglés "polymer impregnated concrete") son preparados al impregnar el concreto previamente curado con un monómero líquido, que subsecuentemente polimeriza en los poros del concreto [2 y 2a]. Otros ejemplos son los llamados cementos MDF (del inglés "macro-defect free") que mezcla el cemento tipo Portland con la poli(acrilamida, o bien, los cementos aluminosos con el poli(vinil alcohol/acetato) [3-6]. La idea principal de combinar los polímeros con los concretos o cementos es reducir el tamaño y el volumen de los poros que contienen en ellos y por lo tanto aumentar la resistencia de estos materiales cerámicos.

Los cementos polielectrolíticos también son compuestos de polímeros y cerámicos, formados por un ácido policarboxílico (ácido poliacrílico, ácido maleico, etc.) y un componente inorgánico (óxidos metálicos, vidrios iónicos, etc.). Tienen mayor velocidad de endurecimiento que los cementos hidráulicos y buena adhesión a muchos materiales ingenieriles. Hasta la fecha, la aplicación más notable que han obtenido estos cementos polielectrolíticos está en la odontología [7,8]. El factor principal en la popularidad de este tipo de cemento como cemento dental es su excelente compatibilidad biológica con la pulpa y buena adhesión a la estructura del diente. Dichos cementos se usan ante todo como agentes de unión de las restauraciones coladas. Debido a sus características adhesivas se emplean asimismo, en cierta medida, para la cementación de ganchos ortodónticos, con lo cual se elimina la necesidad de ablandar el diente.

Además de su importancia práctica, los cementos polielectrolíticos abren un campo interesante en la investigación en ciencia de materiales por ser compuestos formados por enlaces químicos entre sus constituyentes. Por ejemplo, la interacción de los grupos carboxílicos del APA con las superficies de las partículas de óxido de cinc forman una unión química entre los dos componentes del compuesto de APA-ZnO. El resultado de esta reacción es la creación de una red infinita tridimensional altamente entrecruzada [9] que determinará de cierta manera el comportamiento macroscópico de dicho compuesto.

El objetivo principal del trabajo es hacer un estudio de investigación, desde el punto de vista fisicoquímico, sobre los compuestos del ácido poliacrílico con óxidos metálicos (APA-MO) de la familia de los cementos polielectrolíticos. En particular se enfocará en la determinación de su estructura, su comportamiento mecánico y la relación entre ambos. Para ello, se utilizará diferentes técnicas de caracterización de estructura de los materiales para analizar la estructura de coordinación de la sal carboxílica y la morfología microscópica de los compuestos de APA-MO. Basándose en los principios fisicoquímicos de los materiales poliméricos, se pueden correlacionar la estructura y el comportamiento mecánico de los compuestos de APA-MO. Los resultados obtenidos en esta tesis no sólo argumentarían los conocimientos de los cementos polielectrolíticos sino servirían como referencia para los estudios sobre otros materiales

compuestos de matriz polimérica.

La presente tesis está formada por dos partes: la parte de la estructura (los capítulos 3 y 4) y la del comportamiento mecánico (los capítulos 5 y 6) de los compuestos del ácido poliacrílico con óxidos metálicos. La organización del trabajo es la siguiente: el capítulo 2 se incluye una revisión breve de los trabajos de investigación hechos sobre la estructura y las propiedades mecánicas de los compuestos de APA-MO; en el capítulo 3 se describen, primero, las materias primas para la obtención de los compuestos bajo estudio y después, la caracterización por espectroscopía infrarroja de los productos de la reacción entre el APA y los óxidos; el capítulo 4 abarca el estudio sobre la morfología y la estabilidad térmica de los dichos compuestos; en el capítulo 5 se resumen los resultados de las pruebas de tensión para los compuestos de APA-MO; en el capítulo 6 se comparan los resultados experimentales del comportamiento mecánico de estos materiales con las predicciones de los modelos teóricos; y en el capítulo 7 se resume el trabajo completo.

## 2. REVISION DE ESTUDIOS ANTERIORES Y MOTIVACION DEL TRABAJO

Los trabajos básicos en la ciencia e ingeniería de los materiales abarcan la obtención de las materias primas, la preparación de los materiales, la caracterización de sus propiedades y su estructura y sobre todo, los estudios de la relación entre la estructura microscópica y el comportamiento macroscópico de los materiales sintéticos. En este capítulo se presentan primero los conceptos básicos sobre la estructura y el comportamiento mecánico de los materiales cerámicos y poliméricos. Posteriormente se resume los estudios previos sobre la estructura y las propiedades mecánicas de los compuestos del ácido poliacrílico con óxidos metálicos. En la parte final se proponen las metas específicas del presente trabajo.

## 2.1 ESTRUCTURA Y COMPORTAMIENTO MECANICO DE LOS MATERIALES CERAMICOS Y POLIMEROS ELASTOMERICOS

Un material, tanto sintético como natural, está compuesto por partículas agrupadas formando un arreglo definido. Este arreglo, aquí se le llama la estructura del material, puede caracterizarse en diferentes niveles microscópicos, desde el nivel atómico o molecular (en unidades de nanómetros) hasta el nivel granular (en unidades de micrometros). La estructura de un material sintético da origen a su comportamiento macroscópico, de manera que cualquier cambio en las propiedades macroscópicas es el resultado del cambio en su arreglo microscópico.

Los materiales cerámicos se forman por los átomos o moléculas que están unidos entre sí por enlaces iónicos o covalentes direccionales, los cuales no permiten grandes desplazamientos entre los átomos o moléculas de los cerámicos resultándolos como materiales frágiles comparados con los metales o polímeros. El comportamiento mecánico de los cerámicos es elástico lineal en todo el rango de deformación, obedeciendo a la ley de Hooke generalizada,

$$\sigma = E \epsilon \quad (2.1)$$

donde  $\sigma$  es el esfuerzo y  $\epsilon$  es la deformación del material bajo pruebas de tensión o de compresión. La constante E, llamada el módulo de Young o constante de elasticidad del material, está relacionada en cierta medida con la fuerza interatómica o molecular del material. Como los enlaces iónicos o covalentes son fuertes, los materiales cerámicos en general tienen valores grandes del módulo de Young y sufren deformaciones elásticas pequeñas.

Los polímeros, como se mencionó en el capítulo anterior, son compuestos de macromoléculas formadas por las unidades repetitivas. Dependiendo de éstas y el medio ambiente, las energías de la unión entre las unidades monoméricas son aproximadamente 50-125 Kcal/mol, mientras que las máximas energías de la interacción secundaria entre cualesquiera dos unidades

repetitivas de diferentes cadenas moleculares son, en general, uno o dos órdenes de magnitud menor [10]. Esta gran diferencia entre las energías de enlaces primarios (cadena) y secundarios (intercadena) tiene importantes implicaciones en las propiedades y la microestructura de los polímeros.

Un ejemplo de la influencia del modo de integración de las macromoléculas en sus propiedades físicas se encuentra en las sustancias poliméricas amorfas llamados hules vulcanizados o entrecruzados. A pesar de su apariencia de sólidos, las moléculas poliméricas tienen energías de enlace secundario lo suficientemente bajas como para permitir una libertad de movimiento intermolecular por las excitaciones térmicas a temperatura ambiente. Por lo tanto estos materiales se comportan como un líquido. La elasticidad del hule deriva de los cambios de la entropía de largo alcance en la restricción del número probable de las configuraciones posibles de cadena, lo cual es diferente que una elasticidad convencional, como en el caso de los materiales cerámicos, que proviene de los desplazamientos interatómicos de extremadamente corto alcance. De la mecánica estadística y la termodinámica, se deduce la teoría de elasticidad del hule (ver, por ejemplo, refs. [11,12]), la cual predice que para el caso de las pruebas de tensión, la fuerza de retracción por unidad de área  $\tau$  (que es el esfuerzo de tensión) es una función de la elongación de la muestra,  $\alpha$ , expresada en la siguiente manera,

$$\tau = E (\alpha - 1/\alpha^2) \quad (2.2)$$

donde el módulo de Young para los materiales elastoméricos es igual a  $RTv_e/V_0$ , siendo  $R$  la constante de gas,  $T$  la temperatura absoluta del material,  $v_e$  el número efectivo de las cadenas en la red polimérica entrecruzada y  $V_0$  el volumen de la misma red. En otras palabras, la constante de elasticidad de los materiales elastoméricos es directamente proporcional, entre otras cosas, al grado de entrecruzamiento de la red polimérica ( $v_e$ ); esto es, mientras el número efectivo de las cadenas en la red es grande (o mayor grado de entrecruzamiento de la red), mayor es el módulo de Young del material, y consecuentemente el material se deforma menos bajo una carga determinada. Esta conclusión es de esperarse ya que un mayor grado de entrecruzamiento implica una menor longitud de las cadenas efectivas entre los puntos entrecruzados en la red y, por lo



tanto, dichas cadenas tienen mayor restricción en movimiento, resultando mayor rigidez.

Los compuestos del ácido poliacrílico con óxido metálico son materiales compuestos formados por una reacción química entre sus componentes. El resultado de esta reacción es la formación de una red tridimensionalmente entrecruzada. Por lo tanto, la unión interfacial de este tipo de materiales compuestos depende principalmente de la reacción química entre los constituyentes de los compuestos, del número de los puntos entrecruzados, de la rugosidad y del tamaño de grano de las partículas de los óxidos. Consecuentemente las propiedades macroscópicas, en especial el comportamiento mecánico que nos interesa, de los compuestos de APA-MO son manifestaciones de su estructura molecular.

## 2.2 ESTUDIOS PREVIOS SOBRE LA ESTRUCTURA Y EL COMPORTAMIENTO MECANICO DE LOS COMPUESTOS DE APA-MO

Entre los cementos polielectrolíticos, el compuesto del ácido poliacrílico con óxido de cinc fue estudiado con mayor detalle tanto en su estructura como en sus propiedades mecánicas. Se cree que en este material la combinación de los dos componentes es una reacción de iones de cinc con el ácido poliacrílico por medio de los grupos carboxílicos R-COOH. El cinc también puede reaccionar con los grupos carboxílicos de cadenas adyacentes del ácido y formar una estructura de cadena cruzada entre los iones. Así, el cemento endurecido se compone de partículas de óxido de cinc dispersas en una matriz de policarboxilato (ver Fig.2-1). Los grupos R-COOH que no participan en la reacción química podrían estar ligados a la superficie de un óxido, como la superficie de un diente, por quimisorción o quelato. Las propiedades de estos cementos dependen del grado de polimerización del ácido, el tamaño de partícula del óxido de cinc, y la presencia de otros iones tales como el magnesio o calcio en el óxido de cinc o en el compuesto como la segunda fase sólida [9].

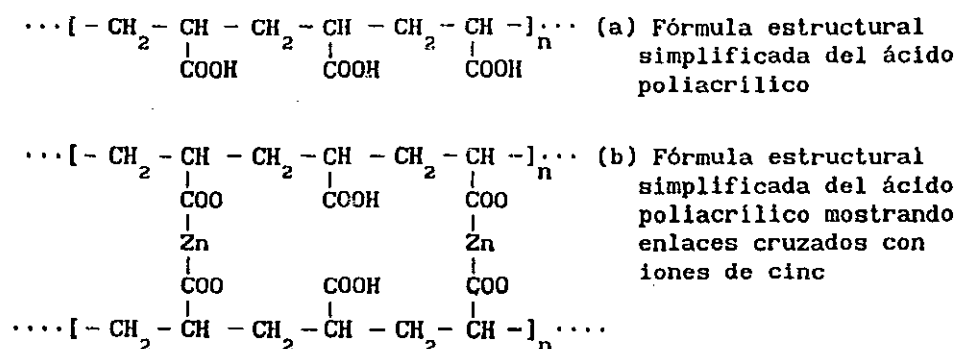


Fig.2-1 Fórmula estructural del ácido poliacrílico y su entrecruzamiento con los iones de cinc.

Para comprobar la hipótesis propuesta anteriormente, se observó en el espectro de difracción por rayos-X de nuestros trabajos preliminares, que la reacción entre el ácido poliacrílico con óxido de cinc no resultaba en la formación de ninguna nueva fase cristalina, consecuentemente los métodos de difracción de rayos-X en polvo y la microscopía tanto óptica como electrónica convencionales daban relativamente poca información sobre la estructura de los productos de dicha reacción. Esto motivó la selección de las técnicas alternativas para la caracterización de esta estructura.

El método más usual hasta la fecha para la caracterización de los productos de la reacción entre el ácido poliacrílico (APA) y los óxidos metálicos (MO) es el análisis por espectroscopía infrarroja debido al sensible cambio en las bandas características de absorción infrarroja de los grupos carbonilos del APA. En las referencias [13,14] se informa que para los compuestos de APA-MO, la banda de vibración alrededor de  $1710 \text{ cm}^{-1}$  de los grupos carbonilos del ácido poliacrílico se desplaza a  $1560 \text{ cm}^{-1}$  aproximadamente, indicando la formación de carboxilatos después de la absorción del APA en los óxidos metálicos. Los autores de dichos trabajos sugieren que la naturaleza catiónica de las superficies de los componentes inorgánicos es la causa principal de la absorción del polielectrolito aniónico. Sin embargo no se indica en estos trabajos la coordinación de los productos de la reacción química entre el ácido poliacrílico y los óxidos metálicos. Hasta el momento no se han reportado otras técnicas usadas en la determinación de la estructura de los compuestos de APA-MO.

Por otro lado, se han estudiado con mayor detalle las propiedades mecánicas de algunos cementos polielectrolíticos [15-18]. Dichos compuestos se comportan en aire como materiales cerámicos porosos, tales como los cementos hidráulicos. Esto es, la respuesta a una carga de compresión o tensión es elástica lineal con poca deformación; la resistencia de este tipo de materiales aumenta con el tiempo de curado y disminuye con el incremento de su porosidad total. En el trabajo de Padilla y sus colaboradores [15] se demostraron que hay dos parámetros experimentales importantes para controlar la resistencia mecánica de los compuestos del ácido poliacrílico con óxido de cinc (APA-ZnO): el cociente entre ZnO y APA y el tiempo de endurecimiento. Se encontró además una ecuación empírica de la resistencia mecánica de dicho compuesto como función de estos parámetros. En el otro trabajo [16], se estudió la porosimetría de los cementos APA-ZnO, y se concluyó que una menor porosidad total de estos materiales correspondería a una mayor resistencia mecánica, lo cual es una relación empírica universal para la mayoría de los materiales porosos [16a].

Los materiales cerámicos son intrínsecamente frágiles. La deformación de estos materiales son tan pequeñas que no se observa ninguna respuesta plástica en las curvas de esfuerzo-deformación. Los científicos de distintas disciplinas en el campo de ciencia de los materiales han estudiado intensamente los mecanismos de la fractura en los materiales cerámicos durante los últimos veinte años, para que en un futuro cercano se puedan preparar cerámicas con mayor ductilidad. Siguiendo la misma idea, Hill y sus colaboradores [17] intentaron estudiar el mecanismo de la fractura en los cementos de vidrio-ionómero, una familia similar a los cementos polielectrolíticos. Analizaron la influencia del peso molecular del ácido poliacrílico (APA) en las propiedades mecánicas de los cementos de vidrio-ionómero, y encontraron que la tenacidad de fractura, la resistencia de flexión y el tamaño de la grieta inherente de estos cementos se incrementan con el peso molecular de APA, mientras que el módulo de Young permanece casi constante. Sin embargo, los mejoramientos de las propiedades mencionadas no son tan grandes como predice el modelo propuesto para describir el mecanismo de fractura en los termoplásticos. Esta discrepancia se debe posiblemente, de acuerdo con los autores del

trabajo, a los débiles entrecruzamientos iónicos formados durante la reacción del cemento.

Siendo materiales compuestos de cerámicos y polímeros, las condiciones ambientales, como la temperatura o la humedad, pueden afectar las propiedades mecánicas de los compuestos de APA-MO. En el trabajo de Crisp *et al.* [18], que se trata de las propiedades mecánicas de los compuestos del ácido poliacrílico con los minerales de ortosilicatos y pirosilicatos, se encontraron que la resistencia mecánica de estos compuestos cambia con la humedad ambiental y para ciertos cationes, tal como el magnesio, el cambio es más severo. Esto nos indica que las propiedades químicas de los componentes en los compuestos de APA-MO son un factor primordial en la interrelación estructura-comportamiento mecánico, lo cual es cierto para todos los materiales compuestos formados por uniones químicas entre sus constituyentes.

### 2.3 METAS ESPECIFICAS DEL TRABAJO DE INVESTIGACION

Del breve resumen de los trabajos previos sobre la estructura y las propiedades mecánicas de los cementos polielectrolíticos, se encuentra un número cuantioso de incógnitas que quedan por contestar. Por ejemplo, en la determinación de la estructura de los compuestos de APA-MO se necesita conocer con mayor claridad tanto la naturaleza de la unión entre el metal y los grupos carboxílicos del APA como el arreglo microscópico de estos productos de reacción con distintos métodos de caracterización. Los factores que influyen en las propiedades mecánicas de los compuestos bajo estudio son numerosos incluyéndose, entre ellos, la naturaleza química de los componentes y los métodos de preparación de estos materiales. El mecanismo de fractura de los cementos polielectrolíticos es casi desconocido y es necesario realizar más estudios con el fin de poder mejorar su tenacidad de fractura.

Todo esto nos estimula a profundizar nuestro conocimiento sobre la relación entre la estructura molecular y/o microscópica y las propiedades mecánicas de los compuestos de ácido poliacrílico con óxidos metálicos. En

particular queremos llevar a cabo un trabajo de investigación destinado a profundizar el conocimiento sobre la relación entre la estructura molecular y el comportamiento mecánico de estos compuestos, pero desde el punto de vista fisicoquímico. Por la limitación de las técnicas de caracterización a nuestro alcance, se proponen las siguientes metas específicas para el presente trabajo:

(1) Conocer, como el primer paso, la estructura y las características fisicoquímicas más relevantes de las materias primas que son el ácido poliacrílico (APA) y los óxidos metálicos (MO) (Capítulo 3).

Para ello se hace un breve resumen sobre los conocimientos de estas materias encontrados en la literatura. Entre ellos, la estructura molecular del ácido poliacrílico es sumamente importante para los trabajos posteriores sobre la caracterización de los compuestos de APA-MO. Con el método de espectroscopia infrarroja, se puede identificar la estructura del ácido poliacrílico comercial que se emplea en el trabajo. Los óxidos metálicos que se utilizan son también productos comerciales. Sin embargo algunos de ellos no reaccionan con el APA quizás por el mayor tamaño de partículas. Por eso se preparan en el laboratorio los óxidos de aluminio, cobre y cobalto por el método de precipitado. Se analiza la estructura de los óxidos metálicos tanto comerciales como obtenidos en el laboratorio por la espectroscopia infrarroja y por la difracción de rayos-X.

(2) Estudiar la estructura molecular de los productos de la reacción química entre el ácido poliacrílico y óxidos metálicos (Al, Ca, Co, Cu, Mg, Zn, y Nd) (Capítulo 3).

Se escogen dichos óxidos metálicos por dos razones: primero, los metales son divalentes o trivalentes para facilitar la comparación de las estructuras de los productos de reacción entre el APA y MO; segundo, excepto el neodimio, todos los elementos metálicos existen, de una forma u otra, en el ser vivo, recordándose que los materiales de nuestro interés deben ser biocompatibles.

El método experimental convencional para la caracterización de la estructura de los compuestos de APA-MO es la espectroscopia infrarroja en

el intervalo espectral comprendido entre  $4800\text{ cm}^{-1}$  y  $300\text{ cm}^{-1}$ . Utilizando un modelo empírico, es posible encontrar la estructura de coordinación de las sales de carboxilato formadas entre el ácido poliacrílico y los óxidos metálicos.

(3) Proponer la estructura molecular de los compuestos de APA-MO; observar su estructura microscópica usando el microscopio electrónico, y determinar su estabilidad térmica por el análisis térmico (Capítulo 4).

Con los resultados de análisis de espectroscopía infrarroja, junto con los de la difracción de rayos-X en polvo, se propone una estructura molecular de los productos de reacción, los cuales se encuentran uniendo la cadena de hidrocarburo del polímero acrílico y la superficie de los granos de óxidos metálicos en los compuestos de APA-MO. La morfología de estos compuestos será analizada por el microscopio electrónico de barrido (SEM). Por tener un componente orgánico (APA), los compuestos de APA-MO son muy sensibles al cambio de la temperatura, por tanto, es importante conocer su estabilidad térmica. Los análisis térmicos que se empleará en este trabajo es la termogravimetría (TGA) y la calorimetría diferencial de barrido (DSC).

(4) Estudiar el comportamiento mecánico de los compuestos de APA-MO a través de las pruebas de tensión bajo diferentes condiciones de curado y para distintos intervalos de tiempo de curado (Capítulo 5).

Los compuestos de APA-MO son materiales formados por reacción química entre la solución del ácido poliacrílico y los polvos de los óxidos metálicos. Por tanto sus propiedades mecánicas tales como el módulo de Young y la resistencia a la tensión aumentan con el tiempo de curado hasta llegar a su valor de equilibrio.

Por otro lado, las propiedades macroscópicas de los materiales poliméricos orgánicos, a diferencia de los compuestos inorgánicos, son mucho más susceptibles al cambio de las condiciones ambientales. En este trabajo sólo se considera el efecto de saturación con el agua en el comportamiento mecánico de los compuestos de APA-MO.

(5) Comparar los resultados de las pruebas de tensión del compuesto de APA-MgO sumergido en agua con la predicción de la teoría de hinchamiento para los polímeros entrecruzados; comparar el efecto de la rapidez de deformación en su comportamiento mecánico con el fenómeno de superplasticidad (Capítulo 6).

Aunque es imposible, en un espacio limitado, conocer completamente la estructura y el comportamiento mecánico de los compuestos del ácido poliacrílico con óxidos metálicos, con el presente trabajo se intentará encontrar las características más relevantes y profundizar nuestros conocimientos sobre dicho tema.

### 3. OBTENCION Y CARACTERIZACION DE LOS COMPUESTOS DEL ACIDO POLIACRILICO CON OXIDOS METALICOS

En este capítulo se reportan las características físicas y químicas importantes del ácido poliacrílico (APA) y los óxidos metálicos (MO) empleados y se analiza la estructura de los productos de reacción entre ellos.

#### 3.1 ACIDO POLIACRILICO

El ácido poliacrílico (APA) es un ácido carboxílico débil, soluble en agua, cuya fórmula molecular unitaria es  $-\text{CH}_2-\text{CHCOOH}-$ . La temperatura de transición vítrea del ácido poliacrílico sólido es  $126^\circ\text{C}$ , determinada por



las mediciones del análisis térmico diferencial [19], esto es, cuando se calienta el APA sólido arriba de esta temperatura, el material pasa de un estado amorfo a un estado viscoelástico.

Se pueden caracterizar los polímeros en términos de su configuración, o sea, el orden geométrico de las unidades monoméricas a lo largo de la cadena del polímero. Un polímero tiene: (1) una configuración atáctica si sus unidades repetitivas están unidas cabeza a cabeza o cola a cola (Fig.3-1a); (2) una configuración isotáctica si sus unidades repetitivas tienen la misma configuración (Fig.3-1b); y (3) una configuración sindiotáctica si las unidades repetitivas vecinas tienen configuraciones espaciales opuestas (Fig.3-1c).

Los polímeros que poseen las configuraciones isotáctica y sindiotáctica son estereoregulares. La capacidad y el grado de cristalización de cualquier polímero depende esencialmente del grado de ordenamiento geométrico en sus moléculas. Se han observado que los polímeros con la configuración atáctica son no-cristalizables, y los de la configuración isotáctica o la sindiotáctica lo son. Además, la estereoregularidad afecta a la solubilidad de los polímeros. Los ácidos poliacrílicos comerciales son, en su mayoría, lineares y atácticos [19]. Esta forma configuracional del ácido es soluble en disolventes polares como el agua, metanol, etanol, dioxano, etileno, glicol, 2-metoxietanol, y ácido acético, pero es insoluble en disolventes no polares como el cloroformo, dietil éter, alcanos, hidrocarburos aromáticos, entre otros. En cambio los ácidos poliacrílicos con las formas estereoregulares (la isotáctica y la sindiotáctica) son mucho menos solubles en agua.

Los estudios de espectroscopía vibracional muestran que el ácido poliacrílico en agua posee una conformación zigzag, en donde no se observan los enlaces de hidrógeno inter- e intramolecular [20]. En la neutralización del ácido, ocurre una transición de una estructura más regular a una menos regular en el intervalo del grado de ionización  $\alpha=0.2-0.5$ . El espectro de absorción infrarroja del polímero sólido fue obtenido por Bardet y sus colaboradores [21] en la región  $800-1500\text{ cm}^{-1}$  y por Katchalsky y Eisenberg [19] en la región  $1000-1800\text{ cm}^{-1}$ . Miller y sus colaboradores [19] indican que no hay diferencia entre los espectros

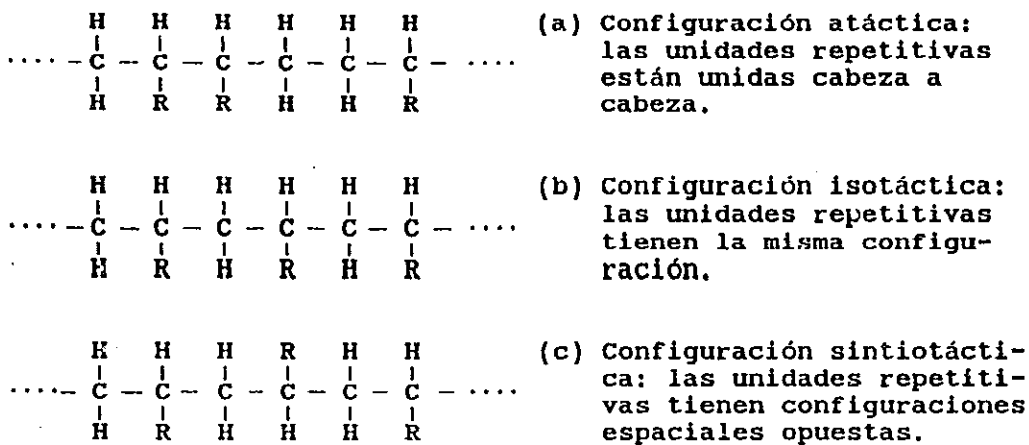


Fig.3-1 Configuraciones geométricas de los polímeros

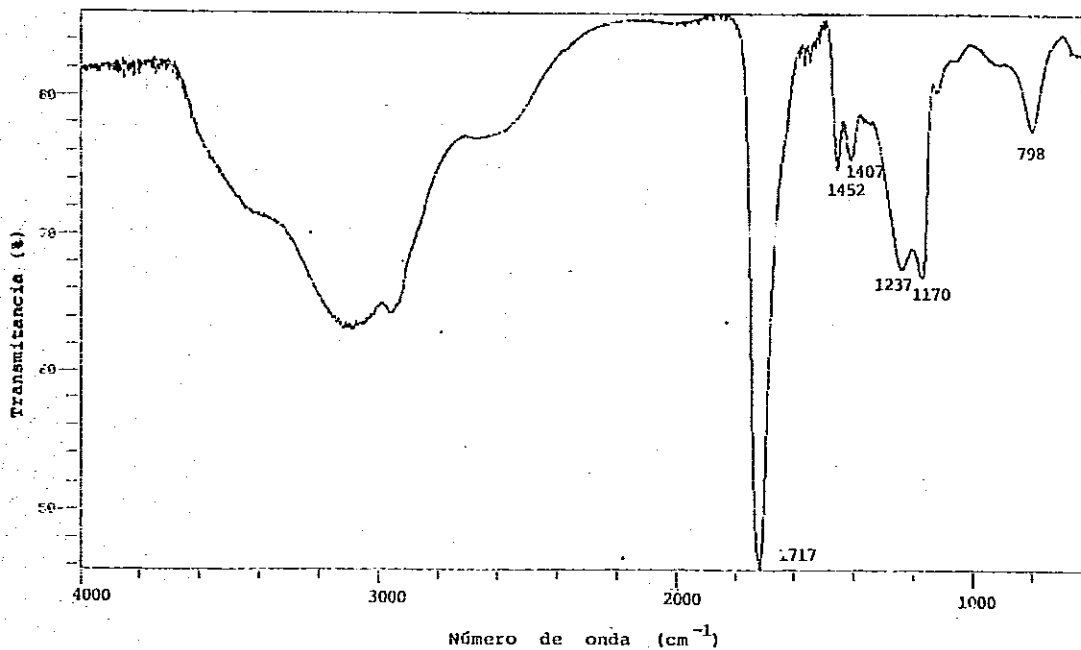


Fig.3-2 Espectro infrarrojo del ácido poliacrílico

Infrarrojos de las películas de APA isotácticas cristalizadas y no cristalizadas, o bien entre aquellos polímeros isotácticos amorfos y los atácticos. Monjol [19] ha señalado que las dos formas estereoregulares de APA pueden distinguirse por medio de sus espectros infrarrojos en que la forma isotáctica tiene una banda en  $935\text{ cm}^{-1}$  y dos bandas de igual intensidad en  $1215\text{ cm}^{-1}$  y  $1270\text{ cm}^{-1}$ , mientras la forma sindiotáctica carece la primera y tiene sólo una banda en  $1240\text{ cm}^{-1}$ .

En el presente trabajo se emplea un espectrofotómetro Nicolet 5PC FT-IR para obtener los espectros de absorción infrarroja del ácido poliacrílico, así como para los de los compuestos del ácido con óxidos metálicos. Los espectros se registraron en un intervalo espectral de número de onda de  $4000\text{ cm}^{-1}$  a  $300\text{ cm}^{-1}$ . El fundamento de la espectroscopía infrarroja se encuentra en el Apéndice A. Se puede consultar en las refs. [22-24] sobre la técnica de infrarrojo por la transformada de Fourier (FT-IR)

En la Fig.3-2 se muestra el espectro infrarrojo (IR) entre  $4000$  y  $600\text{ cm}^{-1}$  para el ácido poliacrílico del peso molecular promedio de 90,000 (Aldrich), disuelto en la solución acuosa de concentración 25% de peso del APA sólido. Las muestras de APA para el análisis por espectroscopía infrarroja, se preparan en forma de película disolviendo una gota de la solución de APA en metanol, depositando la nueva solución sobre una ventana del bromuro de potasio y evaporando finalmente el metanol en una corriente de aire.

La asignación de las bandas de IR del ácido poliacrílico se presenta en la tabla 3-1. Las bandas cercanas de  $3420\text{ cm}^{-1}$  pueden asociarse con los estiramientos simétrico y asimétrico del agua. La banda en  $2960\text{ cm}^{-1}$  se asigna al estiramiento de CH, anotada como  $\nu(\text{CH})$  [21]. La banda de absorción alrededor de  $2650\text{ cm}^{-1}$  se considera como la vibración del grupo OH, caso típico del enlace de hidrógeno en los ácidos carboxílicos [25]. La absorción muy fuerte en  $1717\text{ cm}^{-1}$  es la banda de estiramiento del grupo carbonilo C=O. La banda en  $1450\text{ cm}^{-1}$  se debe al doblamiento del grupo  $\text{CH}_2$ , asignada a  $\delta(\text{CH}_2)$  [21]. Además las bandas de absorción infrarroja en  $1407\text{ cm}^{-1}$  y  $1237\text{ cm}^{-1}$  se asocian con el acoplamiento entre el modo de doblamiento en plano del grupo OH y el estiramiento del grupo C-O, ambos del grupo carboxilo COOH [25,26].

Teniendo en cuenta que las bandas de absorción infrarroja son transiciones entre diferentes estados de energía en las moléculas, el peso molecular (PM) del ácido poliacrílico no debe de afectar substancialmente al espectro de absorción en el infrarrojo. Para comprobar esto, se obtuvo el espectro infrarrojo para el APA de peso molecular promedio igual a 120,000 (de concentración 30% del APA sólido en solución acuosa, proporcionado por BASF Mexicana) y resultó uno idéntico al del APA de PM 90,000 de marca comercial "Aldrich".

Finalmente, para evaluar el efecto de la ventana en los espectros infrarrojos del ácido poliacrílico, se repite el mismo proceso de la preparación de la película del mismo APA en una ventana de cloruro de plata AgCl. La diferencia de esta ventana y el bromuro de potasio KBr está en que el cloruro de plata es insoluble en agua, mientras que el bromuro de potasio sí se disuelve en agua. Por lo tanto si se deposita una solución acuosa en una celda de KBr, podría ocurrir un intercambio iónico entre los iones de la muestra en solución y los iones  $K^+$ . Se nota que el espectro obtenido con el APA sobre la ventana del cloruro de plata es casi idéntico que el del mismo sobre la celda del bromuro de potasio, excepto por un ligero cambio de intensidad relativa entre las bandas débiles en 1237 y 1170  $cm^{-1}$ . Esto implica que el cambio de la ventana sólo conduce el cambio de índice de refracción en la absorción infrarroja y no el efecto de intercambio iónico entre la muestra de APA y el bromuro de potasio. De aquí se puede concluir que el espectro del ácido poliacrílico que se muestra en la Fig.3-2 es representativo del APA utilizado en este trabajo.

TABLA 3-1

ASIGNACION DE LAS BANDAS DE ABSORCION INFRARROJA  
DEL ACIDO POLIACRILICO (Aldrich, PM = 90,000)

Banda (cm <sup>-1</sup> )	Asignación	Referencia
3417 f,a	$\nu(\text{OH}), (\text{H}_2\text{O})_{\text{as}}$ y $(\text{H}_2\text{O})_{\text{s}}$	[26a]
3122		
2956	$\nu(\text{OH})$ de -COOH	[25]
1717 mf	$\nu(\text{CO})$	[13,21,25-27]
1453 m	$\delta(\text{CH}_2)$	[13,21,25-27]
1407 m	$\delta(\text{OH})+\nu(\text{CO})$	[25,26]
1237 m	$\delta(\text{OH})+\nu(\text{CO})$	[26]
1170 m	$\delta(\text{OH})$	[14]
1114 d	$\nu(\text{C}-\text{CH}_2)$	[21]
1060 d		
798 m	$\delta(\text{COOH})$	[27]
629 d		

Notas sobre la tabla 3-1:

f: banda fuerte

a: banda ancha

mf: banda medio fuerte

m: banda media

d: banda débil

$\nu$ : estiramiento

$\nu(\text{OH}), (\text{H}_2\text{O})_{\text{as}}$  y  $(\text{H}_2\text{O})_{\text{s}}$ : estiramientos asimétrico  
y simétrico de OH del H<sub>2</sub>O

$\delta$ : deformación

## 3.2 OXIDOS METALICOS

Los óxidos metálicos tienen en general una naturaleza básica aunque de intensidad variable según su posición en la tabla periódica. Otro factor importante a considerar es la valencia del átomo metálico en el óxido. Los utilizados en este trabajo van desde los francamente básicos como el CaO hasta los de comportamiento anfotérico como el ZnO y el  $Al_2O_3$ , a saber, los óxidos de cinc, calcio, magnesio, cobre, aluminio, neodimio y cobalto.

La descripción general de los óxidos mencionados se encuentra en la tabla 3-2. El óxido de calcio fue de marca comercial "Analit", de pureza 92.7%, el óxido de magnesio y el de cinc, de "Baker", con una pureza de 99.9% y 99.99% respectivamente, y el óxido de neodimio, de "Aldrich", de 99.99%. Otros fueron preparados en nuestro laboratorio: el óxido de cobre, el de cobalto y el hidróxido de aluminio. El óxido de cobre se obtuvo por descomposición térmica de la malaquita,  $Cu_2CO_3(OH)_2$ , a  $350^\circ C$ . El polvo de CuO así obtenido presenta mayor porosidad y menor tamaño de grano comparando con los óxidos de cobre comerciales. El óxido de cobalto se preparó a partir de la solución de cloruro de cobalto hidratado,  $(CoCl_2 \cdot 6H_2O)$ , de concentración 2N y la solución de hidróxido de sodio de 4N. El precipitado es el hidróxido de cobalto  $Co(OH)_2$  (II), de color azul, y al oxidarlo a  $150^\circ C$  se convierte en el hidróxido óxido de cobalto  $CoO(OH)$  (III), de color café oscuro [28,29]. Los espectros de difracción de rayos-X en polvo indican que los óxidos de cobre y cobalto obtenidos en nuestro laboratorio son cristalinos.

La obtención del hidróxido de aluminio es más complicada debido a la complejidad del proceso de hidrólisis de aluminio [31-33]. Por ser un óxido trivalente de utilizado ampliamente en la industria cerámica, se describe con mayor detalle su preparación y caracterización en la sección 3.2.1.

Como verá en la sección 3.3, cuando ocurre una reacción química entre el ácido poliacrílico y los óxidos metálicos, se produce un cambio notable en el espectro infrarrojo en la zona comprendida entre  $1700\text{ cm}^{-1}$  y  $1000\text{ cm}^{-1}$ . En cambio las bandas características de los óxidos metálicos en los

TABLA 3-2

DESCRIPCION GENERAL DE LOS OXIDOS METALICOS

Oxido	CaO	CuO	MgO	ZnO	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CoO(OH)	Al <sub>hid</sub>
Peso fórmula (g/ml)	56.08	79.54	40.30	81.38	336.48	91.93	78.00 <sup>a</sup>
Punto de fusión (°C) (30a)	2614	1326	2852	1975	1900	desc. <sup>b</sup>	desc.
Carácter básico	fuerte	medio	medio	anfótero	medio	anfótero	anfótero
Número de coordinación del catión (Å) (30)	6	4	6	4	6	6	6 4
Radio iónico del catión (30)	1.14	0.71	0.86	0.74	1.12	0.75	0.675 <sup>c</sup> 0.53 <sup>d</sup>
Carga parcial en el oxígeno (30b)	-0.56	-0.32	-0.50	-0.29		-0.40 <sup>e</sup>	-0.31 <sup>f</sup>

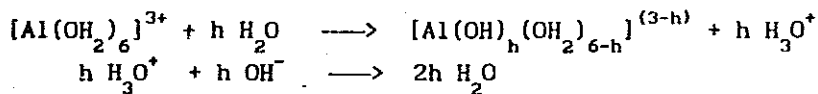
Nota sobre la tabla 3-2:

- a. Se supone que el precipitado de aluminio Al<sub>hid</sub> tiene el peso fórmula igual al de Al(OH)<sub>3</sub>.
- b. Se descompone.
- c. Para el número de coordinación de aluminio igual a 6.
- d. Para el número de coordinación de aluminio igual a 4.
- e. Para el compuesto CoO.
- f. Para el compuesto Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

espectros infrarrojos se encuentran en su mayoría entre  $800\text{ cm}^{-1}$  y  $300\text{ cm}^{-1}$  [34], en donde no se observan cambios notables de las bandas de absorción que pudieran ser producidos por los productos de la reacción química entre el APA y los óxidos. Por esta razón no se presentan aquí los espectros infrarrojos de los óxidos metálicos.

### 3.2.1 SINTESIS Y CARACTERIZACION DE LOS PRECIPITADOS DE ALUMINIO

El aluminio, el segundo metal más abundante en la tierra, exhibe un único estado de oxidación trivalente en sus compuestos y en solución. El ion  $\text{Al}^{3+}$ , con un radio iónico de 0.5A, tiene un número de coordinación en solución acuosa seis y está presente como especie no hidrolizada en la forma  $[\text{Al}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$  por debajo de pH3. Con el incremento de pH, el  $[\text{Al}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$  se hidroliza extensamente según la Ref. [31]:



donde h se define como la razón molar de hidrólisis, que es equivalente al cociente OH/Al de acuerdo con la reacción neta (la suma de las dos reacciones anteriores). La condensación subsecuente resulta en hidróxidos polinucleares u oxo-hidróxidos, que aparentan ser estables indefinidamente pero en realidad son metaestables con respecto a la precipitación de la bayerita  $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$ .

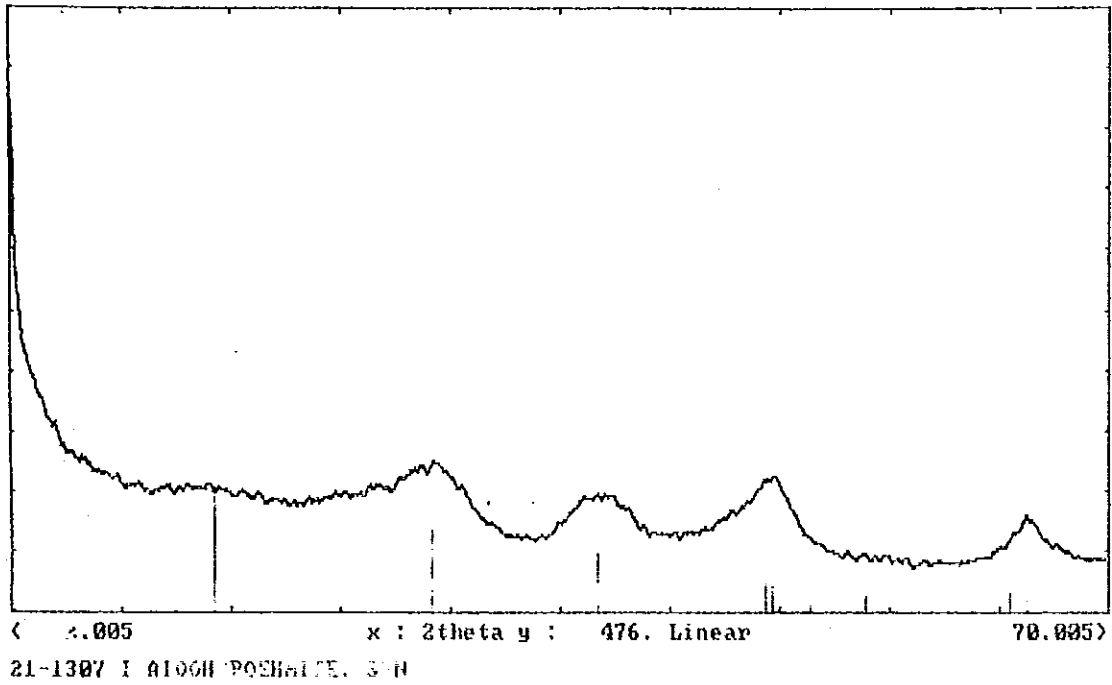
Los resultados potenciométricos de Baes y Mesmer [31,35] son consistentes con dos especies polinucleares pequeñas cuando el valor h es menor a dos,  $[\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_4]^{4+}$  y  $[\text{Al}_3(\text{OH})_4(\text{OH}_2)_9]^{5+}$ , y cuando se hace más básico el medio, aparece una especie polinuclear  $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$ , el ion  $\text{Al}_{13}$ . La existencia tanto del dímero como del ion  $\text{Al}_{13}$  ha sido confirmada por cristalografía de rayos-X de las sales de sulfato correspondientes. Arriba de  $h=2.46$  (el valor teórico de  $\text{Al}_{13}$ ), ocurre una precipitación rápida de una fase altamente condensada y amorfa o poca cristalina. Esta fase es pseudo-boehmita (o boehmita gelatinosa) cuyo patrón de difracción de rayos-X muestra bandas anchas que coinciden con las reflexiones de la



boehmita bien cristalizadas,  $\gamma$ -AlO(OH), pero desplazadas a grados de mayor espaciamento interplanar, lo cual es consistente con la intercalación o asociación de agua.

La precipitación del hidróxido de aluminio proviene de diferentes procesos de preparación, tanto en la opción de la sal empleada (cloruro, nitrato, sulfato, etc.) como en la opción del precipitante alcalino (NaOH,  $\text{NH}_4\text{OH}$ ). En nuestro caso, se obtiene el precipitado de hidróxido de aluminio a partir de la reacción entre la solución del sulfato de aluminio hidratado,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ , y la solución de hidróxido de amonio, ambas de concentración 0.1M. En los patrones de difracción de rayos-X se observa que los precipitados de aluminio obtenidos en nuestro caso son totalmente amorfos excepto para el obtenido de la solución con pH final igual a 9, o simplemente llamado el de pH9, cuyo patrón de difracción de rayos-X muestra un espectro de boehmita gelatinosa o pseudo-boehmita (Fig.3-3). Para poder verificar las especies formadas en los precipitados con pH menor de 9 se evalúa su razón molar de Al/OH usando la titulación potenciométrica [32].

Para ello se toma un volumen medido de una solución de  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  de concentración conocida y se le va añadiendo, gota a gota, la solución básica, de  $\text{NH}_4\text{OH}$  en nuestro caso, a la vez que se registra el pH de la solución. Con los valores obtenidos se construye una gráfica del pH frente al volumen de  $\text{NH}_4\text{OH}$  añadido. Además, conociendo la concentración inicial de  $\text{Al}^{3+}$  en la solución y el pH después de cada adición de la base, se puede calcular la relación OH/Al en función del pH de la solución. En la Fig.3-4 se muestra la curva de titulación de la solución del sulfato de aluminio de 0.1M con la solución de hidróxido de amonio de la misma concentración. Se define el cociente de oxhidrilo al aluminio en el precipitado inicial como el punto en donde más adición del hidróxido de amonio causa un incremento brusco en pH, reflejando la permanencia de los iones oxhidrilos en la solución [32]. Esto es, después de este punto los oxhidrilos no se incorporan a la especie iónica de aluminio. En nuestro caso este cociente es 2.15, que se aproxima con el valor obtenido en la ref.[32], en donde se usan diferentes concentraciones tanto de la sal de aluminio como del hidróxido. De las discusiones en la ref.[32], el valor 2.30 del cociente del oxhidrilo al aluminio y con la curva de la



**Fig. 3-3** Espectro de difracción de rayos-X en polvo del precipitado de aluminio hidrolizado con pH9. El borde muestra una fase de sudo-boehmita. Las líneas cortas indican el espectro de la fase cristalina de boehmita  $\text{AlO}(\text{OH})$ .

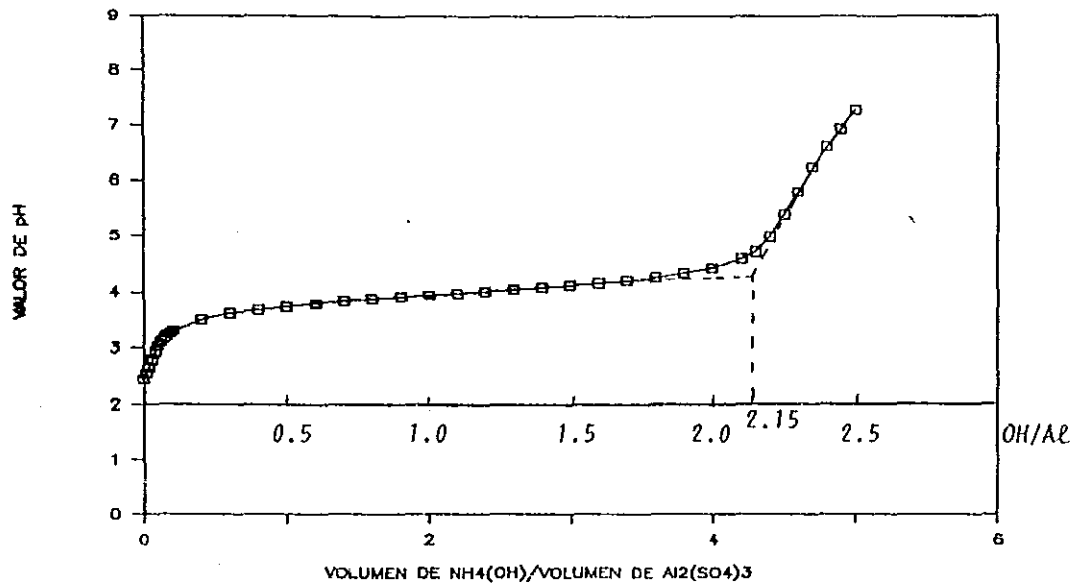


Fig. 3-4 Curva de titulación de la solución de sulfato de aluminio  $Al_2(SO_4)_3$ , de 0.1 M, por la solución de amonio de 0.1 M.

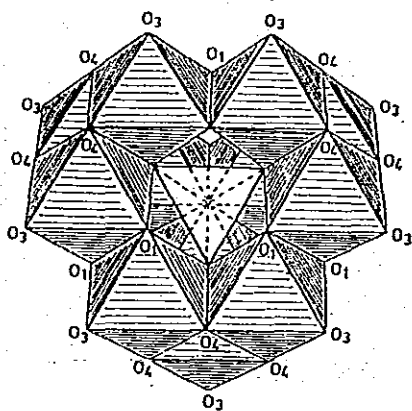


Fig. 3-5 Estructura esquemática,  $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{+7}$ . Los doce octaedros  $(AlO_6)$  están unidos por medio de las 6 orillas comunes. El tetrahedro de los átomos de oxígeno en el centro del grupo contiene el átomo de aluminio con número de coordinación 4 (31, 36b).

titulación del sistema de sulfato sugiere una fórmula empírica aproximada de  $\text{Al}(\text{OH})_{2.30}(\text{SO}_4)_{0.35}$  para los precipitados a pH menor o cercano 7, a que correspondería a la relación de la especie polinuclear con 13 iones de aluminio (Fig.3-5) [36 y 36a]. De hecho para los precipitados de aluminio con pH entre 4 y 7, el producto final del hidrólisis de aluminio es básicamente el ion  $\text{Al}_{13}$  [31].

En el proceso que se acaba de presentar para la síntesis de hidróxidos de aluminio, los precipitados obtenidos a partir del sulfato de aluminio y el hidróxido de amonio siempre contienen los iones sulfato  $\text{SO}_4^{2-}$ , que no se pueden remover por lavado y aparecen en el espectro infrarrojo del precipitado en polvo [37]. En la figura 3-6 se muestran las bandas de absorción infrarroja de los precipitados de hidróxido de aluminio, obtenidos con diferentes pH: (a) pH=4.5, (b) pH≈7, y (c) pH≈9, por la precipitación del sulfato de aluminio y el hidróxido de amonio en las condiciones ya indicadas. Se observa que los espectros infrarrojos de estos precipitados difieren en la zona del número de onda entre 1200 y 300  $\text{cm}^{-1}$ . La tabla 3-3 muestra la asignación de las bandas de IR para los hidróxidos de aluminio. Estas son:

- (1) Las bandas alrededor de 3450  $\text{cm}^{-1}$  son las de estiramientos simétrico y asimétrico de agua, anotada por  $\nu(\text{H}_2\text{O})$ , y las que están en 1638  $\text{cm}^{-1}$  son la de la deformación de agua,  $\delta(\text{H}_2\text{O})$ .
- (2) Las bandas débiles alrededor de 1400  $\text{cm}^{-1}$  son de los iones amonio  $\text{NH}_4^+$ .
- (3) Como las bandas del ion  $\text{OH}^-$  están cerca de 3600  $\text{cm}^{-1}$ , es posible que las bandas de  $\text{OH}^-$  de los hidróxidos de aluminio estén encimadas con las del agua libre. Comparando con este último, los hidróxidos no tienen el modo vibracional de la deformación H-O-H cerca de 1600  $\text{cm}^{-1}$ ; más aún, los complejos hidróxidos exhiben el modo de la deformación M-O-H a una frecuencia menor a 1200  $\text{cm}^{-1}$  [22].
- (4) Las bandas alrededor de 1140  $\text{cm}^{-1}$  y 614  $\text{cm}^{-1}$ , junto con la banda débil en 980  $\text{cm}^{-1}$  podrían asignarse al ion sulfato por las siguientes razones: primero, el ion  $\text{SO}_4^{2-}$  se absorbe en los precipitados de los hidróxidos de aluminio [38]; y segundo, el ion libre  $\text{SO}_4^{2-}$  tiene dos bandas fuertes de

absorción activas en infrarrojo: una en 1104 y otra en 613  $\text{cm}^{-1}$  [22]. Esto se ha comprobado con los espectros de las soluciones de los mismos precipitados bajo estudio. Sin embargo de acuerdo con la ref. [22], cuando se forma un complejo de sulfato, por ejemplo el sulfato de cobalto  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , aparece una nueva banda débil en 973  $\text{cm}^{-1}$  y las bandas características del ion sulfato se desplaza de 1104  $\text{cm}^{-1}$  a 1130-1140  $\text{cm}^{-1}$ . Por lo tanto se supone, en este caso, que la nueva banda en 980  $\text{cm}^{-1}$  se debe a la formación de una sal de sulfato de aluminio en los precipitados de aluminio.

Por otra parte, se observa que existen variaciones en la forma de las bandas de absorción de los iones sulfato para los precipitados con distintos pH. La intensidad relativa de la banda alrededor de 1140  $\text{cm}^{-1}$ , comparando con la banda en 611  $\text{cm}^{-1}$ , disminuye conforme crece el valor de pH del precipitado, lo cual implicaría una disminución de la cantidad de los iones sulfatos ligados en los precipitados de aluminio. Esto se atribuiría posiblemente a la alta basicidad del medio que disuelven los iones sulfatos en el precipitado de aluminio. Pero cabe notar que si esta suposición es válida, la banda de absorción alrededor de 611  $\text{cm}^{-1}$  se debería a una superposición de las vibraciones de los iones sulfato y las de otros iones, que podrían ser probablemente, como se verá en la siguiente sección, las vibraciones de los enlaces Al-O.

TABLA 3-3  
 ASIGNACION DE LAS BANDAS DE ABSORCION INFRARROJA  
 DE LOS HIDROXIDOS DE ALUMINIO

pH 4-5	pH 5-8	pH 9	Asignación
3450 f,a	3450 f,a	3450 f,a	$\nu(\text{H}_2\text{O})$
1638 m	1638 m	1635 m	$\delta(\text{H}_2\text{O})$
1400 md	1403 md	1400 md	$\delta_d(\text{NH}_4^+)$
1143 mf	1142-1126 mf	-	$\nu_d(\text{SO}_4^{2-})$
1085 mf	-	1073 f	$\nu_d(\text{SO}_4^{2-})$
987 d	980 d	914 d	$\nu_s(\text{SO}_4^{2-})$
674 mf	-	-	
611 mf	612 mf	623 mf	$\delta_d(\text{SO}_4^{2-})$
428 d			
359 d	358-363 d	366 d	

Nota sobre la tabla 3-3:

- f: banda fuerte
- a: banda ancha
- mf: banda medio fuerte
- m: banda media
- md: banda medio débil
- d: banda débil
- $\nu$ : estiramiento
- $\nu_d$ : estiramiento con doblamiento
- $\nu_s$ : estiramiento simétrico
- $\delta$ : deformación
- $\delta_d$ : deformación con doblamiento

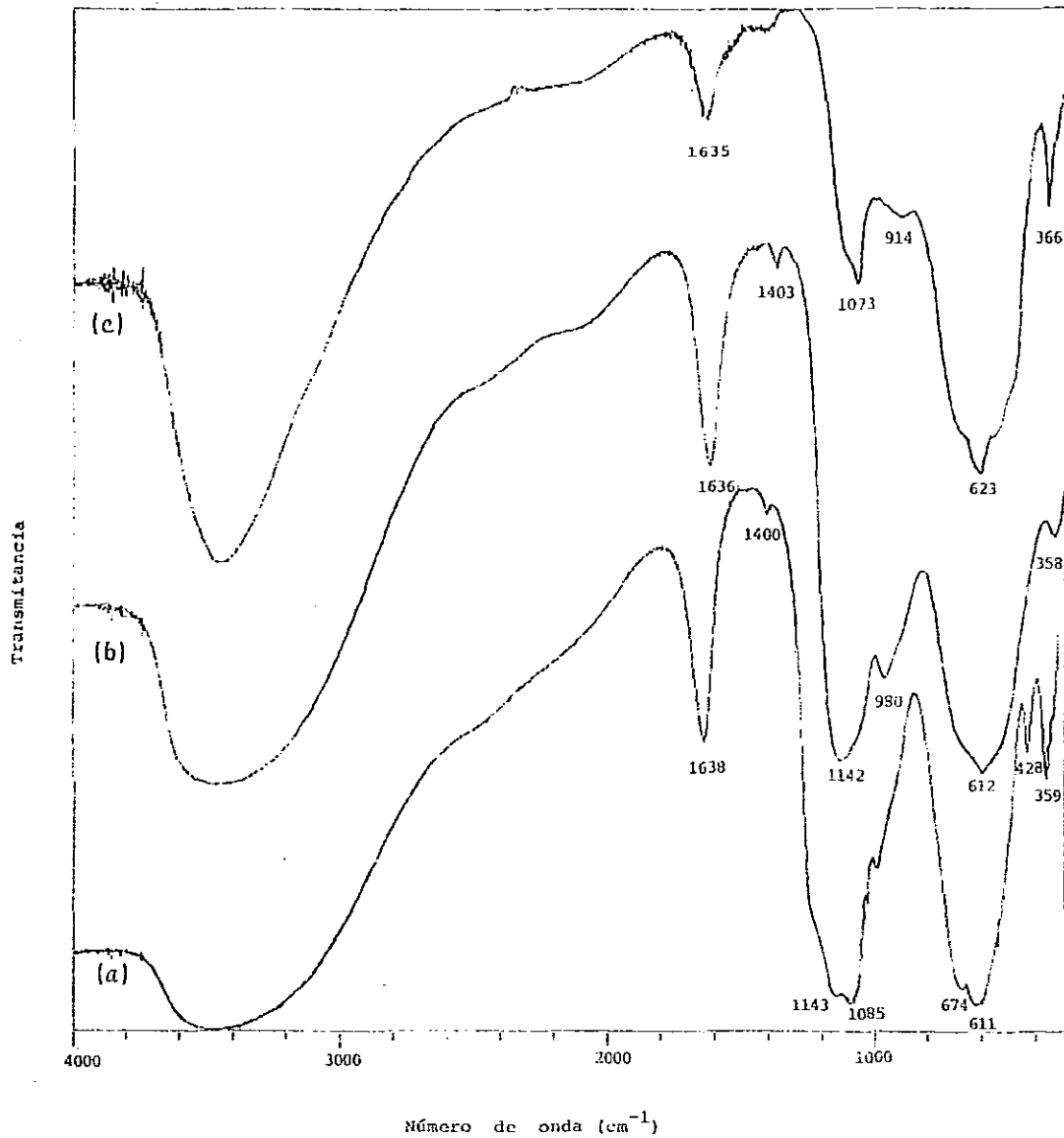


Fig. 3-6 Espectros infrarrojos de los precipitados de aluminio con (a) pH4.5, (b) pH7 y (c) pH9.

### 3.3 ANALISIS POR FT-IR DE LOS PRODUCTOS DE REACCION ENTRE EL ACIDO POLIACRILICO Y LOS OXIDOS METALICOS

La formación de los compuestos del ácido poliacrílico con óxido metálico (APA-MO) se realiza en dos etapas: en la primera, se disuelven o dispersan los polvos de los óxidos en la solución acuosa del ácido hasta que se forma una pasta uniforme y densa; en la segunda, se deja la pasta obtenida en reposo hasta que se endurece. En el primer paso se observa que la viscosidad de la pasta aumenta con la cantidad del óxido en la mezcla, y para ciertos compuestos de APA-MO, tales como APA-CaO y APA-ZnO, se genera además el calor y se observa un desprendimiento de agua en este proceso. En el segundo paso, el proceso de endurecimiento, la viscosidad de la pasta aumenta con el tiempo hasta que ésta forme un material sólido. Los dos procesos son irreversibles y el compuesto finalmente obtenido es insoluble en agua.

Una de las técnicas usuales para la caracterización de la estructura molecular de los compuestos orgánicos es la espectroscopía infrarroja [22,23]. En términos de la teoría cuántica y la de orbitales moleculares, las moléculas tienen energías vibracionales cuantizadas de diferentes magnitudes. La interacción entre las moléculas y la radiación infrarroja resulta en una transición de niveles de energía, absorbiendo o emitiendo una onda electromagnética con cierto número de onda entre  $4000\text{ cm}^{-1}$  y  $40\text{ cm}^{-1}$ , que básicamente es la región de infrarrojo lejano y cercano. Por lo tanto, el espectro de absorción de la radiación infrarroja para cierto tipo de moléculas es único porque los niveles de energía molecular para cada tipo de molécula son bien determinados. De esta manera es posible identificar una sustancia desconocida a partir de su espectro de absorción infrarroja.

Una prueba preliminar de la espectroscopía infrarroja para el compuesto del ácido poliacrílico con el óxido de magnesio (Fig.3-7) muestra que la banda característica del APA original se desplaza de  $1717\text{ cm}^{-1}$  a  $1558\text{ cm}^{-1}$  en el compuesto de APA-MgO, indicando que hubo una reacción química entre el APA y MgO. Tomando en cuenta la facilidad de detectar el cambio que ocurre en los grupos carboxílicos del ácido poliacrílico por la



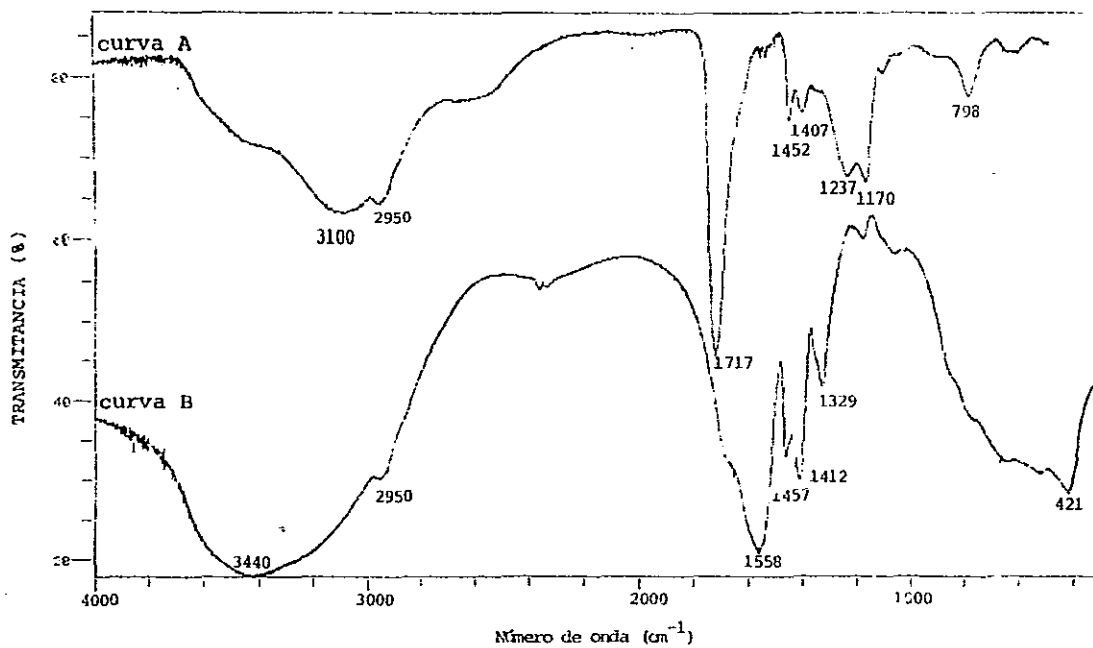


Fig. 3-7 Espectros infrarrojos del ácido poliacrílico (curva A) y el compuesto de APA-HgO (curva B).

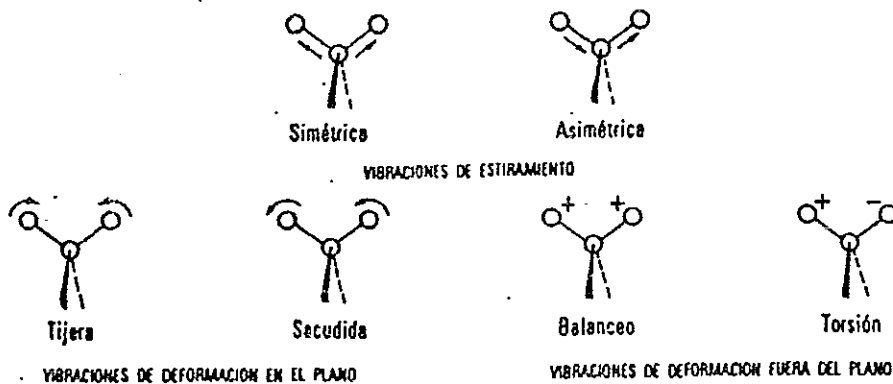


Fig. 3-8 Los distintos modos de vibraciones moleculares

espectroscopia infrarroja, se decide utilizar esta técnica para estudiar dicha reacción. En esta sección se introduce primero los conceptos de las frecuencias de grupo y la asignación de bandas, y posteriormente se presentan los resultados del análisis por espectroscopia infrarroja de los productos de reacción entre el APA y los óxidos metálicos.

### 3.3.1 FRECUENCIAS DE GRUPO Y ASIGNACION DE BANDAS [22]

De la observación de los espectros infrarrojos de un número de compuestos que contienen en común cierto grupo de átomos, se encuentra que, independiente del resto de la molécula, este grupo funcional común absorbe en un rango estrecho de frecuencias, llamada frecuencia de grupo. Por ejemplo, las frecuencias del grupo metilo son  $3000-2860\text{ cm}^{-1}$  y  $1380\text{ cm}^{-1}$ . Estas son sumamente útiles puesto que permiten la identificación de un compuesto y de su estructura molecular.

El concepto de la frecuencia de grupo viene de la hipótesis de que las vibraciones de un grupo particular son relativamente independientes de las del resto de la molécula. Como se puede ver en el Apéndice A, todos los núcleos de la molécula se comportan como osciladores armónicos en una vibración normal. Así que una *vibración aislada*, que podría ser una frecuencia de grupo, no sucederá en las moléculas poliatómicas. Sin embargo, si una molécula contiene átomos relativamente ligeros tales como el hidrógeno (OH, NH,  $\text{NH}_2$ , CH,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ , etc.) o átomos relativamente pesados tales como los halógenos (CCl, CBr, Cl, etc.), la idea de una vibración aislada puede ser aceptada por el hecho de que la amplitud (o la velocidad) de la oscilación armónica de estos átomos es grande o pequeña comparada con las de otros átomos en la misma molécula. Análogamente, las vibraciones de los grupos que contienen enlaces múltiples ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ,  $\text{C}\equiv\text{N}$ ,  $\text{C}=\text{C}$ ,  $\text{C}=\text{N}$ ,  $\text{C}=\text{O}$ , etc.) pueden ser independientes de los demás átomos de la molécula si los grupos no pertenecen a un sistema conjugado.

En la práctica, otro aspecto importante en la asignación de las bandas de absorción infrarroja es la identificación de los distintos tipos de movimiento de un grupo de átomos en las moléculas poliatómicas. Existen,

en realidad, vibraciones de estiramiento (anotadas por el signo  $\nu$ ) simétricas ( $\nu_s$ ) y asimétricas ( $\nu_{as}$ ), de deformación (anotadas por el signo  $\delta$ ), de doblamiento en el plano del enlace, de tijera o de sacudida, y de deformación fuera del plano, balanceo o torsión. En la Fig.3-8 muestran las gráficas ilustrativas de estas vibraciones. Dependiendo de la simetría de los grupos atómicos en cada molécula, aparecen en su espectro infrarrojo las bandas de absorción correspondientes a estos movimientos vibracionales, activos en el infrarrojo. Como se mencionó en el principio de esta sección, el grupo metilo tiene diferentes tipos de movimientos vibracionales tales como la vibración de estiramiento asimétrico registrada en  $2960\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{as}$ ), la de estiramiento simétrico en  $2870\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_s$ ), la de deformación asimétrica en  $1460\text{ cm}^{-1}$  ( $\delta_{as}$ ), y la de sombrilla en  $1380\text{ cm}^{-1}$  ( $\delta_s$ ), la cual es exclusiva de este grupo funcional.

### 3.3.2 RESULTADOS DEL ANALISIS POR FT-IR DE LOS PRODUCTOS DE REACCION ENTRE EL APA Y MO

Se indican en la tabla 3-4 las cantidades relativas entre el ácido poliacrílico y cada uno de los óxidos metálicos empleados para la obtención de las muestras de los compuestos de APA-MO. Con el fin de poder comparar estequiométricamente las cantidades de los reactivos, se presenta el número de moles de los óxidos metálicos frente al número de moles de la unidad fundamental del ácido poliacrílico,  $\text{APA}_{uf}$ , ( $-\text{CH}_2-\text{CHCOOH}-$ ), cuyo peso fórmula es  $72\text{ g/mol}$ .

La preparación de los compuestos del ácido poliacrílico con los óxidos metálicos se llevó a cabo agregando los óxidos metálicos a la solución acuosa de APA, agitando continuamente a temperatura ambiente hasta que se formen pastas viscosas y se las dejaron en reposo. Con el tiempo las pastas se endurecen a condiciones ambientales y los compuestos del APA-MO así formados siempre contienen cierto porcentaje de la humedad, dependiendo de su tiempo de exposición en aire.

TABLA 3-4  
COMPOSICION DE LAS MUESTRAS DE COMPUESTOS DE APA-MO

Compuesto APA-MO	MO (gr)	APA (ml)	MO/APA <sup>*</sup> uf (mol/mol)
APA-CaO	0.210	1	1
APA-CuO	0.298	1	1
APA-MgO	0.151	1	1
APA-ZnO	0.305	1	1
APA-Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.2626	1	1
APA-CoO(OH)	0.345	1	1
APA-Al <sup>+</sup> <sub>hid</sub>	1.0	1	1 <sup>*</sup>

Nota sobre la tabla 3-4:

- \*: El subíndice uf indica la unidad fundamental;
- +: El subíndice hid indica que el precipitado de aluminio es un ion aluminio hidrolizado;
- \* Se supone que los precipitados de aluminio tienen peso fórmula igual al del hidróxido de aluminio Al(OH)<sub>3</sub>.

Para preparar las muestras para el análisis por espectroscopía infrarroja, se trituran en un mortero de ágata los compuestos de APA-MO endurecidos. Se mezclan con el bromuro de potasio (KBr) en polvo en una proporción de 1:100 en peso y se compacta la mezcla hasta obtener una pastilla transparente. Los espectros infrarrojos se registran dentro de un intervalo espectral de  $4000\text{ cm}^{-1}$  a  $300\text{ cm}^{-1}$ . Como los espectros comprendidos entre  $4000\text{ cm}^{-1}$  y  $2000\text{ cm}^{-1}$  de todas las muestras son casi exclusivamente las bandas de absorción del agua, sólo se presentarán en las figuras posteriores los espectros infrarrojos registrados en el rango de número de onda entre  $2000\text{ cm}^{-1}$  y  $300\text{ cm}^{-1}$ .

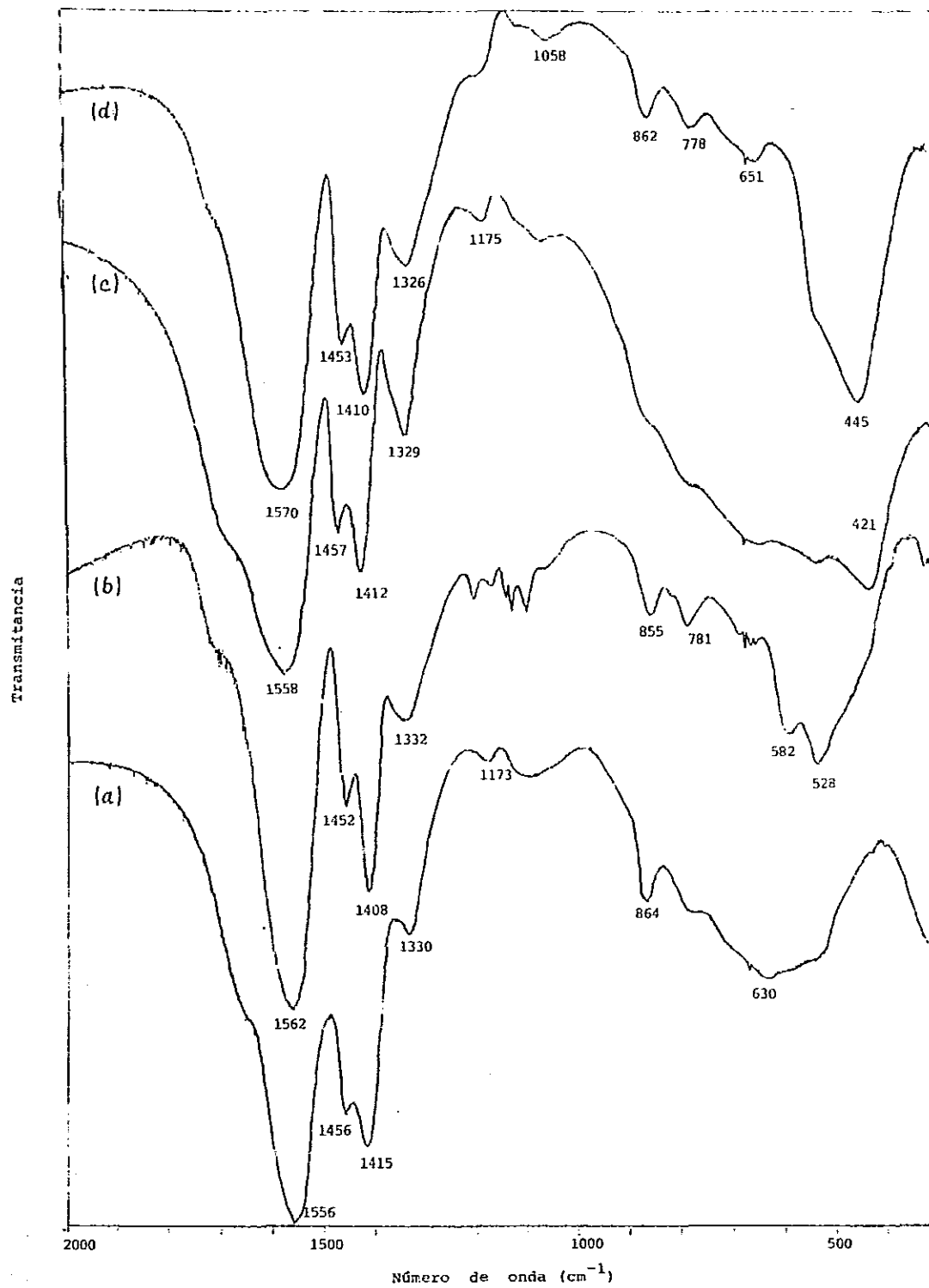
Cabe notar, antes de mostrar los resultados del análisis por FT-IR, que de acuerdo con los autores de la ref. [39] la presión con la cual se compactan las pastillas del bromuro de potasio podría inducir el desplazamiento en las bandas de absorción infrarroja de las pastillas, lo cual pudiera causar una mala interpretación de los resultados. Para evaluar el efecto de la forma de preparación de las muestras, se disuelve las muestras de los compuestos de APA-MO en nujol y se deposita las suspensiones así obtenidas sobre la ventana del bromuro de potasio. Los espectros de FT-IR de estas soluciones son casi idénticos que los de los mismos materiales en pastillas de KBr, lo que indica que el efecto de la presión de las pastillas no causan desplazamientos en las bandas de absorción de las muestras de APA-MO. En este trabajo se reportará siempre, para las muestras sólidas, los resultados de FT-IR a partir de las muestras preparadas en pastillas de bromuro de potasio.

En la Fig.3-9 se presentan los espectros de los compuestos del ácido poliacrílico con los cuatro óxidos metálicos divalentes listados en la tabla 3-4, que son óxidos de calcio, cobre, magnesio y cinc. Comparando con el espectro infrarrojo del APA (Fig.3-2), se observa el corrimiento de la banda de estiramiento del carbonilo en  $1717\text{ cm}^{-1}$  hacia valores de menor energía, alrededor de  $1560\text{ cm}^{-1}$ , lo cual es evidencia de una interacción del átomo metálico con los grupos  $-\text{COOH}$ . Las bandas de menor energía están comprendidas entre  $1570\text{ cm}^{-1}$  y  $1550\text{ cm}^{-1}$ , dependiendo del ión metálico empleado. Por otro lado la intensidad relativa de la banda alrededor de  $1410\text{ cm}^{-1}$  aumenta al compararla con la de la banda alrededor de  $1450\text{ cm}^{-1}$ .

Además aparece una nueva banda, en los cuatro espectros, en aproximadamente  $1330\text{ cm}^{-1}$  y desaparece el doblete en  $1235\text{ cm}^{-1}$  y  $1170\text{ cm}^{-1}$ , así como la banda en  $798\text{ cm}^{-1}$ .

Los espectros de los compuestos del APA con los óxidos trivalentes (menos el hidróxido de aluminio) se presentan en la Fig.3-10. Nótese que tienen las bandas características similares entre  $1700$  y  $1200\text{ cm}^{-1}$  a las de los compuestos del APA con los óxidos divalentes (Fig.3-9).

En el caso del compuesto del ácido poliacrílico con el precipitado de aluminio,  $\text{APA-Al}_{\text{hid}}$ , se observa en su espectro de absorción (Fig.3-11) que la intensidad de la banda de estiramiento del grupo carbonilo  $\text{C=O}$  en  $1717\text{ cm}^{-1}$  disminuye y aparecen dos bandas nuevas: una en  $1617\text{ cm}^{-1}$  y la otra en  $1461\text{ cm}^{-1}$  encimándose con la del doblamiento del grupo  $\text{CH}_2$  en  $1451\text{ cm}^{-1}$ . Se observa además que disminuye la intensidad de la banda en  $1413\text{ cm}^{-1}$ . Aparece una nueva banda en  $1333\text{ cm}^{-1}$  y desaparece la banda en  $1240\text{ cm}^{-1}$ . Las bandas en  $1106$  y  $614\text{ cm}^{-1}$  se deben a los sulfatos en los precipitados de la hidrólisis de aluminio (ver la Fig.3-6). Se puede notar asimismo la existencia de la banda muy débil en  $980\text{ cm}^{-1}$  asignable también al sulfato mencionado. En la misma Fig.3-11 se aprecia que el valor del pH final del precipitado de aluminio no afecta la posición de las bandas de absorción infrarroja pero sí influye en su intensidad relativa. Para el compuesto de  $\text{APA-Al}_{\text{hid}}$  obtenido con el precipitado de aluminio de pH9, sus bandas de absorción en  $1617\text{ cm}^{-1}$  y  $1461\text{ cm}^{-1}$  son menos intensas que las del mismo compuesto obtenido con el precipitado a un pH menor o igual a 7.



**Fig. 3-9** Espectros infrarrojos de los compuestos de  
 (a) APA-CaO, (b) APA-CuO, (c) APA-MgO y (d) APA-ZnO.

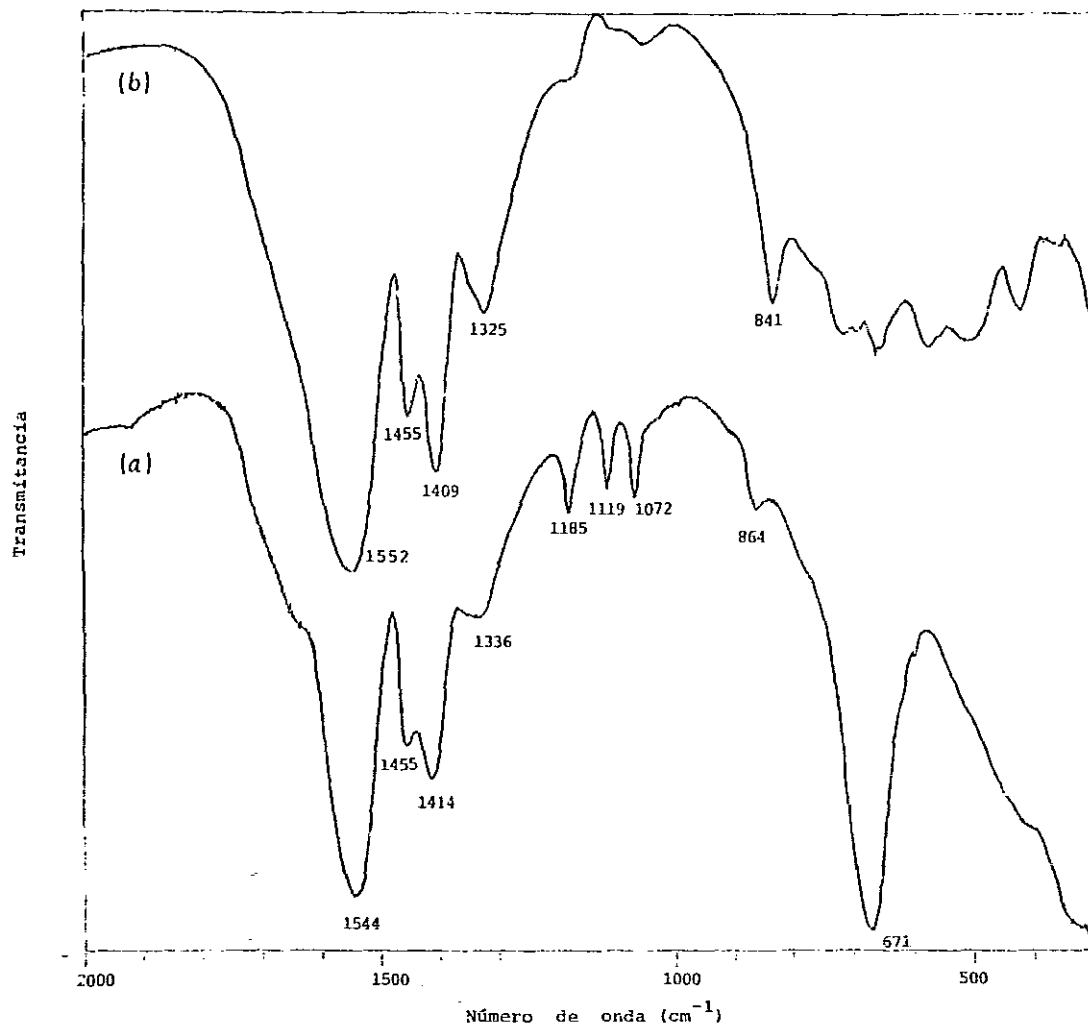


Fig. 3-10 Espectros infrarrojos de los compuestos de (a) APA-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y (b) APA-CoO(OH).



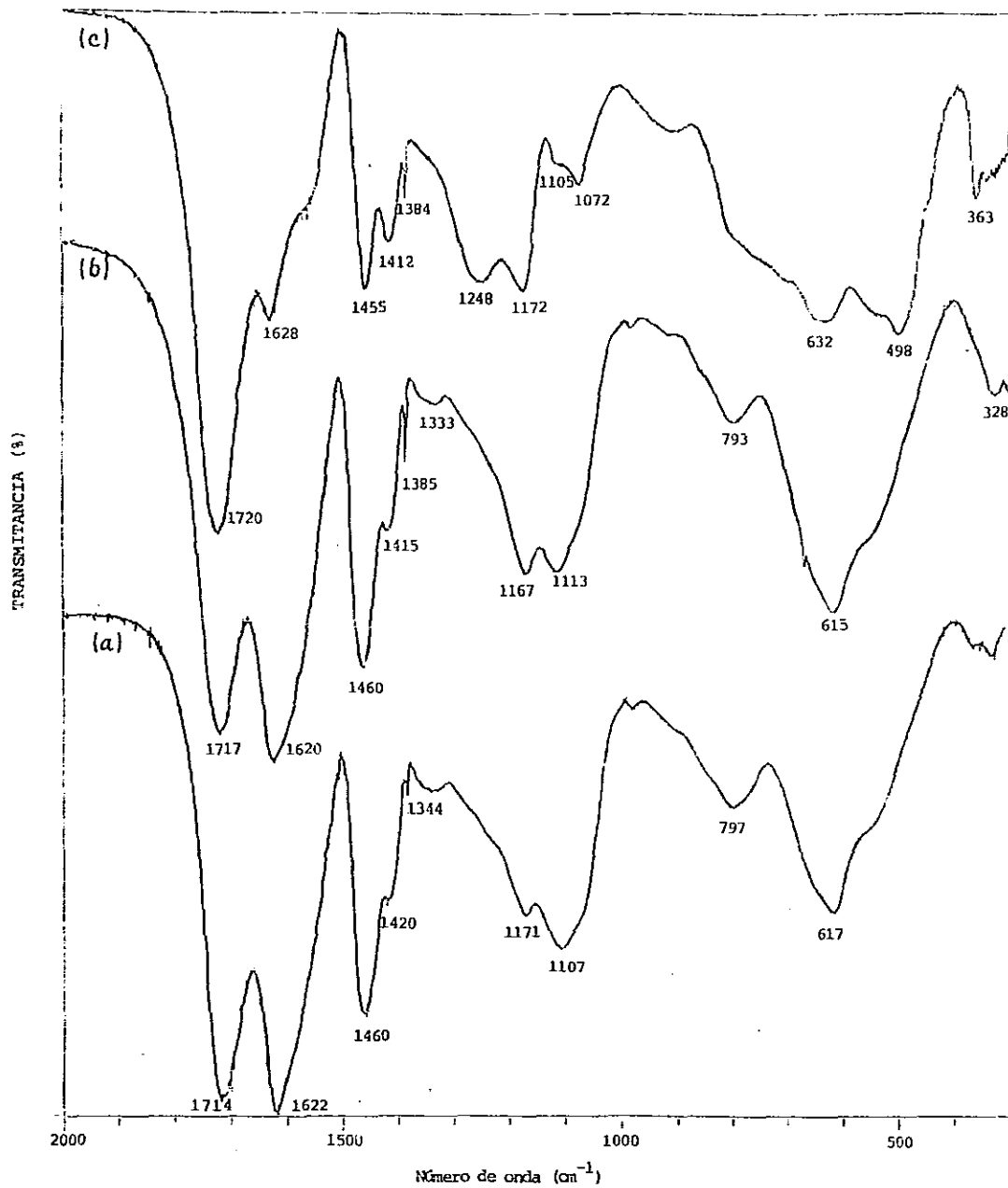


Fig.3-11 Espectros infrarrojos de los compuestos de  $\text{APA-Al}_{\text{hid}}$ , donde  $\text{Al}_{\text{hid}}$  tiene (a) pH4.5, (b) pH7 y (c) pH9.

Comparando los espectros infrarrojos de los compuestos de APA-MO (Figs.3-9,3-10 y 3-11) con el del APA (Fig.3-2), se puede resumir los siguiente:

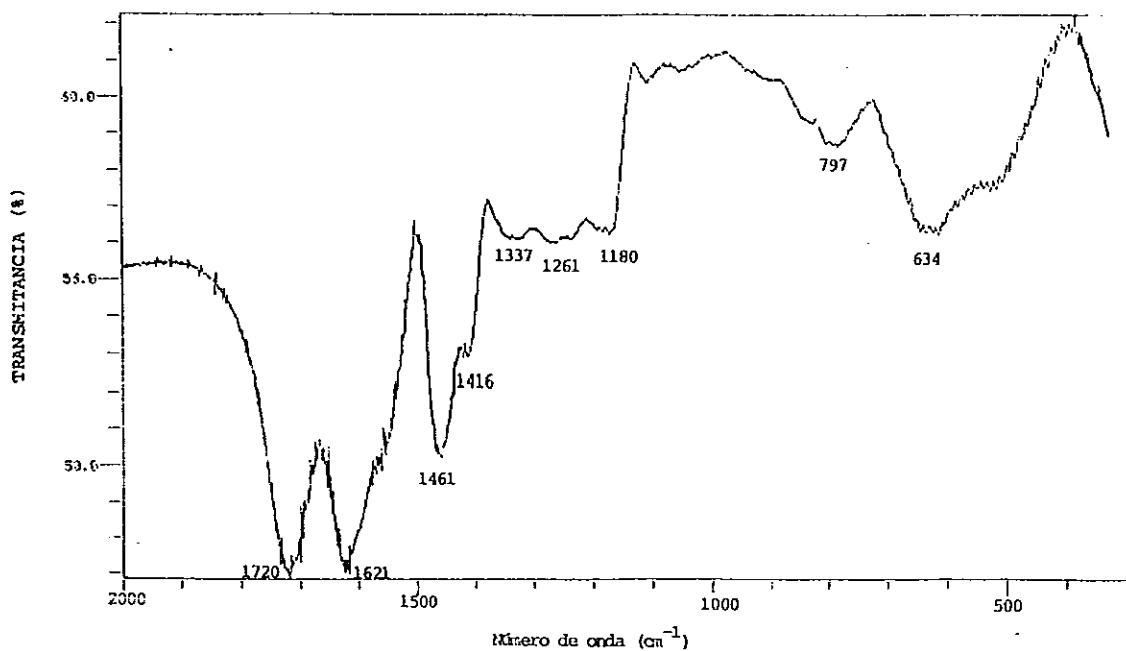
- (1) En todos los casos, la banda del carbonilo alrededor de  $1717\text{ cm}^{-1}$  desaparece (o disminuye su intensidad relativa como en el caso del compuesto de APA-Al<sub>hid</sub>).
- (2) Aparece una nueva banda intensa alrededor de  $1560\text{ cm}^{-1}$  (o  $1617\text{ cm}^{-1}$  para el compuesto de APA-Al<sub>hid</sub>).
- (3) La intensidad relativa de la banda en  $1410\text{ cm}^{-1}$  (o en  $1460\text{ cm}^{-1}$  para el compuesto de APA-Al<sub>hid</sub>) aumenta comparando con la de la banda en  $1450\text{ cm}^{-1}$  (o en  $1410\text{ cm}^{-1}$  para el compuesto de APA-Al<sub>hid</sub>).
- (4) Aparece una nueva banda medio débil alrededor de  $1330\text{ cm}^{-1}$ .
- (5) Desaparece (o bien disminuye su intensidad relativa para el caso del compuesto de APA-Al<sub>hid</sub>) el doblete en  $1240$  y  $1170\text{ cm}^{-1}$ .

La desaparición o la disminución de la intensidad de la banda del carbonilo alrededor de  $1717\text{ cm}^{-1}$ , junto con la aparición de la nueva banda en  $1560\text{ cm}^{-1}$  aproximadamente, es indicativo de la formación de un producto de reacción entre el ácido poliacrílico y los óxidos metálicos. La diferencia entre la desaparición total y la disminución de la banda en  $1717\text{ cm}^{-1}$  indica el grado de la reacción del APA. En otras palabras, cuando la banda en  $1717\text{ cm}^{-1}$  desaparece, se deduce que el APA reacciona totalmente y no debe de presentarse la banda del carbonilo de los grupos carbixílicos -COOH en el compuesto de APA; cuando la intensidad relativa de la misma banda disminuye, se supone que el APA sólo reacciona parcialmente. Se observa en la práctica que la intensidad relativa entre la banda del carbonilo y la nueva banda en  $1560\text{ cm}^{-1}$  depende de la proporción relativa entre el APA y los óxidos metálicos: mientras sea mayor la cantidad relativa de los óxidos, menor es la intensidad de la banda en  $1717\text{ cm}^{-1}$  en los compuestos de APA-MO, y arriba de cierta cantidad de óxido, la banda del carbonilo desaparece totalmente. Se nota además que el número de onda de la nueva banda es característico para cada compuesto de APA-MO e independiente de la concentración relativa entre el APA y MO.

En la sección 3-1 se asigna la banda en  $1450\text{ cm}^{-1}$  al doblamiento del grupo  $-\text{CH}_2-$  en el ácido poliacrílico [21] y las bandas en  $1240\text{ cm}^{-1}$  y  $1413\text{ cm}^{-1}$ , al acoplamiento entre el doblamiento de OH y el estiramiento de CO del grupo carboxilo [25,26]. En los espectros de los compuestos de APA-MO (Figs.3-9 y 3-10) la banda en  $1450\text{ cm}^{-1}$  permanece inalterada implicando que el grupo  $-\text{CH}_2-$  permanece en los compuestos de APA-MO. La desaparición de la banda en  $1240\text{ cm}^{-1}$  significa que no debe de existir el grupo  $-\text{OH}$  y el CO de carboxilos vecinos, lo que es otra indicación de la desaparición de la estructura del  $-\text{COOH}$  en los compuestos de APA-MO. Sin embargo la banda en  $1410\text{ cm}^{-1}$  no sólo permanece, sino aumenta su intensidad relativa en los compuestos.

Los comentarios anteriores también son válidos para el compuesto de APA- $\text{Al}_{\text{hid}}$  (Fig.3-11) sólo que, comparando con los demás compuestos de APA-MO, la nueva banda intensa está en  $1620\text{ cm}^{-1}$  en vez de  $1560\text{ cm}^{-1}$ , y la otra banda nueva se superpone en  $1460\text{ cm}^{-1}$  en vez de  $1410\text{ cm}^{-1}$ . Como se verá en la siguiente sección, estas dos bandas de absorción son originadas de los movimientos vibracionales de estiramientos de los enlaces M-O. Mientras sea mayor el número de onda, mayor es la energía de vibración. Por tanto los enlaces Al-O son más fuertes que los demás M-O, y una posible explicación para este caso podría ser que el aluminio tiene un radio iónico relativamente pequeño comparado con otros metales listados en la tabla 3-2.

La singularidad de las bandas de vibraciones del compuesto de APA- $\text{Al}_{\text{hid}}$  nos sugiere la inquietud sobre la posible influencia de la fuente de los precipitados de aluminio en su reacción con el APA. Para aclarar eso, se prepara una mezcla del ácido poliacrílico, de peso molecular 250,000 disuelto en agua, con el isopropóxido de aluminio, disuelto en cloroformo. En el espectro infrarrojo de este compuesto, Fig.3-11d, se observa claramente que las nuevas bandas de absorción por la reacción entre los dos componentes del material están en  $1621\text{ cm}^{-1}$  y  $1421\text{ cm}^{-1}$ , igual que el compuesto de APA- $\text{Al}_{\text{hid}}$ , confirmándose que las bandas de vibraciones de estiramiento para el enlace Al-O están en  $1620$  y  $1460\text{ cm}^{-1}$ .



**Fig. 3-11(d)** Espectro infrarrojo del compuesto de APA con el isopropóxido de aluminio

Otro fenómeno observado en el caso del compuesto de APA-Al<sub>hid</sub> es que las bandas características del ácido poliacrílico desaparecen completamente en el compuesto, que podría ser un indicio de que la concentración del precipitado de aluminio en el APA no fuera suficiente para que ocurriera una reacción completa entre los dos componentes. De hecho, si se duplica la cantidad del precipitado de aluminio, las bandas características del carbonilo desaparece totalmente.

La nueva banda alrededor de  $1330\text{ cm}^{-1}$ , para todos los compuestos del ácido poliacrílico con los óxidos metálicos bajo estudio, se asigna como la deformación sacudida del grupo  $-\text{CH}_2-$  (en inglés, "wag  $\text{CH}_2$ ") [21].

De lo anterior se puede concluir que hubo una reacción entre el ácido poliacrílico y los óxidos metálicos. Sin embargo, para poder inferir, de los espectros infrarrojos de los compuestos de APA-MO, las posibles estructuras de los productos de reacción entre APA y MO, se tiene que correlacionar las bandas alrededor de  $1560$  y  $1410\text{ cm}^{-1}$  con los movimientos de estiramientos asimétrica y simétrica de los carbonilos en diferentes estructuras de coordinación de los carboxilatos del ácido poliacrílico.

### 3.4 DETERMINACION DEL TIPO DE COMPUESTO DE COORDINACION PARA LOS PRODUCTOS DE REACCION

La reacción esperada entre un poliacido y un óxido metálico es la formación de una sal. Al ionizarse los grupos carboxilos para formar la sal correspondiente, se pasa de una estructura representada con el doble enlace C=O localizado ((i) en la Fig.3-12) a la del ion carboxilato ((ii) en la misma), donde ambos oxígenos pueden llegar a ser equivalentes debido a su resonancia electrónica. Esto ocurre cuando el catión es sodio o potasio y la variación de las frecuencias de estiramiento del carboxilo es muy pequeña con respecto al cambio del catión [39]. Esta insensibilidad al cambio de catión es consistente con una formulación iónica.



Figura 3-12

En el espectro infrarrojo de la sal sódica de un ácido carboxílico aparecen dos bandas conocidas como frecuencias vibracionales de estiramiento asimétrica ( $\nu_{as}$ ) y simétrica ( $\nu_s$ ), del grupo carboxilato, las cuales se observan a frecuencias variables según el ácido particular del que se trate. En la Fig.3-13 muestra el espectro de absorción infrarroja de la sal sódica del ácido poliácrico (curva (a)) comparado con el del APA (curva (b)). Nótese que  $\nu_{as} = 1569 \text{ cm}^{-1}$  y  $\nu_s = 1408 \text{ cm}^{-1}$  para la sal sódica del APA.

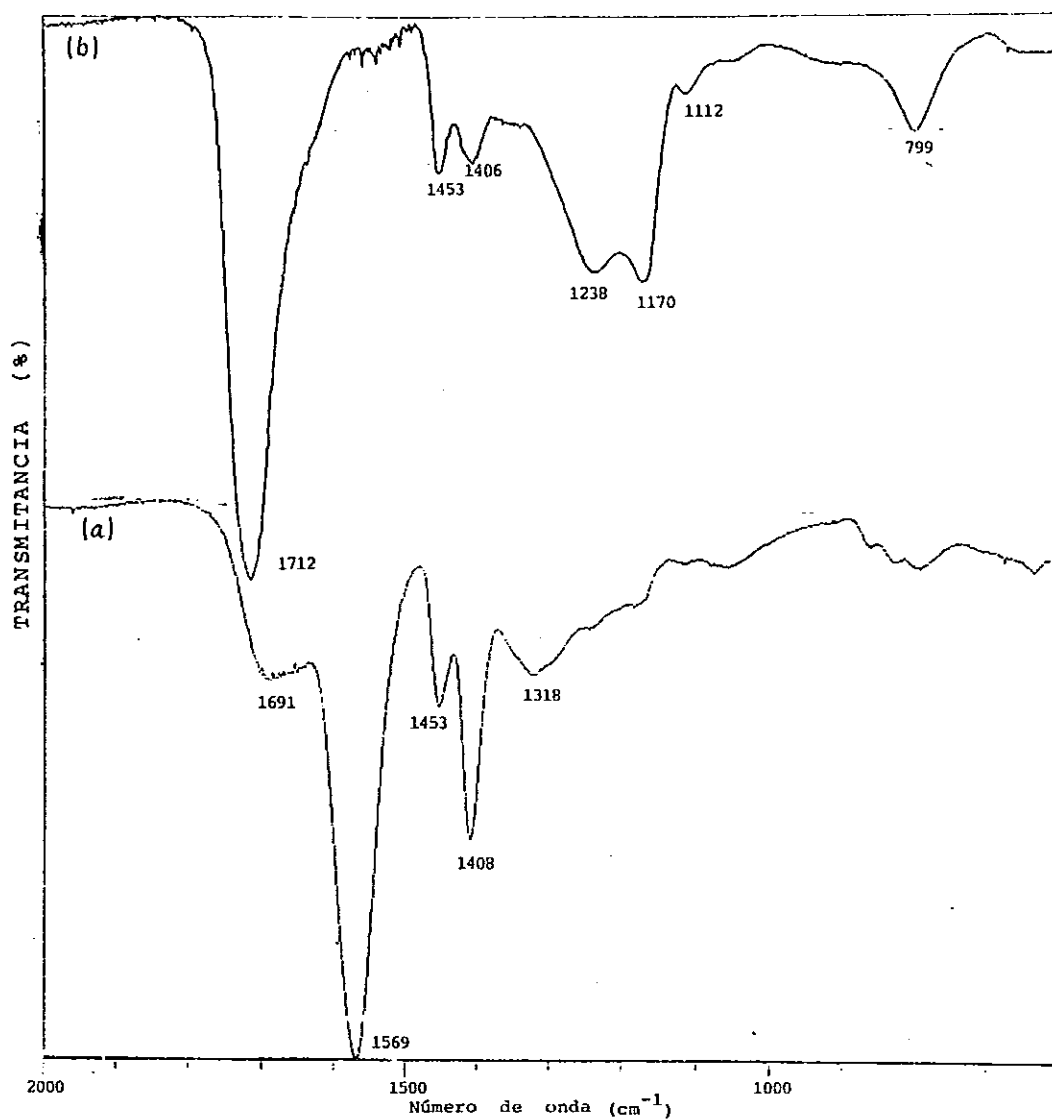


Fig.3-13 Espectros infrarrojos de (a) la sal sódica del ácido poliacrílico y (b) el ácido poliacrílico.

Cuando se forman sales metálicas de un ácido carboxílico, los cationes metálicos se pueden coordinar al ion carboxilato  $\text{RCO}_2^-$  de varias maneras: una ligadura monodentada (tipo A en la Fig.3-14), una ligadura bidentada puente (tipo B en la misma) y una quelato (tipo C en la misma) [22,39]. Comparando estas estructuras con la del ion libre (ii) en la Fig.3-12, se pueden hacer las siguientes consideraciones:

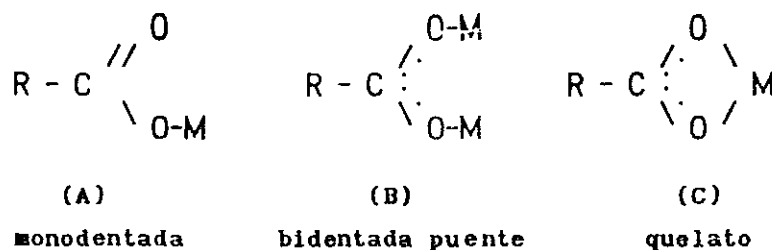


Figura 3-14

- I) En la estructura A, el doble enlace  $\text{C}=\text{O}$  se encuentra localizado, lo que origina un desplazamiento a mayor energía de la banda  $\nu(\text{C}=\text{O})$  y otro a menor energía de la banda  $\nu(\text{C}-\text{O}-)$ , con respecto a la sal sódica. En otras palabras, la desaparición de la equivalencia de los dos átomos de oxígeno en la estructura monodentada incrementará la frecuencia de vibración de estiramiento asimétrica  $\nu_{as}(\text{CO}_2)$ , disminuirá la simétrica  $\nu_s(\text{CO}_2)$  y aumentará por tanto la separación entre estas dos frecuencias ( $\Delta\nu_A = \nu_{as} - \nu_s$ ), comparada con la del ion libre de carboxilato. Entonces para la estructura monodentada A, el valor de  $\Delta\nu_A$  sería mayor que la diferencia  $\Delta\nu = \nu_{as} - \nu_s$  del ion libre formado al obtener la sal sódica.
- II) En el compuesto tipo B, ambos enlaces  $\text{C}-\text{O}$  serían equivalentes, igual que ocurre en el ion libre, por lo que debe de esperarse que el valor del  $\Delta\nu_B$  en este caso sea comparable al del ion libre,  $\Delta\nu$ .



III) En el caso de la estructura C, donde se forma un quelato, el valor de  $\Delta\nu_c$  debe ser menor que  $\Delta\nu$ . Debido a que los modos vibracionales se encuentran más restringidos con esta estructura,  $\nu_{as}$  se desplaza a menor energía mientras que  $\nu_s$  lo hace a mayor energía, en relación a sus homólogas del ion libre.

Por lo tanto, para identificar las estructuras de los compuestos formados, es posible comparar el valor de la diferencia de las vibraciones asimétrica y simétrica,  $\Delta\nu$ , de estos compuestos con el valor de la misma en la sal sódica del ácido poliacrílico. En la Fig.3-13 la curva (a) es el espectro de dicha sal, cuya interpretación requiere de una comparación cuidadosa con el del APA (curva (b) en la misma figura) para poder asignar las bandas de las vibraciones simétrica y asimétrica del enlace C-O del ion carboxilato. A este respecto, es importante hacer notar la alteración y el aumento en la intensidad relativa de las bandas en  $1451$  y  $1403\text{ cm}^{-1}$  asignadas en el espectro de la sal sódica del APA (curva (a) en la Fig.3-13). Ello puede explicarse asumiendo que la banda de la vibración simétrica del carboxilato se superpone en  $1408\text{ cm}^{-1}$ , por lo que las vibraciones asimétrica y simétrica de la sal sódica del APA se presentarían a las frecuencias de  $1569$  y  $1408\text{ cm}^{-1}$  respectivamente, y el  $\Delta\nu$  correspondiente sería  $161\text{ cm}^{-1}$  para la sal sódica del APA.

Basándose en lo anterior, es posible asociar las bandas alrededor de  $1560\text{ cm}^{-1}$  en los espectros mostrados en las Figs.3-9 y 3-10 con las vibraciones asimétricas del ion carboxilato formado, y las que aparecen cercanas a  $1410\text{ cm}^{-1}$  con las vibraciones simétricas del mismo, para los compuestos de APA-MO.

Para el compuesto del ácido poliacrílico con el precipitado de aluminio hidratado (Fig.3-11), se consideran las bandas en  $1620\text{ cm}^{-1}$  como las bandas de las vibraciones asimétricas, y a las bandas en  $1460\text{ cm}^{-1}$  se las asocia con las vibraciones simétricas.

A partir de los espectros infrarrojos en las Figs.3-9, 3-10 y 3-11, se calculan los valores de la diferencia de las bandas asimétricas y las simétricas,  $\Delta\nu$ , para los compuestos del ácido poliacrílico con los óxidos metálicos mencionados. Los resultados se muestran en la tabla 3-5, donde se comparan con el valor  $\Delta\nu$  de la sal sódica.

Puesto que los valores de  $\Delta\nu$  para los compuestos de coordinación del APA con todos los metales bajo estudio son similares al de la sal sódica, puede proponerse en base a lo expuesto anteriormente, que la estructura de coordinación más probable para estos compuestos de coordinación es la bidentada puente (tipo B en la Fig.3-14).

Finalmente debe de señalarse que las correlaciones entre las vibraciones de estiramiento (asimétricas y simétricas) y el tipo de la coordinación de los cationes metálicos descritas en esta sección son empíricas y se basan en los datos experimentales de los espectros infrarrojos de un gran número de complejos de los carboxilatos de acetato [39]. La correlación entre  $\Delta\nu_A > \Delta\nu$  y la estructura A (Fig.3-14) viene de la suposición de la diferencia de la longitud de los enlaces de carbón-oxígeno C=O y C-O- en una estructura del tipo A. Al mismo tiempo se hace la hipótesis de que si  $\Delta\nu_C < \Delta\nu_B$ , el ángulo O-C-O es menor en la estructura de quelato que en la de bidentada puente. Es evidente que los factores que afectan las separaciones entre las frecuencias de estiramiento de carbón-oxígeno son más complicados que las diferencias entre las longitudes de enlace carbón-oxígeno o el tamaño de los ángulos de O-C-O.

TABLA 3-5

Diferencia de las Bandas Asimétrica ( $\nu_{as}$ ) y Simétrica ( $\nu_s$ ),  $\Delta\nu$   $\text{cm}^{-1}$ , de los Compuestos de APA-NO

Compuesto	$\nu_{as}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu_s$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
Sal sódica	1569	1408	161
APA-CaO	1556	1415	141
APA-CuO	1562	1408	154
APA-MgO	1558	1412	146
APA-ZnO	1570	1410	160
APA-Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1544	1414	130
APA-CoO(OH)	1552	1409	143
APA-Al <sub>hid</sub>	1620	1460	160

#### 4. ESTRUCTURA, MORFOLOGIA Y ESTABILIDAD TERMICA DE LOS COMPUESTOS DEL ACIDO POLIACRILICO CON OXIDOS METALICOS

En el capítulo anterior se propuso, con base del análisis por espectroscopía infrarroja, la posible estructura de coordinación de los productos de reacción entre el ácido poliacrílico y óxidos metálicos. Para conocer el ordenamiento de estos productos en el espacio se necesita estudiar la microestructura de los materiales compuestos de APA-MO, que es el trabajo de la primera parte de este capítulo. Los métodos experimentales para este objetivo son la difracción de rayos-X en polvo (DRX) y la microscopía electrónica de barrido (SEM). Otra parte de trabajo de este capítulo se trata de la estabilidad térmica de los compuestos de APA-MO usando el análisis termogravimétrico (TGA) y la calorimetría diferencial de barrido (DSC).

#### 4.1 ESTRUCTURA DE LOS COMPUESTOS DE APA-MO

El método de la difracción de rayos-X en polvo es una aplicación de la ley de Bragg en la cristalografía para determinar las fases cristalinas de un material en forma de polvo. La ventaja de este método es la identificación rápida y confiable de las fases cristalinas de los materiales sólidos.

De los resultados de la difracción de rayos-X (DRX) para los compuestos de APA-MO bajo estudio se observa que no aparecen nuevas fases cristalinas en estos materiales compuestos, lo cual implica que los productos de la reacción química en estos materiales son amorfos. En la Fig.4-1 muestra el espectro de DRX para el compuesto de APA-ZnO con la composición 1:1 (mol:mol) entre el óxido de cinc y la unidad fundamental de APA. En este espectro la única fase cristalina existente es la de ZnO de estructura de cincita, implicando que en este compuesto hay un exceso de óxido de cinc que no reacciona con el APA y mantiene su fase cristalina. Si se reduce la concentración de ZnO en APA hasta 0.5:1 (mol:mol), sigue apareciendo la fase cristalina de ZnO. Lo mismo ocurre con el compuesto de APA-CuO.

Sin embargo, para los compuestos de APA-MgO y APA-CaO que tienen la misma proporción (1:1 mol:mol) entre los óxidos y el APA fundamental, sus espectros de difracción de rayos-X no muestran ninguna fase cristalina, aunque los óxidos de calcio y magnesio son cristalinos antes de reaccionar con el APA. Esto sugiere que pudieran suceder dos cosas: (1) los óxidos metálicos reaccionaron completamente con el ácido poliacrílico, o bien, (2) los óxidos metálicos en exceso en los compuestos se convertirían en fases amorfas. Desde el punto de vista estequiométrico, una reacción completa entre los óxidos divalentes y el APA correspondería una proporción molar de 0.5:1 de MO:APA<sub>fu</sub>. Por tanto lo más probable sería que los óxidos de calcio y magnesio en exceso se convirtieran en fases amorfas por la reacción que tuvieron con la solución acuosa de APA en la etapa inicial de reacción. Para confirmar esta hipótesis, se muestran en la Fig.4-2 los espectros infrarrojos (IR) de APA-MgO y de MgO sólo. Se observa que la banda que corresponde al enlace Mg-O (entre 400 y 700 cm<sup>-1</sup>) permanece en el espectro IR del compuesto de APA-MgO (curva A de la

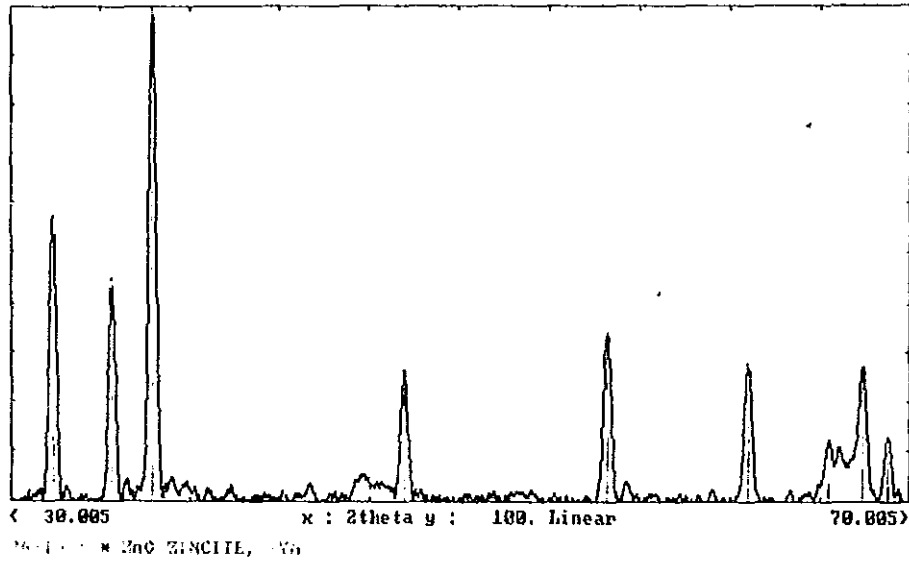


Fig.4-1 Espectro de difracción de rayos-X en polvo del compuesto de APA-ZnO

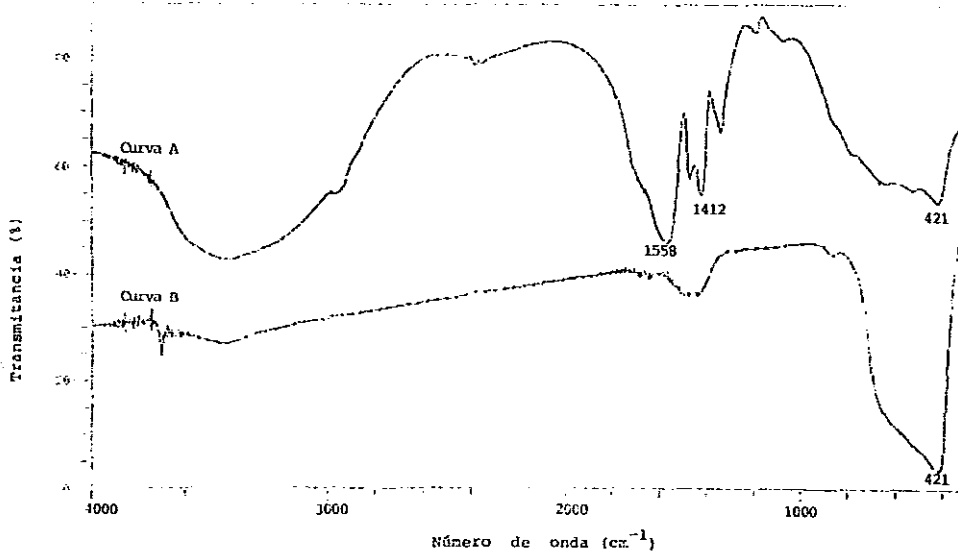


Fig.4-2 Espectros infrarrojos del compuesto de APA-MgO (curva A) y el óxido de magnesio (curva B)

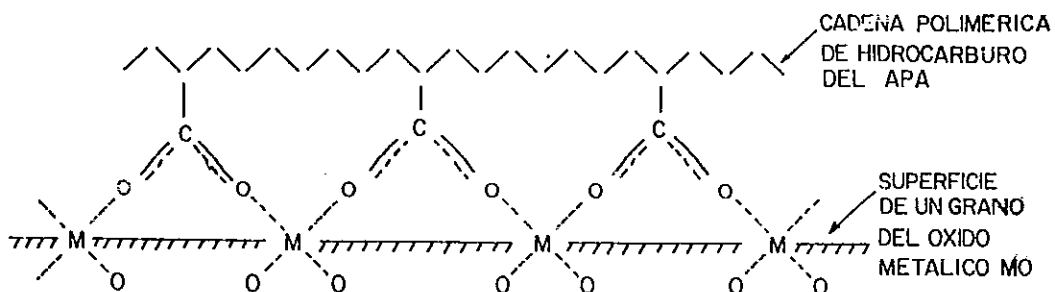
Fig.4-2), lo cual implica que el óxido de magnesio no se reacciona completamente.

De los resultados de la difracción de rayos-X, junto con la estructura de coordinación de los productos de reacción entre APA y MO, se puede proponer una estructura, mostrada en la Fig.4-3, para las sales de carboxilatos formadas entre las cadenas de hidrocarburo del polímero acrílico y las partículas de óxidos metálicos en los compuestos de APA-MO.

## 4.2 MORFOLOGIA DE LOS COMPUESTOS DE APA-MO

A diferencia del microscopio óptico, en el cual las imágenes de un objeto se forman por la interferencia de la luz, la formación de las imágenes en el microscopio electrónico se debe a la interacción entre una onda de electrones acelerados y los electrones dentro de la muestra. El resultado de esta interacción puede ser la transmisión de electrones a través de la muestra (en el microscopio electrónico de transmisión, TEM), o bien, la emisión de los mismos reflejados en la superficie de la muestra (en el microscopio electrónico de barrido, SEM). El SEM es útil para la observación de la superficie de los materiales ya que tiene una mayor amplificación y una mayor profundidad de campo que la de los microscopios ópticos.

El análisis de la morfología se llevó a cabo en los siguientes cuatro compuestos: APA-Al<sub>hid</sub>, APA-CaO, APA-MgO y APA-ZnO. Las composiciones de las muestras fueron las mismas con que se hicieron las propiedades mecánicas cuyos detalles se describe en la tabla 5-1 del siguiente capítulo. Dichos compuestos contienen una porción adicional de óxido de aluminio amorfo. Según se comprobó mediante el análisis por espectroscopía infrarroja de la muestra de referencia preparadas mezclando Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y APA, el óxido de aluminio es inerte químicamente frente al ácido poliacrílico. La razón por la cual se emplea el óxido de aluminio es para que el compuesto tenga una mejor resistencia mecánica facilitándose el manejo de las muestras durante el estudio de la morfología en el microscopio electrónico.



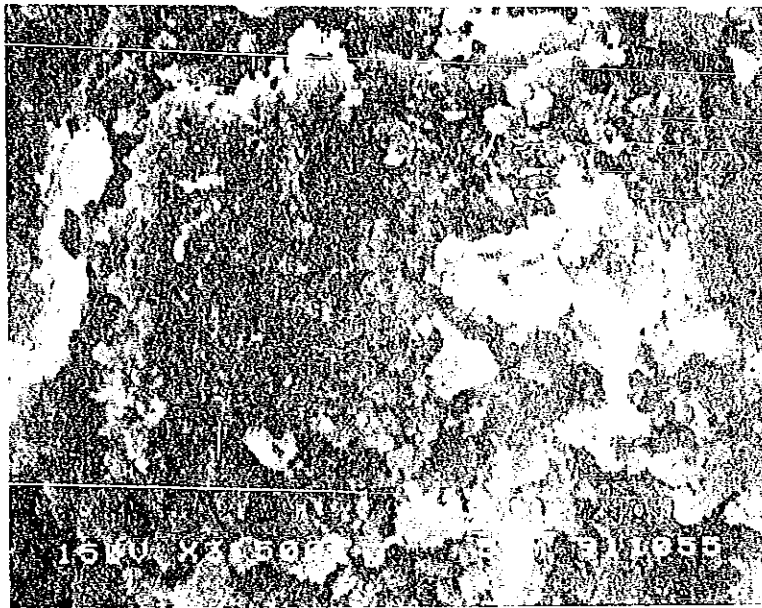
**Fig. 4-3** Estructura de los productos de reacción entre el ácido poliacrílico (APA) y óxidos metálicos (MO). El compuesto de APA-MO puede proponerse como un conjunto de partículas del MO unidos entre si por las cadenas poliméricas del APA. El anclaje entre la partícula y la cadena se produce mediante la unión química de los aniones carboxilatos con los átomos metálicos superficiales de la partícula del óxido metálico.



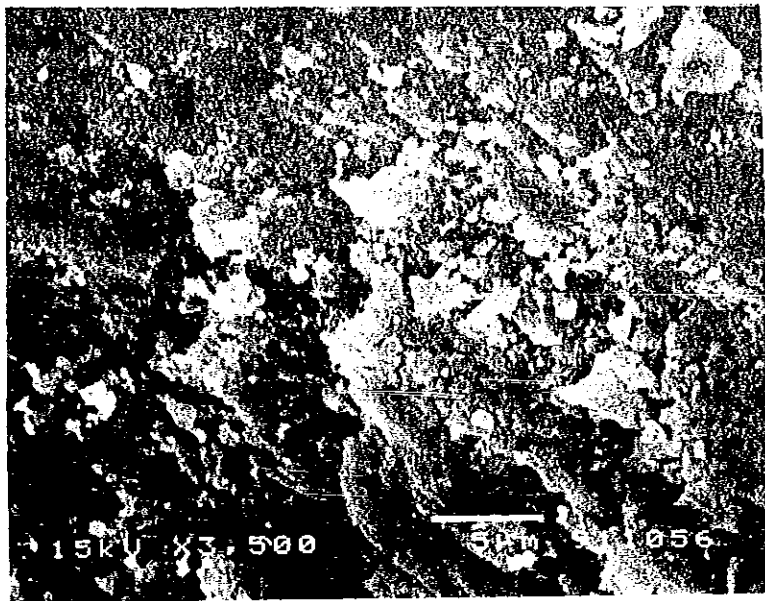
Se muestran en la Fig.4-4 las fotos tomadas en la superficie exterior de los compuestos de APA-CaO (Fig.4-4a), APA-MgO (Fig.4-4b), APA-ZnO (Fig.4-4c) y APA-Al<sub>hid</sub> (Fig.4-4d) a una amplificación de 3,500, mediante el microscopio electrónico de barrido (SEM), marca JEOL (modelo JSM-5200). Se observa en estas fotos que no se encuentran agregados cristalinos visibles a nivel microscópico. La comparación entre las fotos de distintos compuestos de APA-MO indica que no hay mayor diferencia en la morfología de los materiales, y las pocas diferencias apreciadas en estas fotos se deben a que en las muestras de los materiales siempre se presenta cierta heterogeneidad a nivel microestructural. Dichas diferencias no son indicios de variaciones en las características intrínsecas de los materiales.

En las fotos de la Fig.4-4 existen, para los cuatro materiales compuestos de APA-MO, zonas claras y oscuras. Esto nos indicó la conveniencia de estudiar la composición química de las zonas de distinto tono, empleando el análisis microsonda integrado al microscopio electrónico de barrido. Los resultados de este análisis indican que no hay una correlación entre el tono de la zona y el contenido de los elementos metálicos (Al, Ca, Mg y Zn). La posible explicación de la diferencia del tono de las zonas podría ser la distinta orientación de los granos de los óxidos metálicos dentro de los compuestos de APA-MO.

Según se indicó, las ventajas de usar el microscopio electrónico de barrido (SEM) frente al óptico son, entre otras, la mayor amplificación y mayor profundidad de campo. En la Fig.4-5 se muestran las fotos tomadas en el SEM usando diferentes amplificaciones, a saber, 3,500 (Fig.4-5a), 15,000 (Fig.4-5b) y 50,000 (Fig.4-5c), de la muestra del compuesto de APA-ZnO. Lo mismo se muestran en la Fig.4-6 para la muestra del compuesto de APA-Al<sub>hid</sub>. Nótese que bajo las amplificaciones de 15,000 y 50,000, se observan todavía los granos del diámetro de 0.2 a 0.5  $\mu\text{m}$  en el último compuesto, mientras que en el compuesto de APA-ZnO no se observan granos de este tamaño. (Las fotos de las mismas amplificaciones tomadas en el SEM de los compuestos de APA-CaO y APA-MgO son similares a las del compuesto de APA-ZnO.) La diferencia del tamaño de grano entre el compuesto de APA-Al<sub>hid</sub> y los demás compuestos de APA-MO se debe a que los polvos del

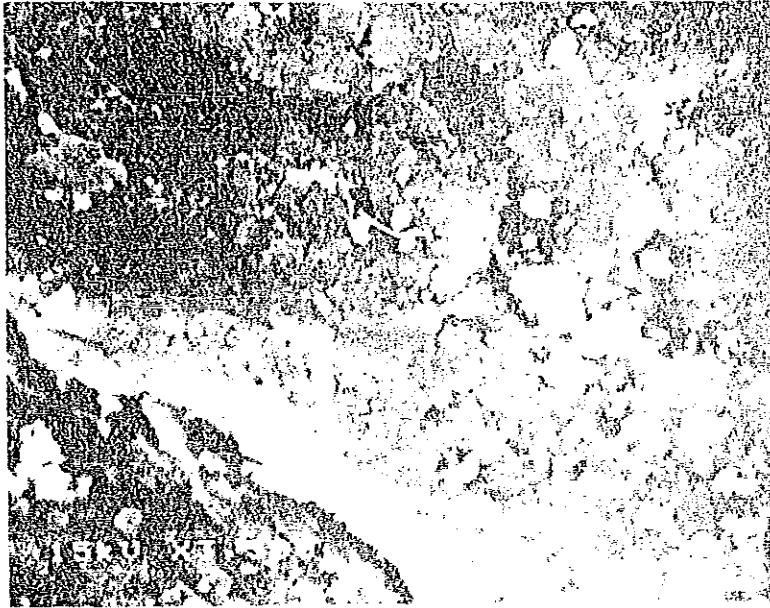


(A) APA-CAO

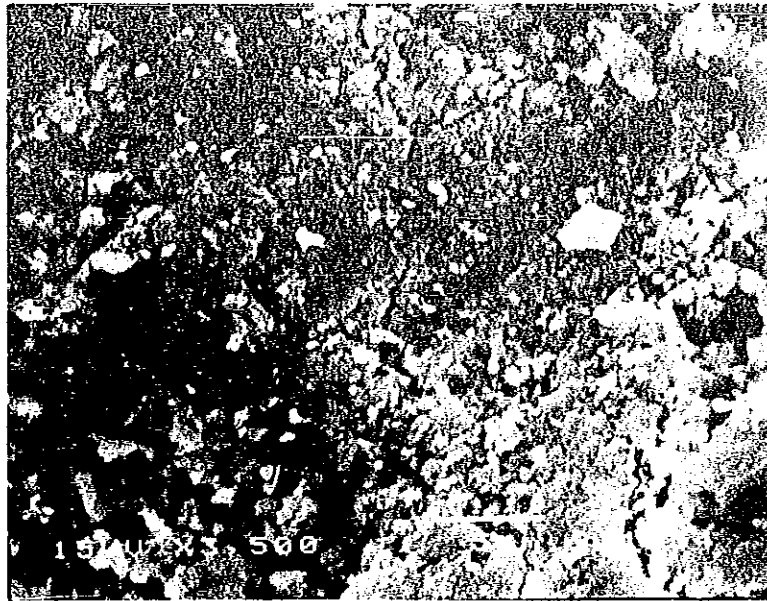


(B) APA-MgO

Fig.4-4 Morfología de los compuestos de APA-MO observadas en el microscopio electrónico de barrido (SEM). Amplificación igual a 3,500 x.



(C) APA-ZnO

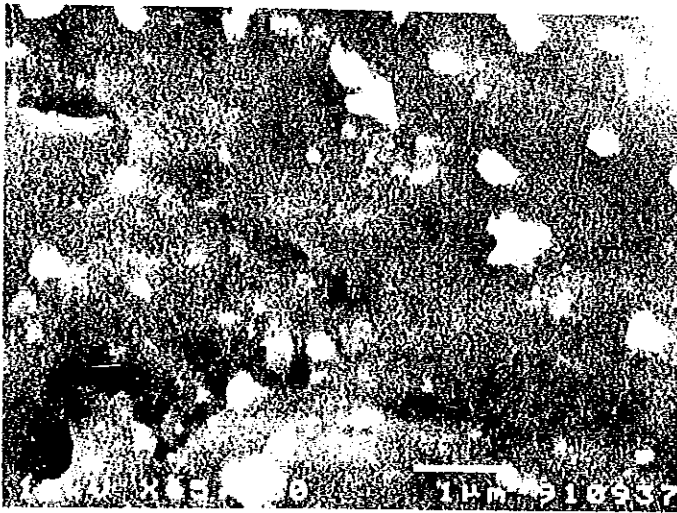


(D) APA-AL<sub>hld</sub>

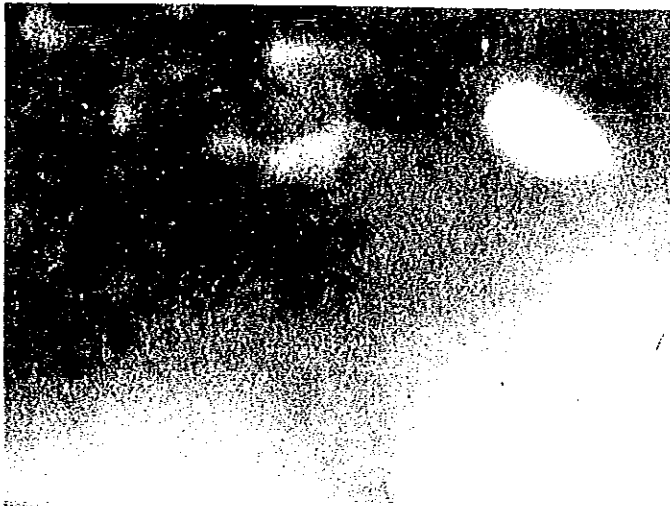
Fig. 4-4 (Continuación)



(A) 3,500 x

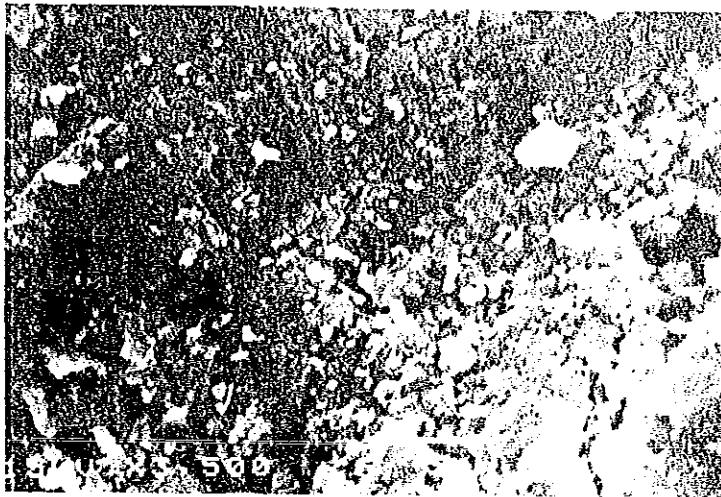


(B) 15,000 X

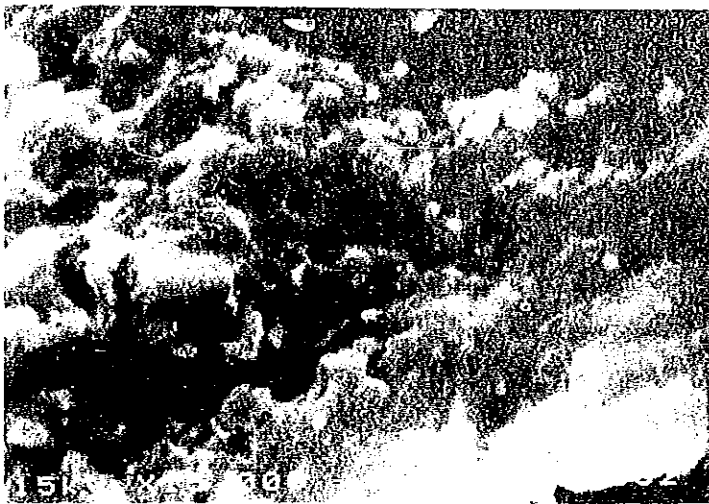


(C) 50,000 x

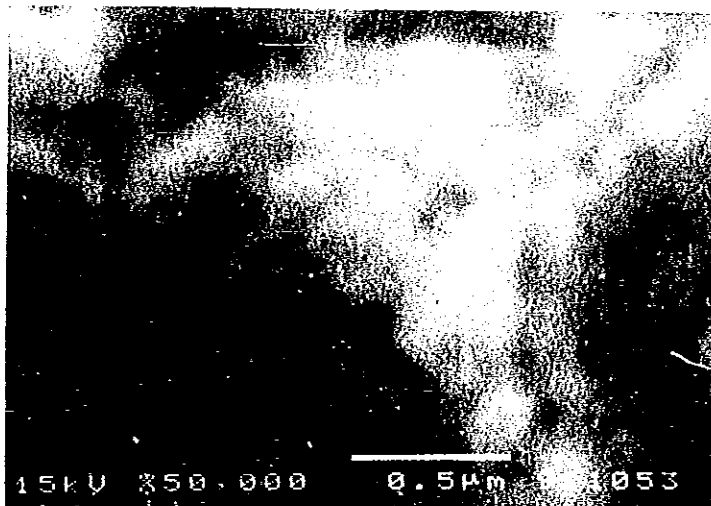
**Fig.4-5** Morfología del compuesto de APA-ZnO observada en el SEM de diferentes ampliaciones.



(A) 3,500 x



(B) 15,000 X



(C) 50,000 x

*Fig.4-6* Morfología del compuesto de  $\lambda PA-Al_{hid}$  observada en el SEM de diferentes ampliaciones.

precipitado de aluminio, preparado por el método de precipitado en nuestro laboratorio (sección 3.2.1), son más finos que los demás óxidos comerciales usados en este trabajo.

### 4.3 ANALISIS TERMICO DE LOS COMPUESTOS DE APA-MO

Para la mayoría de los materiales orgánicos sólidos, la temperatura de descomposición es baja comparando con los materiales inorgánicos. Como los materiales del sistema de ácido poliacrílico con óxido metálico son compuestos de un polímero orgánico y un material inorgánico, es probable que la temperatura de la descomposición para estos compuestos sea cercana a la del polímero. Para estudiar el cambio de estado en estos materiales como función de la temperatura, se emplea el análisis termogravimétrico (TGA) y la calorimetría diferencial de barrido (DSC). Los principios del análisis térmico se encuentran en el apéndice B o la ref.[40].

La termobalanza que se usa en este trabajo es modelo Du Pont 951 conectada con el sistema 2000, de Thermal Analysis Instruments, para el análisis de datos. La muestra para cada prueba de TGA pesaba 5 mg, aproximadamente se la colocó en una canastra de platino. El gas utilizado fue aire seco, con un flujo de 100 ml/min. La velocidad de calentamiento fue 5 °C/min, excepto cuando se daba un cambio de masa muy grande en un intervalo estrecho de temperatura, en cuyo caso la velocidad se redujo a 2°C/min.

Se utiliza en el presente trabajo el calorímetro diferencial de barrido de Du Pont DSC910, con una velocidad de calentamiento de 10°C/min en el atmósfera de nitrógeno puro en un rango de temperatura entre 20 y 500°C. Como las curvas de TGA de los compuestos de APA-MO son casi invariantes en aire seco o en nitrógeno, se puede despreciar el efecto de atmósfera en el análisis térmico en este caso.

### 4.3.1 MATERIAS PRIMAS

#### (1) ACIDO POLIACRILICO

En la Fig.4-7 se muestra la curva de la pérdida de masa contra la temperatura de calentamiento del ácido poliácrico sólido del peso molecular 90,000 (Aldrich). Comparando con los resultados de la ref.[41], se puede concluir que a una temperatura alrededor de 224 °C (indicada por la primera derivada de la curva de pérdida de peso) ocurre el proceso de formación de CO<sub>2</sub> por descarboxilación del grupo -COOH, mientras que a partir de 400°C aproximadamente, el polímero empieza a degradarse, esto es, las cadenas poliméricas de hidrocarburo se descomponen.

#### (2) ÓXIDOS DE CALCIO, CINC Y MAGNESIO

La curva de termogravimetría del óxido de calcio (Fig.4-8) muestra dos pérdidas importantes en el rango de temperatura entre 380 y 620°C: la primera está alrededor de 408°C, y la segunda, aproximadamente a 600°C. Si se analiza el espectro infrarrojo del mismo material (Fig.4-9), se observan las bandas de absorción por el ion OH<sup>-</sup> (a 3644 cm<sup>-1</sup>) y por el carbonato ( 1418 cm<sup>-1</sup> y 876 cm<sup>-1</sup>). Por lo tanto, la pérdida de masa alrededor de 408°C se contribuiría a la descomposición del hidróxido de calcio, y la de 600°C al carbonato de calcio.

La curva de TGA del óxido de magnesio (Fig.4-10) muestran pequeñas pérdidas de masa por humedad (0.67%, menor de 100 °C) y posiblemente por el hidróxido de magnesio (2%, entre 250 y 310°C).

La curva de TGA del óxido de cinc no muestra ningún cambio de masa hasta 600°C, por eso no se la presenta aquí.

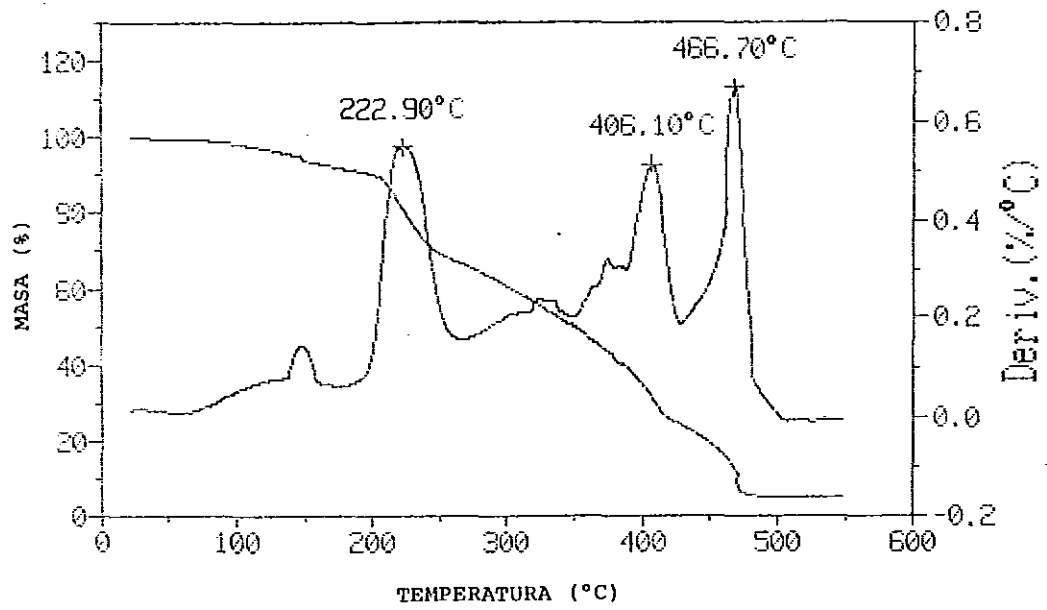


Fig.4-7 Análisis termogravimétrico del ácido poliacrílico

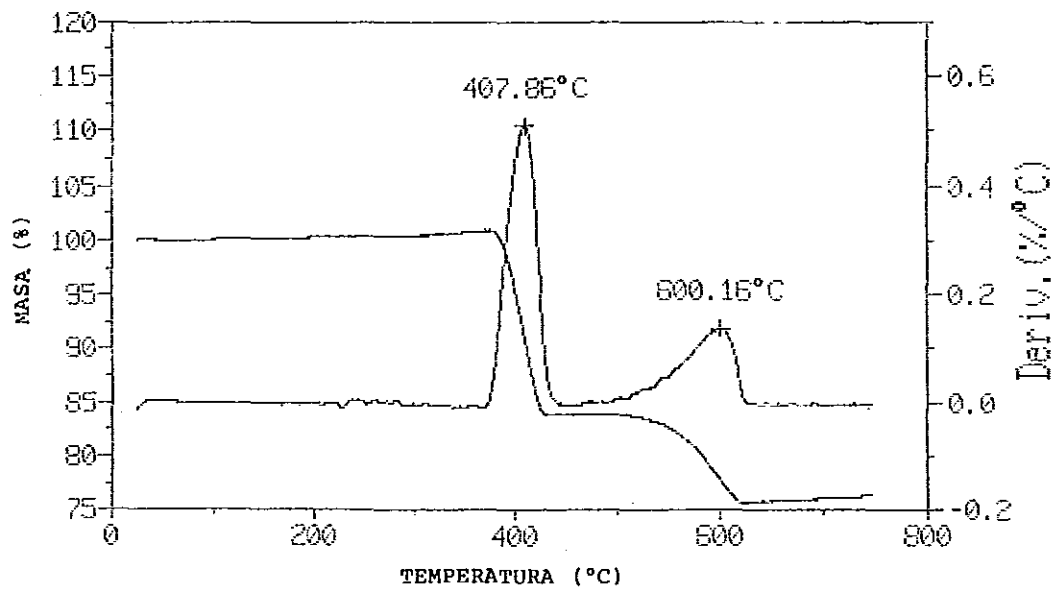


Fig.4-8 Análisis termogravimétrico del óxido de calcio



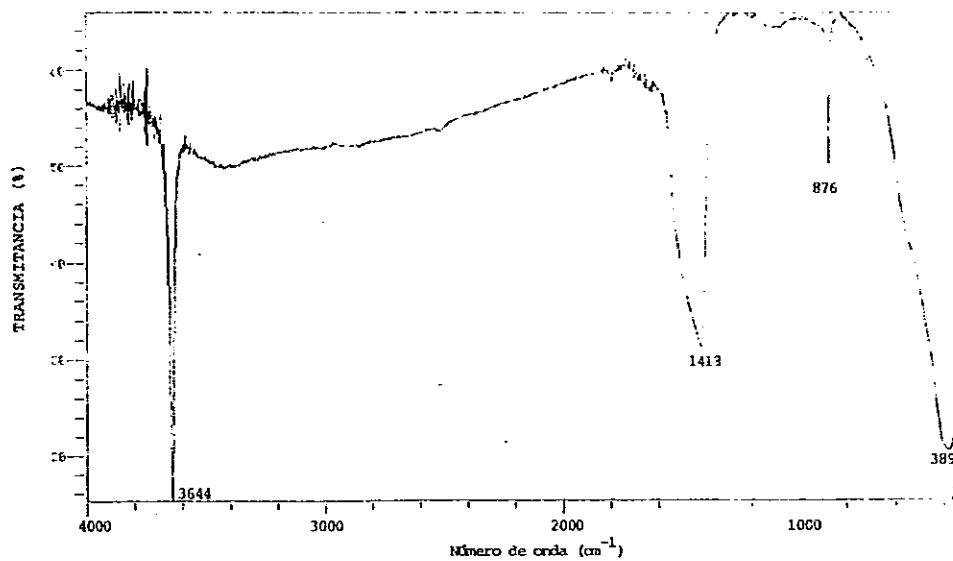


Fig.4-9 Espectro infrarrojo del óxido de calcio

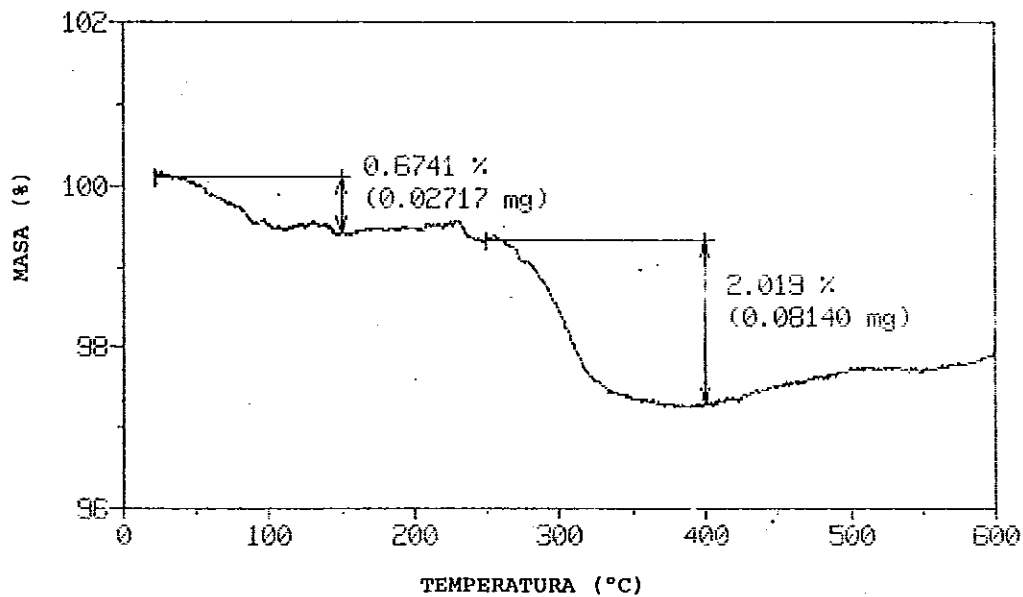


Fig.4-10 Análisis termogravimétrico del óxido de magnesio

### (3) PRECIPITADOS DE ALUMINIO HIDROLIZADO

Las curvas de pérdida de masa contra la temperatura de los precipitados de aluminio (Fig.4-11) indican que aquellos precipitados de pH entre 4 y 7 (Fig.4-11a y 4-11b, respectivamente) manifiestan una pérdida de masa de manera continua en el rango de temperatura de 20 a 400°C, lo cual podría relacionarse con la pérdida de moléculas de agua en diferentes estados de asociación en los precipitados, desde el agua de humedad hasta el de coordinación. En el rango de temperatura de 400 a 800°C aproximadamente, la pérdida de masa es relativamente pequeña, que pudiera deberse a la descomposición de las sales de sulfato de aluminio absorbidas en los precipitados [37]. A partir de 800 o 900°C los precipitados empezarían a convertirse de los hidróxidos en óxidos de aluminio perdiendo una proporción significativa de masa. En el caso del precipitado de aluminio con pH9 (Fig.4-11c), la curva de la pérdida de masa es un poco diferente en el rango de la temperatura de 20 a 400°C, comparada con las de los otros precipitados. Esto se atribuye a que el precipitado de pH9 tiene una estructura pseudo-boehmita (Fig.3-3) en vez de la de los iones  $Al_{13}$  como los precipitados de pH menor que 9 [31].

#### 4.3.2 COMPUESTOS DE APA-MO

En la sección anterior se observó que los polímeros de APA empiezan a degradarse a temperaturas cercanas a los 400°C (ver Fig.4-7 y la ref.[41]). Por lo tanto es lógico pensar en que los compuestos formados por el APA y los óxidos metálicos sean igualmente estables térmicamente hasta aproximadamente 400°C, ya que de acuerdo con el análisis de espectroscopía infrarroja estos compuestos contienen cadenas de hidrocarburos.

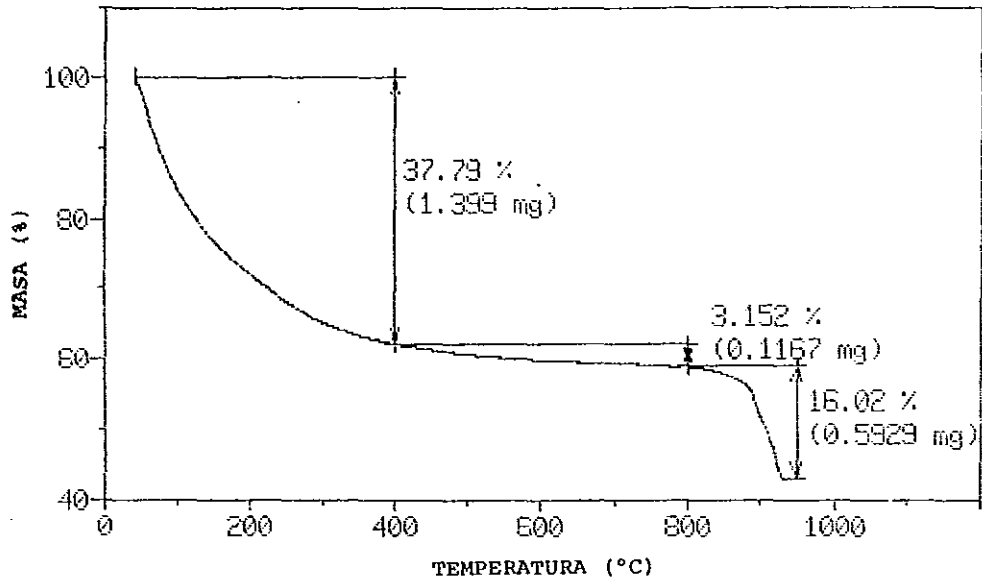


Fig.4-11(a) Análisis termogravimétrico del precipitado de aluminio con pH4.5

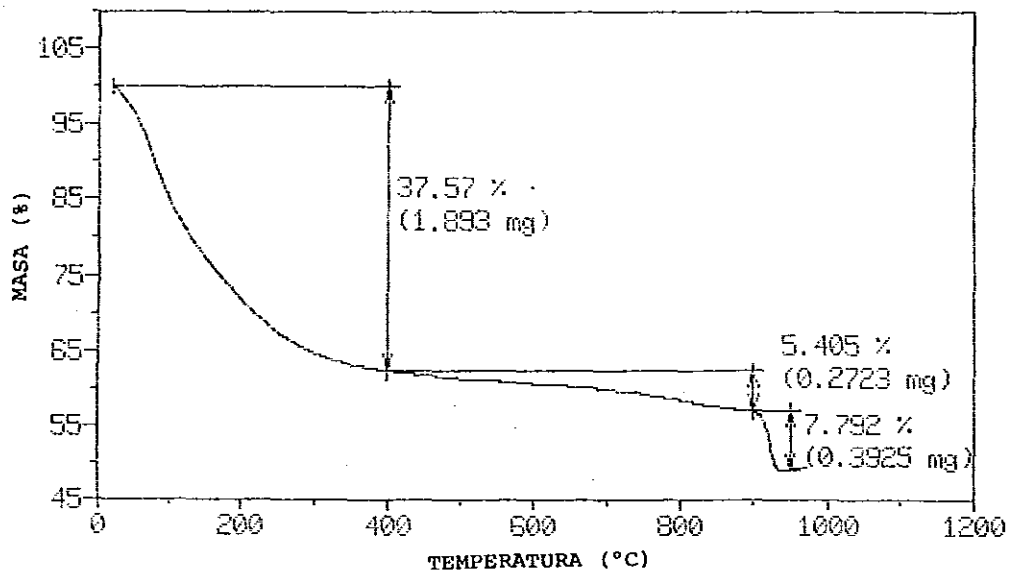
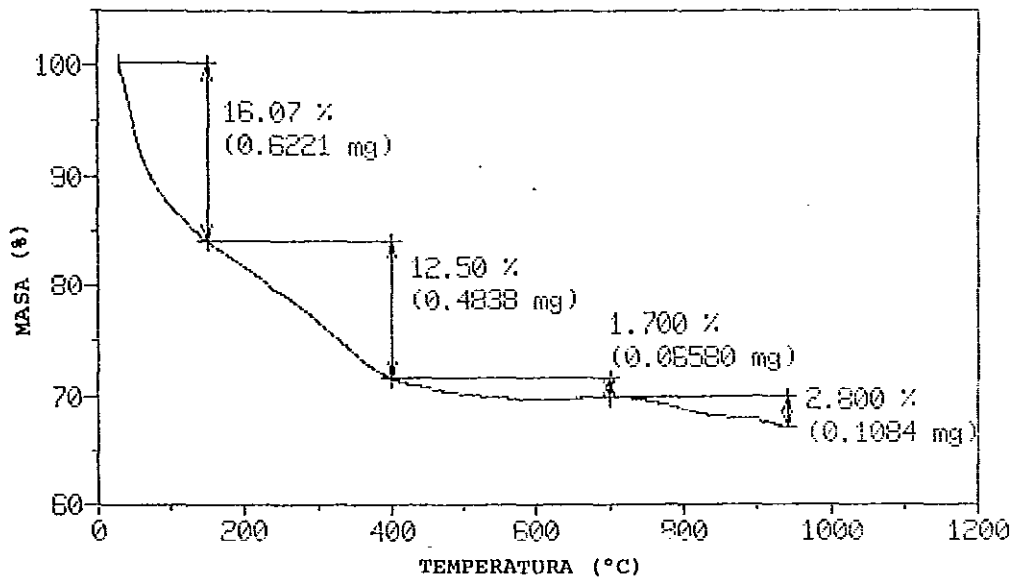


Fig.4-11(b) Análisis termogravimétrico del precipitado de aluminio con pH7



**Fig.4-11(c) Análisis termogravimétrico para el precipitado de aluminio con pH9**

## (1) COMPUESTO DE APA-CAO

En la Fig.4-12 muestra la curva de la pérdida de masa vs. temperatura del compuesto de APA-CaO. La temperatura máxima de la prueba es 1000°C. Esta curva muestra tres rangos de pérdidas de masa: primero, de 20 a 150°C aproximadamente; segundo, de 400 a 500°C; y tercero, de 650 a 700°C. La primera pérdida se debe principalmente a la liberación del agua de humedad y el agua de cristalización.

La pérdida de masa en el rango de temperatura de 400 a 500°C se debe básicamente a la degradación del policarboxilato de calcio por las siguientes razones: primero, en el espectro de absorción infrarroja del compuesto de APA-CaO a condiciones ambientales (curva A en la Fig 4-13) no se observan las bandas de absorción de los iones OH<sup>-</sup>. Esto indica que en el compuesto de APA-CaO no debe haber cantidades apreciables del hidróxido de calcio. Por otro lado, a 500°C desaparecen en el espectro infrarrojo las bandas de los carbonilos (1556 cm<sup>-1</sup> y 1415 cm<sup>-1</sup>) y de los hidrocarburos (1456 cm<sup>-1</sup> y 1330 cm<sup>-1</sup>), por lo tanto, la pérdida en el rango entre 400 y 500°C se atribuye a la descomposición del policarboxilato de calcio.

Un fenómeno interesante que se detectó fue que aparecieron las bandas de absorción infrarroja del carbonato de calcio (de calcita, 1439 cm<sup>-1</sup>, 875 cm<sup>-1</sup>, 713 cm<sup>-1</sup> [22]) en la muestra del compuesto de APA-CaO siendo ésta calentada hasta 500°C (curva B en la Fig.4-13), las cuales no se presentaron en el espectro infrarrojo del mismo material a temperatura ambiente (curva A en la misma figura). La formación del carbonato de calcio podría suceder por la reacción entre el calcio y el grupo carbonilo liberados en el proceso de la degradación del policarboxilato y de la cadena de hidrocarburo. Así que la pérdida de masa en el rango de temperatura entre 530 y 650°C (Fig.4-12) podría considerarse como la descomposición de carbonato de calcio.

Sin embargo, la observada temperatura de descomposición de carbonato de calcio es menor que la reportada que es entre 800 y 900°C. La aparente discrepancia podría atribuirse a las distintas condiciones fisicoquímicas

de las muestras utilizadas en diferentes estudios y a que, además, siempre existe la cuestión sobre la exactitud de la medición de temperatura en todos los sistemas de termogravimetría. Para nosotros es justificable suponer que la descomposición en el rango 530 y 650°C sea de carbonato de calcio. Haciendo un cálculo sobre la pérdida de masa del supuesto carbonato de calcio en el rango de temperatura entre 530 y 630 °C (Fig.4-12), el porcentaje de la pérdida de masa en este rango es 36%, inferior que el valor teórico de la pérdida de CO<sub>2</sub>, el 44%, cuando se descompone el CaCO<sub>3</sub>. Esto podría explicar por el hecho de que el producto de reacción formado a 500 °C podría contener cierto porcentaje de óxido de calcio que no se convirtió en el carbonato de calcio, lo cual es razonable puesto que la prueba de termogravimetría es un proceso dinámico, de modo que el tiempo de la reacción entre el calcio, el oxígeno y el carbón no sea suficientemente largo para que la reacción se complete.

En la curva de calorimetría diferencial de barrido para APA-CaO (Fig.4-14), se observa un pico endotérmico en el rango de temperatura de 27 a 180°C, que correspondería a la liberación de agua en el compuesto. Esto refleja una pérdida de masa en la curva de TGA del mismo material en el mismo rango de temperatura (Fig.4-12). El pico exotérmico entre 460 y 500°C en la curva de DSC de APA-CaO estaría asociado con la formación del carbonato de calcio. Aquí no se observa el pico endotérmico de la descomposición del policarboxilato y de las cadenas de hidrocarburo quizás por la superposición de este proceso con la formación del carbonato de calcio.

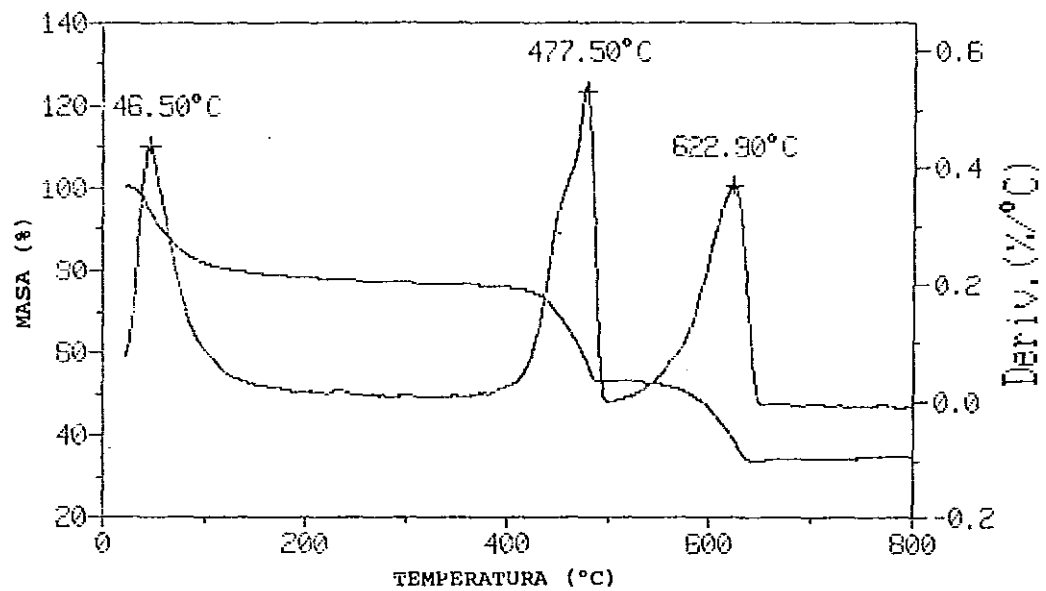


Fig.4-12 Análisis termogravimétrico del compuesto de APA-CaO

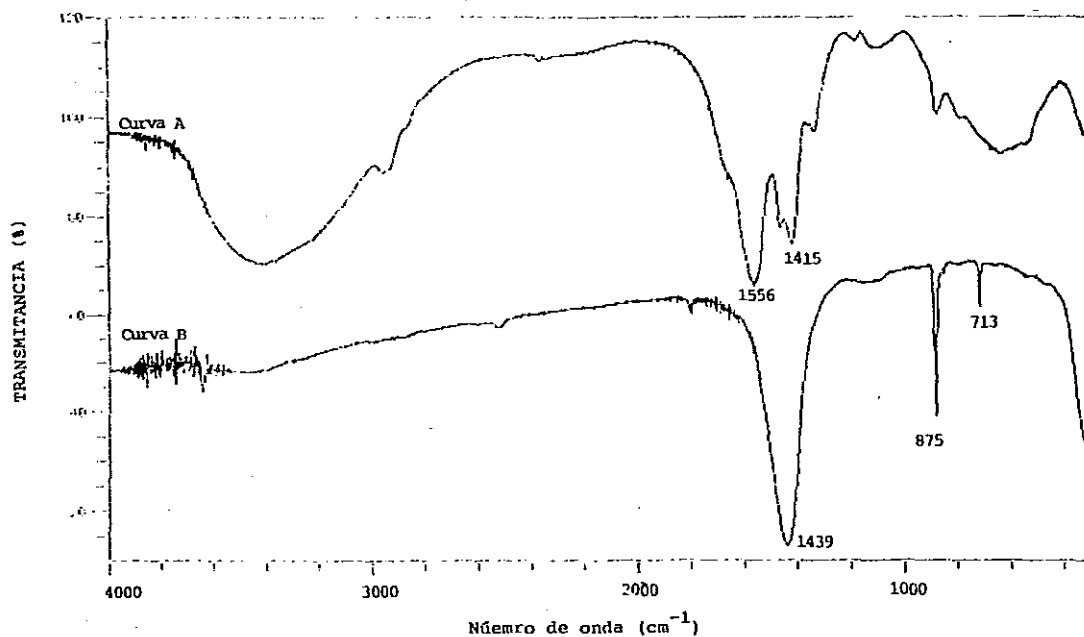


Fig.4-13 Espectros infrarrojos del compuesto de APA-CaO a temperatura ambiente (curva A) y calentado a 500°C (curva B). La curva B se coincide con el espectro infrarrojo de calcita ( $\text{CaCO}_3$ ).

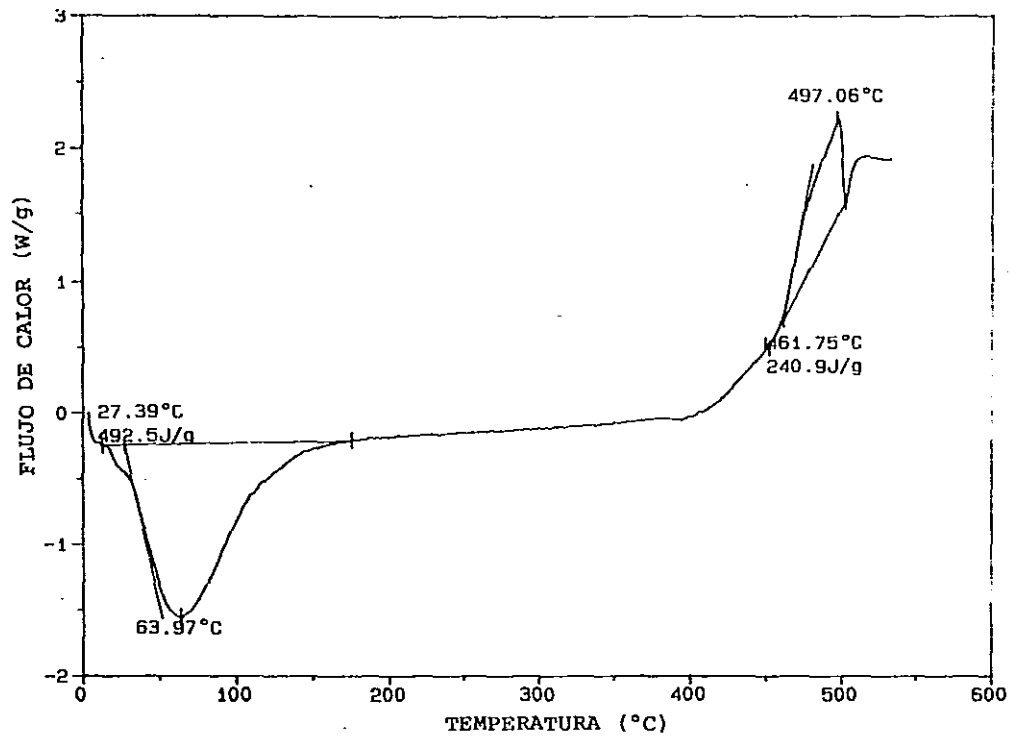


Fig.4-14 *Análisis diferencial de barrido para el compuesto de APA-CaO*



## (2) COMPUESTOS DE APA-MgO

La curva de la pérdida de masa en función de la temperatura para el compuesto del ácido poliacrílico con el óxido de magnesio (Fig.4-15) muestra dos rangos de pérdidas de masa: la de liberación de agua (20 - 150°C) y la descomposición del policarboxilato de magnesio (400 - 500°C), igual que el compuesto de APA-CaO. Las diferencias entre estos dos compuestos en el comportamiento térmico son: primero, el compuesto de APA-MgO tiene una mayor cantidad de pérdida de agua. Segundo, en el rango de descomposición de los carboxilatos (400 - 500°C), la temperatura en la cual la pérdida de masa es máxima (la primera derivada de la curva de pérdida de masa con respecto a la temperatura) para el compuesto de APA-MgO es 17 °C menor que la misma del compuesto de APA-CaO. Por último de acuerdo con el análisis de espectroscopía infrarroja no hay formación del carbonato de magnesio en el proceso de calentamiento.

La curva de DSC para el compuesto de APA-MgO (Fig.4-16) nos indica cuantitativamente que el calor que absorbe el compuesto para la liberación del agua es casi 50% mayor que el mismo calor en el compuesto de APA-CaO (Fig.4-14). En la misma curva de DSC vemos que alrededor de 70°C hay un pequeño escalón que parece ser un pico endotérmico sobrepuesto al pico principal (el cual se podría ver con más claridad si la velocidad de calentamiento fuera más lenta). El punto máximo del pico endotérmico principal está a 104°C. En cambio la temperatura máxima del pico endotérmico en la curva de DSC para el compuesto de APA-CaO se encuentra a 64°C próximo al endotérmico menor del APA-MgO. Los dos máximos en la curva de DSC del APA-MgO quedarían asociadas con dos estados de agua: uno minoritario de agua de humedad (a 64°C aproximadamente) y el otro mayoritario, de agua de cristalización (a 104°C, aproximadamente). El compuesto de APA-CaO contendría una mayor cantidad del agua de humedad que del agua de cristalización.

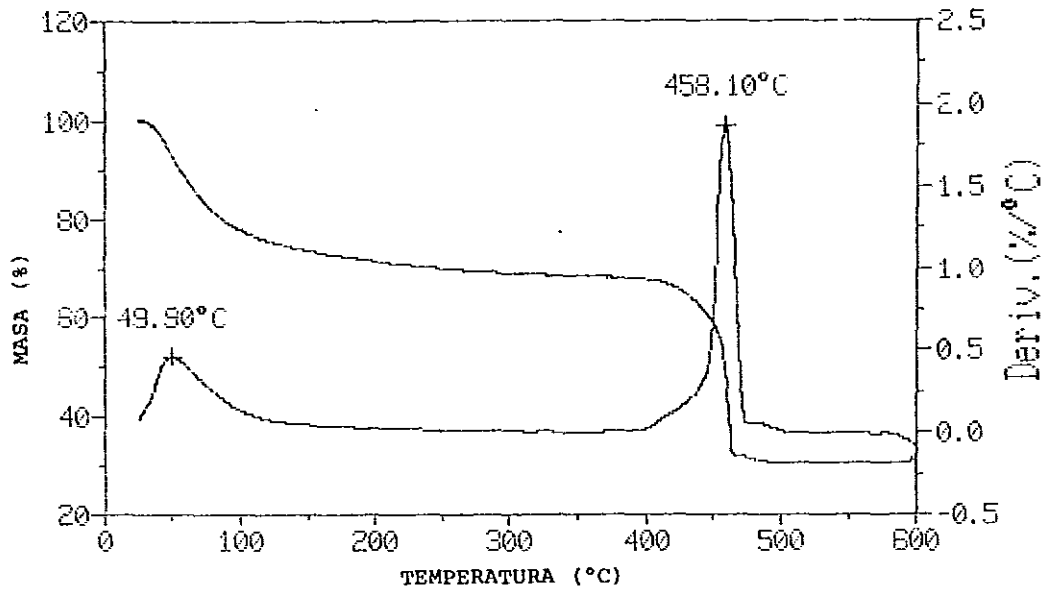


Fig.4-15 Análisis termogravimétrico del compuesto de APA-MgO

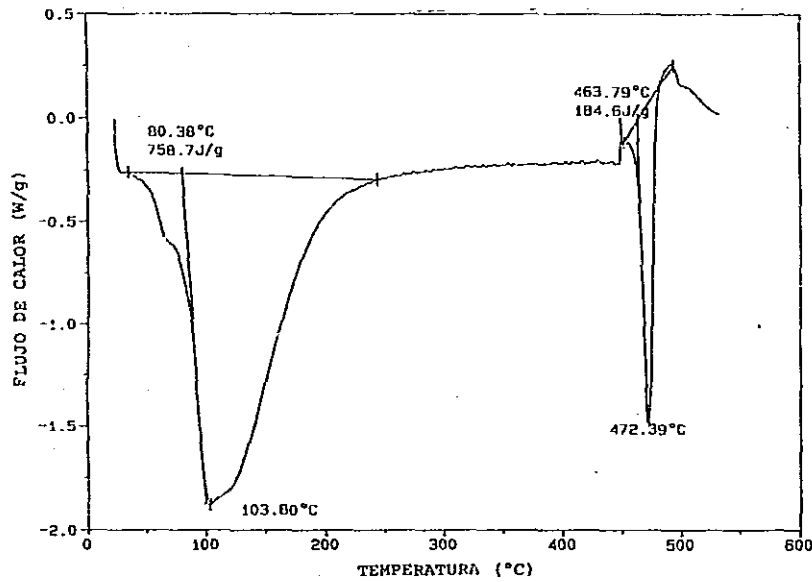


Fig.4-16 Análisis diferencial de barrido para el compuesto de APA-MgO

### (3) COMPUESTO DE APA-ZNO

La curva termogravimétrica del compuesto del ácido poliacrílico con el óxido de cinc está mostrada en la Fig.4-17. Se nota que en el rango de temperatura entre 20 °C y 150 °C la curva se parece a las del compuesto de APA-CaO y APA-MgO, sugiriéndonos que en el compuesto de APA-ZnO hay pérdida de masa por el agua de humedad y de cristalización. Sin embargo en el rango de temperatura entre 400 °C y 600°C la curva de TGA correspondiente al APA-ZnO es parecida a la de APA-MgO, sólo que el punto máximo en este caso está a 426°C, casi 24°C menor que en este último.

La Fig.4-18 muestra la curva de DSC para el compuesto de APA-ZnO en el rango de temperatura entre 20 y 250 °C. Se observa que este material tiene una mayor cantidad de agua de humedad y menor cantidad de agua de cristalización, similar al caso del compuesto de APA-CaO. En base de las comparaciones entre las curvas de TGA de los compuesto de APA-CaO, APA-MgO y APA-ZnO (Figs.4-12, 4-15 y 4-17), se puede inferir que en el rango de temperatura entre 250 y 500°C la curva de DSC del compuesto de APA-ZnO debería ser parecida a la de APA-MgO pero con un punto máximo endotérmico inferior de 472°C.

### (4) COMPUESTO DE APA-AL<sub>hid</sub>

Se ha indicado en el capítulo 3 que la estructura molecular de los precipitados de aluminio depende del valor de pH. Esto se refleja en las curvas de pérdida de masa en función de temperatura de los compuestos de los precipitados de aluminio con el APA (Fig.4-19). Las curvas de TGA de los precipitados de aluminio con pH menor a 7 indican no sólo una pérdida de masa asociada al agua libre a temperatura menor de 100°C, sino también una ligera pérdida de cierta agua de cristalización o de coordinación y los iones  $SO_4^{2-}$  y  $NH_4^+$  hasta 300°C aproximadamente. Finalmente, desde esta última hasta 600°C es la etapa de la pérdida de masa proveniente de la continua degradación de los policarboxilatos de aluminio y de las cadenas de hidrocarburo, puesto que en este rango de temperatura casi no hay pérdida de peso por los precipitados de aluminio (Fig.4-11). Cabe notar que el precipitado de aluminio de pH9 tiene una curva de TGA (Fig.4-19c)

diferente que las de los precipitados con pH menor o igual a 7, probablemente debido a su estructura de pseudo-boehmita.

Comparando con los otros compuestos del ácido poliacrílico-óxidos metálicos, se nota que en los compuestos del APA con los precipitados de aluminio hidratado hay una mayor pérdida de masa en el rango de temperatura de 120 a 300°C por el hecho de que los precipitados tienen una apreciable cantidad de agua y/o iones  $\text{OH}^-$ , fuertemente asociados al catión  $\text{Al}^{3+}$ , de diferentes energías de amarre.

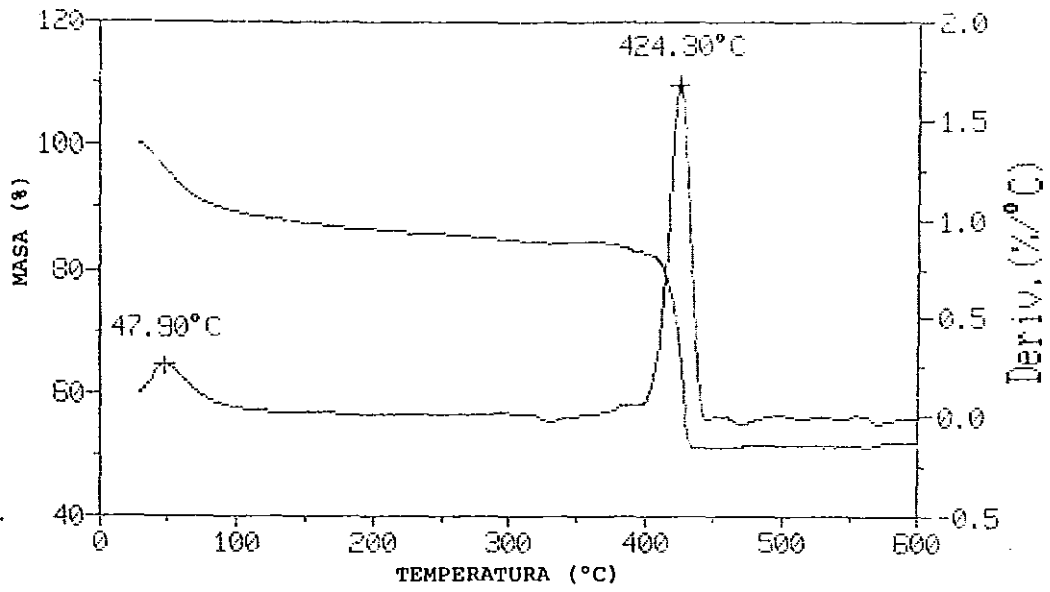


Fig.4-17 Análisis termogravimétrico del compuesto de APA-ZnO

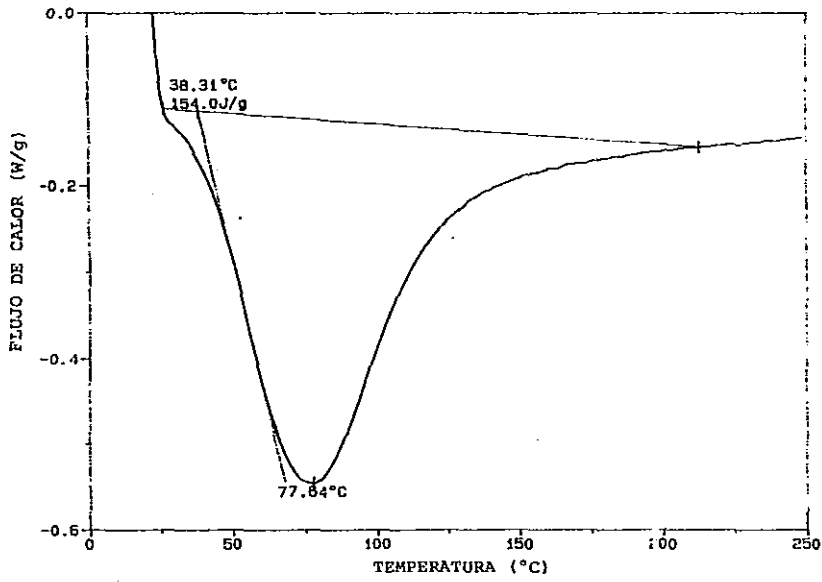


Fig.4-18 Análisis diferencial de barrido del compuesto de APA-ZnO

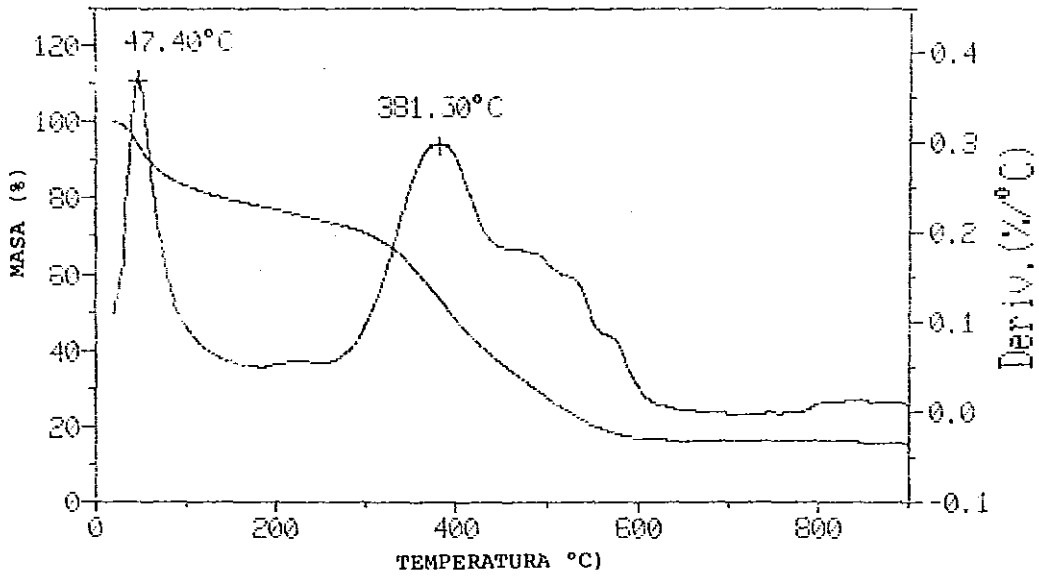


Fig.4-19(a) Análisis termogravimétrico del compuesto de APA- $Al_{hid}$ , donde  $Al_{hid}$  tiene el valor de pH igual a 4.5.

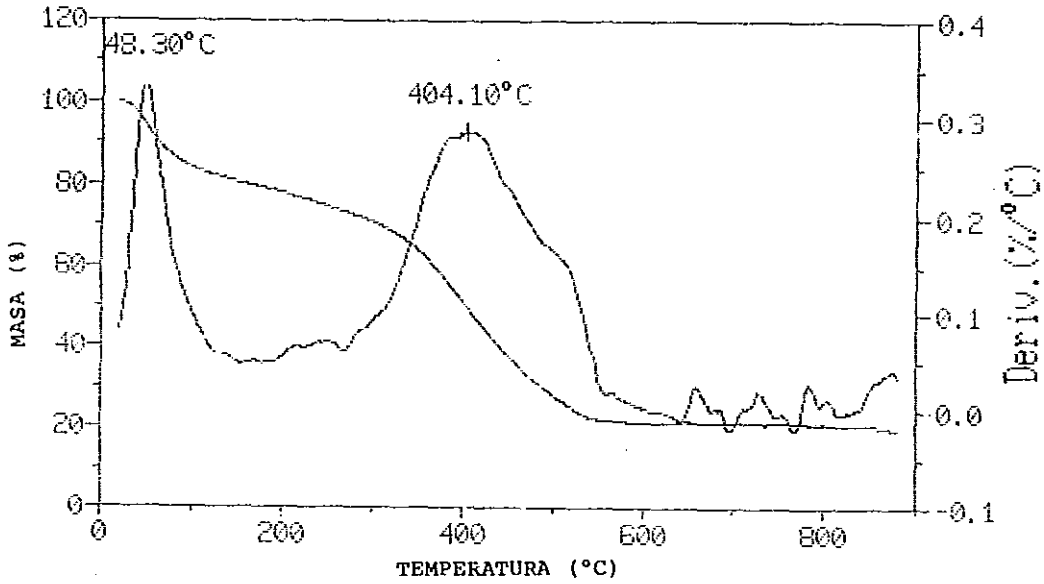


Fig.4-19(b) Análisis termogravimétrico del compuesto de APA- $al_{hid}$ , donde  $al_{hid}$  tiene el valor de pH igual a 7.

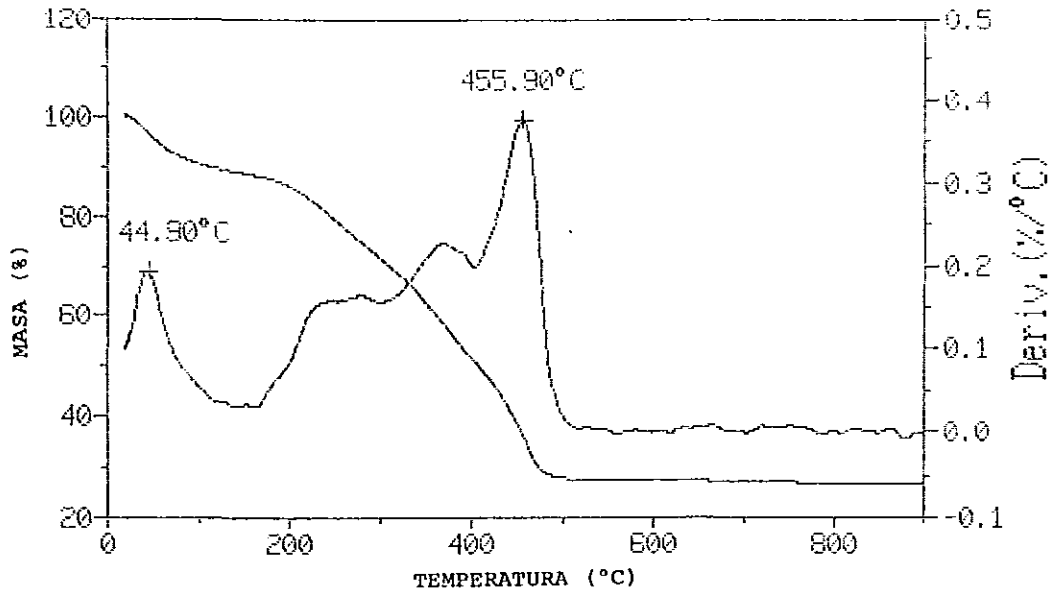


Fig. 4-19(c) Análisis termogravimétrico del compuesto de  $APA-Al_{hid}$ , donde  $Al_{hid}$  tiene el valor de pH igual a 9.

ESTA TEXA NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA

## 5. RESULTADOS DE LAS PRUEBAS DE TENSION PARA LOS COMPUESTOS DEL ACIDO POLIACRILICO CON OXIDOS METALICOS

Como se mencionó en el principio de la tesis, la finalidad de la investigación en la ciencia e ingeniería de los materiales es la obtención de los materiales sintéticos con las propiedades físicas y/o químicas deseadas. En nuestro trabajo se estudian los compuestos del ácido poliacrílico con óxido metálico (APA-MO) con el fin de poder utilizarlos como biomateriales, para los cuales deben tener buenas propiedades mecánicas. Por tanto, es necesario conocer su comportamiento mecánico. Debido a que el comportamiento macroscópico de cualquier material está íntimamente relacionado con su microestructura, es indispensable realizar los trabajos de caracterización de la estructura de cada material interesado. En los capítulos anteriores, se hicieron los análisis fisicoquímicos en las muestras de los compuestos de APA-MO y se



encontraron que los materiales están formados por las cadenas de hidrocarburo de APA unidas con los granos de los óxidos por medio de los productos de reacción entre el APA y MO.

Cabe notar que aunque el comportamiento mecánico de un material depende de su estructura microscópica y/o molecular, es bastante difícil predecir cuantitativamente (a veces ni siquiera cualitativamente) sus propiedades mecánicas a partir de su estructura, sobre todo para los materiales compuestos formados por los componentes de diferentes características físicas y/o químicas tales como los de APA-MO. Esto se debe principalmente a la inhomogeneidad y la presencia de los defectos en su arreglo microscópico y/o molecular, lo cual dificulta la predicción de su comportamiento mecánico a partir de los modelos teóricos basados en su estructura. Por esta razón, con el objetivo de analizar el comportamiento mecánico de los compuestos de APA-MO, se llevarán a cabo las pruebas mecánicas experimentales para dichos materiales. Posteriormente se tratará de correlacionar el comportamiento con la estructura de los compuestos.

## 5.1 PREPARACION DE MUESTRAS Y PRUEBAS DE TENSION

La preparación de los compuestos del ácido poliacrílico con óxido metálico (APA-MO) se lleva a cabo a temperatura ambiente disolviendo los polvos de los óxidos metálicos en la solución acuosa del APA. Debido a que la solución de APA comercial, de peso molecular 90,000, contiene un porcentaje de 75% de peso de agua, al mezclarla estequiométricamente con los óxidos, se forma una pasta de una viscosidad muy baja. Cuando se endurece la pasta con el tiempo, resulta en un material poroso de baja resistencia mecánica debido a la evaporación de la cantidad de agua que tenía la pasta. Para superar esta dificultad, se añade en el sistema de compuestos un aditivo sólido, inerte al APA, como un agregado para rellenar los poros que deja el agua cuando ésta se evapora. Otra ventaja de usar el material agregado es economizar el costo de la preparación de los compuestos de APA-MO puesto que los ácidos poliacrílicos analíticos tienen un relativamente alto costo. Las razones por las cuales se escoge el óxido de aluminio como agregado son lo siguiente: primero, no reacciona con el APA; segundo, tiene alta resistencia mecánica, y por el último, es

un material accesible. El óxido de aluminio que se utiliza en este trabajo es de marca "Merck" con un tamaño de grano promedio entre 2 y 20  $\mu\text{m}$ .

Los sistemas de los compuestos del ácido poliacrílico con óxido metálico que se analizan son: (1) APA-Al<sub>hid</sub>, (2) APA-CaO, (3) APA-MgO, y (4) APA-ZnO. El ácido poliacrílico es de peso molecular promedio de 90,000 (Aldrich). El precipitado de aluminio hidratado es el obtenido precipitando sulfato de aluminio con el hidróxido de amonio, preparado en el laboratorio con el método descrito en la sección 3.2.1. El valor de pH de la solución de donde se obtuvo el precipitado fue 4.4. Los óxidos de calcio, magnesio y cinc son productos comerciales descritos en la tabla 3-2, en el capítulo 3.

En la tabla 5-1 se lista la composición de cada uno de los compuestos del APA-MO usados para la preparación de las muestras de tensión. Debido a que la velocidad de la reacción varía mucho con el tipo de óxido metálico que se emplea, la proporción entre el ácido poliacrílico y el óxido no es comparable estequiométricamente entre los compuestos. Por la misma razón, la proporción molar entre el óxido metálico y el material agregado, el óxido de aluminio, tampoco es única para los compuestos del APA-MO listados en la tabla 5-1. Como el objetivo principal de este trabajo es analizar el comportamiento mecánico de los compuestos y no comparar su resistencia mecánica, se preocupa menos por la proporción relativa entre los componentes de los compuestos de APA-MO.

Se sabe que existen una serie de factores que influyen las propiedades mecánicas de los compuestos de APA-MO, entre los cuales se pueden mencionar la humedad, la temperatura, el tiempo de curado, la rapidez de carga y la forma de carga. En vista de sus futuras aplicaciones como biomateriales, se considera que el tiempo de curado así como la condición ambiental del mismo son dos factores que merecen mayor atención en nuestro estudio. En los experimentos, se programaron 3 intervalos de tiempo de curado, 24, 48 y 72 horas, y se seleccionaron dos condiciones ambientales de curado muy distintas: en medio ambiente a temperatura entre 20-22°C y en agua a temperatura entre 19-21°C.

TABLA 5-1  
COMPOSICION DE LOS COMPUESTOS DE APA-NO

COMPUESTO	APA <sub>uf</sub> (mol)	NO(mol)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mol)
APA-Al <sub>hid</sub>	1.00	1.00 <sup>‡</sup>	1.91
APA-CaO	1.00	0.55	1.06
APA-MgO	1.00	1.20	1.96
APA-ZnO(A)	1.00	0.75	1.59
APA-ZnO(B)	1.00	0.30	1.59

Nota sobre la tabla 5-1:

‡ Se supone que Al<sub>hid</sub> tiene un peso fórmula igual al del hidróxido de aluminio.

Las pruebas mecánicas elementales para analizar el comportamiento mecánico de los materiales comprenden básicamente las siguientes: pruebas de flexión, de compresión y de tensión. Durante la prueba de flexión la muestra sufre tanto el esfuerzo de tensión como el de compresión, de tal manera que con la respuesta de la prueba no se pueden determinar las constantes independientes que caracterizan el comportamiento mecánico del material. En cambio, de las curvas de esfuerzo-deformación de las pruebas de compresión o de tensión se puede medir directamente el módulo de elasticidad a la compresión o a la tensión, la deformación máxima a la compresión o a la tensión.

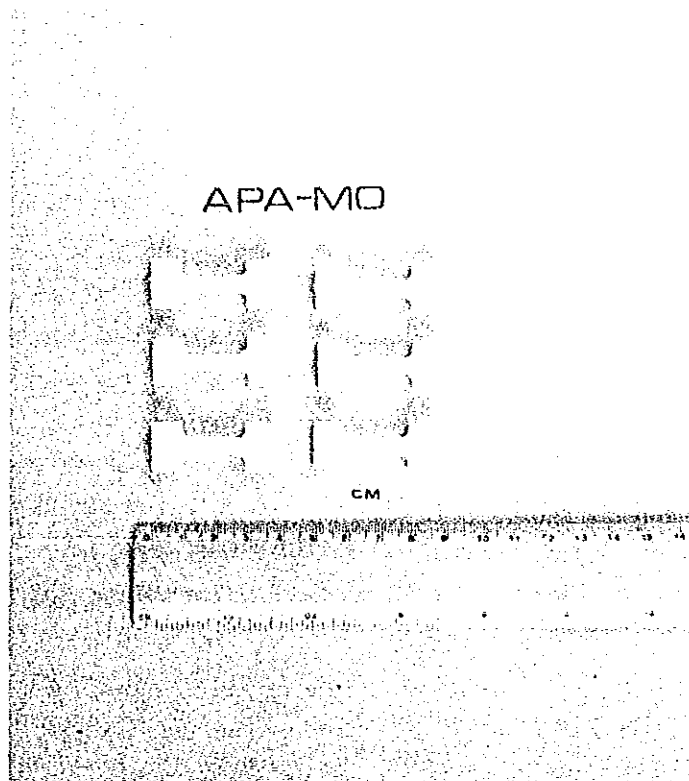
La conveniencia de usar la prueba de compresión o la de tensión depende del tipo de material y la aplicación que éste va a tener. Para los materiales frágiles se sabe que su resistencia a la compresión es alta y la resistencia a la tensión es baja. Los materiales de este tipo se deforman muy poco antes de fracturarse. La aplicación más común de este tipo de materiales es como soportes de carga de compresión, por lo que los

ensayos de compresión son frecuentes en los materiales frágiles. Por otro lado, los materiales dúctiles se deforman notablemente antes de fracturarse y se usan, en su mayoría de los casos, como materiales que soportan la tensión. Por tanto, las pruebas de tensión para este tipo de materiales son importantes.

Se observó en este trabajo que los compuestos del APA-CaO y APA-MgO cambian su comportamiento mecánico en diferentes condiciones de curado: son elásticos frágiles cuando se endurecen en el aire y son plásticos cuando están sumergidos en agua. El cambio de este comportamiento mecánico se manifiesta directamente en las pruebas de compresión o de tensión para estos materiales. Como las pruebas de tensión son más adecuadas para la observación de la deformación plástica, se escoge la prueba de tensión refiriendo la norma ASTM D1708-84 para todos los compuestos del APA-MO que se estudia en este trabajo. El tamaño de las muestras, según esta norma, es de longitud de 22.5mm y de ancho de 4.75mm. El espesor de las muestras es de 4.5mm aproximadamente. Los resultados que se presentan para cada uno de los compuestos de APA-MO son el valor promedio de las mismas pruebas sobre cinco muestras idénticas preparadas bajo las mismas condiciones experimentales. El equipo usado para las pruebas de tensión es INSTRON 1125 que permite mantener la rapidez cabezal de la máquina constante durante el proceso de carga. La rapidez de deformación en las pruebas de tensión es de 1 mm/min, al menos que esté indicada específicamente alguna otra. Finalmente, las pruebas de tensión se llevan a cabo en aire a temperatura ambiente (20-22°C). En la foto 5-1 se ilustran las muestras de los compuestos de APA-MO para las pruebas de tensión.

Se interpretan los datos de la carga aplicada vs. la elongación de la muestra como el esfuerzo ingenieril y la deformación ingenieril en este capítulo.

Según los resultados obtenidos, se observa que entre los cuatro compuestos estudiados (cuando estos interaccionan con el agua), los de APA-Al<sub>hid</sub> y APA-ZnO tienen un comportamiento mecánico similar y muy diferente que los de APA-CaO y APA-MgO. Por tanto, se agrupan los resultados experimentales de los compuestos en dos secciones separadas: los de APA-Al<sub>hid</sub> y APA-ZnO en la sección 5-2 y los de APA-CaO y APA-MgO en la sección 5-3.



**Foto 5-1 Muestras de los compuestos de APA-MO curadas en aire**

## 5.2 COMPORTAMIENTO MECANICO DE LOS COMPUESTOS DE APA- $Al_{hid}$ Y APA-ZNO

### 5.2.1 COMPUESTO DE APA- $Al_{hid}$

Las pruebas mecánicas preliminares para los compuestos de APA-MO muestran que la resistencia de estos materiales aumenta con el tiempo de curado cuando se exponen en aire. Si se sumergen en agua, su resistencia baja. Pero si se vuelven a dejar en aire se recupera su resistencia, aunque a veces no al ciento por ciento. En la Fig.5-1 se muestra la resistencia a la tensión de las muestras del compuesto de APA- $Al_{hid}$  en función del tiempo de curado tanto en aire como en agua: las muestras se curan en los primeros tres días en aire, y en el cuarto día se las sumergen en agua por 24 horas. Luego tres días se reexponen en aire por otros tres días más. Se observa que en los primeros dos días de curado en aire, la resistencia del material aumenta rápidamente (puntos A y B en la curva de la Fig.5-1), mientras en el tercer día es poco el incremento de la misma (punto C de la misma curva). Cuando se sumergen las muestras en agua en el cuarto día, su resistencia baja hasta 40% (punto D en la misma curva) comparándola con la resistencia de las mismas antes de estar en agua (punto C en la misma curva). Cuando el material se reseca en aire por otros tres días, su resistencia se recupera 78% (punto G en la misma curva) comparando con la misma antes de ser sumergido en agua (punto C en la misma curva).

El comportamiento mecánico de los materiales se manifiesta en la curva de esfuerzo vs. deformación. Por ello se muestran en las Figs.5-2, 5-3 y 5-4 las curvas de esfuerzo vs. deformación de tensión asociadas con los puntos de la curva de Fig.5-1 para las muestras del APA- $Al_{hid}$ . Nótese que el material tiene un comportamiento elástico lineal y frágil en aire (Figs.5-2 y 5-4) porque la deformación total es pequeña y el esfuerzo aumenta con la deformación casi linealmente. Se puede ver también en estas curvas que el módulo de Young del material aumenta con el tiempo de curado, lo cual era de esperarse teniendo en cuenta los compuestos formados por la reacción química entre sus constituyentes: conforme aumenta el tiempo la reacción tiende a completarse y el material es cada vez más rígido.

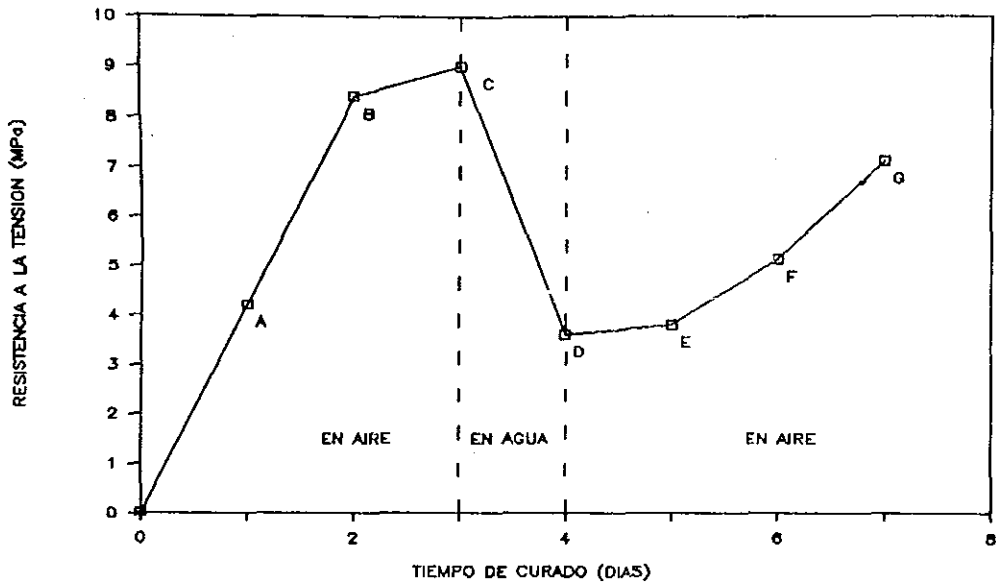


Fig.5-1 Resistencia a la tensión vs. tiempo de curado del compuesto de APA-Al<sub>hid</sub>.

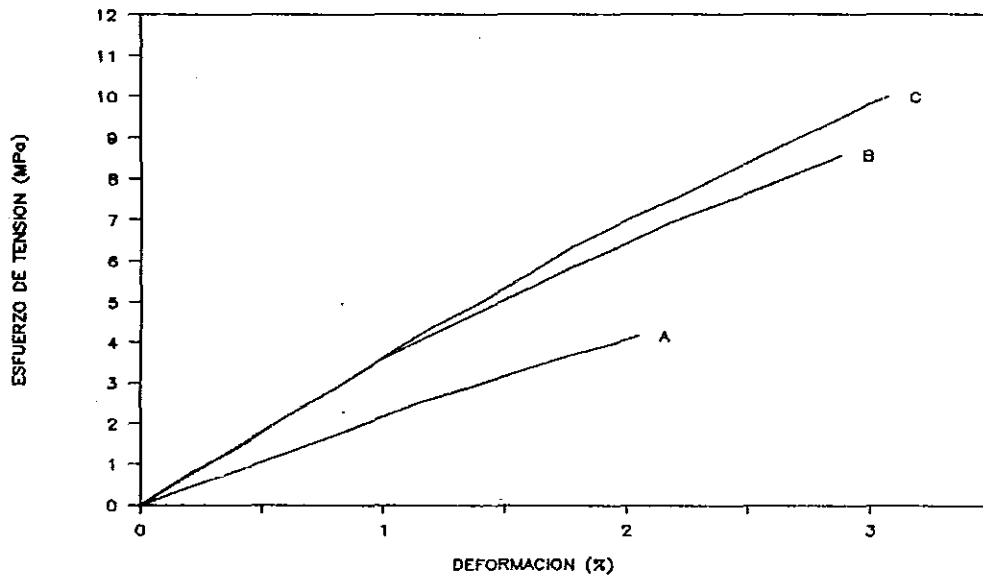


Fig.5-2 Esfuerzo de tensión vs. deformación del compuesto de APA-Al<sub>hid</sub> curado en aire por (A) uno, (B) dos y (C) tres días.

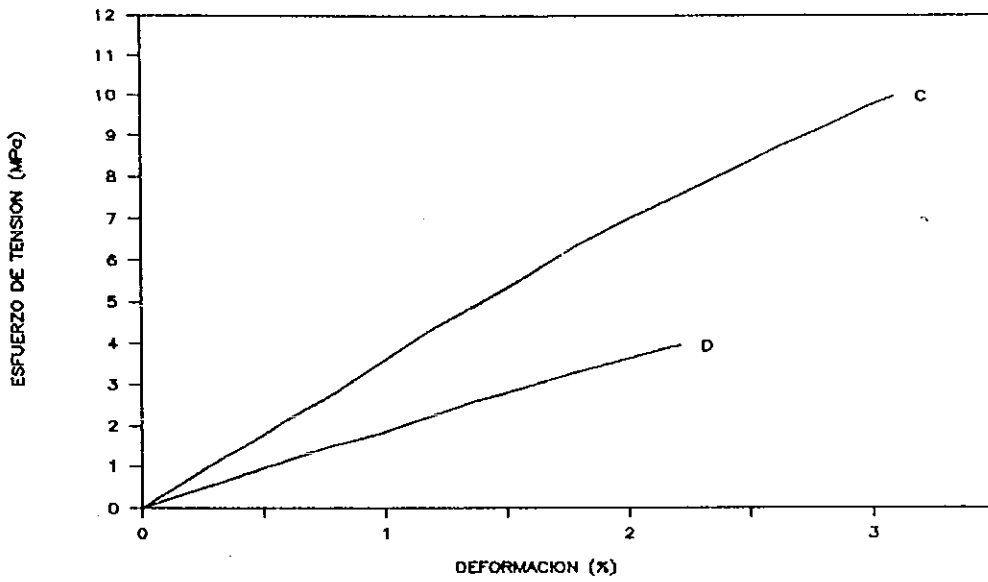


Fig.5-3 Esfuerzo de tensión vs. deformación del compuesto de APA-Al<sub>h1d</sub> curado (C) en aire por tres días y (D) posteriormente en agua por un día más.

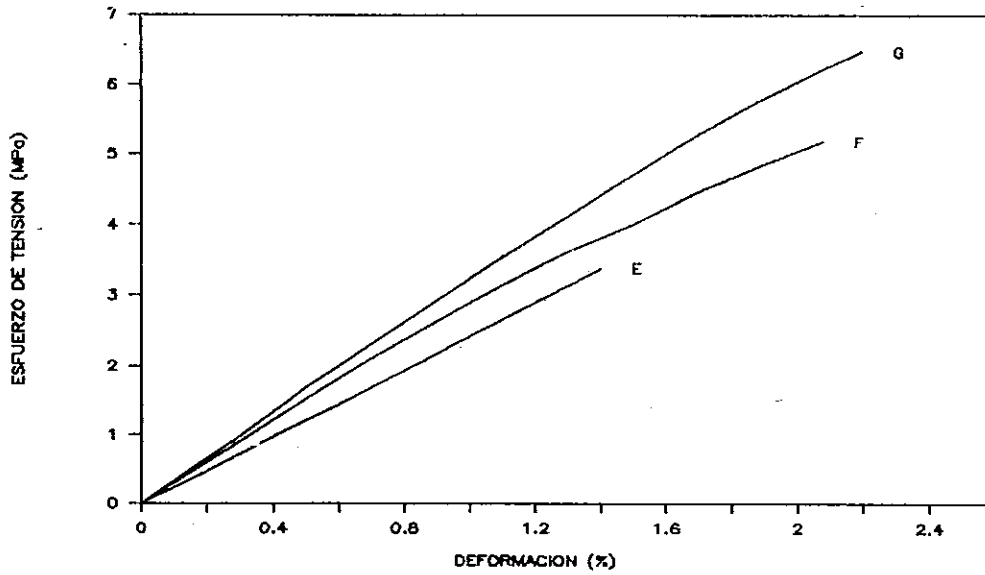


Fig.5-4 Esfuerzo de tensión vs. deformación del compuesto de APA-Al<sub>h1d</sub> curado en aire por (E) 1, (F) 2 y (G) 3 días. Las muestras eran curadas previamente en aire por 3 días y en agua por un día.



De estar sumergidas en agua, las muestras de APA-Al<sub>hid</sub> sufren cambios de la resistencia y del módulo de Young. Dichos cambios provienen, como se discute en la sección 5.4, de la interacción entre la red entrecruzada del material polimérico (el compuesto de APA-Al<sub>hid</sub>, en este caso) y el disolvente (el agua). El comportamiento mecánico del material polimérico saturado con el agua depende del tipo de catión metálico que contiene el compuesto. En el caso del compuesto de APA-Al<sub>hid</sub> el comportamiento mecánico de este material saturado con el agua es elástico lineal y frágil, como se muestra en la Fig.5-3. Los valores numéricos de la resistencia a la tensión y el módulo de Young de las muestras del material compuesto de APA-Al<sub>hid</sub>, curadas tanto en aire como en agua, se muestran en la tabla 5-2.

Se ha observado además que durante el proceso de curado en aire, el endurecimiento del material está acompañado por la pérdida (exclusión) del agua libre en el compuesto por medio de la evaporación, de modo que el compuesto se contrae con el tiempo de curado. El mayor cambio de volumen del material ocurre en los primeros dos días de curado, igual que el cambio de resistencia del material (Tabla 5-2). La interacción entre el agua y el material no afecta prácticamente el volumen de las muestras del compuesto de APA-Al<sub>hid</sub>. Para las muestras sumergidas en agua durante 24 horas y luego endurecidas por otros tres días en aire, el volumen mantiene constante (Tabla 5-2).

Se puede concluir, en pocas palabras, que el compuesto de APA-Al<sub>hid</sub> es un material frágil cuyo comportamiento mecánico es elástico lineal. La resistencia y el módulo de Young de este compuesto aumentan en aire con el tiempo de curado y disminuyen cuando está saturado con el agua.

TABLA 5-2  
RESISTENCIA A LA TENSION, MODULO DE YOUNG Y CAMBIO DE VOLUMEN  
DE LOS COMPUESTOS DE APA-Al<sub>hid</sub> Y APA-ZnO(A)

COMPUESTO Propiedad	TIEMPO DE CURADO (horas)						
	en aire			en agua <sup>§</sup>	en aire <sup>¶</sup>		
	24	48	72	24	24	48	72
<u>APA-Al<sub>hid</sub></u>							
Resistencia(MPa)	4.2	8.4	9.0	3.6	3.8	5.1	7.1
Módulo de Young (MPa)	214	370	384	191	279	329	353
V/V <sub>0</sub> <sup>§</sup>	0.93	0.91	0.91	0.91	0.91	0.91	0.91
<u>APA-ZnO(A)</u>							
Resistencia(MPa)	4.7	6.1	8.0	3.3	5.4	6.3	7.6
Módulo de Young (MPa)	240	286	370	194	243	287	349
V/V <sub>0</sub> <sup>§</sup>	0.99	0.98	0.98	0.99	0.99	0.99	0.99

Notas sobre la tabla 5-2:

- Las muestras son previamente curadas en aire por 72 horas.
- ¶ Las muestras son previamente curadas en aire por 72 horas y luego sumergidas en agua por 24 horas.
- § V es el volumen de las muestras curadas en intervalos de tiempo indicados en la tabla, y V<sub>0</sub>, el volumen original de las muestras recién preparadas.

### 5.2.2 COMPUESTOS DE APA-ZNO

En la sección anterior se presentó cómo el medio ambiente, con el cual están en contacto las muestras, influye sobre el comportamiento mecánico del material compuesto de APA-Al<sub>hid</sub>. Como un compuesto de APA-MO está formado por la reacción química entre el APA y el óxido metálico, la

proporción relativa del óxido influye en el tiempo de endurecimiento de la pasta del material compuesto: mientras sea mayor cantidad del óxido, la reacción es más rápida y la pasta se endurece en un periodo tiempo más corto. Esto, a su vez, determina las propiedades mecánicas del compuesto. En la tabla 5-1 listan dos grupos, A y B, del compuesto de APA-ZnO cuya composición química difiere sólo en la cantidad absoluta del óxido de cinc: el grupo A contiene mayor porcentaje del óxido que el grupo B.

#### GRUPO A

En la Fig.5-5 se muestra la curva de la resistencia a la tensión del material de APA-ZnO(A) en función de tiempo de curado tanto en aire como en agua. Las curvas de esfuerzo-deformación del mismo correspondientes a los puntos en la curva de la Fig.5-5 se muestran en las Figs.5-6, 5-7 y 5-8.

Se observa que el comportamiento mecánico del grupo A del compuesto de APA-ZnO es similar al del compuesto de APA-Al<sub>hid</sub>, esto es, es elástico lineal y frágil tanto en aire como en agua. La resistencia y el módulo de Young del material aumentan con el tiempo de curado cuando se exponen en aire (Fig.5-6). Si el material está sumergido en agua después de curarse en aire por 72 horas, disminuyen tanto su resistencia como su módulo de Young pero sigue siendo elástico lineal (Fig.5-7), mostrando así un comportamiento similar al del compuesto de APA-Al<sub>hid</sub>. Cuando se expone nuevamente en aire, la resistencia y el módulo de Young se recuperan con el tiempo de curado (Fig.5-8). En la tabla 6-2 están los valores promedios de la resistencia a la tensión, el módulo de Young y el cambio de volumen en función de tiempo de curado para el grupo A del compuesto de APA-ZnO.

#### GRUPO B

Las muestras del grupo B del compuesto del APA-ZnO tienen menos óxido de cinc que el grupo A. Esto se refleja experimentalmente en el tiempo de endurecimiento de las pastas del material compuesto: las muestras del grupo B se transforman de un material líquido viscoso a uno sólido rígido en tres horas, mientras que las del grupo A lo hacen en aproximadamente en cinco minutos.

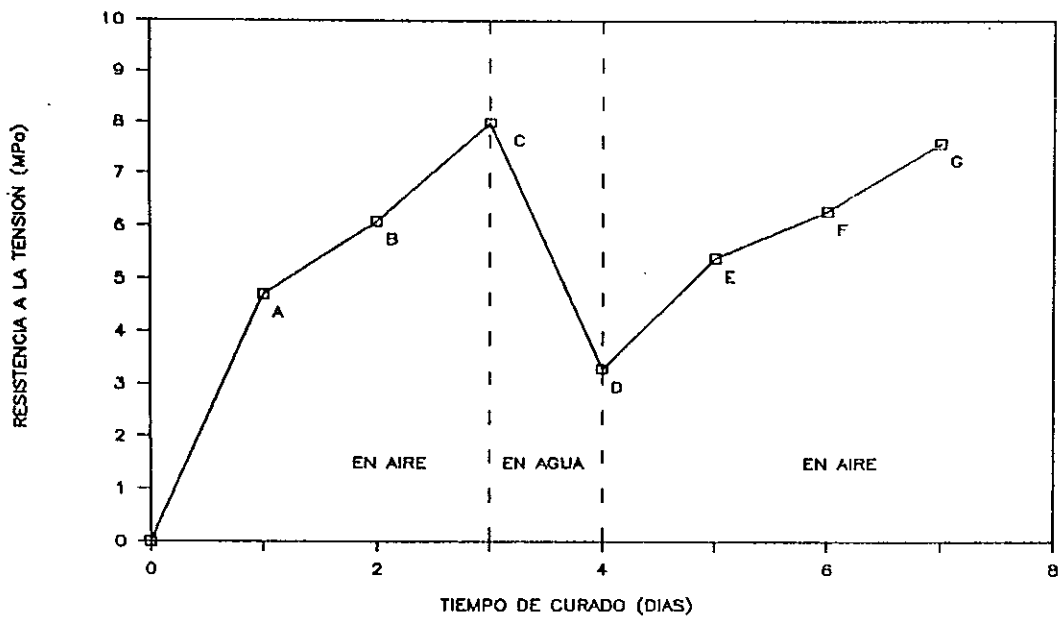


Fig.5-5 Resistencia a la tensión vs. tiempo de curado para el compuesto de APA-ZnO(A).

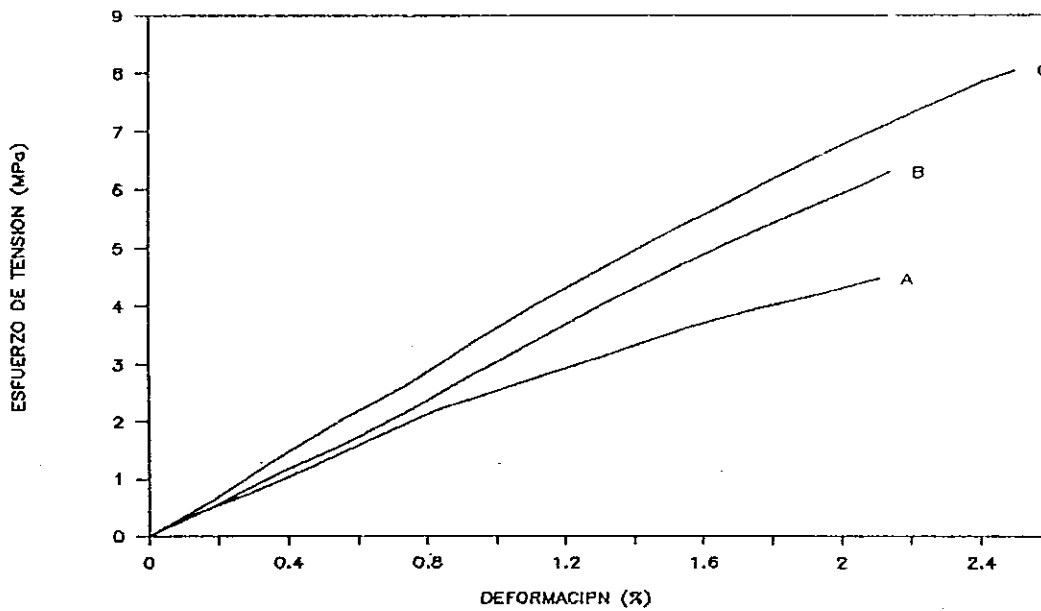


Fig.5-6 Esfuerzo de tensión vs. deformación del compuesto de APA-ZnO(A) curado en aire por (A) uno, (B) dos y (C) tres días.

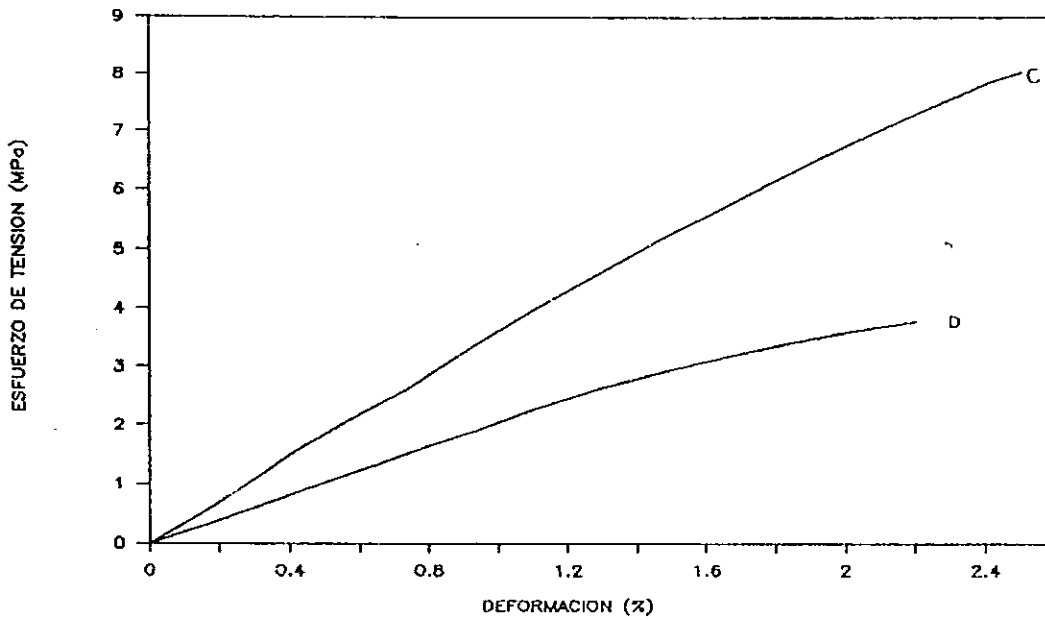


Fig.5-7 Esfuerzo de tensión vs. deformación del compuesto de APA-ZnO(A) curado (C) en aire por tres días y (D) posteriormente en agua por un día más.

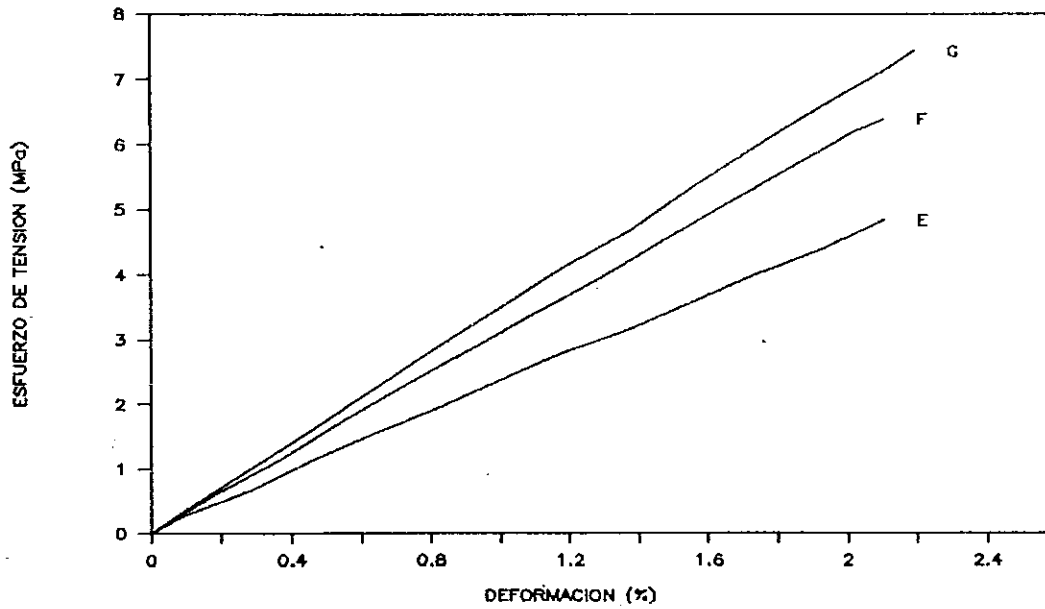


Fig.5-8 Esfuerzo de tensión vs. deformación del compuesto de APA-ZnO(A) curado en aire por (E) 1, (F) 2 y (G) 3 días. Las muestras eran curadas previamente en aire por 3 días y en agua por un día.

Las muestras del grupo B del compuesto de APA-ZnO, igual que el grupo A del mismo, aumentan su resistencia en aire con el tiempo de curado. Para hacer una comparación, se muestran en la Fig.5-9 las curvas de la resistencia a la tensión en función del tiempo de curado tanto en aire como en agua para ambos grupos del compuesto de APA-ZnO. Las curvas de esfuerzo-deformación que corresponden a cada punto en las curvas de la Fig.5-9 se encuentran, para el grupo A, en Fig.5-6 (en aire) y 5-10 (en agua), y para el grupo B, en las Figs.5-11 (en aire) y 5-12 (en agua). Nótese que existen algunas diferencias en el comportamiento mecánico entre estos dos grupos del compuesto de APA-ZnO: primero, la resistencia y la deformación total a la tensión de las muestras del grupo B son mayores que las del grupo A en el mismo tiempo de curado; segundo, la resistencia del grupo A se deteriora con el tiempo en agua, mientras que la del grupo B aumenta con el tiempo bajo la misma condición; tercero, las muestras del grupo B muestran un comportamiento elástico pero más dúctil y menos resistente cuando están sumergidas en agua (Fig.5-12), que es diferente a un comportamiento elástico frágil para las muestras del grupo A bajo las mismas condiciones experimentales (Fig.5-10); por último, las muestras del grupo B manifiestan un mayor cambio de volumen durante el proceso de endurecimiento que las muestras del grupo A (tabla 5-3).

### 5.3 COMPORTAMIENTO MECANICO DE LOS COMPUESTOS DE APA-CAO Y APA-MGO

Igual que en los compuestos de APA-Al<sub>hid</sub> y APA-ZnO, en los compuestos de APA-CaO y APA-MgO se exhiben aumentos de la resistencia a la tensión y del módulo de Young con el tiempo de curado en aire. Bajo las mismas condiciones experimentales, las muestras curadas en aire de los últimos son más resistentes y con mayor deformación total, pero siguen siendo materiales elásticos lineales y frágiles. Más aún, cuando se las sumergen en agua se convierten en materiales muy dúctiles que pueden deformarse hasta 100%. La resistencia y el módulo de Young de estas muestras dúctiles son mucho menores que los de las mismas antes de estar en agua. Si las muestras sumergidas en agua se exponen nuevamente en aire, vuelven a ser

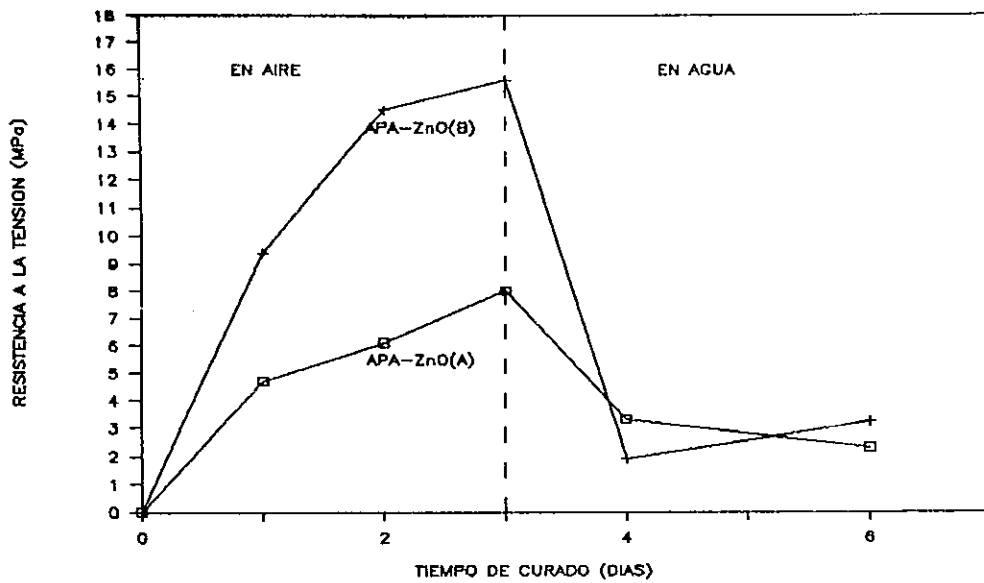


Fig. 5-9 Resistencia a la tensión vs. tiempo de curado para los compuestos de APA-ZnO(A) y APA-ZnO(B).

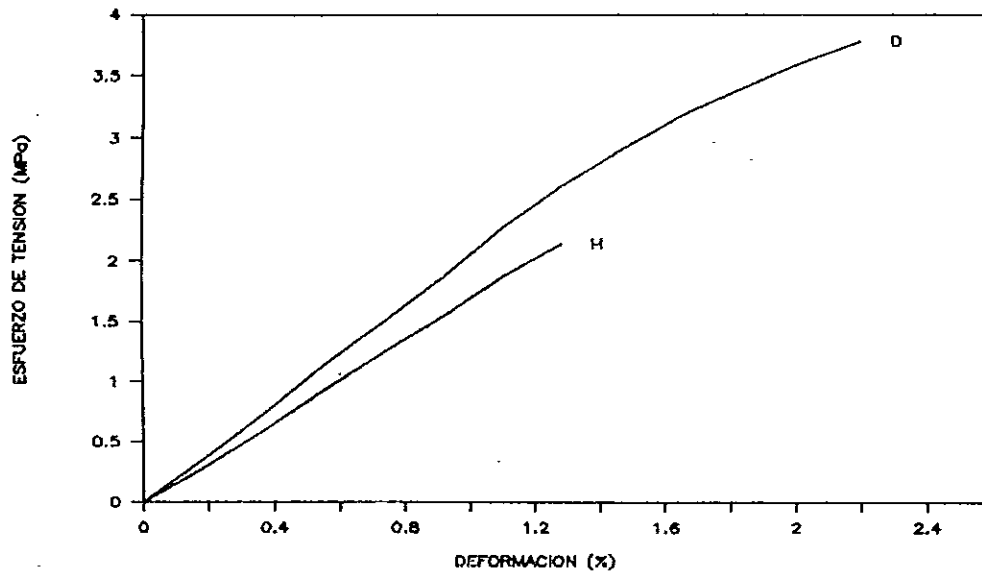
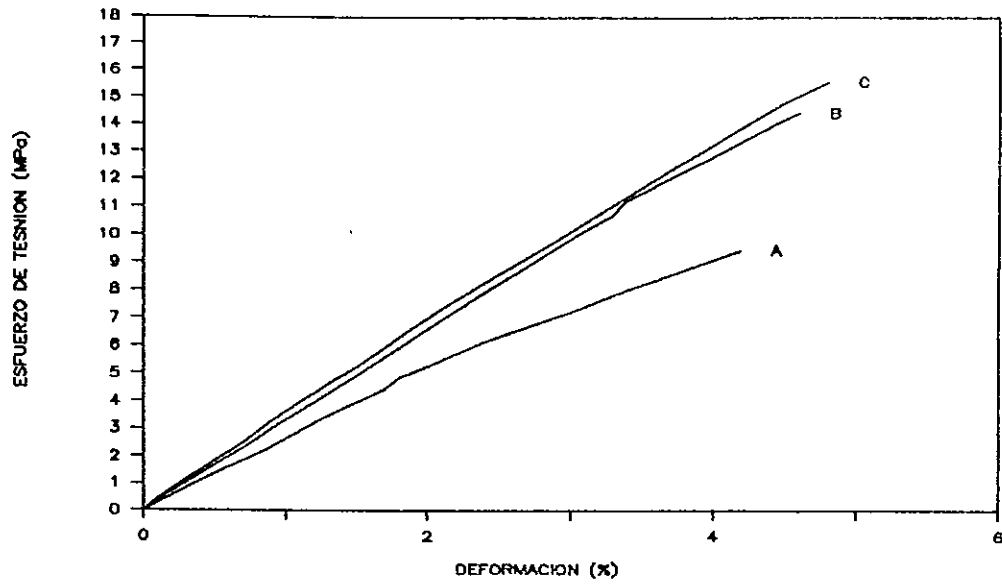
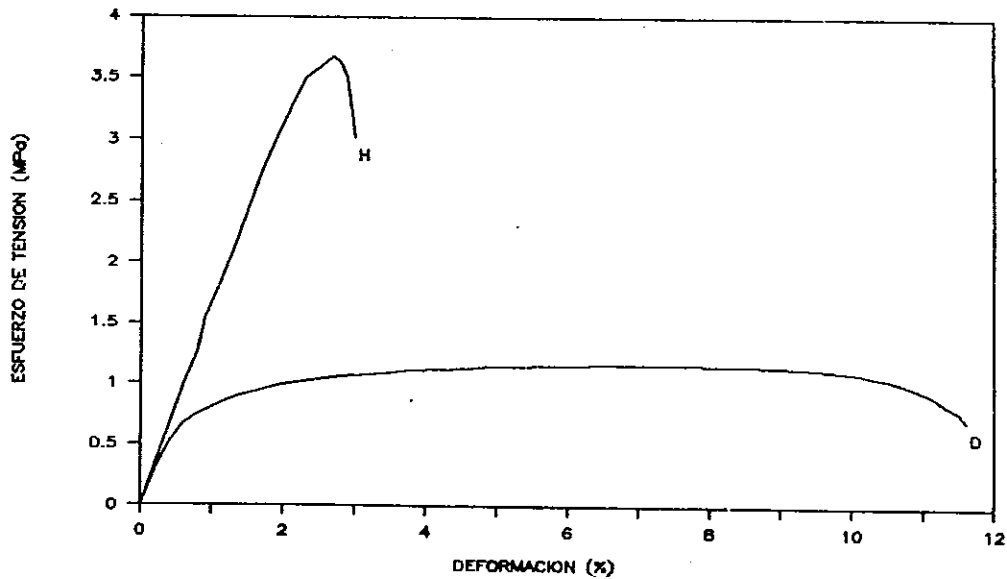


Fig. 5-10 Esfuerzo de tensión vs. deformación para el compuesto de APA-ZnO(A) previamente curado en aire por tres días y luego en agua por (D) uno y (H) tres días más.



**Fig. 5-11** Esfuerzo de tensión vs. deformación para el compuesto de APA-ZnO(B) curado en aire por (A) uno, (B) dos y (C) tres días.



**Fig. 5-12** Esfuerzo de tensión vs. deformación para el compuesto de APA-ZnO(B) previamente curado en aire por tres días y luego en agua por (D) uno y (H) tres días más.



**TABLA 5-3**  
**COMPARACION DE LAS PROPIEDADES MECANICAS ENTRE**  
**LOS DOS GRUPOS DEL COMPUESTO DE APA-ZnO**

COMPUESTO Propiedad	TIEMPO DE CURADO (horas)					
	en aire			en agua <sup>a</sup>		
	24	48	72	24	72	
<b>APA-ZnO(A)</b>						
Resistencia (MPa)	4.7	6.1	8.0	3.3	2.3	
Módulo de Young (MPa)	240	286	370	194	185	
$V/V_0^*$	0.99	0.98	0.98	0.99	0.98	
<b>APA-ZnO(B)</b>						
Resistencia (MPa)	9.4	14.5	15.6	1.9	3.2	
Módulo de Young (MPa)	272	312	359	198	201	
$V/V_0^*$	0.93	0.91	0.91	0.93	0.91	

Notas sobre la tabla 5-3:

**a:** Las muestras están previamente curadas en aire por 72 horas.

**\*** V es el volumen de las muestras curadas en los intervalos de tiempo indicados en la tabla, y  $V_0$ , el volumen original de las muestras recién preparadas.

módulo de Young. A continuación se muestran los resultados de las pruebas de tensión para las muestras de los compuestos de APA-CaO y APA-MgO, con la composición indicada en la tabla 5-1, curadas tanto en aire como en agua en diferentes lapsos de tiempo.

### 5.3.1 COMPUESTO DE APA-CAO

En la Fig.5-13 se muestra la resistencia a la tensión para las muestras del compuesto de APA-CaO en función de tiempo de curado, curadas tanto en aire como en agua. La resistencia del material sumergido en agua por 24 horas bajó hasta 0.16 MPa (Punto D en la curva de la Fig.5-13), que es casi uno por ciento de la resistencia del mismo material antes de estar en agua (17.2 MPa, punto C en la misma curva). La resistencia de las muestras resecadas en aire por otros 72 horas (punto G en la misma curva) supera a la resistencia de las mismas antes de estar sumergidas en agua (punto C en la misma curva). Sin embargo, bajo las mismas circunstancias los compuestos de APA-Al<sub>hid</sub> y APA-ZnO(A) no recuperan el 100% de su resistencia inicial (ver las Figs.5-1 y 5-5). Se muestran en la tabla 5-4 los valores promedios de la resistencia y el módulo de Young, así como el cambio de volumen para las muestras del compuesto de APA-CaO. Nótese que la interacción entre el material y el agua resulta en una expansión de volumen para las muestras sumergidas en agua por 24 horas, y estas mismas se contraen nuevamente al estar expuestas en aire.

Se muestran en las Figs.5-14, 5-15 y 5-16 las curvas de esfuerzo-deformación asociadas con los puntos en la curva de la Fig.5-13 para las muestras del compuesto de APA-CaO. Se observa que el material es elástico y frágil cuando se cura en aire (Fig.5-14 y 5-16) ya que se fractura sin ninguna deformación plástica. En cambio, cuando están sumergidas en agua por 24 horas (Fig.5-15) el material se convierte de elástico lineal a elastoplástico: se deforma elásticamente a una deformación máxima (en este caso es 50% aproximadamente), luego sigue aumentando su deformación pero manteniendo su esfuerzo, finalmente el esfuerzo del material disminuye hasta la ruptura del material.

El cambio en el comportamiento mecánico del compuesto de APA-CaO en agua se debe a la interacción entre el material entrecruzado y el agua. Igual que el compuesto del APA-ZnO, del grupo B, las muestras del compuesto de APA-CaO se convierten de pastas viscosas en materiales sólidos rígidos en un intervalo de tiempo relativamente largo (entre cinco y seis horas, y en este lapso de tiempo el material se contrae a través del encogimiento de

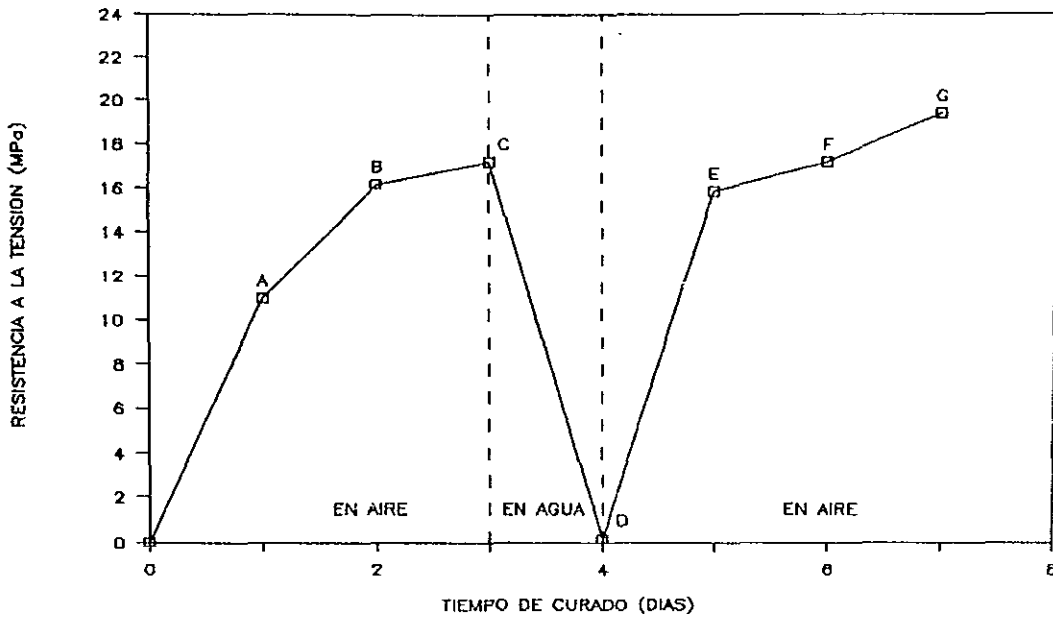


Fig.5-13 Resistencia a la tensión vs. tiempo de curado del compuesto de APA-CaO.

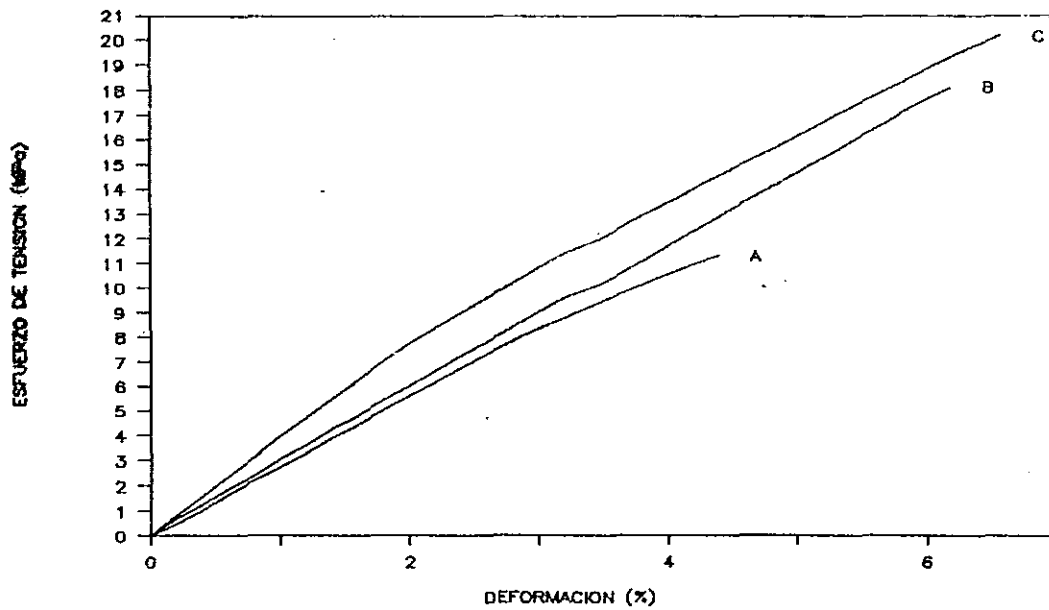


Fig.5-14 Esfuerzo de tensión vs. deformación del compuesto de APA-CaO curado en aire por (A) uno, (B) dos y (C) tres días.

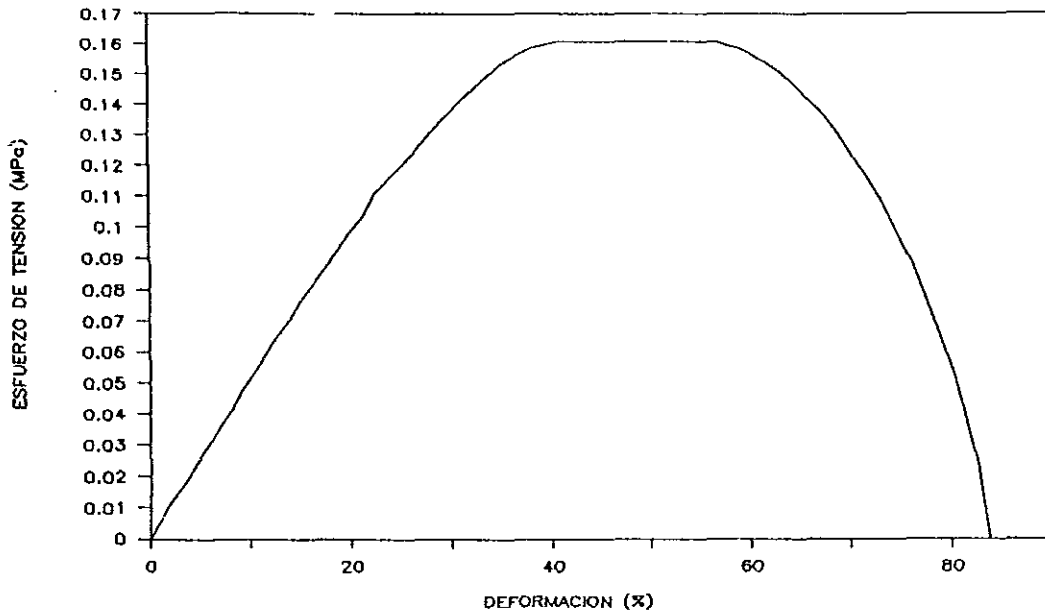


Fig.5-15 Esfuerzo de tensión vs. deformación del compuesto de APA-CaO curado previamente en aire por tres días y luego en agua por un día más.

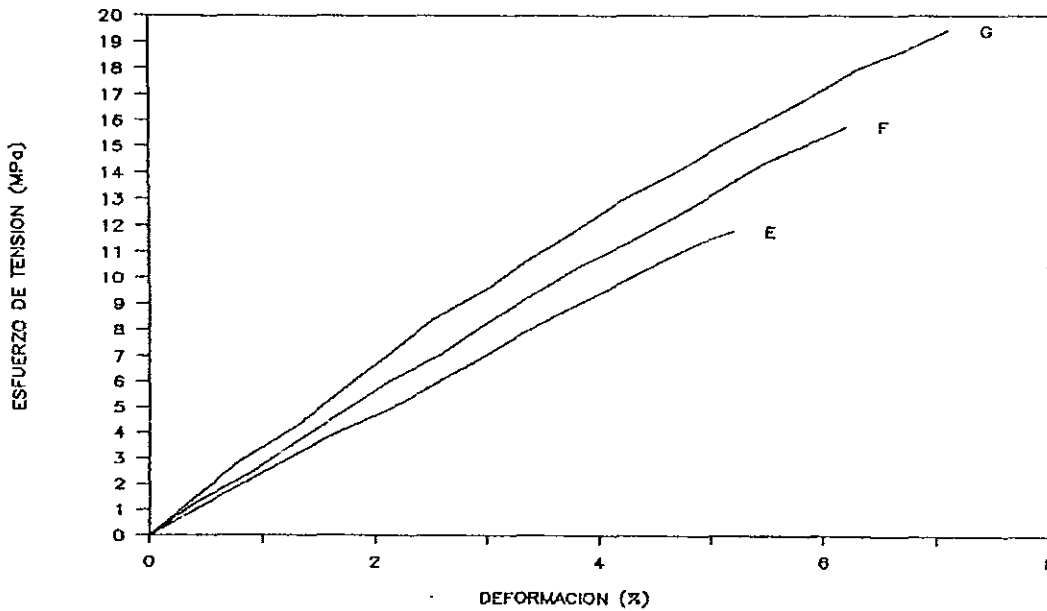


Fig.5-16 Esfuerzo de tensión vs. deformación del compuesto de APA-CaO curado en aire por (E) 1, (F) 2 y (G) 3 días. Las muestras eran curadas previamente en aire por 3 días y en agua por un día.

TABLA 5-4  
RESISTENCIA DE TENSION, MODULO DE YOUNG Y EL CAMBIO  
DE VOLUMEN DE LOS COMPUESTOS DE APA-CaO Y APA-MgO

COMPUESTO Propiedad	TIEMPO DE CURADO (horas)							
	en aire			en agua <sup>g</sup>	en aire <sup>h</sup>			
	24	48	72	24	24	48	72	
<b>APA-CaO</b>								
Resistencia (MPa)	11.0	16.2	17.2	0.16	15.9	17.2	19.4	
Módulo de Young (MPa)	287	331	357	0.45	249	275	320	
$V/V_0^{\$}$	0.90	0.89	0.89	0.92	0.86	0.86	0.86	
<b>APA-MgO</b>								
Resistencia (MPa)	9.1	17.0	22.6	0.67	12.1	22.9	24.8	
Módulo de Young (MPa)	280	331	355	1.1	320	349	371	
$V/V_0^{\$}$	0.91	0.89	0.89	0.94	0.88	0.88	0.88	

Notas sobre la tabla 5-4:

- g: Las muestras son previamente curadas en aire por 72 horas.
- h: Las muestras son previamente curadas en aire por 72 horas y luego sumergidas en agua por 24 horas.
- \$ V es el volumen de las muestras curadas en intervalos de tiempo indicados en la tabla y  $V_0$ , el volumen original de las muestras recién preparadas.

los segmentos de las cadenas poliméricas en el material viscoso. Sin embargo, los porcentajes de la pérdida de resistencia y de la deformación total del compuesto de APA-CaO (Tabla 5-4) son mucho mayores que los del compuesto de APA-ZnO (Tabla 5-3), fenómeno que sólo puede explicarse por las distintas propiedades químicas de los elementos metálicos en los compuestos mencionados (ver la sección 5.4).

### 5.3.2 COMPUESTO DE APA-MgO

En la Fig.5-17 se muestra la resistencia de tensión de las muestras de APA-MgO en función de tiempo de curado. Las curvas de esfuerzo-deformación de las mismas muestras asociadas a los puntos en la Fig.5-17 se muestran en las Figs.5-18, 5-19 y 5-20.

El comportamiento mecánico del compuesto de APA-MgO es análogo al del compuesto de APA-CaO tanto en aire como en agua. La resistencia de tensión y el módulo de Young de las muestras del compuesto de APA-MgO curadas en aire aumentan con el tiempo de curado y el comportamiento mecánico bajo esta condición es totalmente elástico (Figs.5-18 y 5-20). Cuando las mismas muestras son sumergidas en agua, su comportamiento mecánico cambia del elástico frágil al elástico dúctil (Fig.5-19), como las muestras del compuesto de APA-CaO bajo las mismas condiciones (Fig.5-15), y el volumen de las muestras aumenta (Tabla 5-4). Si éstas se exponen nuevamente en aire, se convierten otra vez en un material elástico lineal cuyos resistencia y el módulo de Young aumentan con el tiempo de curado (Fig.5-20). En la tabla 5-4 se muestran los valores promedios de estos dos parámetros y el cambio de volumen en función del tiempo de curado para las muestras del compuesto de APA-MgO.

Como se sabe que las muestras del compuesto de APA-ZnO del grupo A en la tabla 5-1 se deterioran con el tiempo cuando están sumergidas en agua; en cambio las del mismo pero con menos óxido de cinc (grupo B en la misma tabla) se van haciendo más resistentes bajo las mismas condiciones de curado (ver la sección 5-2-2). Para examinar el efecto de tiempo de curado en la interacción del material con el agua, se prepara dos grupos de las muestras del compuesto de APA-MgO: uno en agua por 24 horas y el otro en la misma por 72 horas, ambos son curados previamente en aire por 72 horas. Los resultados de las pruebas de tensión para estos dos grupos de muestras (Fig.5-19) indican que con el tiempo, tanto la resistencia como el módulo de Young del material de APA-MgO aumentan si éste está sumergido en agua, igual que el compuesto de APA-ZnO(B) (Fig.5-12) pero con la diferencia de que la deformación total también aumenta con el tiempo (Fig.5-19).

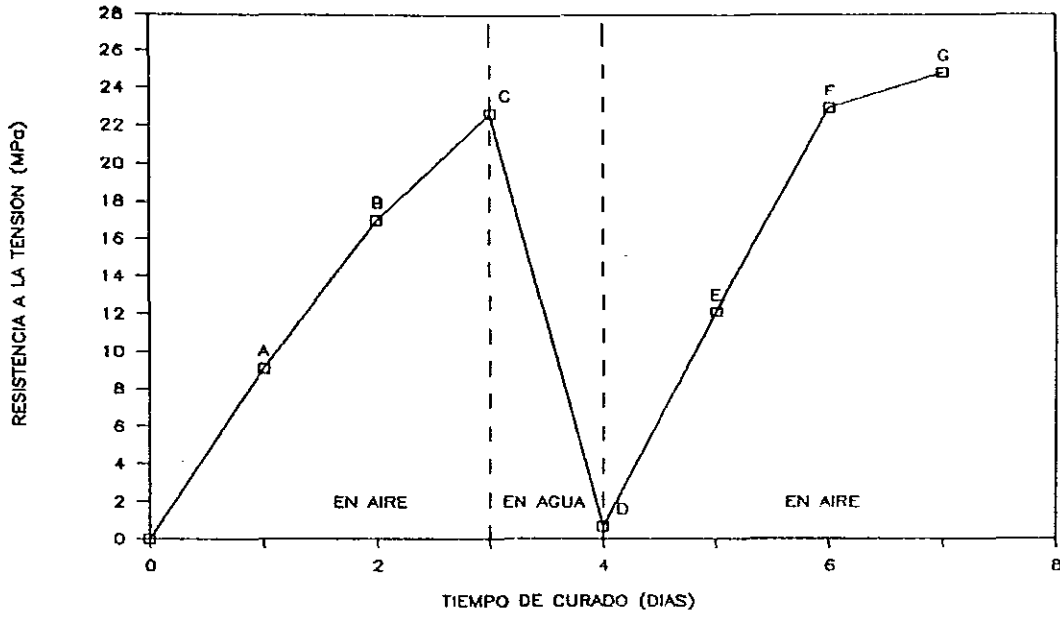


Fig.5-17 Resistencia a la tensión vs. tiempo de curado del compuesto de APA-MgO.

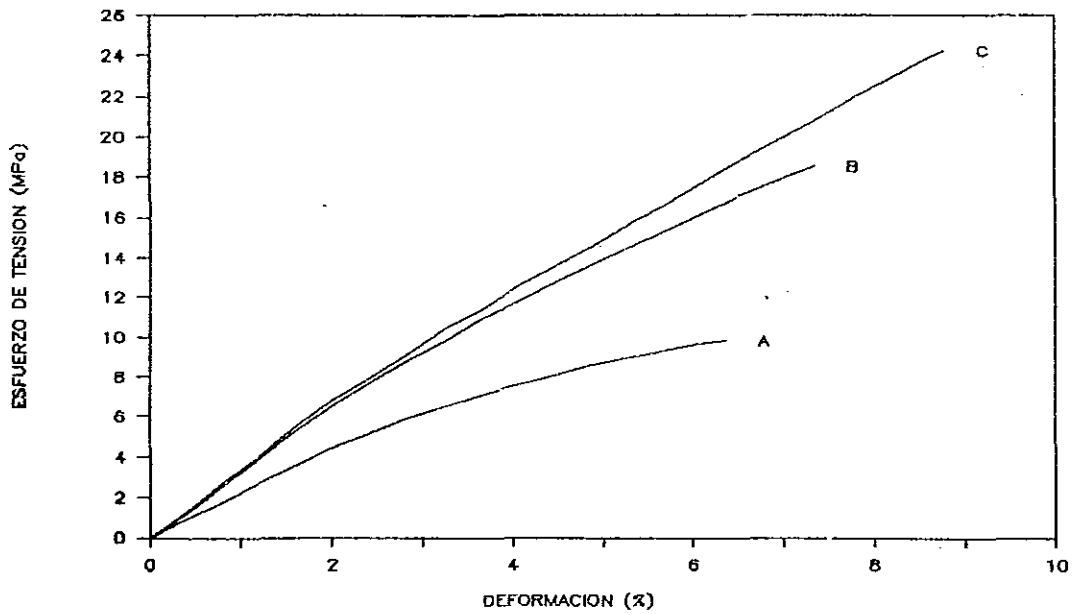


Fig.5-18 Esfuerzo de tensión vs. deformación del compuesto de APA-MgO curado en aire por (A) 1, (B) 2 y (C) 3 días.

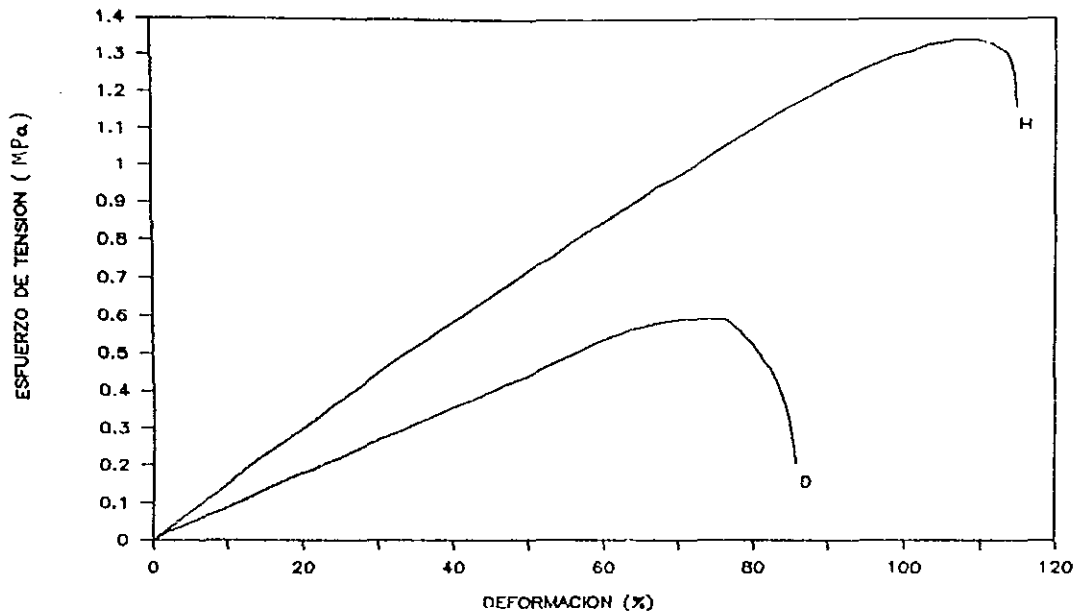


Fig.5-19 Esfuerzo de tensión vs. deformación del compuesto de APA-MgO curado previamente en aire por 3 días y luego en agua por (D) 1 día y (H) 3 días más.

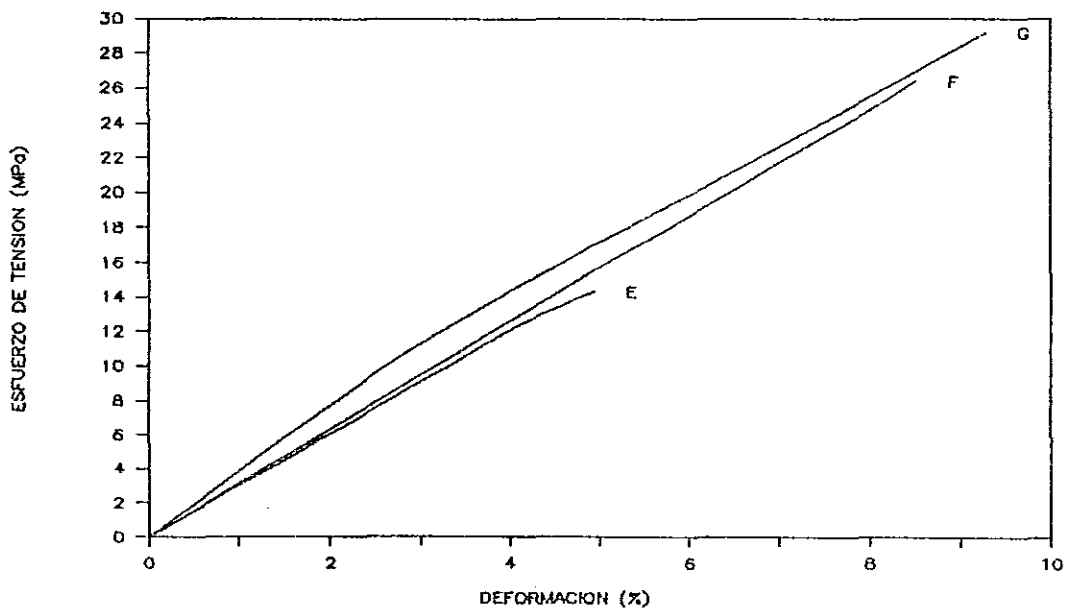


Fig.5-20 Esfuerzo de tensión vs. deformación del compuesto de APA-MgO curado en aire por (E) 1, (F) 2 y (G) 3 días. Las muestras eran curadas previamente en aire por 3 días y en agua por un día.



#### 5.4 INTERACCION ENTRE LA RED ENTRECruzADA Y EL DISOLVENTE

Como se indicó en el capítulo 2, los materiales poliméricos no entrecruzados químicamente son muy sensibles al cambio de la condición ambiental, debido a que en las macromoléculas existe una gran diferencia entre la energía intramolecular y la intermolecular. Tomando en cuenta la peculiaridad de las estructuras de los polímeros, se podría sugerir que los distintos comportamientos mecánicos de los compuestos de APA-MO, saturados con agua, se originaran de diferentes energías de la unión entre las cadenas de hidrocarburo de APA y los óxidos metálicos. En otras palabras, los compuestos de APA-Al<sub>hid</sub> y APA-ZnO en agua siguen siendo compuestos poliméricos entrecruzados químicamente, mientras que los de APA-CaO y APA-ZnO se convierten en materiales poliméricos menos entrecruzados, o bien, las uniones entre las cadenas de APA y los óxidos de calcio y de magnesio no son tan grandes como en las condiciones secas. Con el propósito de analizar el origen del cambio de comportamiento mecánico en los compuestos de APA-MO sumergidos en agua, a continuación se resumen primero los hechos documentados sobre la interacción entre un polímero entrecruzado y cierto tipo de disolvente; en seguida se trata de correlacionar el efecto de la interacción entre el agua y los compuestos mencionados con los cambios en la resistencia a la tensión y el módulo de Young de los últimos.

Se ha reportado en la literatura [11] que un polímero entrecruzado tridimensionalmente, tal como el hule vulcanizado o el ácido poliacrílico neutralizado parcial o totalmente por el hidróxido de sodio, puede absorber, en las condiciones adecuadas, una cantidad grande de un líquido con el cual esté en contacto [11]. El resultado de esta absorción se manifiesta en el hinchamiento del polímero, caso similar a la mezcla espontánea de un disolvente con un polímero lineal para formar una solución de polímero, sólo que el gel hinchado es, de hecho, una solución elástica en vez de viscosa. El incremento del volumen del polímero acompaña a un incremento en la entropía del sistema diluido. Como la red entrecruzada del polímero se hincha por la absorción del disolvente, se supone que las cadenas entre los puntos entrecruzados de la red asumen las

configuraciones alargadas, y se desarrolla una fuerza parecida a la fuerza de retracción elástica en la red en la dirección opuesta del proceso de hinchamiento. Conforme progresa este proceso, aumenta la fuerza reactiva y disminuye la fuerza de dilución hasta que llegue el estado de equilibrio en el cual las dos se balancean.

En la ref. [11] se describe el intercambio de los iones y el disolvente entre una red iónica hinchada y el electrolito a su alrededor en una forma similar a la presentada en la Fig. 5-21, donde el ion fijo se toma como un anión. El equilibrio entre el gel iónico hinchado y sus alrededores parece al llamado equilibrio membranoso de Donnan [42, 43]. Este equilibrio iónico se da a través de una membrana que es sólo permeable a ciertos iones presentes. En el caso del polímero entrecruzado con el disolvente, el polímero actúa como su propia membrana impidiendo a los substitutos cargados difundirse hacia la solución externa. La fuerza de hinchamiento proveniente de la presencia de estas cargas fijas se puede identificar con la presión de hinchamiento, o la presión osmótica neta, a través de la membrana semipermeable en un típico equilibrio de Donnan.

Los compuestos del ácido poliacrílico - óxido metálico tienen la estructura de la red entrecruzada tridimensionalmente. Esta red está formada por los grupos laterales del polímero de ácido acrílico ionizados como consecuencia de su reacción con los óxidos metálicos, siendo los puntos de intersección de la red las uniones entre el APA y los óxidos. Cuando el polímero se neutraliza parcialmente o totalmente con los óxidos metálicos, sus grupos laterales carboxílicos de las cadenas establecen una repulsión electrostática que tiende a expandir la red entrecruzada. Por otro lado, existen inevitablemente otros iones, por ejemplo los cationes de los óxidos metálicos y aquellos de otros electrolitos que pueden estar presentes (incluyendo los iones del solvente,  $H^+$  y  $OH^-$  para el agua). La presencia de estos iones reduce significativamente la repulsión electrostática dentro de la red entrecruzada. Por lo tanto, el equilibrio de estas dos fuerzas electrostáticas conduce el hinchamiento de los polímeros entrecruzados con grupos laterales ionizables.

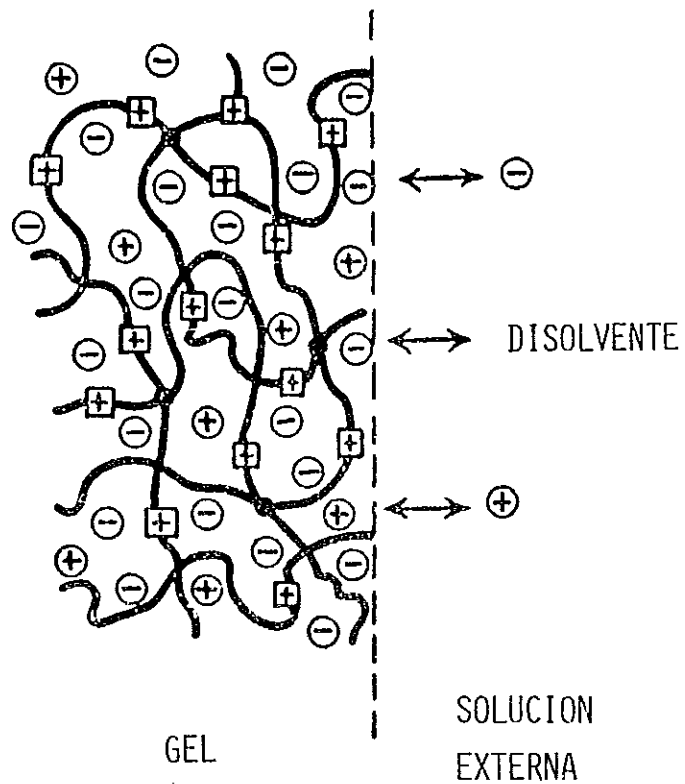


Fig.5-21 Esquema ilustrativo de un gel iónico hinchado en equilibrio con una solución electrolítica. El símbolo  $\boxplus$  presentan las cargas fijas, y  $\oplus$  y  $\ominus$ , los iones positivos y negativos respectivamente.

#### 5.4.1 CAMBIO DEL MÓDULO DE YOUNG

El resultado de la interacción entre los compuestos de APA-MO y el agua se manifiesta claramente en el cambio del comportamiento mecánico de estos materiales, especialmente en su resistencia de tensión y su módulo de Young. Se observa, además, que la respuesta de esta interacción depende del tipo del óxido metálico empleado en los compuestos. Cuando están en contacto con agua, los compuestos de APA-Al<sub>hid</sub> y APA-ZnO siguen comportándose como materiales elásticos rígidos, pero su módulo de Young disminuye hasta un 50% comparado con el de las mismas muestras antes de sumergirse en agua (Tablas 5-2 y 5-3). En cambio, bajo las mismas circunstancias, los compuestos de APA-CaO y APA-MgO se convierten de materiales rígidos a materiales dúctiles con casi 100% de pérdida de su módulo de Young (Tabla 5-4).

El efecto de los diferentes iones metálicos en el comportamiento mecánico de los compuestos de APA-MO podría explicarse en base de la distinta reactividad química de los óxidos de aluminio, cinc, calcio y magnesio con el agua. De acuerdo con los resultados del análisis de espectroscopía infrarroja (sección 3.3), junto con el modelo empírico mencionado en la sección 3.4 para los compuestos de coordinación de los carboxilatos [22,39], se podría suponer que cada uno de los cationes está coordinado por cuatro átomos de oxígeno (dos del grano de óxido metálico y dos del carboxilato) para poder alcanzar la electroneutralidad en los compuestos de APA-MO correspondientes (Fig.4-3). Cuando se presentan las moléculas de agua, éstas se adsorberían sobre los carboxilatos por ser moléculas polares. El resultado de esta adsorción podría debilitar (por un proceso de competencia entre cargas y dipolos) los enlaces entre los cationes metálicos y los aniones carbonilos de los compuestos de APA-MO. Como el módulo de Young de un material depende sólo de la fuerza intermolecular (o atómica) [44], la disminución de estos enlaces resultaría directamente en el cambio del módulo de Young. Sin embargo, el grado del debilitamiento de los enlaces en los compuestos de APA-MO depende del tipo de catión que contiene cada compuesto y esto originaría la diferencia del cambio de módulo de Young de los compuestos bajo estudio saturados con el agua.

Los enlaces cinc-oxígeno y aluminio oxígeno son casi 30% del iónico en los compuestos de ZnO y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ver la tabla 3-2 o la ref.[30b]). Por tanto bajo la presencia de agua, estos enlaces son menos disociables que los enlaces más iónicos, por ejemplo, como los de calcio-oxígeno y magnesio-oxígeno que son de 50% del enlace iónico aproximadamente (tabla 3-2). Si se supone que el grado de ionización de los enlaces oxígeno-metal en los compuestos de APA-MO se mantiene o por lo menos no cambia mucho comparado con el de los mismos en los óxidos metálicos, entonces es comprensible por qué los compuestos de APA-Al<sub>hid</sub> y APA-ZnO son menos solubles en agua que los de APA-CaO y APA-MgO. La solubilidad en agua de los enlaces oxígeno-metal se manifiesta macroscópicamente en el comportamiento mecánico de los compuestos de APA-MO en el medio acuoso. Como los compuestos de APA-Al<sub>hid</sub> y APA-ZnO son menos solubles en agua que los de APA-CaO y APA-MgO, los primeros son más rígidos que los últimos en agua.

Cuando los compuestos de APA-MO se resecan en aire, se evaporan las moléculas de agua adsorbidas en las sales de carboxilatos, consecuentemente se recuperan el módulo de Young de los compuestos de APA-MO (Tabla 5-2 y 5-4).

#### 5.4.2 CAMBIO DE LA RESISTENCIA A LA TENSION

Cuando están sumergidas en agua, la resistencia a la tensión de los compuestos de APA-MO disminuye, en mayor o menor medida, independiente del tipo del óxido metálico que contiene cada compuesto. Pero el origen de este decremento de la resistencia es distinto e influye la estabilidad mecánica de dichos materiales sumergidos en agua.

De acuerdo con Lawn [45], en el proceso de estiramiento de un material que está en contacto con un disolvente, la interacción entre las moléculas del disolvente y las del material disminuye la energía de rompimiento de los enlaces atómicos del material, y por lo tanto baja la resistencia de éste en la presencia del disolvente.

En el caso de los materiales de APA-MO rígidos en agua (los de APA-Al<sub>hid</sub> y APA-ZnO), se supone que las moléculas de agua se adsorben en la superficie de las sales de carboxilatos. La estabilidad mecánica de estos compuestos depende de la cantidad del óxido metálico que contiene el compuesto. Para los compuestos de APA-MO bajo estudio, la cantidad estequiométrica del metal en el compuesto debe ser 0.5 mol contra cada mol del ácido poliacrílico. En la Tabla 5-1 se nota que los compuestos de APA-Al<sub>hid</sub> y APA-ZnO(A) contienen cantidades de óxidos metálicos mayores que las cantidades estequiométricas. Esto conduce un mayor grado de reacción con el ácido poliacrílico, formando un compuesto polimérico altamente entrecruzado con una gran concentración de los grupos carboxilos ionizados y con los segmentos de las cadenas poliméricas completamente extendidas. De manera que cuando interacciona con el agua, los segmentos totalmente extendidos en las cadenas poliméricas no permiten un hinchamiento del material para alcanzar el equilibrio de las dos fuerzas sobre la red entrecruzada, produciendo una fuerza neta sobre la red entrecruzada en la dirección de expansión. Y esta fuerza neta introduciría rupturas en las cadenas de hidrocarburo del compuesto [11], lo cual sería la causa tanto de la continua pérdida de la resistencia del material con el tiempo en agua (Tabla 5-3) como de la no recuperación total de ésta cuando el material se reseca en aire (Tabla 5-2).

Si la cantidad del óxido metálico en el compuesto de APA-MO es aproximadamente estequiométrica, como en el caso del grupo B del compuesto de APA-ZnO (tabla 5-1), la interacción entre el material y el agua resulta en un incremento del volumen del compuesto entrecruzado, anulando las dos fuerzas en el material. Consecuentemente, el compuesto de APA-ZnO(B) es mecánicamente estable en agua: su resistencia de tensión aumenta con el tiempo de curado (Tabla 5-3). Este hinchamiento de material se debe a que el grado de ionización del ácido poliacrílico no es demasiado grande, permitiendo la existencia de cierto porcentaje de los segmentos no completamente extendidos en las cadenas poliméricas del compuesto de APA-ZnO(B).

Para los compuestos de APA-MO dúctiles en agua, como los de APA-CaO y APA-MgO, la pérdida de la resistencia mecánica en agua se debe a la

pérdida de las uniones inter- o intramoleculares entre los óxidos metálicos y el polímero acrílico en la presencia de las moléculas de agua, resultándose en materiales poliméricos poco entrecruzados. Dichos polímeros tienen una mayor libertad de movimiento relativo intermolecular, de modo que cuando se les aplica un esfuerzo, las macromoléculas se deslizan entre sí. Por tanto, la resistencia a la ruptura de este tipo de polímeros es la fricción entre las moléculas hasta que llegan a perder totalmente su contacto [46]. Obviamente esta resistencia es mucho menor que una resistencia de ruptura de los materiales con un alto porcentaje de enlaces covalentes o iónicos.

En la presencia del agua, los compuestos de APA-CaO y APA-MgO se comportan como polímeros poco entrecruzados y, por consiguiente, su resistencia a la tensión y su módulo de Young son bajos. Además, como cualquier material de reacción química, conforme transcurre el tiempo su resistencia tiende a aproximar su valor de equilibrio. Por esta razón, es comprensible que la resistencia a la tensión y el módulo de Young del compuesto de APA-MgO aumentan con el tiempo en los primeros tres días de estar sumergido en agua.

## 6. COMPARACION ENTRE LOS RESULTADOS DE LAS PRUEBAS DE TENSION Y LOS MODELOS TEORICOS

Los datos experimentales reportados en el capítulo anterior indican que los comportamientos mecánicos de los compuestos del ácido poliácrico con óxido metálico (APA-MO) sufren un cambio cuando el medio ambiente a que éstos están sometidos cambia del agua al aire o viceversa. Se observó también que el cambio del comportamiento mecánico con el medio ambiente depende en gran medida del tipo MO que contienen los materiales. Por ejemplo, los compuestos APA-MgO y APA-CaO sufren un cambio del comportamiento mucho más significativo comparados con otros dos materiales APA-Al<sub>hid</sub> y APA-ZnO. En la sección se intentó a dar una explicación a este fenómeno desde el punto de vista fisicoquímico y se logró a establecer una relación cualitativa entre el comportamiento macroscópico observado y la interacción que ocurre en un nivel microscópico entre los productos de la reacción de APA y MO con el disolvente.



En este capítulo se utiliza un nuevo enfoque para interpretar los mismos datos experimentales. Si se considera la interacción entre los compuestos de APA-MO con el disolvente como un proceso de la disolución de la red polimérica entrecruzada en el disolvente y de la formación de una solución termodinámica, es posible predecir las curvas de esfuerzo-deformación de los materiales saturados con agua basando en la teoría de hinchamiento (apéndice C o la ref. [11]). El objetivo es verificar si los compuestos de APA-MO en agua se comportan como cualquier polímero entrecruzado saturado con cierto solvente, lo cual se planea a lograr por medio de la comparación entre las curvas de esfuerzo-deformación del compuesto de APA-MO, en agua por 24 horas, con la predicción de la teoría de hinchamiento usando los parámetros ajustados. Debe aclarar que como los parámetros del material son ajustados, aunque se puede observar cierta tendencia de la variación del esfuerzo con la deformación, no es capaz, sin embargo, definir la magnitud real del esfuerzo para un valor determinado de la deformación.

El otro objetivo de este capítulo es explorar la posible existencia del fenómeno de la superplasticidad en el material estudiado. En términos generales, todos los materiales poliméricos son sensitivos al cambio de la rapidez de deformación, pero solamente algunos de ellos pueden ser llamados como superplásticos. Se observó en el compuesto de APA-MgO, saturado con agua por 24 horas, que dentro de cierto rango de rapidez de deformación su comportamiento mecánico se parece a un material superplástico. En la sección 6.2 se comparan los resultados de las pruebas de tensión del compuesto mencionado a diferentes rapidezces de deformación con la predicción de la teoría de la superplasticidad de materiales.

El material por analizar en este capítulo es el compuesto de APA-MgO y la razón por la cual éste fue seleccionado es por su notable cambio de comportamiento mecánico por la presencia del agua.

## 6.1 COMPARACION ENTRE LOS DATOS EXPERIMENTALES Y LA TEORIA DE HINCHAMIENTO

La teoría del hinchamiento indica que para un polímero entrecruzado saturado con un disolvente, su esfuerzo de tensión  $\tau_\alpha$  es proporcional a su elongación  $\alpha$  (definida como la razón entre la longitud momentánea y la longitud original de la muestra), en la siguiente forma (ec.C-14 en el apéndice C),

$$\tau_\alpha = (\alpha - 1/\alpha^2) f(v_{2m}, \chi_1, v_1) \quad (6.1)$$

donde

$$f(v_{2m}, \chi_1, v_1) = -RT[\ln(1 - v_{2m}) + v_{2m} + \chi_1 v_{2m}^2] / [v_1 (v_{2m}^{1/3} - v_{2m}/2)] \quad (6.2)$$

y  $v_{2m}$  es el coeficiente de hinchamiento del material,  $\chi_1$  la energía de interacción entre el material y el disolvente por unidad de molécula del disolvente dividida por  $kT$ ,  $v_1$  el volumen molar del disolvente en la solución,  $R$  la constante de gas,  $T$  la temperatura absoluta de la solución, y  $k$  la constante de Boltzmann.

Si se compara la ecuación 6.1 con la predicha por la teoría del hule para los polímeros elastoméricos (ec.(2.2) en el capítulo 2), se observa que la dependencia de  $\tau_\alpha$  en  $\alpha$  es la misma, excepto la función  $f(v_{2m}, \chi_1, v_1)$ , que contiene los factores que influyen la interacción entre el material y su disolvente. Entre ellos, la energía de interacción  $\chi_1$  entre el material y el disolvente es un factor fisicoquímico que depende de sus características químicas. En el caso de los compuestos de APA-MO, los diferentes óxidos metálicos tienen diferentes energías de interacción con el agua, lo cual causaría distintos comportamientos mecánicos, como se mostraron en el capítulo anterior.

El coeficiente de hinchamiento  $v_{2m}$  del material se obtiene dividiendo el volumen del material seco por aquel del mismo sumergido en el disolvente. Los parámetros  $v_1$  y  $\chi_1$  también se pueden determinar por experimentos

independientes de las pruebas de tensión. Conociéndolos numéricamente, es capaz de predecir cuantitativamente, a partir de la ec.(6.1), las curvas de esfuerzo-deformación de la solución formada por el material polimérico entrecruzado saturado con su disolvente.

En el caso de que los valores de los parámetros  $\chi_1$  y  $v_1$  no son encontrados independientemente, como el caso nuestro, se puede usar el valor de la pendiente inicial de la curva de  $\tau_\alpha$  vs.  $\alpha$  para la función  $f$  en la ec.(6.1). A ese valor se le llama el valor experimental de  $f$ , anotado como  $f_{exp}$ . Multiplicándolo con el factor  $(\alpha-\alpha^{-2})$ , se obtiene la curva ajustada para el polímero saturado con su disolvente. Si se compara dicha curva con la curva experimental de esfuerzo de tensión vs. la elongación, se puede observar que si la tendencia de la variación del esfuerzo, descrita por la ec.(6.1), coincide o no con los datos experimentales.

Se han observado en el capítulo 5 que el volumen relativo de las muestras del compuesto de APA-MgO, curadas en aire por 72 horas, es 0.89 comparando con el volumen inicial de las mismas recién preparadas. Cuando ellas están sumergidas en agua por 24 horas su volumen relativo aumenta hasta 0.94 (ver la tabla 5-4). Entonces el coeficiente de hinchamiento es, en este caso,  $v_{2m}=0.89/0.94=0.95$ .

Se sustituye el valor de  $v_{2m}$  por 0.95 en la ec.(6.2), la función  $f$  viene siendo

$$f(0.95, \chi_1, v_1) = RT [4.02 - 1.76\chi_1] / v_1 \quad (6.3)$$

Aquí  $v_1$  es el volumen molar del agua en la solución formada por el compuesto de APA-MgO y el agua, y  $\chi_1$  es la energía de la interacción entre el compuesto y el agua por unidad de molécula de agua dividida por  $kT$ .

En la Fig.6-1 muestran las curvas tanto teóricas como experimentales de esfuerzo-deformación del material APA-MgO en el rango elástico para tres rapidezces de deformación: 1mm/min, 2mm/min y 5mm/min. La curva teórica se obtiene, en cada caso, multiplicando el factor  $(\alpha-\alpha^{-2})$  por el valor experimental del esfuerzo correspondiente a una elongación alrededor de  $\alpha=1.15$ . Se observan tres aspectos interesantes en las curvas de la

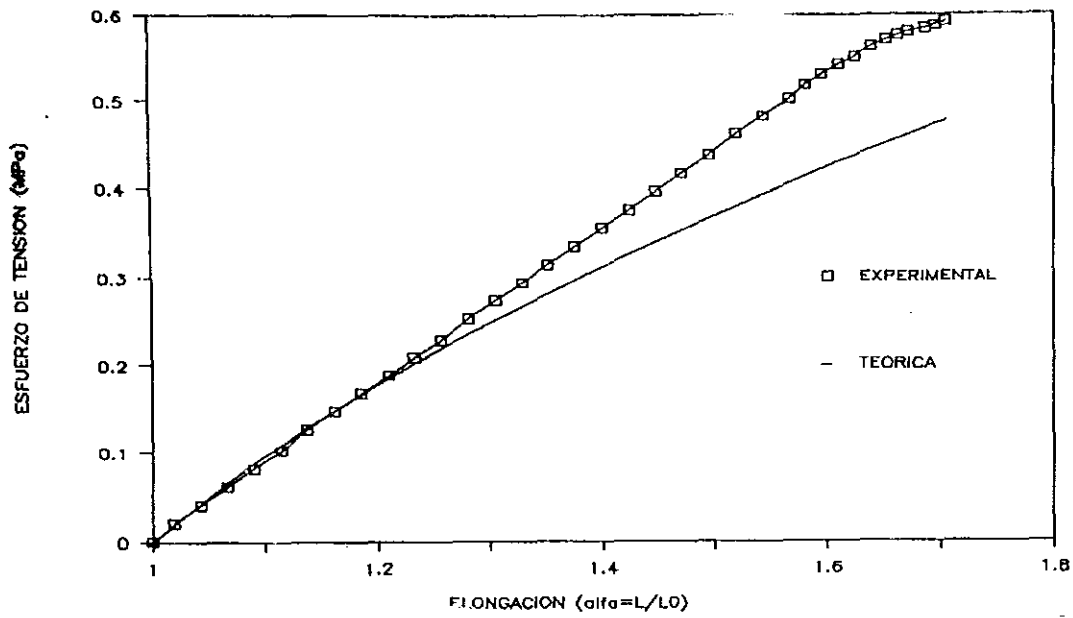


Fig.6-1 (a) Esfuerzo de tensión vs. elongación del compuesto de APA-MgO curado previamente en aire por 3 días y luego en agua por un día. La rapidez de deformación es  $0.0008 \text{ s}^{-1}$ .

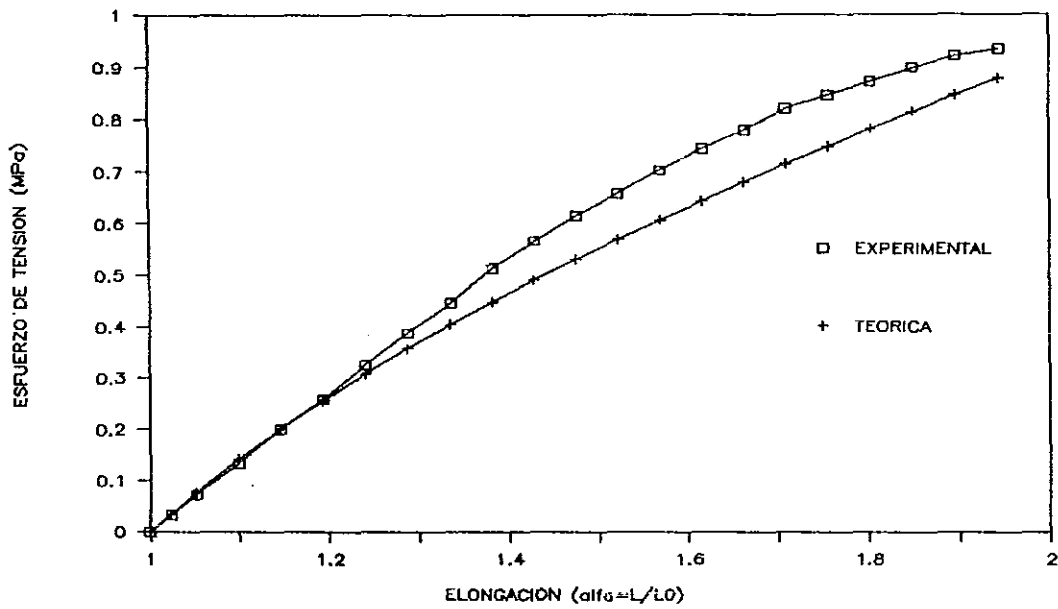


Fig.6-1 (b) Esfuerzo de tensión vs. elongación del compuesto de APA-MgO curado previamente en aire por 3 días y luego en agua por un día. La rapidez de deformación es  $0.0016 \text{ s}^{-1}$ .

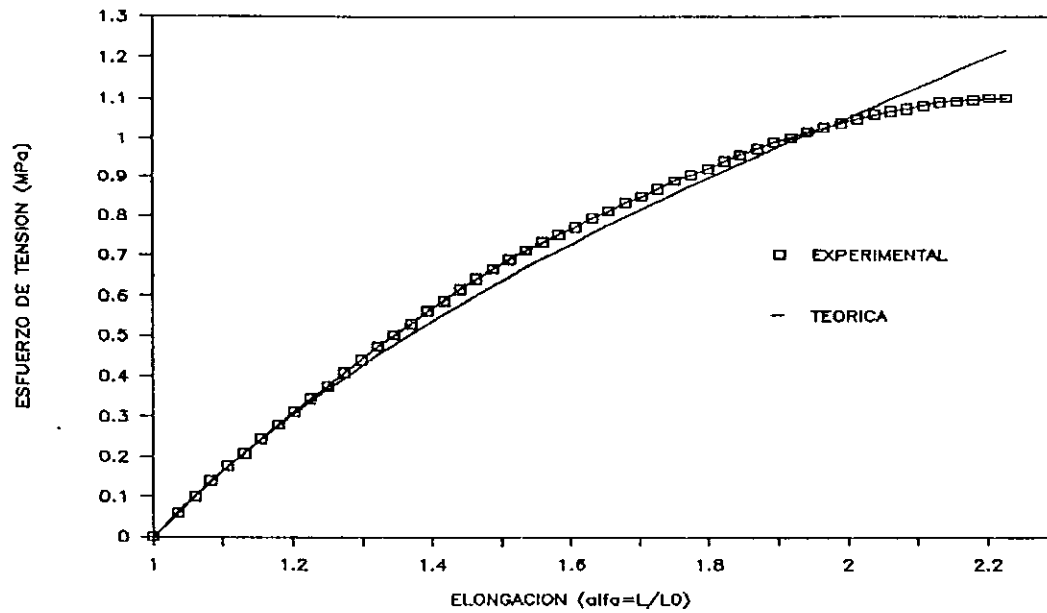


Fig.6-1 (c) Esfuerzo de tensión vs. elongación del compuesto de APA-MgO curado previamente en aire por 3 días y luego en agua por un día. La rapidez de deformación es  $0.004 \text{ s}^{-1}$ .

Fig.6-1: primero, cuando la elongación del material es pequeña ( $\alpha$  menor que 1.3), las curvas experimentales coinciden perfectamente con las curvas teóricas para las tres rapidezces de deformación, pero si la elongación es grande, la discrepancia entre los dos tipos de curvas aumenta al disminuir la rapidezces de deformación; segundo, la pendiente de la curva de esfuerzo-deformación crece con la rapidez de deformación; y por último, la resistencia del material saturado con el agua aumenta con la rapidez de deformación.

Se observó que durante el proceso de las pruebas de tensión, las muestras previamente saturadas con agua pierden la humedad conforme transcurre el tiempo debido a que ellas están en contacto con el aire. En otras palabras, en el proceso de la prueba puede ocurrir el cambio del volumen molar del disolvente  $v_1$  en las muestras del compuesto de APA-MgO, causando con el tiempo un aparente endurecimiento del material. Si el tiempo de ejecución de la prueba es largo, mayor es el efecto del endurecimiento en el proceso de la deformación. Como se puede ver en la tabla 5-1, el tiempo total de la prueba disminuye con la velocidad de deformación: si la rapidez de deformación es 5 mm/min, el tiempo de la prueba es 5.1 minutos, comparando con 14.8 minutos para el caso de la rapidez de deformación de 1 mm/min. Por tanto, mientras sea mayor la rapidez de deformación, menos notable es el efecto de endurecimiento y la curva experimental de esfuerzo-deformación se ajusta mejor con la curva teórica. De esta manera se puede entender por qué la curva experimental es mayor que la teórica en la Fig.6-1 cuando la rapidez de deformación es baja en la zona de mayor elongación.

## 6.2 COMPARACION ENTRE LOS DATOS EXPERIMENTALES Y LA TEORIA DE SUPERPLASTICIDAD

La superplasticidad es, por definición, un proceso de deformación que produce elongaciones, prácticamente sin cuello, de cientos de porcentaje en los materiales metálicos deformados por tensión [47]. Además, la característica típica de la superplasticidad en materiales se encuentra en las pruebas de torsión, compresión e indentación de dureza por la

TABLA 6-1  
VALORES NUMERICOS DE LOS PARAMETROS EN LA EC. (6.1)

CURVA EN LA FIG. 6-1	RAPIDEZ DE DEFORMACION (MM/MIN)	DEFORMACION ELASTICA TOTAL	TIEMPO TOTAL DE LA PRUEBA (MIN)	$f_{exp}^*$ (MPa)
A	1	1.705	14.8	0.349
B	2	1.957	10.2	0.522
C	5	2.215	5.1	0.602

Nota sobre la tabla 6-1:

\*:  $f_{exp}$  es el valor experimental de  $f$ , definida por la relación (6.3), para las elongaciones menores de 1.2 en las curvas de la Fig.6-1.

exhibición de un comportamiento altamente dúctil. Más aún los materiales superplásticos tienen muy bajas resistencias cuyas magnitudes son al mismo tiempo sensibles al cambio de la rapidez de deformación. Últimamente se ha observado el fenómeno de la superplasticidad no sólo en los metales sino también en los materiales cerámicos [48-52].

La base fenomenológica de la superplasticidad es la conocida relación sigmoideal entre el esfuerzo máximo real  $\sigma_{r,max}$  y la rapidez de deformación real  $\dot{\epsilon}_r$  [47],

$$\sigma_{r,max} = K (\dot{\epsilon}_r)^m \quad (6.4)$$

donde  $K$  y  $m$  son constantes dependientes de los parámetros de la prueba como la temperatura y el tamaño de grano para los materiales metálicos. La constante  $m$  se conoce también como el índice de sensibilidad a la rapidez de deformación ( $\dot{\epsilon}_r$ ) y para los típicos materiales superplásticos  $m$  es mayor o igual a 0.3. Además se ha observado que su deformación real máxima  $\epsilon_{r,max}$  varía con  $\dot{\epsilon}_r$ , tal como se muestra en la Fig.6-2.

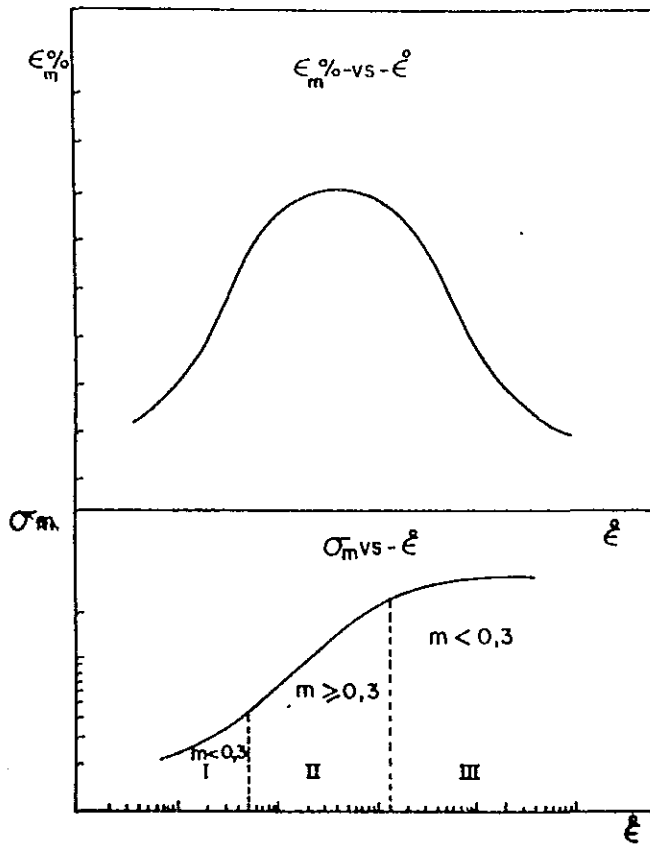


Fig. 6-2 Esquema que ilustra cómo varía el esfuerzo máximo ( $\sigma_m$ ) y la deformación máxima ( $\epsilon_m$ ) con la rapidez de feformación ( $\dot{\epsilon}$ ) para una muestra superplástica.



Se sabe que el esfuerzo ingenieril ( $\sigma_n$ ) y la deformación ingenieril ( $\epsilon_n$ ) se encuentran relacionados con el esfuerzo real ( $\sigma_r$ ) y la deformación real ( $\epsilon_r$ ) por las siguientes ecuaciones,

$$\sigma_r = \sigma_n (1 + \epsilon_n) \quad (6.5a)$$

$$\epsilon_r = \ln (1 + \epsilon_n) \quad (6.5b)$$

En una prueba de tensión a una rapidez cabezal de la máquina de tracción constante  $v$  (o rapidez de estiramiento), la rapidez de la deformación real a un tiempo  $t$  está dada por,

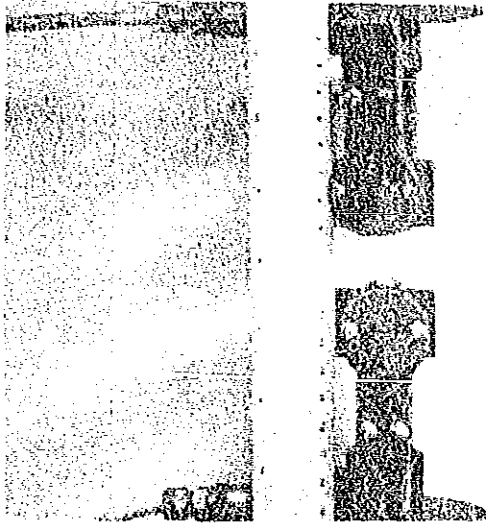
$$\dot{\epsilon}_r = \frac{v}{l_0 + vt} = \frac{v}{l} = \frac{v}{l_0(1+\epsilon_n)} = \frac{\dot{\epsilon}_n}{(1+\epsilon_n)} \quad (6.6)$$

donde  $l_0$  es la longitud original de las muestras,  $l$ , la longitud de las mismas a tiempo  $t$ , y  $\dot{\epsilon}_n = v/l_0$ , la rapidez de la deformación ingenieril, que es una constante para una rapidez de estiramiento constante. Sustituyendo la ec.(6.7) en la ec.(6.4), se obtiene,

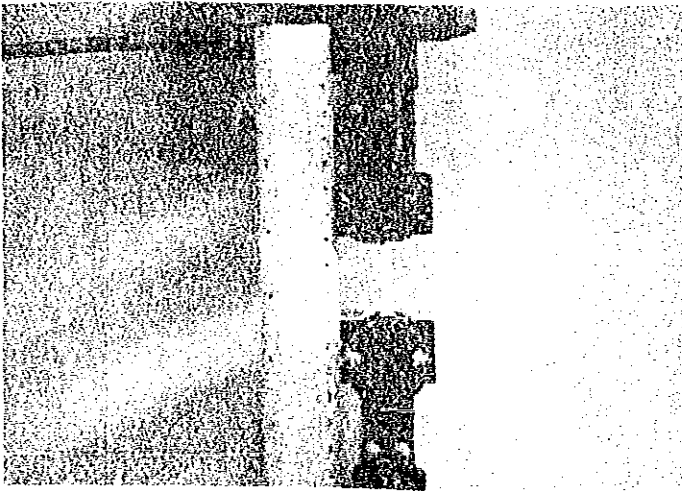
$$\sigma_{r,max} = K \frac{(\dot{\epsilon}_n)^m}{(1+\epsilon_n)^m} \quad (6.7)$$

Se observa que si el índice de sensibilidad  $m$  es relativamente pequeño, la influencia del denominador  $(1+\epsilon_n)^m$  en la ec.(6.7) no es notable y, por tanto, se puede utilizar en la ec.(6.4) la rapidez de deformación ingenieril en vez de la de deformación real.

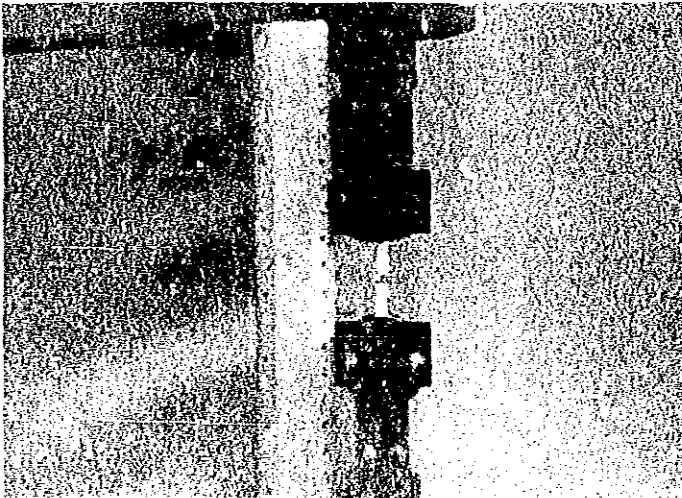
El compuesto del ácido poliacrílico con óxido de magnesio saturado con el agua se deforma elásticamente sin cuello hasta su ruptura, como se puede ver en la Foto 6-1. Más aún, se ha visto en la sección anterior que su resistencia a la tensión y su deformación máxima son sensibles al cambio de la rapidez de deformación. Para visualizar este efecto, se hizo, para las muestras del compuesto de APA-MgO en agua por 24 horas, las pruebas de tensión a diferentes rapidezces de deformación ingenieril entre  $8.0 \times 10^{-4}$  y  $4.0 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Las curvas de esfuerzo real vs. deformación real de dichas pruebas se muestran en la Fig.6-3. Se observa que tanto el esfuerzo máximo como el módulo de Young de estas muestras aumentan con la rapidez



(a) Momento antes de aplicar la carga.



(b) Durante el proceso de la tensión



(c) En el momento de la ruptura

Foto 6-1 Muestra del compuesto de APA-MgO en la prueba de tensión. La muestra fue curada primero en aire por tres días y después sumergida en agua por un día.

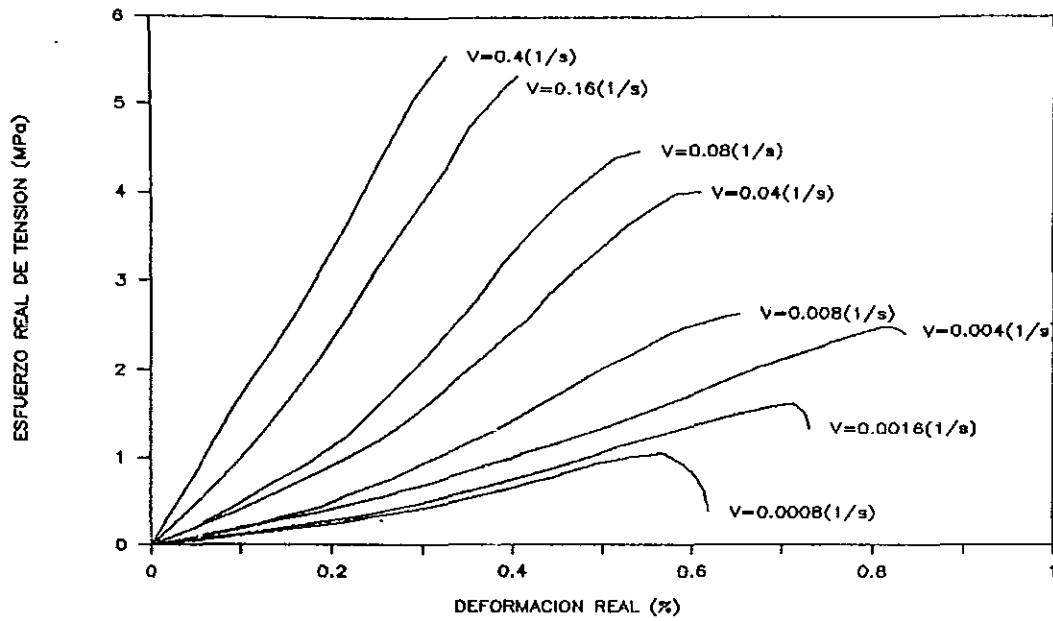


Fig.6-3 Esfuerzo real vs. deformación real del compuesto de APA-MgO en agua por un día para distintas rapidez de deformación ingenieril (v).

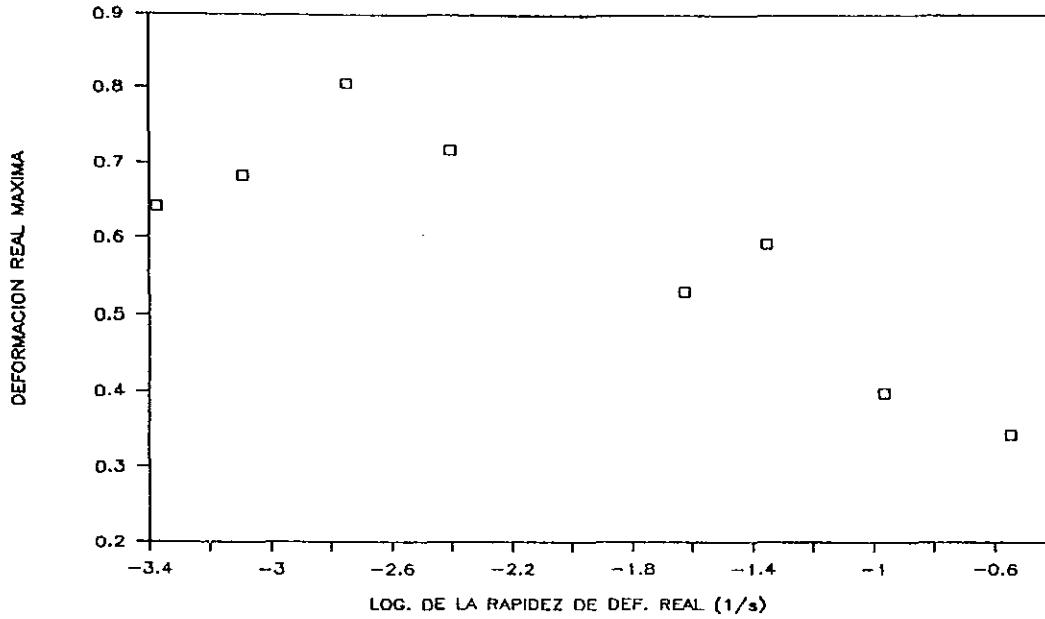


Fig.6-4 Deformación real máxima vs. logaritmo de la rapidez de deformación del compuesto de APA-MgO en agua por un día.

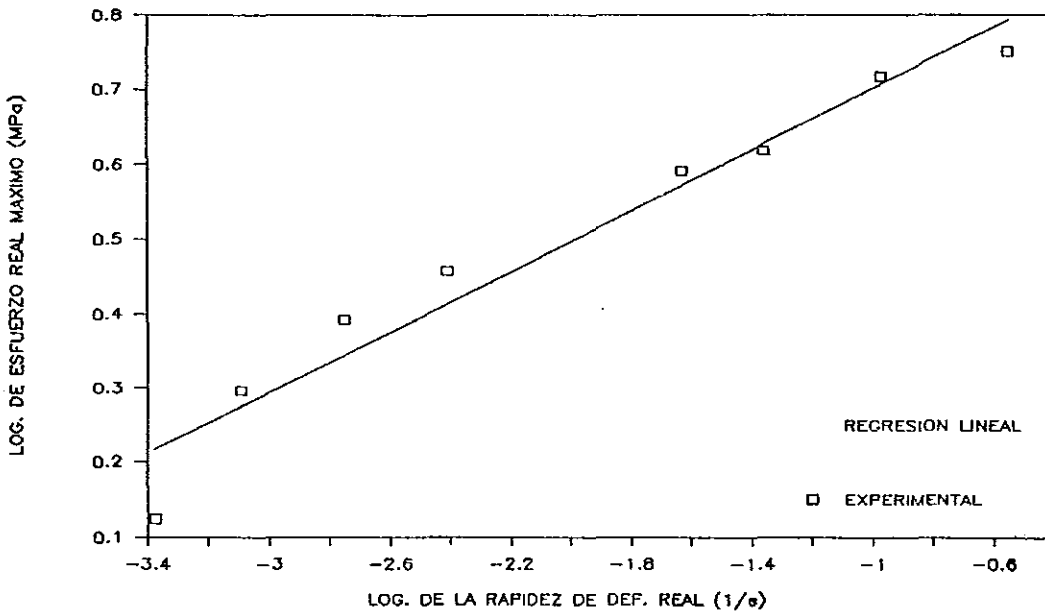


Fig.6-5 Logaritmo del esfuerzo real máximo vs. logaritmo de la rapidez de deformación del compuesto de APA-MgO en agua por un día.

de deformación ingenieril, mientras que la deformación máxima aumenta, primero, en el rango de la rapidez de deformación pequeña, pero después, disminuye conforme incrementa esta rapidez. Los valores máximos del esfuerzo y deformación real del material están listados en la Tabla 6-2 como función de la rapidez de deformación, tanto ingenieril como real, y los mismos datos están mostrados en las Fig.6-4 y 6-5.

TABLA 6-2

ESFUERZO REAL MAXIMO ( $\sigma_{r,max}$ ) Y DEFORMACION REAL MAXIMA ( $\epsilon_{r,max}$ ) DEL COMPUESTO DE APA-MgO (EN AGUA POR 24 HORAS) EN FUNCION DE LA RAPIDEZ DE LA DEFORMACION INGENIERIL ( $\dot{\epsilon}_n$ ) Y DE LA REAL ( $\dot{\epsilon}_r$ )

$\dot{\epsilon}_n$ (s <sup>-1</sup> )	$\dot{\epsilon}_r$ (s <sup>-1</sup> ) <sup>*</sup>	$\sigma_{r,max}$ (MPa)	$\epsilon_{r,max}$
$8.0 \times 10^{-4}$	$4.2 \times 10^{-4}$	1.33	0.64
$1.6 \times 10^{-3}$	$0.8 \times 10^{-3}$	1.98	0.68
$4.0 \times 10^{-3}$	$1.8 \times 10^{-3}$	2.46	0.81
$8.0 \times 10^{-3}$	$3.9 \times 10^{-3}$	2.87	0.72
$4.0 \times 10^{-2}$	$2.4 \times 10^{-2}$	3.91	0.53
$8.0 \times 10^{-2}$	$4.4 \times 10^{-2}$	4.16	0.59
$1.6 \times 10^{-1}$	$1.1 \times 10^{-1}$	5.22	0.40
$4.0 \times 10^{-1}$	$2.8 \times 10^{-1}$	5.64	0.34

Nota sobre la tabla 6-2:

\*: la rapidez de la deformación real  $\dot{\epsilon}_r$  se calcula con la ec. (6.6) sustituyendo el valor de la deformación ingenieril máxima.

Si sólo se considera el efecto de la rapidez de deformación ( $\dot{\epsilon}_r$ ) en el esfuerzo máximo ( $\sigma_{r,\max}$ ) del compuesto de APA-MgO, se puede ver en la Fig.6-5 que el logaritmo de  $\sigma_{r,\max}$  es linealmente proporcional al logaritmo de  $\dot{\epsilon}_r$ . Suponiendo que la ec.(6.4) es válida, se encuentra, usando el método de los mínimos cuadrados,

$$m = 0.20$$

$$K = 0.91$$

Por lo tanto para el compuesto de APA-MgO sumergido en agua por 24 horas, la relación entre su máximo esfuerzo real y la rapidez de deformación es la siguiente,

$$\sigma_r = 0.91 (\dot{\epsilon})^{0.20} \quad (6.8)$$

Como el valor de  $m$  es menor que 0.3, el material estudiado quedaría fuera del rango de los superplásticos. Sin embargo hay que notarse que las variaciones de  $\sigma_{r,\max}$  vs.  $\dot{\epsilon}_r$  (Fig.6-4) y de  $\sigma_{r,\max}$  vs.  $\dot{\epsilon}_r$  (Fig.6-5) del compuesto son muy parecidas a las de los materiales superplásticos (Fig.6-2) [47,52], aunque el índice de sensibilidad  $m$  no es tan grande.

En la literatura se ha reportado el efecto de la rapidez de deformación en la curva de esfuerzo-deformación de distintos elastómeros [53,54]. En la mayoría de los casos, el máximo esfuerzo de los materiales aumenta con la rapidez de deformación. Dicho fenómeno se origina, según la ref.[10], de la viscoelasticidad de los elastómeros. Al aplicar un esfuerzo en los materiales viscoelásticos, llega el momento de su ruptura cuando cierta cantidad de energía es almacenada en las cadenas de las moléculas poliméricas [10]. El esfuerzo necesario para almacenar esta cantidad de energía aumenta con la disminución del tiempo de realización de la prueba de tensión (o bien, con el aumento de la rapidez de deformación) por las siguientes dos razones: (1) si el tiempo de ejecución de la prueba es corto, los intervalos del tiempo de relajamiento para algunas submoléculas grandes van a ser mayores que el tiempo de la prueba, y parte del esfuerzo aplicado va a disiparse por las pérdidas viscosas cuando las cadenas se mueven hacia sus posiciones de equilibrio; (2) al comportarse la

submolécula como una cadena adicional, el número de las cadenas que soportan la carga aparentemente aumenta. Ambos factores requieren un mayor esfuerzo aplicado antes de que la cantidad crítica de la energía para la ruptura pueda almacenarse en una cadena [10].

Por otro lado, en un mayor intervalo de tiempo de realización de la prueba de tensión, las cadenas de las moléculas poliméricas pueden acomodarse con mayor libertad y las cadenas más cortas están completamente extendidas. Por tanto, la deformación total es mayor para los materiales viscoelásticos en una prueba de tensión con una menor rapidez de deformación.

Como los polímeros entrecruzados también se comportan como materiales viscoelásticos [10], usando los mismos argumentos se puede explicar la dependencia del máximo esfuerzo y la máxima deformación en la rapidez de deformación del compuesto de APA-MgO saturado con el agua. Sin embargo, se observa que en el intervalo de la rapidez de deformación real entre  $4.2 \times 10^{-4}$  y  $1.8 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  (véase en la Tabla 6-2 o la Fig.6-4), la deformación máxima del compuesto aumenta con la rapidez de deformación, lo cual no se puede explicar con la característica viscoelástica del material.

## 7. CONCLUSIONES Y COMENTARIOS FINALES

### 7.1 CONCLUSIONES

De los resultados que se obtuvieron en este trabajo es posible concluir lo siguiente:

1. Los óxidos o hidróxidos metálicos (MO; M=Al, Ca, Co, Cu, Mg, Nd, Zn) reaccionan con el ácido poliacrílico (APA) formando sales de carboxilatos de APA. Los productos de reacción química fueron identificados por el análisis de espectroscopía infrarroja y comprobados por el análisis térmico.
2. La reacción química entre la solución acuosa del APA y los óxidos metálicos comerciales depende de las condiciones fisicoquímicas de los



últimos. Los óxidos de calcio, magnesio, neodimio y cinc comerciales son mucho más reactivos que los de cobre y aluminio. Sin embargo, quizás por su fino tamaño de grano, el óxido de cobre, el oxohidróxido de cobalto (III) y el precipitado de aluminio obtenidos en nuestro laboratorio reaccionaron con el APA.

3. El precipitado de aluminio hidratado se obtuvo a partir del precipitado de las soluciones del sulfato de aluminio y el hidróxido de amonio. Los productos finales de este precipitado varía con el valor del pH final de la solución de donde se obtuvo el último. Si el pH está entre 4 y 7, el precipitado está formado por los poli-iones de aluminio  $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{+7}$ , los cuales son neutralizados por los iones de sulfato también precipitado de la solución. Si el pH final del precipitado está entre 7 y 9, el precipitado es básicamente pseudo-boehmita. Los dos tipos del precipitado de aluminio hidratado reaccionan con el ácido poliacrílico.

4. De acuerdo con un modelo empírico [22,39], se puede asignar la posible estructura de coordinación para una sal metálica de carboxilato haciendo una comparación entre el valor numérico de la diferencia de las bandas simétrica y asimétrica del grupo carbonilo de la sal y el mismo para la sal sódica del APA. Todos los compuestos de APA-MO bajo estudio muestran diferencias de bandas simétrica y asimétrica del carbonilo cercanas a la misma de la sal sódica del APA, indicando una posible estructura de bidentada puente.

5. Los productos de la reacción química entre el APA y los óxidos metálicos son amorfos a nivel microscópico observados tanto por la difracción de rayos-X en polvo como por el microscopio electrónico de barrido. La morfología de los compuestos de APA-MO no varía con el tipo de óxido metálico que contiene en cada uno de ellos.

6. De los resultados obtenidos a partir de los análisis que se realizaron en este trabajo para la caracterización de la estructura de los materiales estudiados, se puede suponer que las cadenas poliméricas del ácido poliacrílico están unidos con las superficies de los granos del óxido metálico por medio de los enlaces químicos entre el ion metálico del óxido

y el grupo carbonilo de APA. La solubilidad de esta unión influye directamente en el comportamiento mecánico del compuesto APA-MO.

7. Los compuestos de APA-MO son estables térmicamente hasta 400°C, igual que el ácido poliacrílico. Entre 400°C y 500°C las sales de carboxilato del APA se descomponen absorbiendo calor y perdiendo masa de acuerdo con el análisis diferencial de barrido (DSC) y el de la termogravimetría (TGA). Todos los compuestos de APA-MO contienen tanto el agua de humedad como el agua de cristalización.

8. El comportamiento mecánico de los materiales mencionados se parece al de los materiales de reacción química. Conforme avanza el tiempo, el número de los productos de la reacción química entre el APA y MO incrementa. Esto se manifiesta macroscópicamente en la dureza del material. Se observó que tanto la resistencia a la tensión como el módulo de Young de los compuestos de APA-Al<sub>hid</sub>, APA-CaO, APA-MgO y APA-ZnO en aire aumentan con su tiempo de curado.

9. Al someterlos a las pruebas de tensión, dichos compuestos se deforman elásticamente y la deformación total es relativamente pequeña (entre 3 y 10%), es decir, son materiales elásticos frágiles. El módulo de Young de los mismos curados en aire por 72 horas es del mismo orden de magnitud (entre 355 y 384 MPa). La resistencia a la tensión para los materiales bajo estudio está entre 9 y 22.6 MPa cuando son curados en aire por 72 horas, dependiendo del tipo de óxido metálico en cada compuesto.

10. Cuando se sumergen en agua por 24 horas, los compuestos de APA-Al<sub>hid</sub> y APA-ZnO(A) siguen siendo materiales elásticos frágiles, pero pierden un 60-70% de la resistencia de tensión y ésta no recupera su valor original cuando los materiales se resecan en aire. Cuanto mayor el tiempo de curado en agua, mayor será esta pérdida. El módulo de Young de estos dos compuestos baja un 50% bajo las mismas circunstancias.

11. El origen de la pérdida de resistencia en estos materiales saturados con el agua es posiblemente la repulsión electrostática dentro de ellos, causando rupturas en los polímeros entrecruzados tridimensionalmente. La reducción del módulo de Young de los mismos se debe probablemente a la

adsorción de las moléculas de agua en las sales de carboxilato del APA que conduce una disminución de la energía de enlace entre los grupos carbonílicos y los cationes metálicos en los compuestos de APA-Al<sub>hid</sub> y APA-ZnO(A).

12. En cambio el comportamiento mecánico de los compuestos de APA-CaO y APA-MgO en agua es elástico pero con una constante de elasticidad muy pequeña (aproximadamente 1 MPa). La resistencia de estos materiales está entre 0.16 y 1.1 MPa cuando son sumergidos en agua por 24 horas. Esto es, los compuestos de APA-CaO y APA-MgO se convierten en agua en materiales elásticos dúctiles. Su resistencia de tensión y su módulo de Young se recuperan completamente cuando se reexponen los materiales en aire.

13. Los distintos comportamientos mecánicos de los compuestos de APA-MO en agua se deben posiblemente a las diferentes reactividades químicas de los óxidos metálicos, que a su vez determina la estabilidad en agua de los productos de la reacción química entre el APA y los óxidos metálicos. Como los enlaces Mg-O y Ca-O son más iónicos que los de Al-O y Zn-O, por tanto son más disociables en agua, lo cual conduce mayor pérdida de rigidez en los compuestos de APA-CaO y APA-MgO saturados con el agua.

14. Para el compuesto de APA-MgO saturado con el agua, su comportamiento mecánico se puede aproximar, despreciando el efecto de endurecimiento en las pruebas de tensión, con la teoría de hinchamiento clásico para los polímeros entrecruzados [11]. En otras palabras, el compuesto de APA-MgO (y similarmente el de APA-CaO) interacciona con el agua resultando en un material hinchado que deforma como cualquier polímero elastómero saturado con cierto disolvente.

15. Por último, la resistencia a la tensión, la deformación total y el módulo de Young, del compuesto de APA-MgO saturado en agua por 24 horas son muy sensibles al cambio de la rapidez de deformación. Esta sensibilidad podría describirse por la fenomenología de la superplasticidad [47]. El índice de sensibilidad es 0.20 para este compuesto.

## 7.2 COMENTARIOS FINALES

1. Se sabe que el método de preparación de las materias primas afectan directamente en sus propiedades fisicoquímicas, y éstas a su vez influyen en las propiedades mecánicas de los compuestos de APA-MO. Por ejemplo, en este trabajo se obtuvo el precipitado de aluminio hidratado a partir del sulfato de aluminio y el hidróxido de amonio. El producto de la precipitación depende del valor final de pH de la solución de donde se obtuvo el precipitado. Los precipitados así preparados contienen los iones de sulfato que posiblemente afectan en su reactividad química con el ácido poliacrílico o inclusive en la estructura de coordinación de los productos de la reacción. Para poder conocer este problema, sería mejor preparar el hidróxido de aluminio a partir del precipitado de cloruro de aluminio o bien del alcoxido del mismo para poder comparar el efecto de los métodos de preparación en las propiedades fisicoquímicas de los materiales primas.

2. En la parte de la caracterización de los compuestos de APA-MO, la suposición de la estructura molecular de los productos de la reacción entre el APA y los óxidos metálicos se basa en un modelo empírico [22,39] a partir de la diferencia de las bandas simétrica y asimétrica del espectro infrarrojo que refleja la longitud del enlace C-O y el ángulo de O-C-O. En realidad esta diferencia es una condición necesaria pero no suficiente para la asignación de la estructura de coordinación de las sales de carboxilato, ya que los factores que afectan la separación entre las frecuencias de estiramiento de carbón -oxígeno son más complicados [39]. Por consiguiente sería necesario emplear otras técnicas de caracterización independientes para comprobar esta suposición. Las posibles técnicas podrían ser la espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X (XPS), también conocida como espectroscopía electrónica para el análisis químico (ESCA), o la resonancia magnética nuclear (NMR).

3. Por otro lado, la identificación del arreglo microscópico de los productos de la reacción entre el APA y los óxidos metálicos no quedan aún completa. El ácido poliacrílico es un polímero que contiene grupos laterales iónicos conectados a las cadenas orgánicas hidrofóbicas. Se han

demostrado, con la difracción de rayos-X a bajos ángulos (SAXS), la estructura fina de absorción de rayos-X extendidos (EXAFS) y el análisis de resonancia de espín electrónico (ESR), que estos grupos iónicos hidrofílicos frecuentemente se separan de la matriz del polímero para formar agregados iónicos [55]. Con el análisis de espectroscopía infrarroja lejana ( $700\text{ cm}^{-1}$  a  $50\text{ cm}^{-1}$ ) es posible también identificar las bandas de vibraciones de estos agregados iónicos [55]. Por lo tanto la caracterización de la micro- o submicro-estructura de los compuestos de APA-MO se podrían llevar a cabo usando las técnicas mencionadas y posiblemente la microscopía electrónica de transmisión (TEM).

4. Como se mencionó anteriormente, el agua interacciona con los compuestos de APA-MO y el comportamiento mecánico de los compuestos de APA-MO (APA-CaO, APA-MgO, APA-ZnO y APA-Al<sub>hid</sub>) en agua depende de la reactividad química de cada óxido. Para el compuesto de APA-ZnO en particular, este comportamiento varía con la cantidad relativa del óxido de cinc. Aunque no se enfatiza en este trabajo, es posible que otros factores tales como el valor del pH y la configuración electrónica de los cationes también influyan en la estabilidad de los compuestos de APA-MO en agua. Utilizando un mayor número del tipo de los óxidos metálicos sería posible evaluar la importancia de cada una de las características químicas de los cationes metálicos en el comportamiento mecánico de los compuestos de APA-MO interaccionados con el agua.

5. La naturaleza del disolvente, con el cual están saturados los compuestos de APA-MO, debería alterar el comportamiento mecánico de éstos, y para las aplicaciones biomédicas es sumamente importante considerar el efecto del ambiente fisiológico en los materiales sintéticos. Consecuentemente se requiere, en casos necesarios, examinar el efecto del valor de pH y la temperatura del disolvente, así como la presencia y la concentración de los iones libres y las células biológicas en las propiedades mecánicas de los compuestos bajo estudio.

6. En cuanto a la aproximación teórica del comportamiento mecánico de los compuestos de APA-MO saturados con agua, la predicción de la teoría de hinchamiento y la teoría de elasticidad de hule para los polímeros entrecruzados se aproxima pero no es exactamente idéntica a los datos

experimentales obtenidos en este trabajo. La pequeña diferencia entre el valor experimental y el teórico nos sugiere para el futuro una revisión más profunda sobre las hipótesis de este modelo clásico, ofrecido en la ref.[11], que son válidas para las soluciones de polímeros relativamente diluidas, o bien, para los polímeros no completamente entrecruzados.

7. Es notable el efecto de la rapidez de deformación en las propiedades mecánicas observado en el compuesto de APA-MgO, saturado con el agua por 24 horas, pero requiere mayor esfuerzo para poder explicar por qué en cierto rango de rapidez de deformación la deformación máxima de las muestras aumenta con esta rapidez. Cabe mencionar, además, que dicho compuesto requiere tiempo para llegar a su resistencia de equilibrio en agua, por tanto, sería bueno reexaminar el efecto de la rapidez de deformación en el comportamiento mecánico del compuesto de APA-MgO sumergido en agua por más de tres días.

8. Para finalizar, en el presente trabajo los compuestos de APA-MO son frágiles en aire como cualquier material cerámico, y esta fragilidad limita su aplicación como materiales que soportan tensión y torsión. Para mejorar su tenacidad de fractura, es útil estudiar el mecanismo de fractura en estos compuestos como función de los parámetros experimentales, que pueden ser, entre otros, la cantidad relativa y el tamaño de los óxidos metálicos, el peso molecular del APA, la concentración del polímero en solución acuosa, el valor del pH de esta solución, el tipo del óxido, las condiciones de curado, el agregado inerte como segunda fase, etc. De esto es posible encontrar una proporción adecuada de las materias primas para lograr los compuestos ácido poliacrílico -óxidos metálicos con propiedades mecánicas deseadas en múltiples aplicaciones.

## APENDICES

### A. PRINCIPIOS DE LA ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL MOLECULAR [22]

#### A.1 ORIGEN DE LOS ESPECTROS MOLECULARES

Se sabe que cualquier molécula tiene cierta energía cinética por el movimiento que ella constantemente sostiene. Aquí la palabra "molécula" también representa un "ion poliatómico". Como primera aproximación, es posible descomponer el movimiento en tres componentes: (1) la rotación de la molécula completa, (2) las vibraciones de los átomos constituyentes, y (3) el movimiento de los electrones en la molécula. (La energía traslacional de la molécula se ignora en este caso por ser mucho menor que las mencionadas). La razón por la cual se divide el movimiento, y por lo tanto la energía, de las moléculas en estos tres niveles se basa en que la velocidad de los electrones es mucho mayor que la velocidad vibracional del núcleo, la cual es a su vez mucho mayor que la velocidad rotacional de la molécula.

Si una molécula se localiza en un campo electromagnético (e.m.) de cierta frecuencia  $\nu$  habrá una interacción entre éste y la molécula debido a que la misma puede tener un dipolo eléctrico o magnético. Pero para que ocurra una transferencia de energía del campo e.m. (o la luz) a la molécula, tiene que cumplir la condición de la frecuencia de Bohr:

$$\Delta E = h\nu \quad (A.1)$$

donde  $\Delta E = E_2 - E_1$  es la diferencia de energía entre dos estados cuantizados con energía  $E_2$  y  $E_1$  de la molécula,  $h$  es la constante de Planck y  $\nu$  es la frecuencia de la luz incidente. Suponiendo que  $E_2$  es mayor que  $E_1$ , la molécula absorbe la radiación cuando es excitada del estado  $E_1$  al estado  $E_2$ , y emite una radiación de la misma frecuencia dada por la ec.(A.1) cuando se regresa del estado  $E_2$  al  $E_1$ .

Por el hecho de que los niveles de energía rotacional están muy cercanos uno a otro, las transiciones entre estos niveles ocurren a bajas frecuencias (esto es, a largas longitudes de onda). En efecto, los espectros rotacionales aparecen en el rango del número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ) o longitud de onda ( $\mu\text{m}$ ) entre  $1 \text{ cm}^{-1}$  ( $10^4 \mu\text{m}$ ) y  $100 \text{ cm}^{-1}$  ( $10^2 \mu\text{m}$ ). En cambio la separación de los niveles vibracionales es más grande, y las transiciones ocurren a mayores frecuencias (menores longitudes de onda) que las rotacionales. Como consecuencia los espectros vibracionales se observan en el rango entre  $100 \text{ cm}^{-1}$  ( $100 \mu\text{m}$ ) y  $10,000 \text{ cm}^{-1}$  ( $1 \mu\text{m}$ ). Por último, los niveles energéticos electrónicos están en general más separados, y los espectros electrónicos se encuentran en el rango entre  $10^4 \text{ cm}^{-1}$  ( $1 \mu\text{m}$ ) y  $10^5 \text{ cm}^{-1}$  ( $10^{-1} \mu\text{m}$ ). Por lo tanto los espectros rotacionales, vibraconales y electrónicos se observan frecuentemente en las regiones que corresponden a las radiaciones microonda e infrarroja lejana, la infrarroja, y las visible y ultravioleta, respectivamente. En este trabajo nos interesan sólo los espectros vibracionales de las moléculas.

De acuerdo con la regla de la selección para el oscilador armónico, las transiciones permitidas son las correspondientes a un cambio del número cuántico  $\Delta n = \pm 1$ . Sin embargo bajo condiciones ordinarias, sólo pueden



observarse las transiciones fundamentales que originan un cambio de  $n=0$  a  $n=1$  en los estados electrónicos. Esto se debe a que la mayoría de las transiciones tienen  $v=0$  en el estado inicial, de modo que a temperatura ambiente el número de moléculas en este estado es enormemente grande comparado con el de las que están en los estados excitados (la distribución de Maxwell-Boltzmann). Además de la regla de la selección, existe otra restricción. De todas las posibles transiciones sólo algunas son activas debido a la simetría de la molécula. Consecuentemente el número de las transiciones permitidas en las moléculas poliatómicas que son activas en el infrarrojo se reduce considerablemente.

## A.2 VIBRACIONES NORMALES

En base a los principios de la mecánica cuántica, la vibración de una molécula diatómica puede interpretarse por el movimiento de una sola partícula de masa  $\mu$ .  $\mu^{-1} = m_1^{-1} + m_2^{-1}$ , donde  $m_1$  y  $m_2$  son las masas de los dos núcleos de la molécula. El desplazamiento  $q$  de la posición de equilibrio de esta partícula es igual al cambio de la distancia internuclear de la molécula. Entonces la energía cinética de la partícula es igual a  $T = \frac{1}{2}\mu\dot{q}^2$ . Si se supone una función parabólica para la energía potencial dada por  $V = \frac{1}{2}Kq^2$ , donde  $K$  es la constante de la fuerza para la vibración, el sistema representará un *oscilador armónico simple*. De la ecuación de Schrödinger, se obtienen los niveles de energía del oscilador armónico como,

$$E_n = h\nu \left( n + \frac{1}{2} \right), \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (\text{A.2})$$

con una frecuencia de vibración para la molécula diatómica

$$\nu = \frac{1}{2\pi} (K/\mu)^{1/2} \quad (\text{A.3})$$

En las moléculas poliatómicas la situación es mucho más complicada porque todos los núcleos se comportan como los osciladores armónicos. Sin embargo se puede demostrar que las vibraciones complicadas pueden representarse como una superposición de un número de *vibraciones normales*. Suponiendo que el desplazamiento de cada núcleo puede expresarse en términos de coordenadas rectangulares con el origen en la posición de equilibrio de cada núcleo. La energía cinética de una molécula de  $N$  átomos es igual a:

$$T = \frac{1}{2} \sum_N m_N \left[ \left( \frac{d\Delta X_N}{dt} \right)^2 + \left( \frac{d\Delta Y_N}{dt} \right)^2 + \left( \frac{d\Delta Z_N}{dt} \right)^2 \right] \quad (\text{A.4})$$

Si se definen las coordenadas generalizadas como:

$$q_1 = \sqrt{m_1} \Delta X_1, \quad q_2 = \sqrt{m_1} \Delta Y_1, \quad q_3 = \sqrt{m_1} \Delta Z_1, \quad q_4 = \sqrt{m_2} \Delta X_2, \dots \quad (\text{A.5})$$

la energía cinética es simplemente

$$T = \frac{1}{2} \sum_1^{3N} \dot{q}_1^2 \quad (\text{A.6})$$

y para los pequeños desplazamientos la energía potencial puede expresarse, despreciando los términos de mayor orden, como

$$V = \frac{1}{2} \sum_{i,j}^{3N} b_{i,j} q_i q_j, \quad b_{i,j} = \left( \frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right) \quad (\text{A.7})$$

Para facilitar las operaciones matemáticas, se introducen las nuevas coordenadas  $Q_i$  llamadas *coordenadas normales* relacionadas con las  $q_i$  en la siguiente manera:

$$q_k = \sum_1 B_{ki} Q_i, \quad k = 1, 2, \dots, 3N \quad (\text{A.8})$$

Seleccionado apropiadamente los coeficientes  $B_{ki}$ , se puede escribir la energía cinética y la potencial como

$$T = \frac{1}{2} \sum_1 \dot{Q}_i^2 \quad (\text{A.9})$$

$$V = \frac{1}{2} \sum_1 \lambda_i Q_i^2 \quad (\text{A.10})$$

donde las constantes  $\lambda_i$  están relacionadas con la transformación de las coordenadas. Usando la ecuación de Newton

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_1} \right) + \frac{\partial V}{\partial q_1} = 0 \quad i = 1, 2, 3, \dots, 3N \quad (\text{A.11})$$

resulta que

$$\ddot{Q}_i + \lambda_i Q_i = 0 \quad (\text{A.12})$$

La solución de esta ecuación está dada por

$$Q_1 = Q_1^0 \sin (\sqrt{\lambda_1} t + \delta_1) \quad (\text{A.13})$$

y la frecuencia normal es

$$\nu_1 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\lambda_1} \quad (\text{A.14})$$

Para una molécula de  $N$  átomos, el número de las frecuencias vibracionales normales es  $3N-6$ . Consecuentemente la forma general de la vibración molecular es una superposición de las  $3N-6$  vibraciones normales dadas por la ec. (A.13).

El significado físico de la vibración normal se puede ver a través de la Ec. (A.8) en la siguiente forma: como todas las vibraciones normales son independientes una de otra, en el caso de que sólo  $Q_1$  difiere de cero implica que las coordenadas ordinarias  $q_k$  tiene el mismo valor numérico. Es decir, la excitación de una vibración normal del sistema causa vibraciones de todos los núcleos en el sistema. En otras palabras, en la vibración normal todos los núcleos se mueven en fase con la misma frecuencia.

Usando las coordenadas normales la ecuación de Schrödinger nos da la solución para los niveles de energía,

$$E_1 = h\nu_1 \left( n_1 + \frac{1}{2} \right) \quad (\text{A.15})$$

con

$$\nu_1 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\lambda_1} \quad (\text{A.16})$$

Como se mencionó anteriormente, las moléculas poliatómicas tiene  $3N-6$  vibraciones normales. Pero para una molécula dada, sólo aquellas vibraciones que son permitidas por la regla de selección aparecen en los espectros de infrarrojo y Raman. Esta regla, a su vez, está determinada por la simetría de la molécula. Para ello es necesario considerar las energías cinética y potencial del sistema, las cuales están dadas por las ecs. (A.9) y (A.10),

$$T = \frac{1}{2} \sum_1 \dot{Q}_1^2 \quad (\text{A.9})$$

$$V = \frac{1}{2} \sum_1 \lambda_1 Q_1^2 \quad (\text{A.10})$$

Se supone que se aplica cierta operación de simetría que cambia las coordenadas de  $Q_1$  a  $Q'_1$ . Se sabe que las energías cinética y potencial no cambian por una operación de simetría; además el valor  $\lambda_1$  tampoco cambia porque el coeficiente  $b_{1j}$  en la ec.(A.7) no se modifica [20]. Por lo tanto en el caso de que  $\lambda_1$  no está degenerado, esto es, cuando no existe otro  $\lambda$  igual a  $\lambda_1$ , se debe de cumplir la siguiente relación,

$$Q_1^2 = Q_1'^2 \quad \text{o} \quad Q_1 = \pm Q_1' \quad (\text{A.17})$$

Es decir, la coordenada normal o mantiene su valor o tiene que cambiar su signo. Si  $Q_1 = Q_1'$ , se dice que la vibración es *simétrica*. Si  $Q_1 = -Q_1'$ , se dice que la vibración es *asimétrica*. Si  $Q_1$  es doblemente degenerada, esto es,  $\lambda_{11} = \lambda_{12}$ , debe de cumplir la siguiente relación,

$$Q_{11}^2 + Q_{12}^2 = Q_{11}'^2 + Q_{12}'^2 \quad (\text{A.18})$$

En cualquier de los casos, la vibración normal tiene que ser simétrica o asimétrica o degenerada bajo cualquier operación de simetría.

### A.3 REGLAS DE SELECCION PARA LOS ESPECTROS DE INFRARROJO Y RAMAN

Los espectros vibracionales abarcan los de infrarrojo y de Raman, aunque son de diferentes orígenes físicos. Los espectros infrarrojos provienen de las transiciones entre dos niveles vibracionales de la molécula en el estado BASE electrónico y se observan frecuentemente como espectros de absorción en la región de infrarrojo. Por otro lado, los espectros de Raman se originan por la polarización electrónica causada por la luz ultravioleta o visible.

De acuerdo con la mecánica cuántica, una vibración es activa en el espectro de infrarrojo si el momento dipolar de la molécula cambia, y es

activo en el espectro de Raman si la polarizabilidad de la molécula cambia en el proceso de vibración. Matemáticamente hablando, la regla de selección para el espectro infrarrojo está determinado por la integral:

$$\mu_{n_1 n_2} = \int \psi_{n_1}(Q_a) \mu \psi_{n_2}(Q_a) dQ_a \quad (\text{A.19})$$

Aquí  $\mu$  es el momento dipolar de la molécula en el estado base electrónico,  $\psi$  es la eigenfunción vibracional, y  $n_1$  y  $n_2$  son los números cuánticos vibracionales antes y después de la transición, respectivamente. Se determina, resolviendo esta integral, la actividad de la vibración normal cuya coordenada normal es  $Q_a$ . En realidad el momento dipolar  $\mu$  tiene componentes en las tres dimensiones x, y y z, esto es, la ec.(A.19) se descompone en tres:  $[\mu_x]_{n_1 n_2}$ ,  $[\mu_y]_{n_1 n_2}$ , y  $[\mu_z]_{n_1 n_2}$ . Si una de estas integrales es diferente de cero, la vibración normal asociada con  $Q_a$  es activa en el infrarrojo. Si las tres integrales son cero, la vibración es inactiva en el infrarrojo.

Análogamente la regla de selección para el espectro de Raman está determinada por una integral similar a la de la ec.(A.19), sólo que en vez del momento dipolar, se integra sobre la polarizabilidad electrónica  $\alpha$ . Usando el mismo criterio, si uno de los componentes de la integral es diferente de cero, la vibración normal asociada con la coordenada  $Q_a$  es activa en el Raman. Cuando todos los componentes de la integral son nulos, la vibración es inactiva en el Raman.

Desde el punto de vista de la simetría es posible determinar cuándo se anulan las integrales en la ec.(A.19). Como se ha mencionado anteriormente, las vibraciones son fundamentales en donde las transiciones ocurren de  $n=0$  a  $n=1$ . De la forma de la eigenfunción vibracional, se puede observar que  $\psi_0(Q_a)$  es invariante bajo cualquiera operación de simetría, mientras que la simetría de  $\psi_1(Q_a)$  es la misma que la de  $Q_a$ . Por lo tanto la vibración normal asociada con la coordenada  $Q_a$  se convierte activa en el infrarrojo cuando por lo menos uno de sus componentes del momento dipolar tiene la misma simetría que la  $Q_a$ . Se puede llegar a tener las mismas conclusiones para el espectro de Raman.

## B. PRINCIPIOS DEL ANALISIS TERMICO DE LOS MATERIALES [40]

Se dice que un material es térmicamente estable a una temperatura  $T_0$  si el material mantiene su composición química y estructura tanto microscópica como atómica al calentarlo hasta la temperatura  $T_0$ . En el caso contrario en que la estructura o la composición química del material se alteran en el proceso de calentamiento, se acompaña siempre con ello un intercambio de calor entre el material y su entorno, o bien, un cambio de masa en el material o ambos fenómenos. La estabilidad térmica de un material se manifiesta, por lo tanto, a través de las pruebas térmicas, que pueden ser la medición del cambio de calor (calorimetría diferencial de barrido, DSC, o análisis térmico diferencial, DTA) o la del cambio de masa (Análisis Termogravimétrico, TGA).

Los principios de la termogravimetría se ilustran en la Fig.B-1. La muestra (3) está dentro de un horno de temperatura controlada (2), que se monitorea con el termopar (4), vía el voltímetro (5). La balanza (1) permite la determinación continua de masa. Cabe señalar que en esta técnica la muestra está en un sistema abierto; el flujo de masa a través de las fronteras del horno está registrado continuamente por la balanza.

El resultado principal de la termogravimetría se presenta en una curva de masa como función de temperatura. En las curvas de TGA se muestra la masa, o el porcentaje de la masa, de la muestra en prueba en función de temperatura. Cuando ocurre pérdida de masa en la muestra, la curva decae con la temperatura. Contrariamente, cuando no hay cambio de masa, la curva es una línea horizontal. La primera derivada de la curva de TGA nos proporciona información sobre la velocidad de cambio de masa en función de temperatura.

La calorimetría trata de la medición de calor en un sistema cerrado. Sin embargo no existe ningún instrumento que nos permite encontrar directamente la cantidad de calor en un sistema. El método llamado de calorimetría diferencial de barrido (DSC) es uno de los análisis térmicos diferenciales aplicado a la medición de calor, basado en la medida de la

diferencia de temperatura a cada momento entre la muestra analizada y otra de la referencia. El principio general de un análisis térmico diferencial clásico se muestra esquemáticamente en la Fig.B-2. El programador está diseñado para aumentar o disminuir uniformemente, la temperatura del horno con una rapidez lineal preestablecida. La operación del sistema es la siguiente: el termopar controlado verifica la temperatura del horno comparándola con la programada; con la diferencia que exista entre estas dos temperaturas se ajusta la potencia suministrada al calefactor. La referencia (Rfc) y la muestra (Spl) están colocadas simétricamente dentro del horno, de modo que si la diferencia de temperaturas entre la muestra y el horno es igual a la de la referencia y el horno, el valor numérico del flujo de calor debe ser lo mismo de acuerdo con las leyes de la transferencia de calor. La diferencia de temperatura entre la referencia y la muestra ( $\Delta T$ ) es mucho menor que las temperaturas absolutas (T) y debe de ser preamplificada antes de ser registrada. Después de la preamplificación, se registra tanto la diferencia de temperatura como la temperatura absoluta.

En las curvas de DSC se grafica el flujo de calor por unidad de masa (W/g, por ejemplo) en la muestra analizada, contra la temperatura. Cuando este flujo es positivo (un pico hacia arriba en la curva), el material cede el calor a su alrededor; en cambio, cuando el flujo es negativo (un pico hacia abajo en la curva), el material absorbe el calor de su alrededor. El proceso endotérmico (el que absorbe calor) generalmente está relacionado con un proceso de la descomposición de materiales, mientras que el proceso exotérmico (el que cede calor) se asocia con la transformación de estados o la formación de nuevos productos en los materiales.

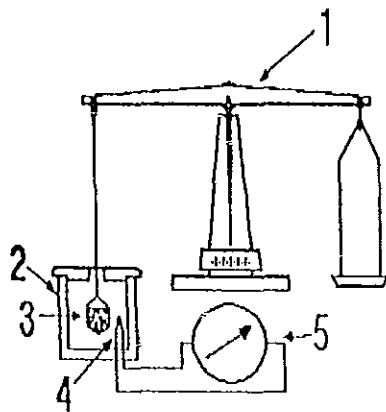


Fig. B-1 Esquema ilustrativo de un experimento de termogravimetría (gráfica de masa contra temperatura o tiempo).  
 1. Balanza; 2. horno; 3. muestra; 4. termopar; 5. circuito para la medición de temperatura.

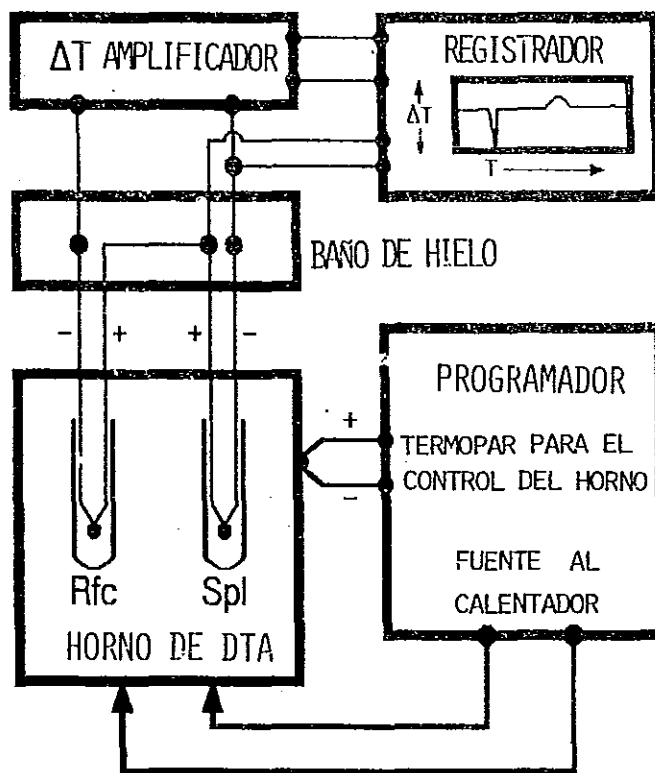


Fig. B-2 Esquema ilustrativo de análisis térmico deferencial (DTA).



### C. TEORIA DE HINCHAMIENTO DE LOS POLIMEROS ENTRECruzADOS [11]

Se puede describir la interacción entre los compuestos de APA-MO y el agua usando la teoría de hinchamiento de los polímeros entrecruzados. Esta teoría se basa en la termodinámica de las soluciones de polímeros y junto con la mecánica estadística aplicada a los elastómeros permite llegar a una expresión explícita del cambio del potencial químico del disolvente en el sistema polímero-disolvente. En el equilibrio de hinchamiento el potencial químico del disolvente dentro y fuera del polímero hinchado es idéntico, de donde se obtiene la razón del hinchamiento del material polimérico entrecruzado. Si se considera que la teoría de elasticidad del hule es válida en el sistema de polímeros entrecruzados, se puede llegar, a partir de la combinación de esta teoría y aquella de hinchamiento, a una expresión analítica de la fuerza reactiva para el polímero hinchado bajo el proceso de deformación.

Las propiedades macroscópicas de los materiales poliméricos pueden expresarse en términos de los parámetros de su estructura microscópica. Para ello, se manipulan más las operaciones matemáticas sobre el cambio de la energía libre ( $\Delta F$ ) de los polímeros a partir de las relaciones básicas de la termodinámica. Se sabe que la energía libre ( $F$ ) es función de la entropía ( $S$ ) y la entalpía ( $H$ ),  $F=H-ST$ , donde  $T$  es la temperatura absoluta del sistema termodinámico. Para el caso en que la temperatura del sistema se mantiene constante, el cambio de la energía libre es simplemente  $\Delta F = \Delta H - T\Delta S$ .

Por un lado el cambio de la energía libre  $\Delta F$ , resultado de la mezcla de un disolvente puro y una red polimérica pura, no deformada y amorfa (o bien, isotrópica), se puede desglosar en dos partes: el cambio de la energía libre ordinaria de la mezcla  $\Delta F_H$  y el de la energía libre elástica  $\Delta F_{el}$ , que es consecuencia de la expansión de la estructura de la red. Entonces,

$$\Delta F = \Delta F_H + \Delta F_{el} \quad (C.1)$$

De la termodinámica de las soluciones de polímero, se sabe que el cambio de la energía libre de la mezcla es igual a:

$$\begin{aligned}\Delta F_M &= \Delta H_M - T\Delta S_M \\ &= kT (n_1 \ln v_1 + n_2 \ln v_2 + \chi_1 n_1 v_2)\end{aligned}\quad (C.2)$$

donde los subíndices 1 y 2 indican el solvente y el soluto (la red entrecruzada en este caso) respectivamente;  $\chi_1$  es la cantidad adimensional que caracteriza la energía de interacción por unidad de molécula del disolvente dividida por  $kT$ , siendo  $k$  la constante de Boltzmann y  $T$  la temperatura absoluta de la mezcla;  $n_1$  y  $n_2$  son números de moléculas del disolvente y del soluto;  $v_1$  y  $v_2$  son fracciones de volumen del disolvente y del soluto. Esto es, si se designa a  $x$  como el cociente entre los volúmenes molares del soluto y el disolvente, el polímero de cadena larga puede considerarse como una cadena formada por  $x$  segmentos, siendo cada uno igual en tamaño a una molécula del disolvente, de modo que los volúmenes  $v_1$  y  $v_2$  se pueden expresar como,

$$v_1 = n_1 / (n_1 + xn_2) \quad (C.3a)$$

$$v_2 = xn_2 / (n_1 + xn_2) \quad (C.3b)$$

Nótese que  $n_1 + xn_2$  es el número total de partículas de tamaño igual al de las moléculas del disolvente. Tomando en cuenta que el número  $n_2$  de las moléculas de polímero es igual a cero debido a la ausencia de las *moléculas individuales* del polímero en la estructura de la red entrecruzada, entonces la energía libre de la mezcla es igual a,

$$\Delta F_M = kT (n_1 \ln v_1 + \chi_1 n_1 v_2) \quad (C.4)$$

La energía libre del proceso de deformación de la red durante el hinchamiento está dada por  $\Delta F_{e1} = \Delta H_{e1} - T\Delta S_{e1}$ . Recuérdese que la entalpía  $H$  es igual a la suma de la energía interna  $E$  y el producto de la presión externa  $P$  y el volumen del sistema. Puesto que la presión externa se mantiene constante en el proceso de hinchamiento, el cambio de la entalpía elástica es  $\Delta H_{e1} = \Delta E_{e1} + P\Delta V$ . Si se considera que el proceso de deformación

es independiente de la mezcla, por analogía con la deformación de los elastómeros, la deformación de la red debe ocurrir sin cambio apreciable en la energía interna de la estructura de la red. Como la deformación de los elastómeros no causa cambio en el volumen,  $\Delta V=0$ , el cambio de la energía libre elástica  $\Delta F_{el}$  sería igual a  $-T\Delta S_{el}$ , donde  $\Delta S_{el}$  representa el cambio de la entropía asociado con el cambio de la configuración de la red,

$$\Delta S_{el} = -(k v_0 / 2) [\alpha_x^2 + \alpha_y^2 + \alpha_z^2 - 3 - \ln(\alpha_x \alpha_y \alpha_z)] \quad (C.5)$$

donde  $v_0$  es el número efectivo de las cadenas en la red y  $\alpha_x$ ,  $\alpha_y$  y  $\alpha_z$  son factores de la deformación de la red en las direcciones x, y y z, respectivamente. Bajo la condición de deformación isotrópica,  $\alpha_x = \alpha_y = \alpha_z = \alpha$ , el cambio de la energía elástica es

$$\begin{aligned} \Delta F_{el} &= (k T v_0 / 2) (3\alpha^2 - 3 - 3 \ln \alpha) \\ &= (3k T v_0 / 2) (\alpha - 1 - \ln \alpha) \end{aligned} \quad (C.6)$$

Por otro lado el potencial químico del disolvente en el gel hinchado,  $\mu_1$ , relativo a su potencial químico en el líquido puro,  $\mu_1^0$ , está dado por la diferencial de la energía libre total  $\Delta F$  con respecto al número de las moléculas del disolvente  $n_1$ ,

$$\mu_1 - \mu_1^0 = N (\partial \Delta F_N / \partial n_1)_{T,P} + N (\partial \Delta F_{el} / \partial \alpha)_{T,P} (\partial \alpha / \partial n_1)_{T,P} \quad (C.7)$$

donde N es el número de Avogadro. Para evaluar la parcial  $(\partial \alpha / \partial n_1)$  se recuerda que el factor de la deformación es igual a

$$\alpha^3 = V / V_0 \quad (C.8)$$

donde  $V_0$  es el volumen de la red relajada, esto es, el volumen ocupado por el polímero cuando los puntos de entrecruzamiento fueron introducidos al sistema de polímero, y V es el volumen del gel hinchado. Generalmente los puntos de entrecruzamiento han sido introducidos en el polímero no hinchado. Suponiendo que esto es el caso,  $V_0$  representará entonces el volumen del polímero no hinchado, y la fracción de volumen del polímero en la mezcla con el solvente,  $v_2$ , es igual a  $V_0 / V$ . Asumiendo aún más que el

proceso de la mezcla ocurre sin un cambio apreciable del volumen total del sistema (polímero más solvente), se tiene,

$$\alpha^3 = 1/v_2 = V_0 + n_1 v_1 / N / V_0 \quad (C.9)$$

donde  $v_1$  es el volumen molar del disolvente, de donde

$$(\partial \alpha / \partial n_1)_{T,P} = v_1 / (3 \alpha V_0 N) \quad (C.10)$$

Evaluando las otras dos derivadas parciales en la ecuación (C.7) por medio de diferenciar las ecs. (C.5) y (C.6) y expresando  $v_0$  en moles, se puede obtener el potencial químico como

$$\mu_1 - \mu_1^0 = RT [\ln(1-v_2) + v_2 + \chi_1 v_2^2 + v_1 (v_0/V_0) (v_2^{1/3} - v_2/2)] \quad (C.11)$$

Los primeros tres términos a la derecha de la ec. (C.11) representan la parcial  $\partial \Delta F_H / \partial n_1$ , mientras el último introduce la modificación del potencial químico debido a la reacción elástica de la estructura de la red. La actividad del solvente está especificada por la relación  $\ln a_1 = (\mu_1 - \mu_1^0) / (RT)$ .

Si se grafica la diferencia del potencial químico  $\mu_1 - \mu_1^0$ , calculada de acuerdo con la ec. (C.11), contra la fracción de volumen de la red  $v_2$ , se encontrará que debido a la contribución positiva del término elástico (con  $v_0$  mayor que cero), el potencial químico  $\mu_1$  excede a  $\mu_1^0$  para el disolvente puro y para todas las concentraciones debajo de una cierta concentración de polímero  $v_{2m}$ . En otras palabras, la actividad sería mayor que la unidad para composiciones con  $v_2$  menor que  $v_{2m}$ , lo cual implica que es una región inestable. Por tanto, si dicha región está ya formada en alguna manera, excluiría espontáneamente el puro disolvente hasta que la concentración en el gel supere al valor de  $v_{2m}$ , en la cual la actividad es igual a la unidad. El gel hinchado estaría entonces en equilibrio con el disolvente a su alrededor. En este momento  $\mu_1 = \mu_1^0$ , y la ec. (C.11) se convierte en

$$-[\ln(1-v_{2m}) + v_{2m} + \chi_1 v_{2m}^2] = v_1 (v_0/V_0) (v_{2m}^{1/3} - v_{2m}/2) \quad (C.12)$$

Por último en la teoría de la elasticidad del hule se ha mostrado que la fuerza de retracción en una red deformada depende también del grado de entrecruzamiento [11,12]. Es posible, por lo tanto, eliminar el parámetro de la estructura ( $v_0/V_0$ ) por medio de la combinación de las ecuaciones de la elasticidad y el hinchamiento para llegar a una relación entre el cociente de hinchamiento en equilibrio ( $v_{2m}$ ) y la fuerza de retracción a una extensión  $\alpha$ . De la teoría de la elasticidad del hule se obtiene una ecuación para esta fuerza de retracción por unidad de área, que es el esfuerzo de tensión ( $\tau$ ), en función de la elongación ( $\alpha$ ),

$$\tau = (RTv_0/V_0) (\alpha - 1/\alpha^2) \quad (C.13)$$

Eliminando el factor ( $v_0/V_0$ ) en la ec.(C.13) por sustituir la ec.(C.12) en ella, se obtiene la fuerza de retracción en el equilibrio de hinchamiento con una extensión  $\alpha$  como

$$\tau_\alpha = -RT(\alpha - 1/\alpha^2) [\ln(1 - v_{2m}) + v_{2m} + \chi_1 v_{2m}^2] / [v_1 (v_{2m}^{1/3} - v_{2m}/2)] \quad (C.14)$$

donde T se refiere a la temperatura en la medición del esfuerzo.

## REFERENCIAS

1. W.D.Kingery, H.K.Bowen and D.R.Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, 2<sup>nd</sup>ed., John Wiley & Sons (1976).
2. H.M.Jennings, "Design of high strength cement based materials: part 3. State of art", *Materials Science and Technology* 4, 291(1988).
- 2a. R.Narayan Swamy, "Polymer reinforcement of cement systems", *Journal of Materials Science* 14, 1521(1979).
3. J.D.Birchall, A.J.Howard and K.Kendall, "Flexural strength and porosity of cements", *Nature* 289, 388(1981).
4. J.D.Birchall, K.Kendall and A.J.Howard, EP-0 021 682 A1.
5. V.M.Castaño, "Cementos de alta resistencia modificados con polimeros", *Construcción y Tecnología*, Agosto 19(1988).

6. W.Sinclair and G.W.Groves, "High strength cement pastes. Part 1. Microstructures", *Journal of Materials Science* 20, 2846(1985).
7. R.W.Phillips, *La Ciencia de los Materiales Dentales*, Skinner, 8a edición, Interamericana, México D.F., 479-507(1986).
8. J.F.McCabe, *Materiales de Aplicación Dental*, Anderson, Salvat Editores, Barcelona, 153-158(1988).
9. J.S.Reed, *Introduction to the Principles of Ceramic Processing*, John Wiley & Sons, 167-168(1988).
10. B.Rosen, ed., *Fracture Processes in Polymeric Solids: Phenomena and Theory*, Interscience Publishers, John Wiley & Sons (1964).
11. P.J.Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca and London, 1953; 13th printing (1986).
12. I.I.Perepechko, *An Introduction to Polymer Physics*, Mir Publisher, Moscow (1981).
13. D.Belton and S.I.Stupp, "Adsorption of ionizable polymers on ionic surfaces: poly(acrylic acid)", *Macromolecules* 16, 1143(1983).
14. T.Sugana, L.E.Kukacka and N.Carciello, "Nature of interfacial interaction mechanisms between polyacrylic acid macromolecules and oxide metal surfaces", *Journal of Materials Science*. 19, 4045(1984).
15. A.Padilla, A.Vázquez and V.M.Castaño, "Synthesis and characterization of polyacrylic acid-zinc oxide composites", *Journal of Materials Research*.6, 2452(1991).
16. A.Padilla, A.Vázquez, G.Vázquez-Polo, D.R.Acosta and V.M.Castaño, "Porosimetry studies on polyacrylic acid-ZnO cements", *Materials in Medicine* 1, 154(1990).
- 16a. R.W.Rice, "Microstructure dependence of mechanical behavior of ceramics", in *Treatise on Materials Science and Technology*, R.K.MacCrone, Ed., Vol.11, "Properties and Microstructure", Academic Press, 199-381(1977).
17. R.G.Hill, A.D.Wilson and C.P.Warrens, "The influence of polyacrylic acid molecular weight on the fracture toughness of glass-ionomer cements", *Journal of Materials Science* 24,363(1989).
18. S.Crisp, S.Merson, A.D.Wilson, J.H.Elliott and P.R.Hornsby, "The formation and properties of mineral-polyacid cements", *Journal of Materials Science* 14, 2941(1979).
19. Philip Molyneux, *Water-Soluble Synthetic Polymers: Properties and Behavior*, CRC press, 77(1983).

20. E.A.Bekturov and Z.Kh.Bakauova, *Synthetic Water-Soluble Polymers in solution*, Huthig & Wepf (1986).
21. L.Bardet, G.Gassanas-Fabre and M.Alain, "Etude de la transition conformationnelle de L'acide polyacrylique syndiotactique en solution aqueuse par spectroscopie de vibration", *Journal of Molecular Structure* **24**, 153(1975).
22. K.Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 4th ed., John Wiley & Sons, New York (1986).
23. B.George and P.S.McIntyre, *Infrared Spectroscopy*, John Wiley & Sons (1987).
24. J.R.Ferraro and L.J.Basile, eds., *Fourier Transform Infrared Spectroscopy: Applications to Chemical Systems*, Vol.1, Academic Press, New York (1978).
25. L.J.Bellamy, *The Infrared Spectra of Complex Molecules*, Richard Clay and Company Ltd. (1956).
26. K.Nakanishi, *Infrared Absorption Spectroscopy*, Holden Day, Inc.S.F. and Nankodo Company,Ltd., Tokyo (1969).
27. M.J.Schmeltz, I.Nakagawa, S.-I. Mizushima and J.V.Quagliano, "Infrared absorption spectra of inorganic coordination complexes.XVIII. Infrared studies of malonato metal complexes", *Journal of the American Chemical Society* **81**, 287(1959).
28. N.N.Greenwood and A.Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Pergamon Press (1984).
29. S.Budavari, *The Merck Index*, 11<sup>th</sup> ed.,Centennial Edition (1989).
30. J.E.Huheey, *Química Inorgánica: Principios de Estructura y Reactividad*, segunda edición, Harla 77(1981).
- 30a. D.R.Lide, *Handbook of Chemistry and Physics*, 71th Ed., CRC, 4-41(1990-1991).
- 30b. A.R.West, *Basic Solid State Chemistry*, John Wiley & Sons, Table 2.12 (1988).
31. C.F.Baes and R.E.Mesmer, *The Hydrolysis of Cations*, Wiley,New York, 112-123(1976).
32. S.L.Nail, J.L.White and S.L.Hem, "Structure of aluminum hydroxide gel I: initial precipitate", *Journal of Pharmaceutical Sciences* **65**, 1188(1976).



33. R.J.Moolenaar, J.C.Evans and L.D.McKeever, "The structure of the aluminate ion in solutions at high pH", *The Journal of Physical Chemistry* 74, 3629(1970).
34. R.A.Nyquist and R.O.Kagel, *Infrared Spectra of Inorganic Compounds*, Academic Press (1971).
35. R.E.Mesmer and C.F.Baes, "Acidity measurements at elevated temperatures. V.Aluminum ion hydrolysis", *Inorganic Chemistry* 10, 2290(1971).
36. K.Wefers and C.Misra, "Oxides and hydroxides of aluminum", *Alcoa Technical Paper No.19*, Alcoa Laboratories, Aluminum Company of America (1987).
- 36a. G.Johansson, "On the crystal structures of some basic aluminium salts", *Acta Chem.Scand.*14, No.3, 771(1960).
37. C.Duval, *Inorganic Thermogravimetric Analysis*, 2<sup>nd</sup> ed., Elsevier, 227-236(1963).
38. S.L.Nail, J.L.White and S.L.Hem, "Structure of aluminum hydroxide gel II: aging mechanism", *Journal of Pharmaceutical Sciences* 65, 1192 (1976).
39. G.B.Deacon and R.J.Phillips, "Relationships between the carbon-oxygen stretching frequencies of carboxylate complexes and the type of carboxylate coordination" *Coordination Chemistry Reviews* 33, 227(1980).
40. B.Wunderlich, *Thermal Analysis*, Academic Press (1990).
41. A.R.Greenberg and Ihab Kamel, "Kinetics of anhydride formation in polyacrylic acid and its effect on the properties of a PAA-alumina composite", *Journal of Polymer Science* 15 (Polymer chemistry edition), 2137(1977).
42. A.W.Adamson, *Physical Chemistry of Surfaces*, fifth ed., John Wiley & Sons (1990).
43. A.W.Adamson, *Química Física*, Editorial Reverté (1979).
44. R.W.Hertzberg, *Deformation and Fracture Mechanics of Engineering Materials*, third ed., John Wiley & Sons (1989).
45. B.R.Lawn, "Physics of fracture", *Journal of the American Ceramic Society* 66, 83(1983).
46. A.S.Krausz and H.Eyring, *Deformation Kinetics*, John Wiley & Sons (1975).

47. K.A.Padmanabhan and G.J.Davies, *Superplasticity*, Springer- Verlag (1980).
48. J.E.Moreno, "Conformado superplástico de superconductores cerámicos", *Tesis de Doctorado*, Facultad de Ciencias, UNAM (1992).
49. M.S.Paterson, "Superplasticity in geological materials", *Mat.Res.Soc.Symp.Proc.* Vol.196, MRS, 303(1990).
50. K.Higashi, S.Tanimura and T.Ito, "Superplasticity in P/M aluminium alloys", *ibid*, Página 385.
51. B.Baudelet and S.Suery, "Temporary superplasticity", *International Conference on Superplasticity*, Grenoble, Sept.16-19, 1985, Editions du C.N.R.S. Paris (1985).
52. J.E.Moreno Ramos, *Tesis de Maestría*, Facultad de Ciencias, UNAM, (1988).
53. L.E.Nielsen, *Mechanical Properties of Polymers*, Reinhold Publisher Corporation (1967).
54. F.Bueche, *Physical Properties of Polymers*, Interscience Publisher (1962).
55. k.Tsunashima, S.Kutsumizu, E.Hirasawa and S.Yano, "Far -infrared study on the Zinc(II) complex salts of ethylene -methacrylic acid copolymer with 1,3-bis(aminomethyl) cyclohexane", *Macromolecules* 24, 5910 (1991).