

00521  
113

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**FACULTAD DE QUÍMICA**



**ESTUDIO DE PROPIEDADES MECÁNICAS  
DE LOS COPOLÍMEROS EN EMULSIÓN  
ACRILATO DE BUTILO-ESTIRENO ENTRECRUZADOS.**

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE :

**INGENIERO QUÍMICO**

PRESENTA :

**PALOMARES ANGULO JUAN CARLOS**



FACULTAD DE QUÍMICA

MÉXICO, D.F.



EXAMENES PROFESIONALES  
FACULTAD DE QUÍMICA

2003



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.

**Jurado Asignado:**

**Presidente: Marco Antonio Uresti Maldonado**

**Vocal: Carlos Guzmán de las Casas**

**Secretario: Enrique Saldivar Guerra**

**1<sup>er</sup> Suplente: Minerva Estela Téllez Ortiz**

**2<sup>do</sup> Suplente: Eduardo Vivaldo Lima**

**Sitio donde se desarrolló el tema:**

**Laboratorio 324, Departamento de ingeniería química, División de estudios de postgrado, Facultad de química, U.N.A.M.**

**Asesor del tema:**

  
**M. en C. Carlos Guzmán de las Casas**

**Sustentante:**

**Juan Carlos Palomares Angulo**



## ***Agradecimientos***

**A mi padre por su apoyo incondicional durante todos mis estudios y por haberme educado de la mejor manera para que pudiese ser el profesionalista y la persona que soy en la actualidad.**

**Al M. en C. Carlos Guzmán De Las Casas por su apoyo y colaboración en la dirección de ésta Tesis, por la oportunidad y el asesoramiento que me otorgó en el proyecto PAPIIT IN120599 y por los conocimientos que me transmitió en las clases de Polímeros I y Polímeros II.**

**Al Dr. Eduardo Vivaldo Lima por la oportunidad que me brindo al dejarme colaborar en el proyecto PAPIIT IN120599 que tiene por título: "Desarrollo de modelos eficaces de un simulador amigable para copolimerización en emulsión con entrecruzamiento en reactores batch, semibatch y continuos.**

**A la DGAPA "Dirección general de asuntos de personal académico" por otorgarme la beca asignada al proyecto PAPIIT IN120599 por un periodo de 6 meses.**

**A los miembros del jurado por su gran comprensión y por el tiempo que me otorgaron para la revisión de esta tesis.**

**Al I.Q. Ernesto Sánchez Colín por su gentil colaboración en la parte experimental de las pruebas mecánicas realizadas en el instituto de investigaciones y materiales.**

**A Alexander Aguilar Melo por su brillante colaboración en la parte artística de la tesis.**

**Al Químico Miguel Ángel Canseco por realizar las pruebas de calorimetría diferencial de barrido (DSC) en el Instituto de investigación y materiales.**

# **Estudio de propiedades mecánicas de los copolímeros en emulsión acrilato de butilo-estireno entrecruzados.**

## **Resumen**

El copolímero acrilato de butilo - estireno (AB-E) fue sintetizado mediante la copolimerización en emulsión en un proceso isotérmico por lotes, usando lauril sulfato de sodio (LSS) como emulsificante, persulfato de potasio (PPS) como iniciador y etilen glicol di meta acrilato (EGDMA) como entrecruzante en un sistema semi cerrado con salida a un condensador y barrido de nitrógeno.

Se trabajó a 3 diferentes condiciones de reacción para observar experimentalmente su efecto en el entrecruzamiento.

- Las variables que se manipularon son:
  - ✓ El iniciador que en éste caso es el persulfato de potasio (0.5 g. y 1 g.)
  - ✓ El entrecruzante EGDMA (0 g., 0.5 g., 1 g.)
  - ✓ Y las proporciones (50-50, 60-40 y 40-60) de los monómeros.
- Se midió el efecto del entrecruzamiento controlado en propiedades térmicas, mecánicas y sobre la cinética de reacción.
- Se coaguló el copolímero para analizarlo por medio de la técnica [ "differential scanning calorimetry" (DSC)] "calorimetría diferencial de barrido" (DSC), con esta técnica se obtuvo la temperatura de transición vítrea.
- Se hicieron probetas y se evaluaron las propiedades mecánicas con base en la norma ASTM D-638.

## Introducción

El estudio de los procesos de producción de polímeros ramificados y entrecruzados es de gran importancia e interés, dadas sus propiedades especiales y múltiples aplicaciones.

Los polímeros entrecruzados tienen una estructura no lineal debida a la presencia de monómeros con más de una doble ligadura y reacciones de transferencia que permiten la formación de ramificaciones y formación de redes tridimensionales, o a la presencia de monómeros con más de dos grupos funcionales susceptibles de reaccionar por un mecanismo de crecimiento en etapas.

Estos materiales tienen una gran resistencia mecánica y química, así como una gran capacidad de absorción de solventes.

Entre las muchas aplicaciones de este tipo de materiales podemos mencionar: mecanismo de curado de resinas para recubrimientos, adhesivos; hidrogeles para uso biomédico y farmacéutico, hidrogeles polielectrolíticos (súper absorbentes), aplicaciones cromatográficas, piezas dentales "postizas", lentes de contacto, materiales para separación y ultra filtración, materiales resistentes a ruido y vibraciones extremas, etc.

La importancia de este tipo de materiales, cuyo estudio sistemático comienza en la década de los treinta, es tal, que se han escrito varios artículos de revisión en los últimos 20 años. Entre los más recientes, podemos mencionar los de Hild, Kavanagh y Ross-Murphy, Capek, Zhu, Tobita y el del grupo de Dusek. (Hild G; Kravanagh G.M. 1998)

Un método importante para la producción de polímeros entrecruzados desde el punto de vista comercial y con aplicaciones importantes en producción de recubrimientos y adhesivos es la copolimerización en emulsión. (sin considerar entrecruzamiento)

Los procesos de polimerización en emulsión tienen ventajas importantes sobre los procesos en masa y solución, tales como la posibilidad de producir polímero de alto peso molecular con alta rapidez de polimerización y mayor facilidad de control de temperatura, debido a la baja viscosidad del medio reaccionante.

Hasta la fecha no se ha desarrollado un modelo cinético satisfactorio para copolimerización en emulsión con entrecruzamiento. En algunos casos se ignora completamente el fenómeno de segregación de radicales crecientes en las partículas de polímero.

Arzamendi (Arizmendi G. J. 1992) desarrolló un modelo que considera diferentes velocidades de reacción en partículas con diferente número de radicales, pero falla al no describir correctamente la longitud de las cadenas producidas a través de terminación bimolecular por combinación. (Ghieimi A.S; Fiorentino G. Storti, M. Mazzotti y M. Morbidelli, 1997)

Tobita (Tóbita H., 1995) propuso una estrategia alterna para evaluar la distribución de pesos moleculares (DPM) de polímeros producidos en emulsión, basada en el Método de Monte Carlo. Como es típico en los modelos basados en ese método, esta estrategia permite manejar procesos muy complejos (tales como polimerización en emulsión de cadenas no lineales, con coeficientes dependientes de la longitud de cadena y en condiciones no estacionarias) a expensas de un esfuerzo computacional costoso, aún cuando sólo se evaluarasen propiedades instantáneas.

Tobita (Tóbita H., 1997) presentó un análisis que le lleva a concluir que un buen modelo de copolimerización en emulsión con entrecruzamiento debe considerar el efecto del espacio físico limitado al interior de las partículas que hacen que no se pueda obtener un peso molecular infinito. Desde esa óptica, considera que es incorrecto para desarrollar un buen modelo:

1. No considerar el tamaño de partícula, ya que éste tiene un efecto importante sobre la DPM, y
2. Asumir que las velocidades de reacción para transferencia o entrecruzamiento son simplemente proporcionales a su tamaño de cadena; esa suposición predice valores sobreestimados del peso molecular en peso. Por lo tanto, no se pueden aplicar directamente los modelos de entrecruzamiento para sistemas homogéneos a polimerizaciones en emulsión.

Ghielmi (Ghielmi A. S, Fiorentino G. Stori y M. Morbidelli, 1998) desarrolló un modelo cinético para evaluar la distribución de tamaños de cadena en polímeros ramificados o entrecruzados. Su modelo considera la compartimentalización (o segregación) de cadenas activas y permite evaluar las propiedades acumuladas del polímero producido, tanto en el pre-gel como en el post-gel, siempre que se le acople con un modelo adecuado para describir la evolución del sistema de polimerización.

Para resolver el modelo y evitar problemas numéricos de divergencia de momentos de orden 2 o superior de la DPM, se hace uso de la "técnica de fraccionación numérica", propuesta por Teymour y Campbell. Los autores reportan diferencias significativas en pesos moleculares entre -sistemas homogéneos y heterogéneos.

En esta tesis se estudia la obtención de un copolímero ternario obtenido a partir de estireno, acrilato de butilo y etilen-glicol-dimetacrilato, para observar el efecto del entrecruzamiento en las propiedades mecánicas con la cual se establecieron los siguientes objetivos.



## Objetivos.

- Observar el efecto del entrecruzamiento controlado en propiedades térmicas, mecánicas y cinética de reacción.
- Analizar una reacción de copolimerización en emulsión, por medio de técnicas de gravimetría y dispersión de luz.
- Medición del entrecruzamiento en la copolimerización de E, AB y EGDMA, por medio de extracción Soxhlet.
- Coagulación del copolímero para analizarlo por medio de la técnica calorimetría diferencial de barrido (DSC), y obtener la temperatura de transición vítrea.
- Elaboración de probetas y evaluarlas con base en las normas ASTM D-638 y ASTM D-1708, las cuales llevan por título "Prueba para la caracterización propiedades elásticas de plásticos" ("Standard test for tensile properties of plastics"), en las cuales se hace un análisis esfuerzo deformación (stress-strain), así como toda la metodología para poder hacer este análisis.
- La finalidad de este estudio es el diseño de plásticos con propiedades mecánicas y térmicas diferentes a las de los plásticos existentes en la industria actualmente.
- Seguir las reacciones de copolimerización de estireno (E), acrilato de butilo (AB) y etilen-glicol-dimetacrilato (EGDMA) en reactores intermitentes bajo condiciones específicas.

- **Determinar: Grado de entrecruzamiento, % Sólidos, Conversión, así como algunas propiedades mecánicas de los polímeros obtenidos.**
  - ✓ **Corroborar Hipótesis.**
- **Informe de resultados y conclusiones de la experimentación explicado con bases teóricas.**
- **Aprender que el trabajo experimental es la base de la generación de conocimiento.**

## **Hipótesis.**

- **Aumentando el entrecruzamiento, se modifican las propiedades mecánicas, térmicas y la cinética de la reacción.**

# Índice

<b>I.1</b>	<b>Datos Generales de la Tesis</b>	<b>1</b>
<b>I.2</b>	<b>Agradecimientos</b>	<b>2</b>
<b>I.3</b>	<b>Resumen</b>	<b>3</b>
<b>I.4</b>	<b>Introducción</b>	<b>4 a 6</b>
<b>I.5</b>	<b>Objetivos e Hipótesis</b>	<b>7 a 8</b>
<b>I.6</b>	<b>Índice</b>	<b>9 a 10</b>
<b>I.7</b>	<b>Glosario de términos y abreviaturas</b>	<b>11</b>
<b>II.</b>	<b>Antecedentes ó Marco Teórico</b>	<b>12 a 28</b>
2.1	- Definición de polímero	12
2.2	- Tipos de polímeros y polimerizaciones	12
2.3	- Composición y estructura del polímero	12
2.4	- Mecanismos de polimerización	13
2.5	- Copolimerización	14 a 19
2.6	- Polimerización en emulsión	19 a 25
2.7	- Propiedades mecánicas	26 a 27
2.8	- Calorimetría diferencial de barrido	28
<b>III.</b>	<b>Parte Experimental</b>	<b>29 a 38</b>
3.1	- Equipos y materiales	29
3.0	- Técnica experimental	30
3.2	- Reacción	31
3.3	- Diseño de experimentos	32
3.4	- Procedimiento a seguir durante la reacción	33
3.5	- Condiciones de reacción	34
3.6	- Equipo y técnicas utilizadas	35 a 38
<b>IV.</b>	<b>Resultados y discusión</b>	<b>39 a 50</b>
4.1	- Resultados de gravimetría	39 a 43
4.2	- Resultados de entrecruzamiento	44
4.3	- Resultados de propiedades mecánicas	45 a 49
4.4	- Resultados de DSC	50

<b>V. Análisis y discusión de resultados</b>	<b>51 a 54</b>
<b>VI. Conclusiones</b>	<b>55</b>
<b>VII. Referencias Bibliográficas</b>	<b>56 a 57</b>
<b>VIII. Anexo A (Normas)</b>	<b>58 a 64</b>
<b>IX. Anexo B (Gráficas INSTRON)</b>	<b>65 a 73</b>
<b>X. Anexo C ( Gráficas DSC)</b>	<b>74 a 84</b>
<b>XI. Anexo D (Propiedades físicas y químicas de los monómeros)</b>	<b>85</b>
<b>XII. Anexo E (Hojas de datos de seguridad de los monómeros)</b>	<b>86 a 96</b>
<b>XIII. Anexo F (Tendencias Esfuerzo-Deformación)</b>	<b>97 a 99</b>

## Glosario de Términos y abreviaturas.

- DSC .- Differential scanning calorimetry (Calorimetría diferencial de barrido)
- AB .- Acrilato de butilo
- E .- Estireno
- EGDMA Etilén-glocol-dimetacrilato
- g .- Gramos
- ml .- Mililitros
- l .- Litros
- ppm .- Partes por millón
- CMC .- Concentración micelar crítica
- Å .- Armstrong
- R<sup>•</sup> .- Radical libre
- pH .- Grado de acidez o basicidad
- °C, °F, °K .- Grados centígrados, grados Fahrenheit, grados kelvin.
- LSS .- Lauril sulfato de sodio
- PPS .- persulfato de potasio
- INSTRON .- Maquina de pruebas mecánicas marca "Instron"
- T<sub>g</sub> .- Temperatura de transición vítrea
- min. .- Minutos
- SI .- Sistema internacional de unidades
- W<sub>s</sub> .- Peso seco
- W<sub>h</sub> .- Peso húmedo
- Exp. .- Experimento
- mm .- Milímetro
- Kg .- Kilogramo
- cm<sup>2</sup> .- Centímetros cuadrados
- Mpa .-Megapascales
- in .- Pulgada
- ft .- pie
- cte. .- Constante
- mg .- Miligramos
- S .- Styrene
- BA .- Butyl Acrylate
- HQ .- Hidroquinona

## Antecedentes ó Marco Teórico.

- **Polímero**

- ✓ Es un compuesto con cadenas naturales o sintéticas, con estructura molecular lineal, ramificada o tridimensional.

Los polímeros son macromoléculas formadas de una gran cantidad de moléculas mucho más pequeñas llamadas monómeros, estas se combinan una a una para formar los polímeros y la reacción por la cual se combinan se llama polimerización. En una molécula de polímero puede haber millones de moléculas de monómero reaccionado.

Cuando se habla de los polímeros uno se refiere a los materiales con pesos moleculares que pueden alcanzar millones.

- **Tipos de polímeros y de polimerizaciones**

Durante el desarrollo de la ciencia del polímero, dos tipos de clasificaciones de polímeros han venido en uso. Una clasificación divide los polímeros en polímeros de condensación y adición, y la otra los divide en pasos o etapas y cadena. La confusión y el error se presentan porque las dos clasificaciones se utilizan generalmente sin pensamiento cuidadoso. La condensación se utiliza generalmente al igual que la adición y la cadena. Aunque estos términos se pueden utilizar a menudo como sinónimo, según lo observado, éste no es siempre el caso porque las dos clasificaciones se presentan a partir de dos diversas bases. La clasificación de condensación por adición es sobre todo aplicable a la composición o a la estructura de polímeros. La clasificación de paso y cadena se basa en el mecanismo de las reacciones de la polimerización.

- **Composición y estructura del polímero**

Los polímeros fueron clasificados originalmente por Carothers en 1929 como polímeros de condensación y de adición en base a la diferencia compositiva entre el polímero y el monómero(s) de los cuales fue sintetizado. Los polímeros de condensación eran los polímeros que fueron formados de los monómeros polifuncionales por reacciones de condensación con la eliminación de un poco de moléculas pequeñas tales como el agua.

- **Mecanismo de polimerización**

Además de las diferencias estructurales y compositivas entre los polímeros, Flory mencionó la diferencia entre el mecanismo por el cual las moléculas de polímero son acumuladas. Las polimerizaciones se clasifican en etapas y cadena. Las características de las dos polimerizaciones son considerablemente diferentes. Las dos reacciones se diferencian básicamente en términos de escalas de tiempo de reacción. Más específicamente, las etapas y las polimerizaciones en cadena se diferencian por la longitud del tiempo requerido para el crecimiento completo de las moléculas del mismo tamaño del polímero.

Las polimerizaciones en etapas se producen por la reacción entre los grupos funcionales de los reactivos. El tamaño de las moléculas del polímero aumenta en una forma relativamente lenta. Uno cambia lentamente del monómero al dímero, trímero, tetrámero, pentámero, etcétera:

Monómero + monómero > dímero  
Dímero + monómero > trímero  
Dímero + dímero > tetrámero  
Trímero + monómero > tetrámero  
Trímero + dímero > pentámero  
Trímero + trímero > hexámero  
Tetrámero + monómero > pentámero  
Tetrámero + dímero > hexámero  
Tetrámero + trímero > heptámero  
Tetrámero + tetrámero > octámero  
etc.

hasta el polímero eventualmente grande en el que sus moléculas contienen una gran cantidad de moléculas de monómero reaccionado. La situación es absolutamente diferente en las polimerizaciones en cadena donde las moléculas del mismo tamaño casi se producen inmediatamente después del comienzo de la reacción.

La polimerización en cadena requiere un iniciador del cual se produzca una especie  $R^*$  con un centro reactivo. El centro reactivo puede ser un radical libre, catión, o anión. La polimerización ocurre por la propagación del centro reactivo de una gran cantidad de moléculas de monómero en una reacción en cadena, que dura segundos o menos. La molécula de monómero puede reaccionar solamente con el centro reactivo y no con otra molécula monómero.

- **Copolimerización**

Es un proceso de cadena en el cual dos monómeros se polimerizan simultáneamente y el producto es un copolímero. Es importante mencionar que el copolímero no es una aleación de dos homopolímeros si no contiene las unidades de ambos monómeros reaccionados incorporados en cada molécula del copolímero. El proceso se puede representar como:



Los dos monómeros entran en el copolímero en las cantidades totales determinadas por sus concentraciones y reactividades relativas. La polimerización en cadena de diversos monómeros se puede realizar también con la mezcla de tres o más monómeros. Tales polimerizaciones se llaman copolimerizaciones multicomponentes; el término terpolimerización se utiliza específicamente para los sistemas de tres monómeros.

- ✓ **Copolímero:** Es el resultado de la polimerización de dos monómeros que reaccionan simultáneamente.

La copolimerización es muy importante ya que aumenta la capacidad de síntesis del polímero con las características específicas que se desean. La polimerización de un solo monómero es relativamente limitada en cuanto al número de productos posibles.

Quando más de un monómero se polimerizan al mismo tiempo, puede resultar una variedad de estructuras. En el caso simple de dos monómeros A y B en una polimerización de cadena, se pueden derivar relaciones que ayuden a responder algunas de las preguntas acerca del grado de heterogeneidad de los productos que se hacen bajo condiciones varias:

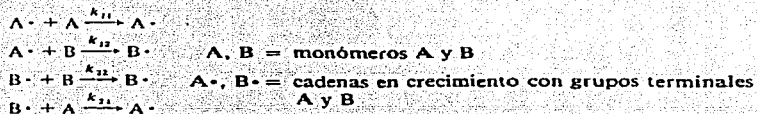
1. ¿Cuál es la composición de un polímero que se hace de la conversión limitada de una mezcla de dos monómeros?
2. ¿Cuál será la interacción de dos monómeros que nunca se han polimerizado?



La primera se contesta introduciendo las reactividades relativas. La segunda se aproxima con el esquema de Alfrey-Price Q-e. Para expresar la relación de la composición del polímero a la del monómero a partir del cual se está formando el modelo "terminal", se supone que se alcanza un estado estacionario de población de radicales de cadena que crecen a un peso molecular alto, los balances de material para las diferentes especies son pocos y simples para un sistema binario.

### Suposiciones

1. Durante un intervalo de tiempo corto, la concentración de los radicales libres no cambia apreciablemente con el tiempo, esto es:  $d[\text{radicales}]/dt = 0$ .
2. La reactividad de la cadena de un polímero en crecimiento solamente se determina por la última unidad de monómero que se adicionó. Esta reactividad es independiente del peso molecular.
3. Las únicas reacciones que consumen monómero y que tienen lugar, junto con sus constantes de velocidad, son:



Esto es, una cadena en crecimiento cuya última unidad que se adicionó fue el monómero A tiene una reactividad que solamente determina A. Esta cadena puede adicionar otro A, en cuyo caso la reactividad no cambia; también puede reaccionar con B, en cuyo caso la reactividad nueva está determinada por B.

4. La propagación es la única reacción de importancia, puesto que se repite muchas veces para cada paso de iniciación o terminación.

### *Balances de Materia:*

1. Rapidez de creación de radicales ( $t = \text{tiempo}$ ):

$$\begin{aligned}
 \frac{d[A \cdot]}{dt} &= k_{21} [B \cdot] [A] - k_{12} [A \cdot] [B] = 0 \quad (\text{suposición 1}) \\
 \text{o} \quad \frac{[A \cdot]}{[B \cdot]} &= \frac{k_{21} [A]}{k_{12} [B]}
 \end{aligned}$$

2. Rapidez de consumo (desaparición) de los monómeros A y B:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_{11}[A \cdot][A] + k_{21}[B \cdot][A]$$

$$-\frac{d[B]}{dt} = k_{12}[A \cdot][B] + k_{22}[B \cdot][B]$$

Las reactividades relativas se definen como:

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \quad \text{La relación de reactividad del monómero 1 (A) consigo mismo a la reactividad del monómero 1 con el monómero 2 (B).}$$

$$r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}$$

Ahora en el instante en que las concentraciones de monómero son [A] y [B] (moles por litro), la rapidez con la que el monómero entra a una cadena de polímero en crecimiento es  $(-d[A]/dt)$  y  $(-d[B]/dt)$ . La fracción mol del monómero A que se está adicionando al polímero en crecimiento en este instante,  $F_1$ , es entonces:

$$F_1 = \frac{d[A]/dt}{d[A]/dt + d[B]/dt}$$

Desde luego:

$$\frac{F_1}{F_2} = \frac{d[A]}{d[B]}$$

Ahora:

$$f_1 = \frac{[A]}{[A] + [B]} \quad \text{y} \quad \frac{f_1}{f_2} = \frac{[A]}{[B]}$$

Combinando las Ecs. se tiene:

$$\frac{F_1}{F_2} = \frac{(r_1 f_1 / f_2) + 1}{(r_2 f_2 / f_1) + 1}$$

$$\circ \quad \frac{F_1}{1 - F_1} = \frac{r_1 f_1 / (1 - f_1) + 1}{r_2 (1 - f_1) / f_1 + 1}$$

Así se ha relacionado la composición "instantánea" del copolímero  $F_1$  a la composición  $f_1$  "instantánea" del monómero con dos parámetros  $r_1$  y  $r_2$ . Se dice instantánea porque si A y B se consumen con velocidades diferentes de manera que  $F_1 \neq f_1$  el valor de  $f_1$  cambiará a medida que el monómero se convierta en polímero en una operación por cargas.

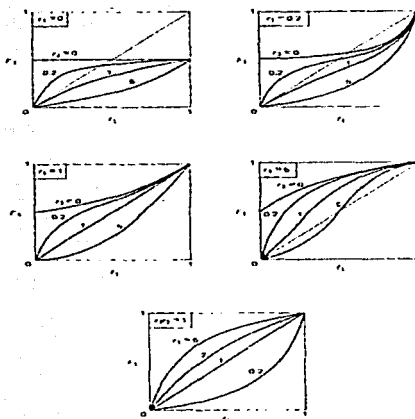
La Ec. se simplifica para varios casos. Si  $k_{12}$  y  $k_{21}$  son despreciables, no se forma copolímero, solamente una mezcla de homopolímeros. Si  $k_{11}$  y  $k_{22}$  son despreciables, se formará un copolímero perfectamente alternado ( $F_1 = F_2 = 0.5$ ). Si  $r_1 = r_2 = 1$ , entonces  $F_1 = f_1$ . Un caso especialmente interesante es cuando  $r_1 r_2 = 1$ , entonces la Ec. queda:

$$\frac{F_1}{1 - F_1} = \frac{r_1 f_1}{1 - f_1}$$

Esta ecuación semeja la de composición de vapor y-líquido  $x$  con volatilidad relativa constante  $\alpha$ :

$$\frac{y}{1 - y} = \frac{\alpha x}{1 - x}$$

Formación de polímeros



TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

$F_1$  es la fracción molar del monómero 1 en el copolímero que se forma cuando  $f_1$  es la fracción molar del monómero 1 en la alimentación para varias combinaciones de reactividad de los radicales reactivos.

En tal copolimerización "ideal" la curva  $F_1 - f_1$  nunca cruza la diagonal  $F_1 = f_1$  mientras que cuando  $r_1 r_2 \neq 1$ , puede haber un punto donde cruza para dar un "azeótropo" en el que  $F_1 = f_1$ . La Ec. puede describirse como:

$$Y = r_1 X \frac{1 + r_1 X}{r_1 r_2 + r_1 X}$$

donde  $Y = F_1/(1 - F_1)$ ,  $x = f_1/(1 - f_1)$  y  $r_1$  y  $r_2$  son las reactividades relativas. Los terpolímeros (tres monómeros) requieren seis reactividades relativas y solamente en casos especiales pueden manejarse por métodos computacionales.

Para el caso simple de solamente dos monómeros, el problema de calcular  $F_1$  como una función del grado de conversión y de la composición inicial del monómero es análogo a la situación en destilación diferencial de una mezcla binaria. El monómero se convierte a polímero irreversiblemente tal y como los líquidos volátiles salen, por la destilación, de la olla irreversiblemente. Un balance de material da la ecuación de Rayleigh sería:

$$\ln \frac{N}{N_0} = \int_{(f_1)_0}^{f_1} \frac{df_1}{F_1 - f_1}$$

donde  $N/N_0$  es la fracción mol de todo el monómero presente inicialmente que aún no ha reaccionado y  $(f_1)_0$  y  $f_1$  son las fracciones mol iniciales del componente A y a  $N/N_0$ . Esta puede integrarse gráficamente o analíticamente, aunque el resultado analítico no es directo excepto cuando  $r_1 r_2 = 1$ . Para ese caso:

$$\left(\frac{N}{N_0}\right)^{r_2-1} = \frac{f_1}{(f_1)_0} \left[\frac{1 - (f_1)_0}{1 - f_1}\right]^{r_1}$$

$$\frac{N_1}{(N_1)_0} = \left[\frac{N_2}{(N_2)_0}\right]^{r_1}$$

donde  $N_1$  y  $N_2$  son el número de moles de los monómeros A y B que están en la fase del monómero en cualquier tiempo. En caso general:

$$\frac{N}{N_0} = \left[ \frac{f_1}{(f_1)_0} \right]^\alpha \left[ \frac{f_2}{(f_2)_0} \right]^\beta \left[ \frac{(f_1)_0 - \delta}{f_1 - \delta} \right]^\gamma$$

$$\text{donde } \alpha = r_2 / (1 - r_2)$$

$$\beta = r_1 / (1 - r_1)$$

$$\gamma = (1 - r_1 r_2) / (1 - r_1)(1 - r_2)$$

$$\delta = (1 - r_2) / (2 - r_1 - r_2)$$

Cuando  $(f_1)_0 = \delta$ , se forma un azeótropo.

- **Polimerización en Emulsión**

- ✓ La polimerización en emulsión es una polimerización heterogénea, por radicales libres, en la que un monómero poco soluble en agua es emulsificado en una fase continua (agua) utilizando un emulsificante.

La polimerización en emulsión es un proceso único empleado para algunas polimerizaciones en cadena con radicales libres. Implica la polimerización de los monómeros que están en forma de emulsión. La polimerización en emulsión se diferencia de la polimerización en suspensión por el tipo y tamaño más pequeño de las partículas en las cuales la polimerización ocurre dependiendo de la clase de iniciador empleado. La polimerización en emulsión implica una dispersión coloidal.

### Utilidad

La polimerización en emulsión, primero fue empleada en los Estados Unidos para la producción del caucho sintético del estireno-butadieno durante los años 40°. La polimerización en emulsión es actualmente el proceso predominante para las polimerizaciones comerciales del acetato de vinilo, del cloropreno, de una gran variedad de acrilatos, y de las copolimerizaciones del butadieno con estireno y acrilonitrilo. Aunque no es el proceso predominante también se utiliza para el metacrilato,  $\alpha$ -metil estireno, entre otros. El producto final de la polimerización en emulsión, designado látex, es a menudo usado directamente sin la separación previa del agua y de los demás componentes.

El proceso de la polimerización en emulsión tiene varias ventajas. El estado físico del sistema (coloidal) de la emulsión hace fácil controlar el proceso. Los problemas de temperatura y de viscosidad son mucho menos significativos que en la polimerización en masa. Los productos de la polimerización en emulsión, en algunos casos se emplean directamente sin separaciones previas. Tales usos pueden ser, adhesivos o pinturas entre otros. Aparte de la diferencia física entre la emulsión y otros procesos de polimerización, hay una diferencia cinética muy significativa.

La disminución del peso molecular de un polímero obtenido por radicales libres ( $R^*$ ) puede hacerse sin alterar la conversión final de la polimerización usando agentes de transferencia de cadena. Sin embargo, los aumentos grandes en el peso molecular pueden hacerse solamente disminuyendo la velocidad de la polimerización ya sea bajando la concentración de iniciador o bajando la temperatura de la reacción.

La polimerización en emulsión es un proceso único que proporciona medios para aumentar el peso molecular del polímero sin disminuir la velocidad de reacción. Dependiendo del mecanismo de reacción, una polimerización tiene la ventaja de poder lograr simultáneamente altos pesos moleculares y altas velocidades de reacción.

- Cuadro Cualitativo

### Componentes y localizaciones

El cuadro físico de la polimerización en emulsión se basa originalmente en el cuadro cualitativo de Harkins y del tratamiento cuantitativo de Smith y de Ewart con contribuciones recientes por Ugelstad y Hansen, Gardon, Gilbert, Napper y otros. Los componentes principales de la copolimerización en emulsión son los monómeros, el medio dispersante, el emulsificante, y el iniciador soluble en agua. El dispersante es el líquido, generalmente el agua, en la cual los varios componentes se dispersan en un estado de emulsión por medio del emulsificante.

La proporción de agua y monómeros está generalmente en el intervalo 70/30 a 40/60 en peso. La acción del emulsificante (también llamado surfactante o jabón) es debida a sus moléculas que tienen segmentos hidrofílicos e hidrofóbicos. Un mercaptano se utiliza en la formulación antedicha como agente de transferencia de cadena para controlar el peso molecular del polímero. El iniciador es el sistema redox del ion hidro-peróxido-ferroso y la función de la fructosa es probablemente regenerar el ion ferroso reduciendo el ion férrico producido en la reacción de iniciación. El pirofosfato del sodio actúa para solubilizar las sales de hierro en el fuertemente alcalino medio de la reacción. El sistema en emulsión se mantiene generalmente en un estado de agitación constante durante la reacción.

Cuando la concentración de un emulsificante excede su concentración micelar crítica (CMC), se forman pequeños racimos coloidales denominados micelas, debido a que las concentraciones del surfactante en la mayoría de las polimerizaciones en emulsión (cerca de 2-3%) exceden la CMC por 1-3 órdenes de magnitud y la mayor parte del surfactante se encuentra en las micelas. La forma de las micelas depende de la concentración del surfactante.

En concentraciones más bajas de surfactante (1-2%) las micelas son más pequeñas y esféricas (20-100 Å), cada micela contiene cerca de 50-150 moléculas de surfactante y la mitad de ese número de moléculas de monómero. En concentraciones más altas de surfactante, las micelas son más grandes. Tales micelas son de 1000-3000 Å de largo con los diámetros aproximadamente dos veces la longitud de una molécula de emulsificante. Las moléculas de surfactante en una micela se orientan con sus extremos de hidrocarburos hacia el interior de la micela y sus extremos iónicos hacia fuera. El número de micelas y su tamaño depende de la cantidad de emulsificante comparado con la cantidad de monómero existente.

Las medidas de dispersión demuestran que las micelas aumentan de tamaño mientras que se agrega monómero y esto se demuestra con rayos X. La porción más grande del monómero se dispersa como gotitas y el tamaño depende de la intensidad de la agitación. Las gotitas son estabilizadas probablemente por las moléculas de emulsificante fijadas por adsorción en sus superficies. El diámetro de las gotitas de monómero es generalmente menor a 1 milímetro. Así en un sistema típico de polimerización en emulsión, las gotitas del monómero son absolutamente más grandes que las micelas de monómero.

Por lo tanto, mientras que la concentración de micelas es típicamente  $10^{17}$ - $10^{18}$  por mililitro, la concentración de gotitas de monómero es de  $10^{10}$ - $10^{11}$  por mililitro. Otra diferencia entre las micelas y las gotitas del monómero es que las micelas tienen un área superficial total mucho mayor. El tamaño, la forma, y la concentración de cada uno de los varios tipos de partículas en el sistema en emulsión se obtienen por microscopía electrónica, por dispersión de luz, ultracentrifugación, espectroscopia de la correlación de fotón, y de otros métodos.

- **Sitio de polimerización**

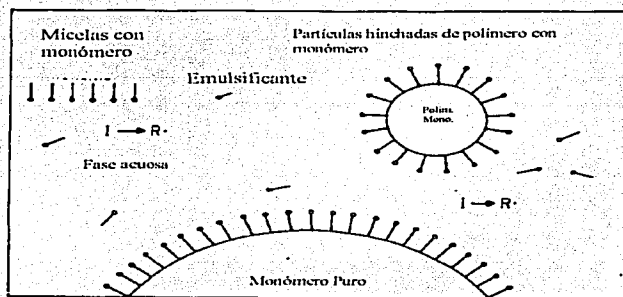
El iniciador está presente en la fase acuosa y aquí es donde se producen los radicales que inician la polimerización. El índice de producción del radical  $R_i$  es típicamente del orden de  $10^{13}$  radicales por mililitro por segundo. El sitio de la polimerización no está en las gotitas del monómero puesto que los iniciadores empleados son insolubles en el monómero orgánico.

Esta situación distingue la polimerización en emulsión de la polimerización en suspensión. Los iniciadores solubles en aceite se utilizan en la polimerización en suspensión y la reacción ocurre en las gotitas del monómero. La ausencia de la polimerización en las gotitas del monómero en la polimerización en emulsión se ha verificado experimentalmente. Una cantidad insignificante (aproximadamente  $< 0.1\%$ ) del polímero se encuentra en las gotitas del monómero en tales experimentos. La polimerización del monómero en solución ocurre pero no contribuye perceptiblemente, puesto que la concentración del monómero es baja. La polimerización ocurre casi exclusivamente en el interior de las micelas. Las micelas actúan como lugar de reunión para el monómero (soluble en aceite) orgánico y el iniciador soluble en agua.

Las micelas también se favorecen como el sitio de reacción debido a su alta concentración de monómero comparado con la cantidad existente en la solución. Mientras se produce la polimerización, las micelas crecen por la adición del monómero.



El sistema consiste en tres tipos de partículas: gotitas de monómero, micelas inactivas en las cuales la polimerización no está ocurriendo, y micelas activas en las cuales la polimerización está ocurriendo. Una molécula de emulsificante se representa con un extremo (o) que es polar o iónico y el otro extremo (—) que es no polar.



TESIS CON FALLA DE ORIGEN

Representación simplificada de un sistema de polimerización en emulsión

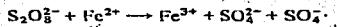
El mecanismo para la nucleación de la partícula (es decir, formación de las partículas de polímero) consiste en dos procesos simultáneos. El primero es la entrada de los radicales (los radicales primarios o radicales oligoméricos formados por la polimerización en solución) a partir de la fase acuosa en las micelas (nucleación micelar). Y el segundo, la nucleación homogénea, que implica los radicales oligoméricos en solución que llegan a ser insolubles y que se precipitan en sí mismos.

Las especies precipitadas se estabilizan adsorbiendo el surfactante (de la solución y las micelas) y sobre la adsorción subsecuente del monómero está el equivalente de las partículas de polímero formadas por nucleación micelar.

- **Otras características de la polimerización en emulsión**

### Iniciadores

Los iniciadores usados en la polimerización en emulsión son iniciadores solubles en agua tales como peróxido del potasio o el persulfato y el peróxido de hidrógeno. Los peróxidos parcialmente solubles en agua tales como el t-butilhidroperóxido y compuestos azo. Los iniciadores mas usados son los sistemas redox, por ejemplo el persulfato con el ion ferroso.



### Emulsificantes

Los surfactantes aniónicos son los surfactantes mas comúnmente usados en la polimerización en emulsión. Éstos incluyen jabones de ácidos grasos (estearatos del sodio o de potasio, lauriles, palmitatos), los sulfatos y los sulfonatos ( lauril sulfato de sodio y dodecil-benzen-sulfonato de sodio). Los surfactantes aniónicos se utilizan generalmente del 0.2 al 2 % basado en la cantidad de agua.

Los surfactantes no iónicos tales como óxido del polietileno, alcohol polivinílico y celulosa hidroxietilica se utilizan a veces en conjunción con los surfactantes aniónicos para mejorar la estabilidad hielo-deshielo. Estos surfactantes se utilizan menos puesto que no producen emulsiones estables, pero si se usan donde el látex final debe ser insensible a los cambios de pH y se utilizan del 2 al 10%.

Los surfactantes catiónicos tales como cloruro del dodecil amonio y bromuro del cetil-trimetil-amonio son poco usados ya que descomponen el iniciador. Su uso principal es para producir un látex con cargas positivas.

Los surfactantes aumentan número de partículas y disminuyen tamaño de partícula mientras que su concentración en la carga inicial se aumenta. Sin embargo, uno puede utilizar la adición retrasada de más surfactante después de que la nucleación se completo, para mejorar la estabilidad de las partículas sin afectar el número de la partícula, el tamaño, o la distribución de tamaño.

### Otros Componentes

La calidad del agua usada en la polimerización en emulsión es de gran importancia. El agua desionizada puede ser utilizada ya que la presencia de iones ajenos o de iones en concentraciones incontroladas puede interferir con el proceso de la iniciación y la acción del emulsificante. Los anticongelantes se utilizan para permitir la polimerización en temperaturas debajo de 0°C. Estos incluyen electrólitos inorgánicos así como orgánicos, tales como glicol de etileno, glicerol, metanol, y éteres monoalquilados de etilenglicol. La adición de electrólitos inorgánicos afecta a menudo el índice de polimerización y la estabilidad de la emulsión.

- **Efectos de la temperatura en la polimerización en emulsión**

El efecto de la temperatura en la polimerización en emulsión, aunque no está estudiado extensivamente, es generalmente similar al de la polimerización homogénea con algunas modificaciones. La conversión aumenta con un aumento en temperatura. La temperatura aumenta la conversión aumentando el  $k_p$  y el aumento de  $\Delta H$  esto es debido al índice creciente de generación de radicales a temperaturas más altas. La energía total de activación para la polimerización en emulsión es una combinación de las energías de la activación para la propagación, producción de radicales libres, y  $[M]$ . Para los pocos sistemas estudiados, las energías totales de la activación para la polimerización en emulsión son aproximadamente iguales o inferiores que los de la polimerización homogénea correspondiente.

- **Propiedades mecánicas de los polímeros.**

La mayoría de las pruebas industriales para medir propiedades mecánicas tales como la resistencia a la tensión, resistencia a la compresión, resistencia a la flexión, resistencia al corte, resistencia al impacto, tenacidad, rigidez, deslizamiento, flujo en frío, fatiga, estabilidad dimensional y durabilidad se llevan hasta su punto de ruptura o cedencia.

Se fabrican cierto número de instrumentos en los que se aplican esfuerzos armónicos o deformaciones a muestras y se mide su respuesta. El análisis de las respuestas en fase y fuera de fase siguen los lineamientos del modelo de Maxwell.

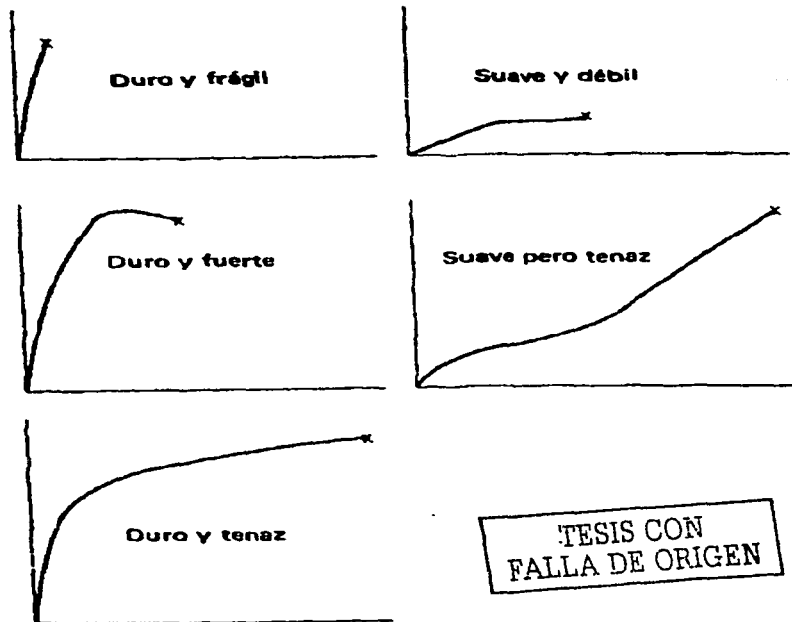
- **Energía de ruptura**

Si se aplica más de la energía necesaria para romper una muestra, se puede medir la energía de ruptura, o la tenacidad, que es el área bajo la curva de la gráfica esfuerzo-deformación.

Un péndulo de torsión es un artefacto particularmente útil para examinar el módulo y la fricción interna de los polímeros. La geometría de la muestra tiene la forma de cono y placa o de cilindros concéntricos.

- **Correlaciones de falla a variables reducidas**

- ✓ Un material suave y débil tendrá un módulo bajo, un esfuerzo bajo en el punto de ruptura y una elongación de moderada a alta en el punto de ruptura.
- ✓ Un material duro y quebradizo tendrá un módulo alto y una elongación baja en el punto de ruptura. (Puede ser que el material no ceda antes de romperse)
- ✓ Un material suave, pero tenaz, tiene un módulo bajo, con elongación y esfuerzo altos en el punto de ruptura. (Puede tener un punto de ruptura bajo)
- ✓ El material duro y fuerte tiene un módulo alto, alto punto de ruptura, requiere un esfuerzo alto para romperse y probablemente una elongación moderada en el punto de ruptura.
- ✓ El material duro y tenaz tiene un módulo alto, alta elongación y esfuerzo alto en el punto de ruptura.



**Tipos de curvas esfuerzo-deformación**

Cualquier polímero amorfo que se estire sufre alguna orientación de los segmentos del polímero. En este estado orientado puede ocurrir la cristalización, lo que aumentará el número de enlaces.

- **Calorimetría diferencial de barrido (DSC)**

En este método la muestra y el material de referencia también se sujetan a una temperatura controlada. En caso que una transición ocurra en la muestra, la energía térmica se agrega o se resta de la muestra para mantener la misma temperatura. Esta entrada de energía es equivalente en magnitud a la energía absorbida o desarrollada en la transición particular, una grabación de esta energía proporciona una medida calorimétrica directa de la energía de la transición. La información obtenida de las técnicas DTA, DSC y el análisis químico de residuos, proporciona una valoración cuantitativa y cualitativa de reacciones de estado sólido.

### **Termogravimetría**

La Termogravimetría (TG) proporciona una medida cuantitativa de cualquier cambio de peso asociado a una transición. Por ejemplo, la TG puede registrar directamente la pérdida en peso con respecto al tiempo o la temperatura de deshidratación o descomposición. Las curvas Termogravimétricas son características para un compuesto o un sistema dado debido a la secuencia única de las reacciones fisicoquímicas que ocurren sobre rangos definidos de temperatura y en los momentos que son una función de la estructura molecular. Los cambios en peso son un resultado de la ruptura y formación de varios vínculos físicos y químicos en las temperaturas elevadas que conducen a la evolución de productos volátiles o a la formación de productos más pesados de la reacción.

## Parte Experimental.

### *Características de los equipos utilizados.*

- Prensa CARVER  
Modelo 2697  
No. De Serie 2697 - 208
- Inyector CSI  
Custom Scientific Instruments, Inc.  
Modelo CS - 183 MMX  
Mini Max Holder
- Extractor Soxhlet  
Marca Kimax
- Reactor agitado de vidrio Pirex. ( 1 Litro)  
Marca Kontes  
Sistema de calentamiento eléctrico marca Polyscience
- Máquina de pruebas mecánicas  
Marca INSTRON  
Modelo 1125

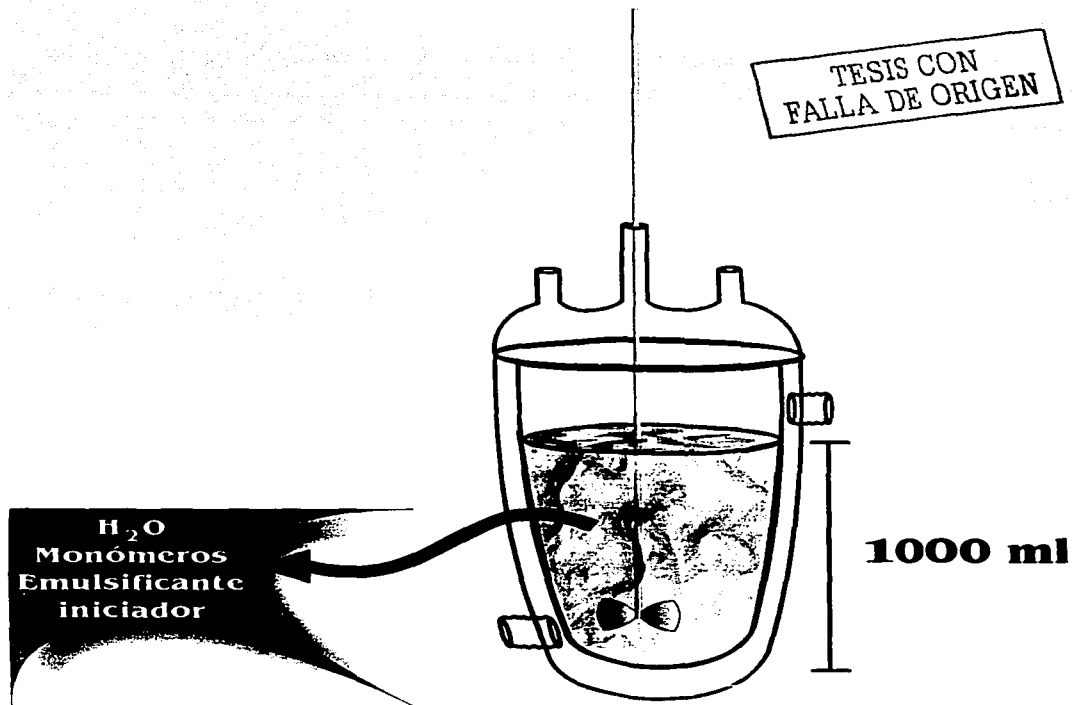
### *Materiales.*

- Agua. (H<sub>2</sub>O)
- Emulsificante: Lauril sulfato de sodio. (LSS)
- Iniciador: Persulfato de potasio. (PPS)
- Monómeros: Estireno (S), Acrilato de butilo (BA),
- Entrecruzante: Etilen glicol dimeta acrilato. (EGDMA)

## Técnica experimental. (Reactor)

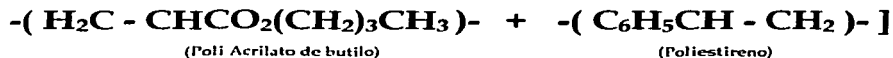
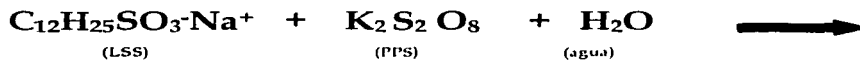
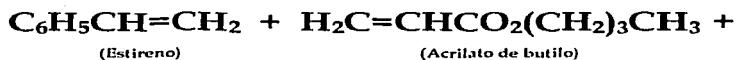
En el reactor de 1000 ml, se agrega en orden:

- 78 % de Agua
- 1 % de Emulsificante
- 20 % en peso de monómeros
- 0.125 % de iniciador





## Reacción.



TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

# Diseño de Experimentos.

## Tabla de diseño experimental de cada reacción.

Se hicieron 11 reacciones de copolimerización en emulsión a las cuales se les realizaron pruebas de gravimetría para conocer el % en sólidos y el % de conversión, posteriormente se utilizó la técnica soxhlet para conocer el grado de entrecruzamiento, se utilizó la técnica DSC (Calorimetría diferencial de barrido) para conocer la  $T_g$  y en las pruebas mecánicas se extruyó el copolímero sólido y se determinó la relación esfuerzo-deformación de los copolímeros obtenidos.

Composiciones en gramos de cada reacción						
# de reacción	Estireno	agua	Acrilato de butilo	L.S.S.	P.P.S.	E.G.D.M.A.
1	80	631	60	8	0.5	0
2	79.6	631	79.6	8	0.5	0.8
3	79.2	631	79.2	8	0.5	0.8
4	96	631	64	8	0.5	0
5	95.5	631	63.7	8	0.5	0.8
6	95.04	631	63.3	8	0.5	1.6
7	64	631	96	8	0.5	0
8	63.7	631	95.5	8	0.5	0.8
8'	63.7	631	95.5	8	0.5	0.8
9	63.3	631	95.04	8	0.5	1.6

Tabla 1

Proporción de monómeros. (E / A B)

60 / 40	60 / 40	40 / 60
Bloque 1	Bloque 2	Bloque 3

Nota 1:

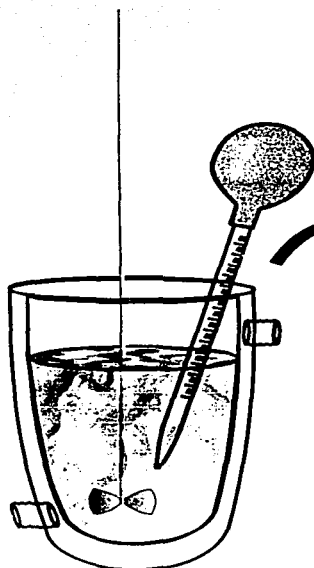
La reacción (2') es repetición del experimento (2), para comparar los resultados.

Nota 2:

La reacción (8) presentó errores durante la copolimerización por lo que se puede considerar como experimento fallido, aún así, se conservaron los datos para hacer comparaciones.

**Procedimiento a seguir en cada reacción de copolimerización:**

- ✓ Cada 30 min. (Gravimetría y Tamaño de Partícula)
- ✓ Después de cada 2h ( 50 ml para Soxhlet)
- Inhibidas con solución de Hidroquinona al 1 %
- ✓ La reacción se sigue durante 4 horas.



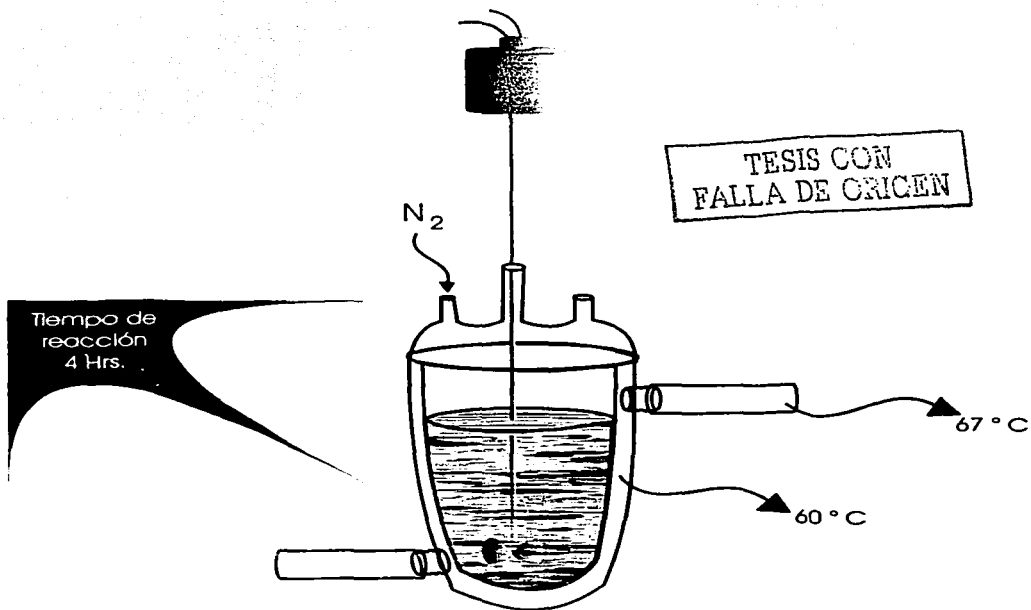
30 Min. = 5 ml  
2 y 4 Hrs. = 50 ml

LEER CON  
FALLA DE ORIGEN

## Condiciones de Reacción:

- ✓ Temperatura: 60 °C.
- ✓ Sistema semicerrado, salida a un condensador y atmósfera inerte de Nitrógeno.
- ✓ Emulsificante: Lauril sulfato de sodio
- ✓ Monómeros al: (50-50,60-40 y 40-60) % peso
- ✓ Iniciador: Persulfato de potasio
- ✓ Agitación: 400 rev/min
- ✓ Reacción Emulsión
- ✓ Carga del reactor 900 a 1000 g.
- ✓ Variables a manipular:

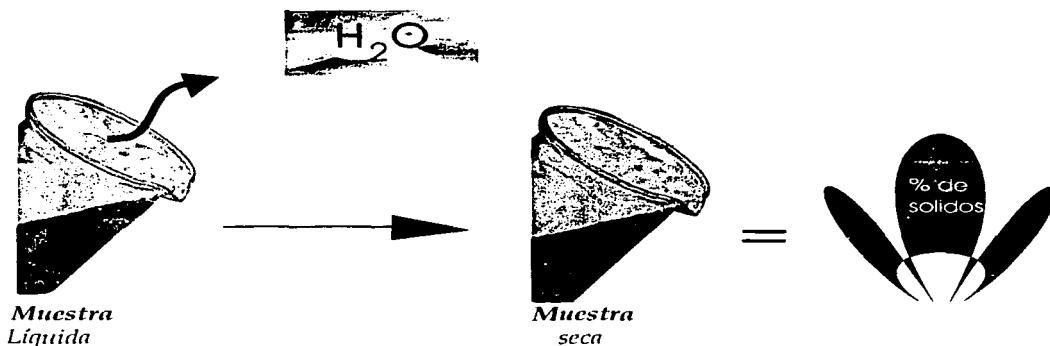
- ✓ *Iniciador: Persulfato de potasio (0.5 g. y 1 g.)*
- ✓ *Entrecruzante: EGDMA (0 g., 0.5 g., 1g.)*
- ✓ *Y las proporciones en peso (50-50, 60-40 y 40-60) de los monómeros.*



# Equipo y Técnicas Utilizadas

## Gravimetría

Por medio de la diferencia de los pesos húmedos y secos se determina el % de sólidos y conversión en cada punto de la reacción.



### Tratamiento de las Muestras durante la reacción de polimerización y datos obtenidos

- Se toma una muestra de 5 ml aprox. cada 30 min.
- A la muestra, se le deja secar y se calcula el % en sólidos:

$$\%sol = Ws / Wh$$

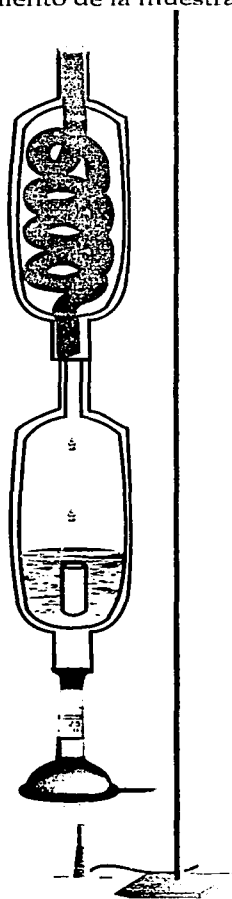
- Se calcula la conversión total del copolímero:

$$\% \text{ conversión} = \frac{Ws - \text{Peso.HO} - Wh * (\text{frac.Emul} + f.In)}{Wh * \text{frac.Mon}}$$

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

## Grado De Entrecruzamiento

Se utiliza la técnica de extracción en Soxhlet, y por la diferencia de pesos se determina el grado de entrecruzamiento de la muestra durante la reacción.



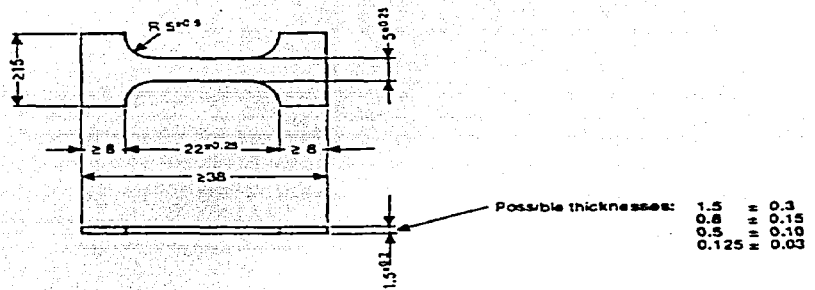
TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

## Temperatura De Transición Vítrea

- Se coaguló el copolímero para analizarlo por medio de la técnica differential scanning calorimetry (calorimetría diferencial de barrido), con esta técnica obtuvo la temperatura de transición vítrea.

## Análisis esfuerzo Vs. Deformación

- Se hicieron 5 probetas con cada muestra de copolímero obtenido en las 9 reacciones de copolimerización mas 2 repeticiones en los experimentos 2' y 8' ( ver Tabla 1 "Diseño experimental"), con las siguientes dimensiones:

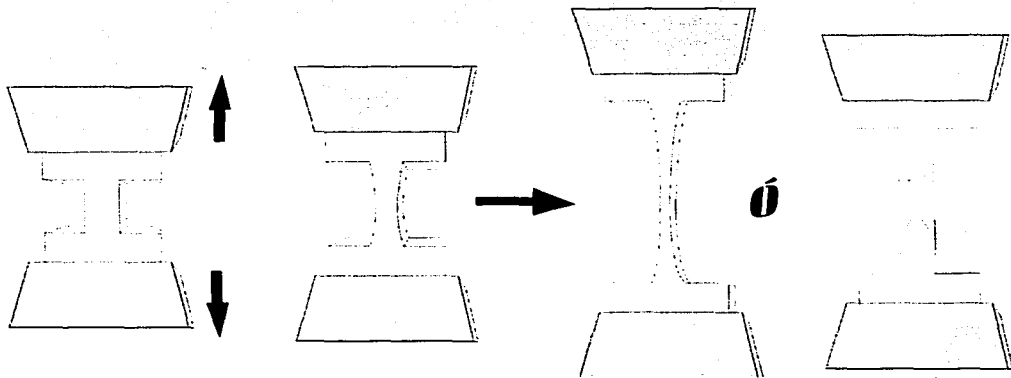


TEST SPECIMEN

NOTE—All dimensions are in millimetres.

TESIS CON  
FALLA DE COCEN

A estas placas se les hace un análisis de esfuerzo-deformación (stress-strain) en un INSTRON.

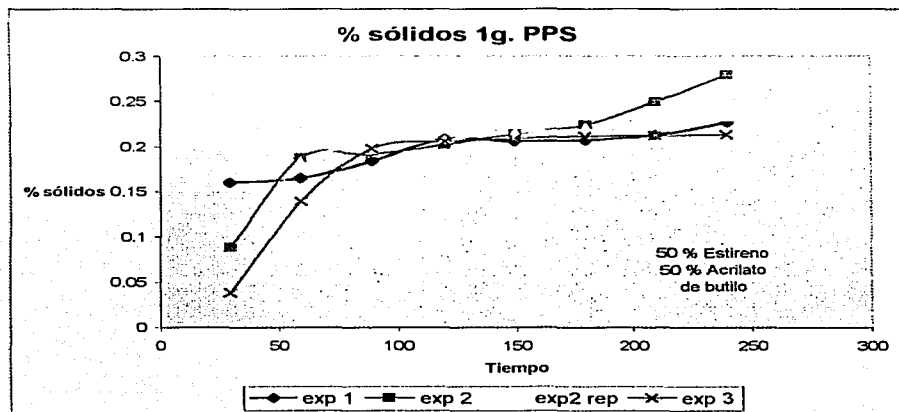


FALLA DE ORIGEN

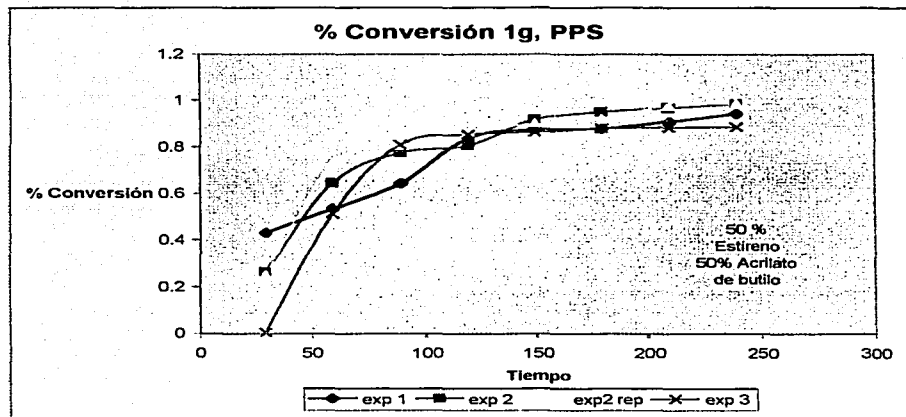


## Resultados y Discusión.

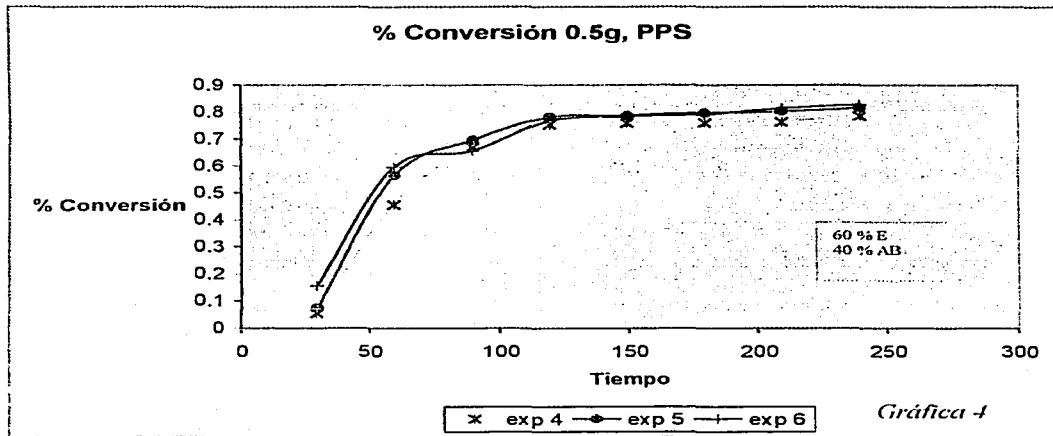
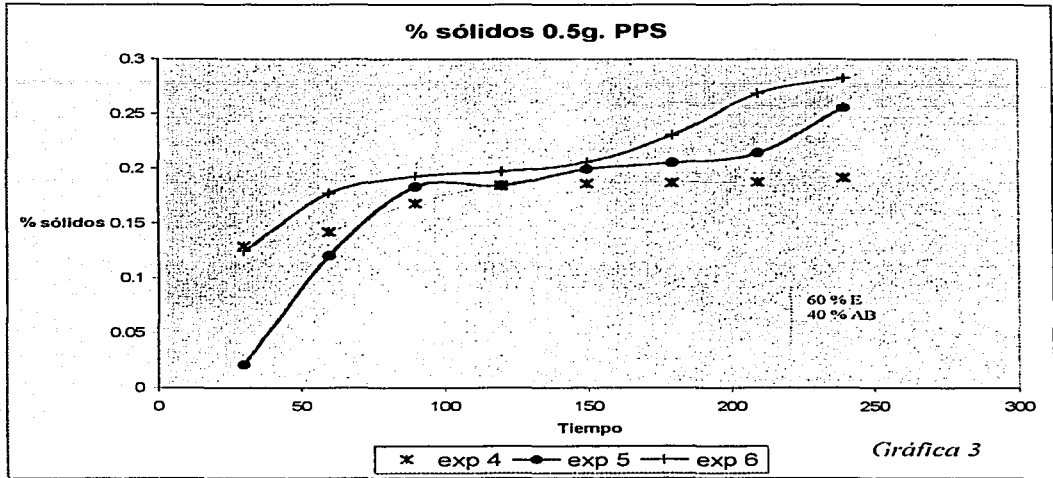
### Resultados de gravimetría de cada reacción.

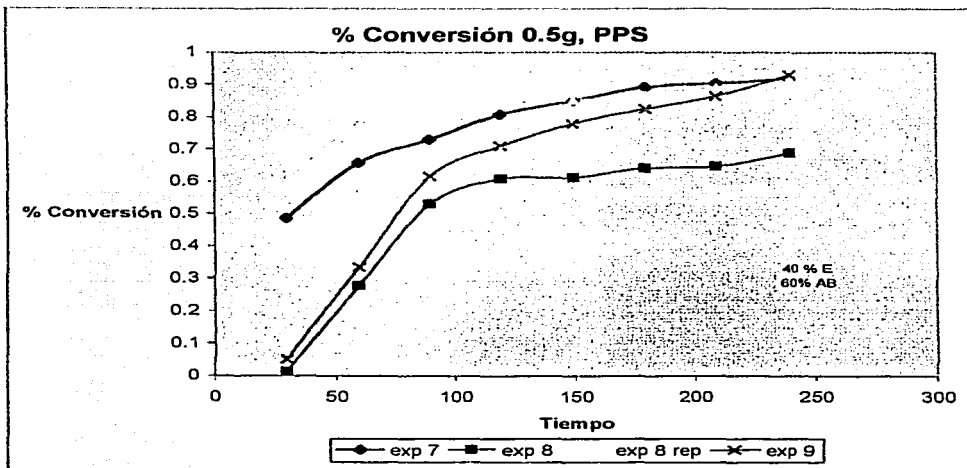
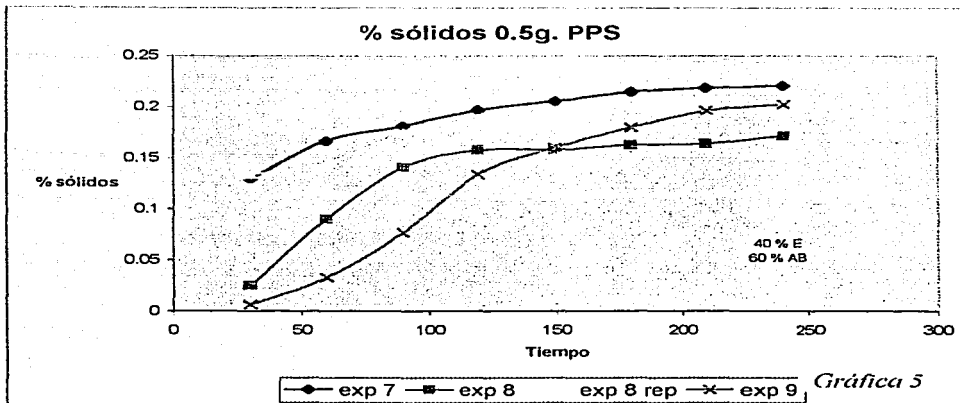


Gráfica 1



Gráfica 2





## Resultados de gravimetría de cada reacción.

tiempo	exp 1	exp 2	exp2 rep	exp 3	exp 4	exp 5	exp 6	exp 7	exp 8	exp 8 rep	exp 9
	% sólidos	% sólidos	% sólidos	% sólidos	% sólidos	% sólidos	% sólidos	% sólidos	% sólidos	% sólidos	% sólidos
30	0.1594	0.0881	0.0731	0.0375	0.1282	0.02	0.1241	0.1289	0.0245	0.1326	0.00583
60	0.164	0.1864	0.182	0.1383	0.1413	0.1196	0.1765	0.1658	0.0895	0.1453	0.017
90	0.183	0.1902	0.1882	0.1988	0.1676	0.1826	0.1923	0.1806	0.14	0.174	0.05
120	0.2076	0.201	0.2068	0.2049	0.1835	0.1836	0.1968	0.196	0.1572	0.1886	0.133
150	0.2049	0.2133	0.2146	0.2075	0.1854	0.1989	0.2052	0.2049	0.1575	0.1904	0.1594
180	0.2063	0.2229	0.2199	0.2108	0.1862	0.2043	0.2297	0.2141	0.162	0.1911	0.179
210	0.2118	0.249	0.2298	0.2113	0.1867	0.2136	0.2682	0.2179	0.163	0.1955	0.1953
240	0.226	0.2785	0.2321	0.2122	0.1908	0.2551	0.2821	0.2199	0.1706	0.2022	0.2015
tiempo	% conversión	% conversión	% conversión	% conversión	% conversión	% conversión	% conversión	% conversión	% conversión	% conversión	% conversión
30	0.4292	0.2613	0.2484	0.0014	0.0512	0.0713	0.152	0.4841	0.0108	0.6029	0.05
60	0.5312	0.6412	0.7355	0.5118	0.454	0.5627	0.5921	0.6553	0.2754	0.769	0.333
90	0.642	0.772	0.8059	0.8085	0.667	0.6941	0.6542	0.7282	0.5277	0.8232	0.6127
120	0.8366	0.8037	0.8621	0.8516	0.7511	0.7776	0.7654	0.8048	0.6061	0.839	0.707
150	0.8723	0.9154	0.8002	0.8619	0.7561	0.7843	0.781	0.8475	0.61	0.8494	0.776
180	0.8789	0.9485	0.9221	0.8777	0.758	0.7949	0.7895	0.8896	0.6383	0.866	0.8213
210	0.9069	0.9654	0.9757	0.8808	0.7613	0.7995	0.8113	0.90147	0.644	0.8891	0.8609
240	0.9417	0.9842	0.9848	0.8849	0.783	0.8132	0.8241	0.9146	0.6861	0.913	0.9262

Tabla 2

## Resultados simplificados de gravimetría.

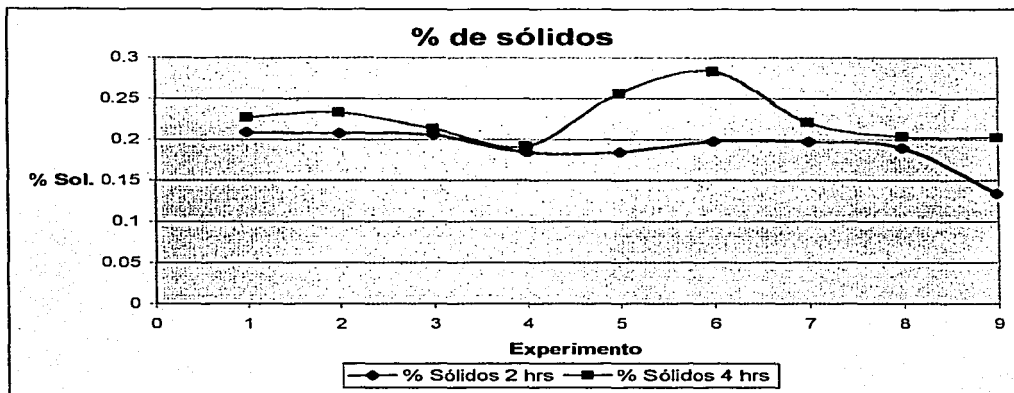
experimento	% conversión 2 hrs	% conversión 4 hrs
1	0.3266	0.9417
2	0.3037	0.8842
3	0.3516	0.8848
4	0.7511	0.783
5	0.7776	0.8132
6	0.7654	0.8241
7	0.8048	0.9146
8	0.6061	0.6861
8'	0.839	0.913
9	0.6799	0.9262

Tabla 3

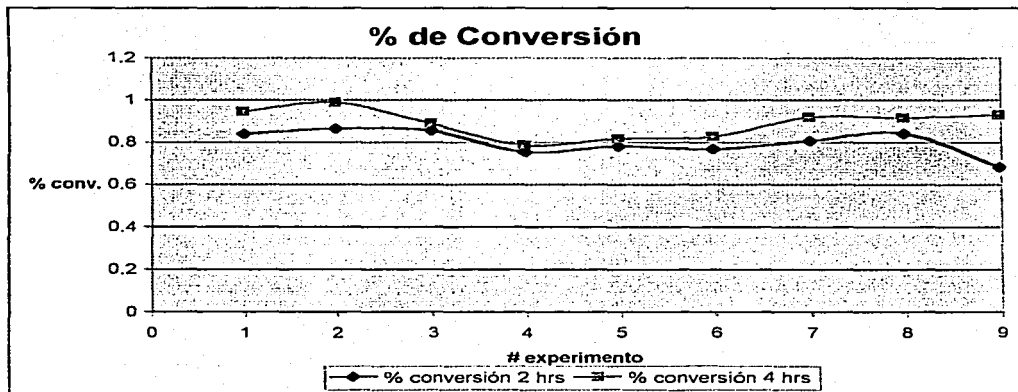
Proporción de monómeros. (E / A B)

20 / 80	60 / 40	40 / 60
Bloque 1	Bloque 2	Bloque 3

## Resultados simplificados de gravimetría.



Gráfica 7



Gráfica 8

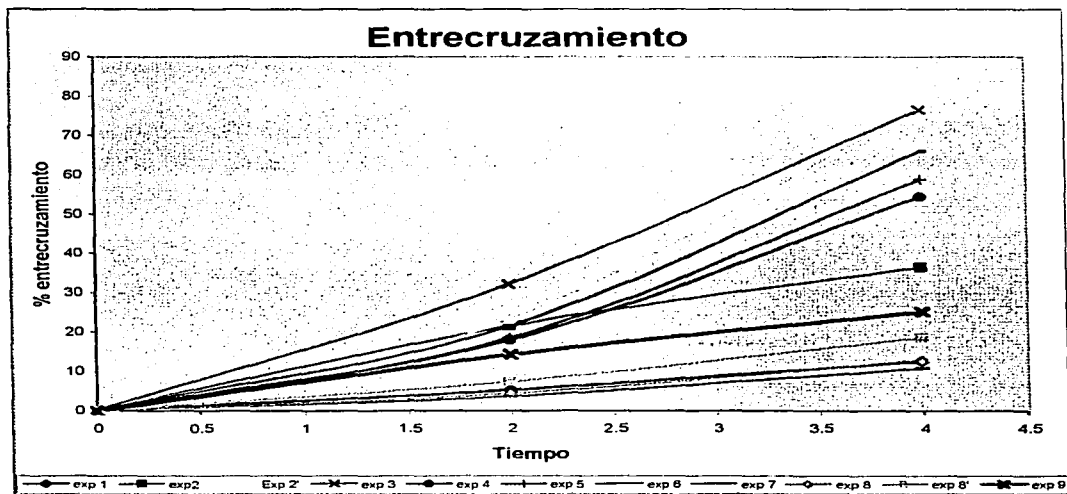
## Resultados de Entrecruzamiento para cada reacción.

Experimento	% entrecruzamiento 2 hrs.	% entrecruzamiento 4 hrs.
1	5.2	12.6
2	21.4	36.4
2'	23	43.4
3	32	76.4
4	17.8	54.3
5	18.3	58.7
6	21.4	65.8
7	3.57	10.69
8	4.26	12.78
8'	7.2	18.4
9	14.26	25.16

Tabla 4

Proporción de monómeros. (E / A B)

60 / 60	60 / 40	40 / 60
Bloque 1	Bloque 2	Bloque 3



Gráfica 9

## Resultados de las propiedades mecánicas.

Condiciones del equipo y del medio en el que se desarrolló la prueba:

### *Máquina de pruebas Mecánicas (Instron)*

Tipo de interfase:	1120
Velocidad de la cruceta:	10 mm / min.
Frecuencia de muestreo (Punto / s):	9.1032

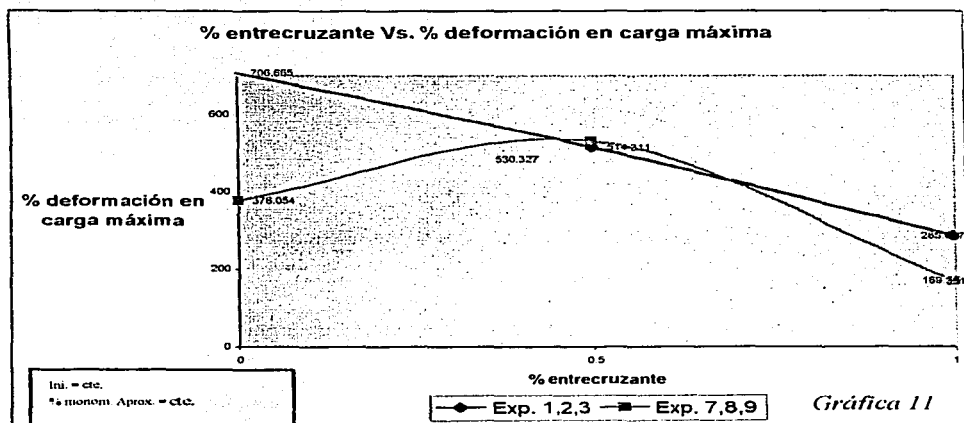
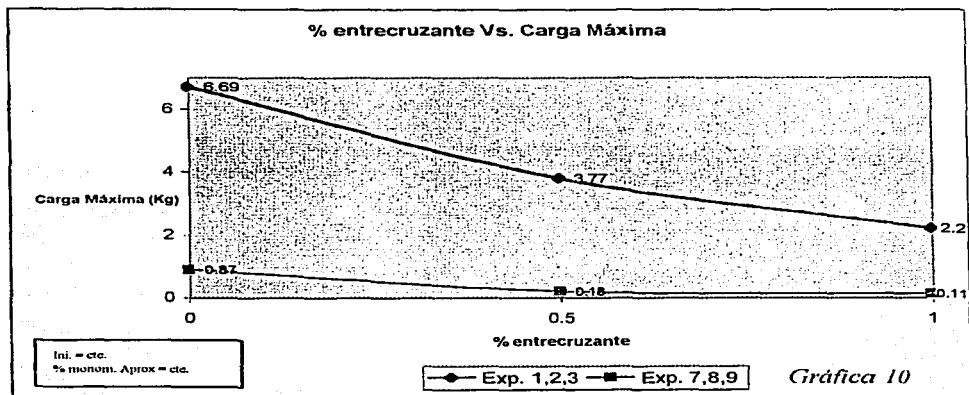
### *Laboratorio*

Temperatura Ambiente:	73 °F = 23 °C
Humedad Relativa (%):	50

### *Muestra*

Distancia entre mordazas:	21 mm
D.I. probeta:	17 mm

## Tendencias de las propiedades mecánicas manteniendo fijas 2 de las variables.

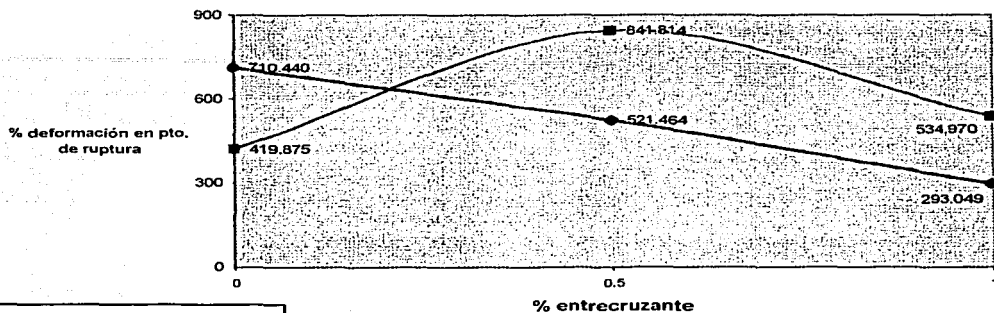


Proporción de monómeros. ( E / A B )

Exp. 1,2,3	50 / 50	Exp. 7,8,9	40 / 60
Bloque 1		Bloque 3	



**% entrecruzante Vs. % deformación en pto. de ruptura**

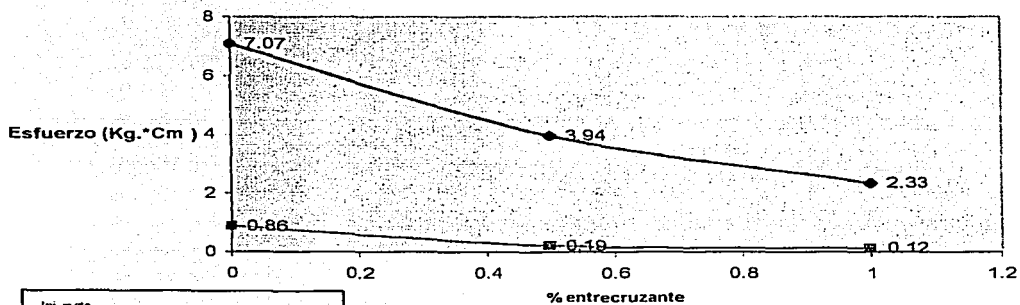


Ini. = etc.  
% monom. Aprox. = etc.

● Exp. 1,2,3    ■ Exp. 7,8,9

*Gráfica 12*

**% entrecruzante Vs. Esfuerzo (Kg.\*Cm )**



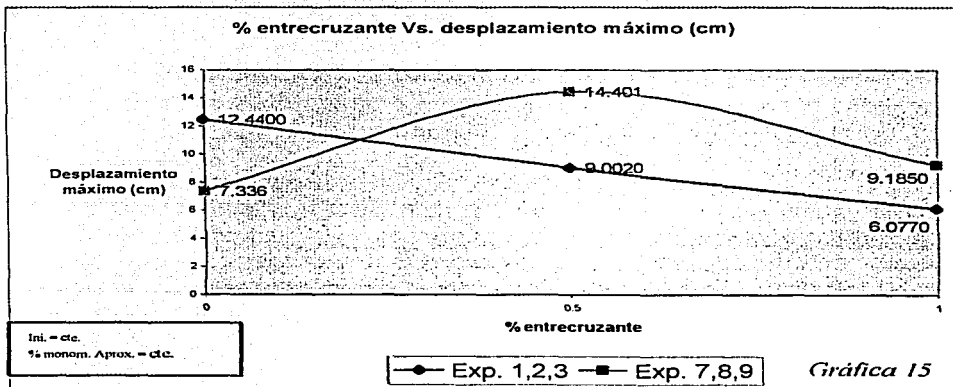
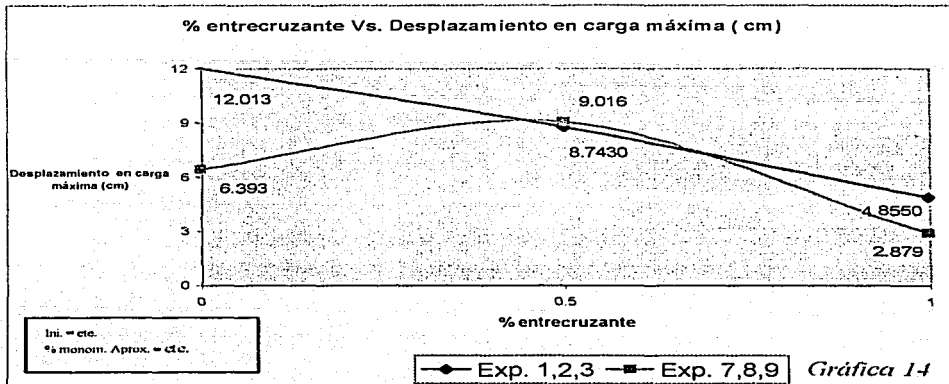
Ini. = etc.  
% monom. Aprox. = etc.

● Exp. 1,2,3    ■ Exp. 7,8,9

*Gráfica 13*

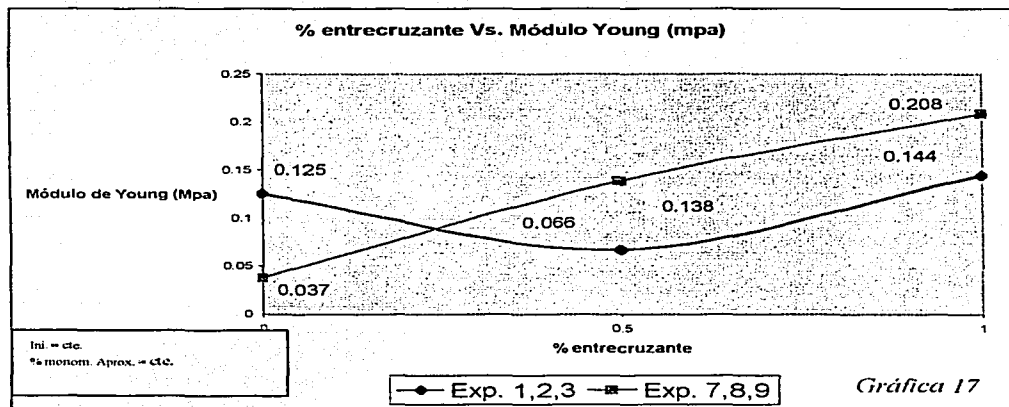
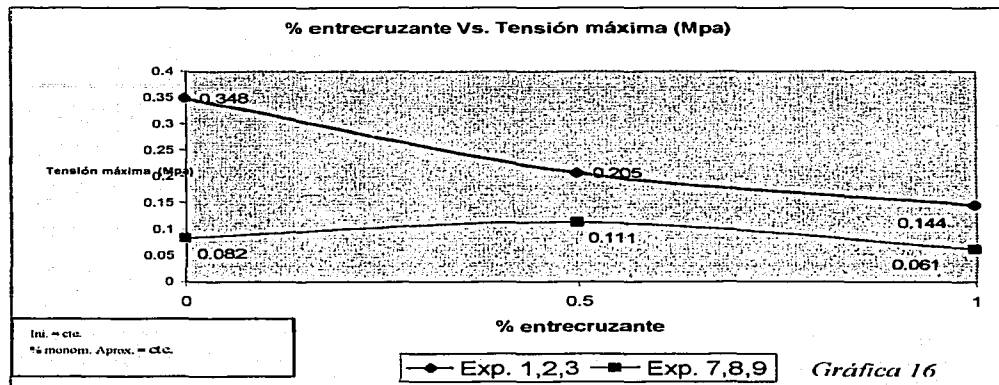
Proporción de monómeros. ( E / A B )

Exp. 1,2,3	50 / 50	Exp. 7,8,9	40 / 60
	Bloque 1		Bloque 3



Proporción de monómeros. (E / A B)

Exp. 1,2,3    50 / 50	Exp. 7,8,9    40 / 60
Bloque 1	Bloque 3



Proporción de monómeros. ( E / A B )

Exp. 1,2,3	50 / 50	Exp. 7,8,9	40 / 60
	Bloque 1		Bloque 3

## Resultados experimentales de las pruebas DSC.

- Ecuación de Fox:  $T_g = w_1T_{g1} + w_2T_{g2}$

$T_g$  Estireno = 100 °C

$T_g$  Acrilato de Butilo = - 60 °C

$T_g$  Teórica para el copolímero E-AB a una proporción (50 - 50) de monóm. = 20 °C

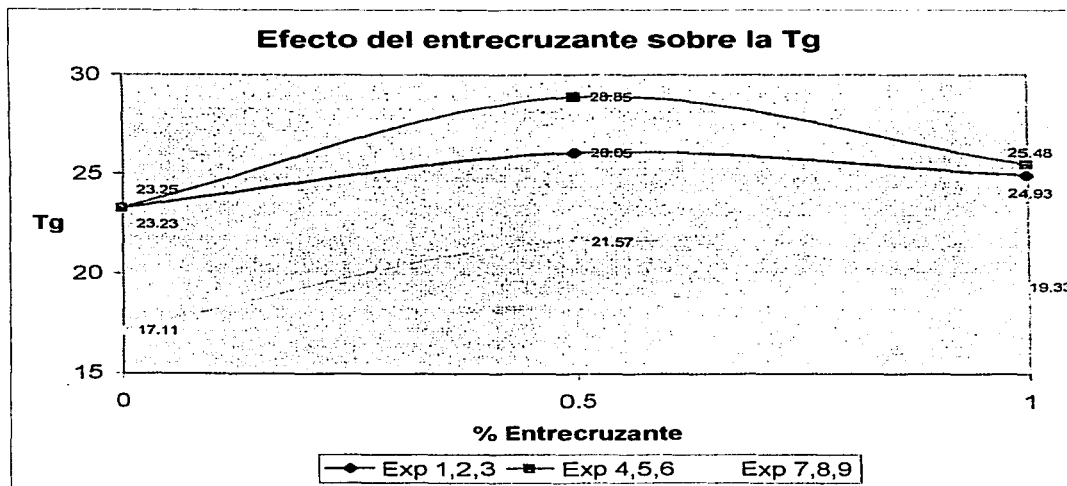
$T_g$  Teórica para el copolímero E-AB a una proporción (60 - 40) de monóm. = 36 °C

$T_g$  Teórica para el copolímero E-AB a una proporción (40 - 60) de monóm. = 4 °C

$T_g$  Experimental para cada copolímero:

% entrecruzante	0	0.5	1	% (E - AB)
Exp 1,2,3	23.25	26.05	24.93	50 - 50
Exp 4,5,6	23.23	28.85	25.48	60 - 40
Exp 7,8,9	17.11	21.57	19.33	40 - 60

Tabla 5



Gráfica 18

## Análisis de resultados

- ❖ Para los primeros 3 experimentos (Bloque 1), el experimento 2 fue el que mayor conversión y mayor cantidad de sólidos obtuvo (ver tablas 1 a 3 y gráficas 1 a 6). Esto quiere decir que la rapidez de reacción fue mayor que en los otros 2 experimentos en donde el primero no tenía entrecruzante y el tercero tenía una concentración muy alta del mismo.
- ❖ En los experimentos 4 al 6 (Bloque 2) y los experimentos 7 al 9 (Bloque 3), al aumentar la cantidad de entrecruzante aumenta la conversión y el % en sólidos. (ver tablas 1 a 3 y gráficas 1 a 6)
- ❖ Los experimentos que tuvieron mayor conversión fueron los que tenían mayor cantidad de iniciador (Bloque 1). (ver tablas 1, 2 y 3 y gráficas 1 a 6)
- ❖ Los experimentos que tenían mayor cantidad de estireno (Bloque 2), tuvieron menor conversión y menor % en sólidos. (ver tablas 1, 2 y 3 y gráficas 1 a 6)
- ❖ Generalizando: Los experimentos que obtuvieron mayor conversión y mayor % de sólidos fueron aquellos en los cuales existía una cantidad mayor de entrecruzante y de iniciador. (Experimentos 1, 2, 3, 6, 9) (ver tabla 2)
- ❖ Los experimentos que obtuvieron menor entrecruzamiento fueron los que tuvieron mayor cantidad de acrilato de butilo (Bloque 3) y los que tuvieron mayor entrecruzamiento fueron los que tenían mayor cantidad de iniciador. (Bloque 1) (ver tablas 1, 4 y gráfica 7)
- ❖ En las pruebas mecánicas las muestras que soportaron mas carga y se deformaron más (antes de llegar a su punto de cedencia o de ruptura) fueron las que tuvieron mayor cantidad de iniciador (Bloque 1) y las que tuvieron menor cantidad de entrecruzante. (Experimentos 1 y 7) (ver gráficas 8 a 15, tabla 1 y el anexo B)
- ❖ Las muestras que soportaron menor carga y se deformaron menos fueron aquellas que tuvieron mayor cantidad de estireno. (Bloque 2) (ver gráficas 8 a 15, tabla 1 y el anexo B)

.....  
: Bloque 1 = Experimentos 1,2 v 3                      Bloque 2 = Exp. 4,5 v 6                      Bloque 3 = Exp. 7,8 v 9  
:.....

- ❖ Las muestras que más se deformaron y soportaron menor carga fueron las que tuvieron mayor cantidad de acrilato de butilo. (Bloque 3) (ver gráficas 8 a 15, tabla 1 y el anexo B)
- ❖ El aumento de entrecruzante disminuye la propiedad mecánica, es decir a mayores concentraciones de entrecruzante, los copolímeros del bloque 1 soportan menos carga, se deforman menos tanto en la carga máxima como en el punto de ruptura, resisten un menor esfuerzo, se desplazan menos y la única propiedad que aumenta es el módulo de Young. (ver gráficas 8 a 15, tabla 1 y el anexo B)
- ❖ Para las muestras del bloque 3 el comportamiento se torna asintótico, es decir que las muestras que no tienen entrecruzante y las que tienen un exceso del mismo tienen una baja en sus propiedades mecánicas y las muestras que contienen una cantidad moderada de entrecruzante registran un nivel alto en sus propiedades mecánicas. (ver gráficas 8 a 15, tabla 1 y el anexo B)
- ❖ En el caso de los resultados DSC las temperaturas de transición vítrea experimentales de los copolímeros oscila entre los 17 y 30 °C, cuando la  $T_g$  teórica se encuentra entre los 4 y 36 °C, esto se debe a que no necesariamente se ajusta la práctica con la teoría, ya que existe una incertidumbre que envuelve a todos los experimentos debido a las variables que se manipulan durante la experimentación y a errores experimentales que suelen ocurrir durante el proceso de elaboración de copolímeros. (ver tabla 5, gráfica 16 y anexo C)
- ❖ De acuerdo a los resultados obtenidos los copolímeros que tienen la  $T_g$  mas alta son aquellos que tienen 0.5 % de entrecruzante ( exp. 2, 5 y 8) y aquellos que tienen mas cantidad de estireno ( bloque 2). (ver tabla 1 y 5, gráfica 16 y anexo C)
- ❖ En las gráficas de Entrecruzante Vs.  $T_g$  (tabla 5 y gráfica 16), se puede apreciar que el aumento de entrecruzante eleva la temperatura de transición Vítrea para todos los copolímeros y el exceso del mismo puede perjudicar las propiedades del producto final.
- ❖ Por otro lado los resultados teóricos de la  $T_g$  proporcionados por la ecuación de Fox nos indican que a pesar de los errores que tiene una ecuación tan simple ejemplifica claramente las tendencias del comportamiento experimental los copolímeros. ( página 55)

.....  
 Bloque 1 = Experimentos 1, 2 y 3                      Bloque 2 = Exp. 4, 5 y 6                      Bloque 3 = Exp. 7, 8 y 9  
 .....

- ❖ De acuerdo a los resultados de la ecuación de Fox, se puede apreciar claramente que la variación en la proporción de los monómeros varía radicalmente la temperatura de transición vítrea del copolímero obtenido, es decir a mientras más estireno tenga el copolímero mayor será su  $T_g$  y mientras más acrilato de butilo tenga menor será su  $T_g$ . ( ver tabla 1, página 55, tabla 5 y gráfica 16)
- ❖ Los copolímeros que tienen la  $T_g$  mas baja son aquellos que no tienen entrecruzante (exp. 1, 4 y 7) y los que tienen mayor cantidad de acrilato de butilo. ( bloque 3) ( ver tabla 1, página 55, tabla 5 y gráfica 16)
- ❖ En casi todas las gráficas DSC de los copolímeros, se pueden observar pequeñas cuencas o valles las cuales representan endotermas que simbolizan un cambio de fase de algún compuesto a una temperatura que oscila entre los 40 °C y los 50 °C. Tal compuesto puede ser el solvente utilizado del cual quedaron remanentes al no lavar a la perfección el copolímero. (ver gráficas del anexo C)
- ❖ En el caso de la carga máxima que soportan los copolímeros al recibir un estiramiento, las tendencias nos demuestran que se sigue un comportamiento del tipo II y III con respecto a la Figura A 2.2, que se encuentra en la norma ASTM D-638 (Anexo 1) página 58, es decir que los copolímeros obtenidos se estiran hasta un punto B en el cual el material “cede” o se deforma permanentemente, y sigue estirándose hasta llegar a un punto de ruptura C.
- ❖ Por otra parte el aumento de entrecruzante en los copolímeros del bloque 1, hace que propiedades mecánicas como la carga máxima al cede, la deformación en la carga máxima al cede, la deformación en el punto de ruptura, el esfuerzo, el desplazamiento en la carga máxima, el desplazamiento máximo y la tensión máxima disminuyan y solo el módulo de Young que nos dice que tan rígido es un material y que tanto se flexiona, es decir que con el aumento de entrecruzante el copolímero tiene una pendiente negativa y con el exceso del mismo la pendiente se vuelve positiva. (ver Tabla 1, gráficas 8 a 15 y anexo B)

- ❖ Para el caso de los copolímeros del bloque 3 las propiedades mecánicas varían, ya que para el caso de la carga máxima al cede y el esfuerzo, al aumentar la cantidad de entrecruzante disminuye la propiedad y para el caso de la deformación en la carga máxima, la deformación en el punto de ruptura, el desplazamiento en la carga máxima, el desplazamiento máximo, el módulo de Young y la tensión máxima tienen un comportamiento parabólico. (ver Tabla 1, gráficas 8 a 15 y anexo B)
- ❖ Haciendo un análisis esfuerzo Vs. Deformación en las gráficas de las propiedades mecánicas, los copolímeros que tienen mayor cantidad de estireno se clasifican como *duros y tenaces* y los que tienen mayor cantidad de acrilato de butilo son *suaves y tenaces*. (ver tabla 1, gráficas del anexo B y anexo F)

## Discusión de resultados.

- ❖ De acuerdo a análisis teóricos se esperaría que al aumentar la cantidad de iniciador en las reacciones de copolimerización en emulsión aumentaría el número de partículas y disminuiría el tamaño de las mismas.
- ❖ La temperatura de operación ideal del copolímero es de 120 °C para procesos como moldeado, extrusión, inyección, calandreo y otros.
- ❖ Otra forma de aumentar la conversión, el % de sólidos y el entrecruzamiento es aumentando la cantidad de entrecruzante y disminuyendo la cantidad de iniciador, pero esta reacción tendría que durar mucho más tiempo, lo cual no es muy adecuado para un proceso de producción a nivel industrial.



## Conclusiones.

- ❖ Al aumentar la cantidad de iniciador y de entrecruzante; aumentó la conversión, y % en sólidos, además del entrecruzamiento total en la reacción, pero el exceso de estos disminuye estas propiedades.
- ❖ El entrecruzante aumenta la rapidez de polimerización, pero en exceso disminuye la rapidez de reacción; es decir disminuye la conversión y el % de sólidos por lo que necesita mayor tiempo de reacción.
- ❖ El aumento en la concentración de acrilato de butilo hace a los copolímeros más flexibles y el aumento de concentración de estireno hace a los copolímeros más quebradizo.
- ❖ El aumento de entrecruzante e iniciador hace al copolímero más rígido, pero el exceso de ellos lo vuelve más quebradizo.
- ❖ Se demostró experimentalmente que el aumento de entrecruzante aumenta la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) de los copolímeros, pero el exceso del mismo disminuye la  $T_g$ .
- ❖ Por otra parte los copolímeros que tienen la  $T_g$  mas alta son aquellos que tienen mayor cantidad de estireno y los que tuvieron la  $T_g$  mas baja fueron aquellos que tienen mas acrilato de butilo
- ❖ Dados los resultados de las pruebas mecánicas, el copolímero obtenido tendría una funcionalidad enfocada hacia el área de pinturas; ya que no soporta grandes tensiones y esfuerzos como para poder elaborar objetos sólidos como cucharas o plumas.
- ❖ El que la  $T_g$  del copolímero se encuentre muy cercana a la temperatura ambiente (22 – 28 °C), hace que el copolímero varíe sus propiedades muy drásticamente con algún cambio leve de temperatura por lo que tal vez le haga falta algún otro proceso como un vulcanizado o añadir algún estabilizante para que pudiese tener mas aplicaciones a nivel industrial.
- ❖ Se comprobaron y demostraron experimentalmente muchos de los conocimientos aprendidos en la teoría.

## Referencias

- ❖ Arzamendi, G., J. Forcada y J. M. Asúa, "Macromolecules", 27, 6068, (1994)
- ❖ Arzamendi, G., J. Forcada y J. M. Asúa, "Macromolecules", 28, 7479, (1995)
- ❖ ASTM D-638, D-1708 Vol. 8.02 (2000)
- ❖ B. S. Hawkett, D. H. Napper, and R. G. Gilbert, J. Chem. Soc., Faraday I, 71, 2288 (1975); 73, 690 (1977)
- ❖ C. P. Roe, "Ind Eng. Chem. ", 60, 20 (1968)
- ❖ D. C. Blackley, "Emulsion Polymerization," Applied Science Publishers Ltd., London, (1975)
- ❖ D. Munro, A. R. Goodall, M. C. Wilkinson, K. Randle, and J. Hearn, "J Colloid Interface Se. ", 68, 1 (1979)
- ❖ E. J. Vandenberg and G. E. Hulse, Ind. "Eng. Chem.", 40, 932 (1948). 12. E. B. Brafford and J. W. Vanderhoff, J. Polym. Sci., Cj, 41 (1963). 13. P. Debye and E. W. Anacker, J. Phys. Coll. Chem., 5, 644 (1951)
- ❖ Ferdinand Rodriguez, "Principios de sistemas de polímeros", Segunda Edición, Editorial El manual moderno, S.A. de C.V. (1984)
- ❖ F. K. Hansen and J. Ugelstad, " J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. ", 17, 3033 (1979)
- ❖ George Odian, "Principles of polymerization", Second Edition, Editorial Jhon Wiley & Sons, Pags:1 a 36, 40 a 46, 319a 336 y 423 a 442.(1984)
- ❖ Gheimi, A., S. Fiorentino, G. Storti, M. Morbidelli, J. Polym. Sci., Polym. Chem., 35, 827, (1997)
- ❖ Gheimi, A., S. Fiorentino, G. Storti, M. Morbidelli, "Molecular Weight Distribution of crosslinked Polymers Produced in Emulsion", J. Polym. Sci., Polym Chem., 36, 1127-1156, (1998)

- ❖ J. L. Gardon, "Interfacial, Colloidal and Kinetic Aspects of Emulsion Polymerization," Chap. 9 in "Interfacial Synthesis," Vol. I, F. Millich and C. E. Carraher, Jr., Eds., Dekker, New York, (1977)
- ❖ J. P. Kratochvil, *Anal. Chem.*, 36, 485 R (1964)
- ❖ Kavanagh, G. M. y S. B. Ross-Murphy, "Rheological Characterisation of Polymer Gels", *Prog. Polym. Sci.*, 23, 533-562, (1998)
- ❖ R. G. Gilbert and D. H. Napper, " *J. Chem. Soc. Faraday*" 1, 71 , 391 (1974)
- ❖ R. L. Zollars, " *J. Appl. Polym. Sci.* ", 24, 135 3 (1979)
- ❖ R. M. Fitch, M. B. Prenosil and K. J. Sprick, " *J. Polym. Sci.* ", C27, 95 (1969)
- ❖ R. Patsiga, M. Litt, and V. Stannett, " *J. Phys. Chem.* ", 64, 801 (1960). (b) M. Litt, R. Patsiga, and V. Stannett, *J. Polym. Sci.*, A-1(8), 3607 (1970)
- ❖ Tobita, H, Y. Takada y M. Nomura, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, 33, 441, (1995)
- ❖ Tobita, H, "Molecular Weight Distribution in Nonlinear Emulsion Polymerization", *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, 35 ,1515-1532, (1997)
- ❖ Ugelstad and F. K. Hansen, *Rubber Chem. Technol*, 49, 536 (1976)  
J. L. Gardon, "Emulsion Polymerization," Chap. 6 in "Polymerization Processes," C. E. Schicknecht, Ed., with I. Skeist, Wiley-Interscience, New York, (1977)
- ❖ W. Cooper, "Emulsion Polymerization," Chap. 7 in "Reactivity, Mechanism and Structure in Polymer Chemistry," A. D. Jenkins and A. Ledwith, Eds., Wiley-Interscience, New York, (1974)
- ❖ W. D. Harkins, " *J. Am. Chem. Soc.* ", 69,1428 (1947)
- ❖ Willard Merritt Dean Settle, "Instrumental Methods of analysis", Sixth Edition, Editorial D. Van Nostrand Company, Pags: 316 a 321, 347 a 349 y 606 a 613.(1979)
- ❖ W. V. Smith and R. W. Ewart, " *J. Chem. Phys.* ", 16, 592 (1948)

# **Anexo A**

## **(Normas)**

### **ASTM D-638. Prueba para la caracterización propiedades elásticas de plásticos**

#### **I. ALCANCE**

Este método determina de las características extensibles de plásticos sin reforzar y reforzados, formando estándares siempre y cuando sean adecuadas las condiciones de temperatura, de humedad y exista un tratamiento previo a la muestra.

Este método se puede utilizar para probar los materiales de un grueso hasta 0.55 pulgadas. (14 milímetros), los materiales con un grueso mayor 0.55 pulgadas, deben ser recortados. Sin embargo, para los especímenes de prueba en fino, incluyendo la película menor de 0.04 pulgadas. (1.0 milímetro) en grueso, los métodos D 882 de la prueba son el método más óptimo a utilizar.

Los valores de libra y/o pulgada deben ser mirados como estándar.

#### **II. USOS**

Este método se diseña para producir los datos extensibles de materiales plásticos, son también útiles para la caracterización cualitativa, para la investigación y desarrollo de los mismos.

Las características extensibles pueden variar de acuerdo a la velocidad, a la preparación del espécimen y al ambiente de la prueba. Por lo tanto, si se desean resultados comparativos exactos, estos factores deben ser cuidadosamente controlados.

Las características extensibles pueden indicar el motivo por el cual se creó ese plástico en particular. Sin embargo, debido al alto grado de sensibilidad a condiciones ambientales, no se pueden considerar estos datos para ambientes diferentes a los de esta prueba.

La existencia de un límite elástico en los plásticos (como en muchos otros materiales orgánicos y en muchos metales) es discutible, la propiedad de aplicar el término "módulo elástico" en su definición es generalmente aceptada para describir la textura o rigidez de un plástico.

Los datos de esfuerzo-deformación de materiales plásticos son dependientes de factores tales como el índice de tensión, temperatura, historia anterior del espécimen, etc.

Sin embargo, la curva esfuerzo-deformación para los plásticos, determinada según lo que describe este método, casi siempre demuestra que una región lineal en el punto bajo tensión, y una tangente dibujada de la línea recta a esta porción de la curva permite el cálculo de un módulo elástico del tipo generalmente definido. Tal constante es útil si su naturaleza y dependencia son arbitrarias del tiempo, de la temperatura, y de factores similares que se observen.

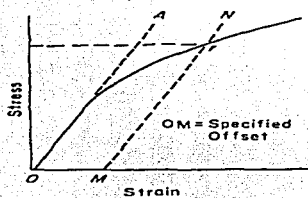


FIG. A2.3 Offset Yield Strength

Gráfica 19

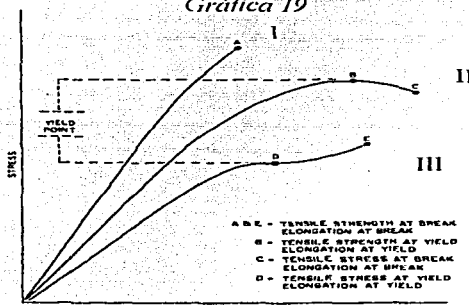


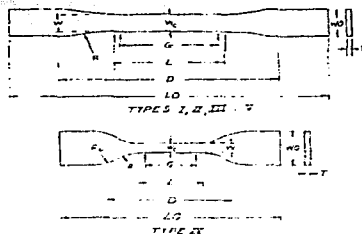
FIG. A2.2 Tensile Designations

Gráfica 20

### III. Las Muestras

Todas las superficies del espécimen deberán estar libres de defectos, de rasguños, o de imperfecciones visibles. Las marcas dejadas por máquinas gruesas serán quitadas cuidadosamente.

Los especímenes rígidos y Semirígidos de la prueba tendrán las dimensiones demostradas en la fig. y tabla 1.



TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Dimensions (see drawings)	Specimen Dimensions for Thickness, T, in (mm) <sup>a</sup>			0.16 (4) or under		Tolerances
	0.28 (7) or under	Over 0.28 to 0.55 (7 to 14) incl.	0.16 (4) or under	Type IV <sup>b</sup>	Type V <sup>c</sup>	
W—Width of narrow section <sup>a, d</sup>	0.50 (13)	0.25 (6)	0.75 (19)	0.25 (6)	0.125 (3.18)	±0.02 (+0.5) <sup>e, f</sup>
L—Length of narrow section	2.75 (67)	2.25 (57)	2.25 (57)	1.30 (33)	0.375 (9.53)	+0.02 (±0.5) <sup>f</sup>
WD—Width over all, min. <sup>e</sup>	0.75 (19)	0.75 (19)	1.13 (29)	0.75 (19)	...	+0.25 (+6.4)
LO—Length over all, min. <sup>e</sup>	6.5 (165)	7.2 (183)	9.7 (246)	...	0.375 (9.53)	+0.125 (±3.18)
G—Gage length <sup>g</sup>	2.00 (50)	2.00 (50)	2.00 (50)	4.5 (115)	2.5 (63.5)	no max (no max)
D—Distance between grips	4.5 (115)	5.3 (132)	4.5 (115)	1.00 (25)	0.300 (7.62)	±0.010 (±0.25) <sup>f</sup>
R—Radius of fillet	3.00 (76)	3.00 (76)	3.00 (76)	...	1.0 (25.4)	±0.005 (±0.13)
RO—Outer radius (Type IV)	...	...	...	1.00 (25)	0.5 (12.7)	±0.2 (±5)
						+0.04 (±1) <sup>f</sup>
						+0.04 (±1)

El muestreo también se puede realizar en tuberías y en barras rígidas y para ver los detalles de las dimensiones y el equipo consultar la norma ASTM D-638

Nota: Este método ha sido usado por las agencias del departamento de la defensa.

# **ASTM D-1708. Prueba para la caracterización propiedades elásticas de plásticos**

*Método para las características de elongación de plásticos*

## **I. ALCANCE**

Este método cubre ciertas especificaciones físicas, la geometría del espécimen se ha cambiado para ser equivalente a la de ISO 12086-2:1955. El espécimen es pequeño del tipo V en el método D 638 y es el espécimen recomendado cuando las cantidades de material están disponibles.

Este método determina las características comparativas de fuerza de elongación y de alargamiento de plásticos cuando está probado bajo condiciones definidas y un tratamiento previo, de temperatura, humedad, y velocidad de prueba de la máquina.

Este método puede ser utilizado para los especímenes de grueso de la American National Standard hasta 3,2 milímetros (1/8 pulg.), incluyendo las películas finas.

Este método no se puede utilizar para la determinación del módulo de elasticidad. Para la determinación del módulo, vea el método D 638 de la prueba o pruebe los métodos D 882.

Los datos obtenidos por este método son relevantes y apropiados para su uso en diseño de ingeniería.

Los valores indicados en unidades del SI deben ser mirados como el estándar. Los valores dados en paréntesis están para información solamente.

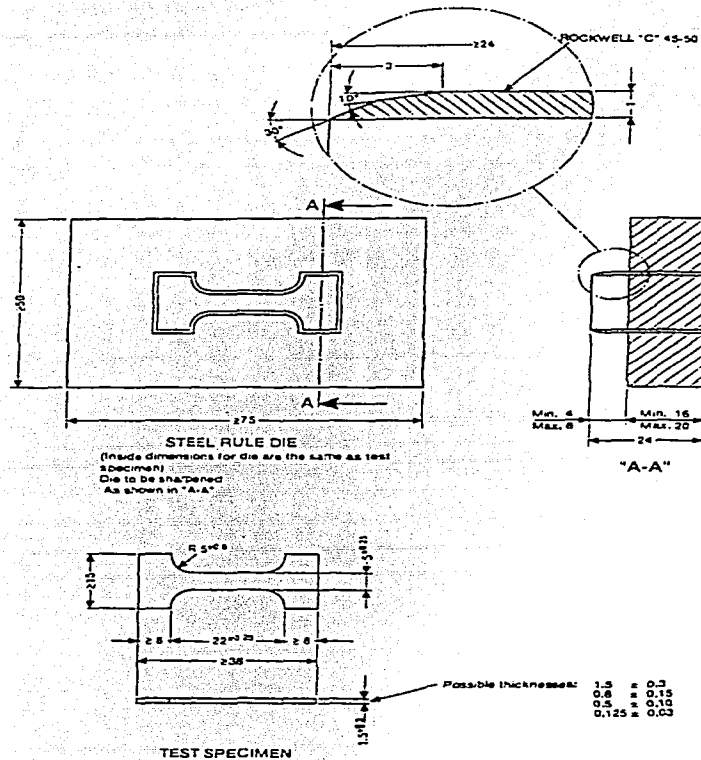
## **II. Usos.**

Este método proporciona los datos para el control de calidad y la aceptación o el rechazo de las muestras a estudiar.

### III. Los Especímenes o muestras.

Los especímenes de la prueba deberán cumplir con las dimensiones que muestra la figura. Las dimensiones de un dado conveniente para preparar los especímenes cortados con suajes también se muestran en la figura.

Los especímenes también se pueden preparar por moldeo de inyección o moldeo de compresión.



Note—All dimensions are in millimetres.



Todas las superficies del espécimen estarán libres de defectos, de rasguños, o de imperfecciones visibles. Las marcas dejadas por operaciones de máquinas gruesas serán quitadas.

#### **IV. Número de los especímenes.**

Por lo menos cinco especímenes serán probados para cada muestra en la caja de materiales isotrópicos.

Los especímenes que durante las pruebas se rompan antes por tener algún defecto serán eliminados de los resultados finales.

#### **V. Velocidad de la prueba.**

Las velocidades de operación de la máquina son los siguientes:

- ✓ Velocidad A 0.25 mm (0.01 in.)/min.
- ✓ Velocidad B 1 a 1.3 mm (0.04 a 0.05 in.)/min.
- ✓ Velocidad C 10 a 13 mm (0.4 a 0.5 in.)/min.
- ✓ Velocidad D 100 a 130 mm (4 a 5 in.)/min.

#### **VI. Variables a controlar**

Los especímenes de la prueba deberán ser trabajados a una temperatura de  $23 \pm 2$  °C ( $73.4 \pm 3.6$  °F) y  $\pm 50.5$  % de humedad relativa. En casos del desacuerdo, las tolerancias serán  $\pm 1$  °C ( $\pm 1.8$  °F) y  $\pm 2$  % de humedad relativa.

La atmósfera estándar del laboratorio deberá ser de  $23 \pm 2$  °C ( $73.4 \pm 73.6$  °F) y  $\pm 50.5$  % de humedad relativa, salvo una especificación de lo contrario en los métodos de la prueba. En casos de desacuerdos, las tolerancias serán  $\pm 1$  °C ( $\pm 1.8$  °F) y  $\pm 2$  % de humedad relativa.

## **VII. Procedimiento**

Fije la máquina de modo que la distancia entre las agarraderas sea de  $22 \text{ mm} \pm 0,05$  ( $0,866 \pm 0,002$  pulg.).

Ponga el espécimen en las agarraderas de la máquina de prueba con el borde interior de cada lengüeta visible, alinee el eje largo del espécimen y apriete las agarraderas uniformemente.

Fije el control de la velocidad a la velocidad deseada y encienda la máquina.

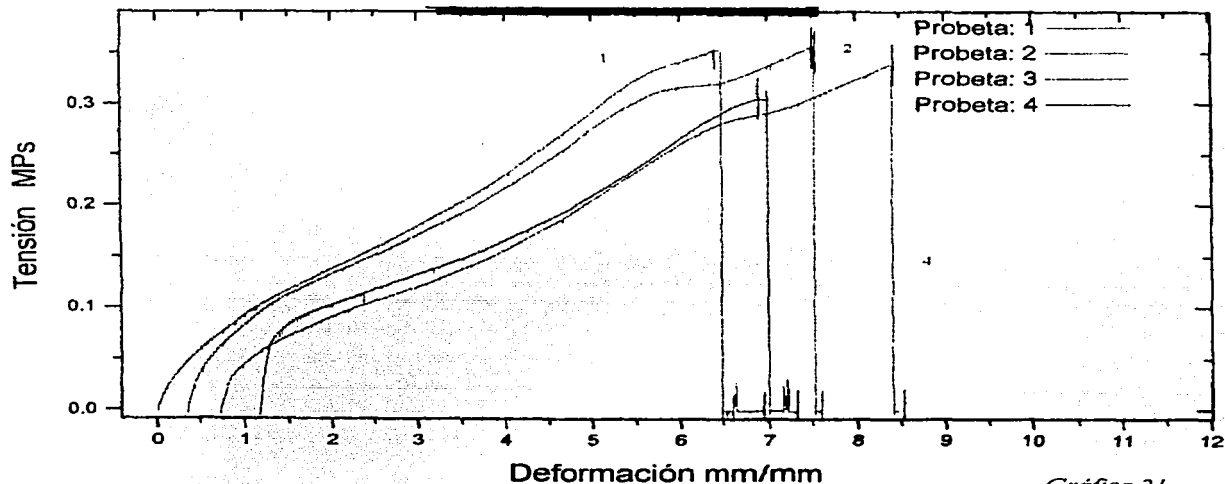
Registre la carga en el punto de cedencia (si existe uno), la carga máxima llevada por el espécimen durante la prueba, la carga en la ruptura, y el alargamiento (extensión entre las agarraderas) en el momento de la ruptura.

## Anexo B

### (Gráficas de las pruebas mecánicas) INSTRON

Experimento 1								
No. de muestra	Carga máxima (Kg)	% Deformación en carga max.	% Deformación en pto de ruptura	Esfuerzo Kg*cm <sup>2</sup>	Desplazamiento en carga max. (cm)	Desplazamiento máximo (cm)	Tensión máxima (Mpa)	Módulo Young (Mpa)
1	6.68	640.375	648.464	7.0599	10.886	11.8177	0.352	0.109
2	6.81	714.683	717.919	7.1973	12.150	12.3201	0.355	0.151
3	6.58	764.938	764.938	6.9542	13.004	13.1836	0.338	0.116
Media	6.690	706.665	710.440	7.070	12.013	12.440	0.348	0.125
Mediana	6.51	704.560	707.450	7.0045	12.046	12.3580	0.345	0.133
Mínimo	6.58	640.375	648.464	6.9542	10.886	11.8177	0.338	0.109
Máximo	6.81	764.938	764.938	7.1973	13.004	13.1836	0.355	0.151

Tabla 6



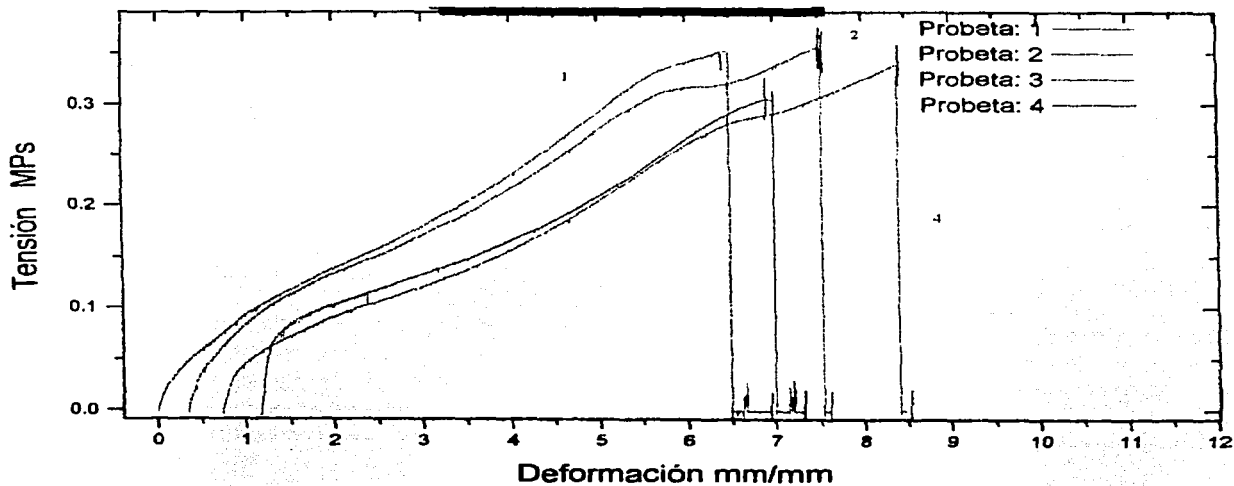
Gráfica 21

Experimento # 1: Proporciones de monómeros (50 % S - 50 % BA)  
 Iniciador (1 g.)  
 Entrecruzante (0 %)

Experimento 2

No. de muestra	Carga máxima (Kg)	% Deformación en carga max.	% Deformación en pto. de ruptura	Esfuerzo Kg/cm <sup>2</sup>	Desplazamiento en carga max. (cm)	Desplazamiento máximo (cm)	Tensión máxima (Mpa)	Módulo Young (Mpa)
1	4.70	400.747	405.600	4.9673	6.8127	7.0107	0.277	0.188
2	5.00	363.007	366.242	5.2844	6.1711	6.3489	0.282	0.392
3	5.72	413.801	418.654	6.0453	7.0346	7.2399	0.298	0.243
Media	5.140	392.518	396.832	5.432	6.673	6.867	0.286	0.274
Mediana	5.13	391.784	395.987	5.3980	6.5470	6.7890	0.290	0.266
Mínimo	4.70	363.007	366.242	4.9673	6.1711	6.3489	0.277	0.188
Máximo	5.72	413.801	418.654	6.0453	7.0346	7.2399	0.298	0.392

Tabla 7

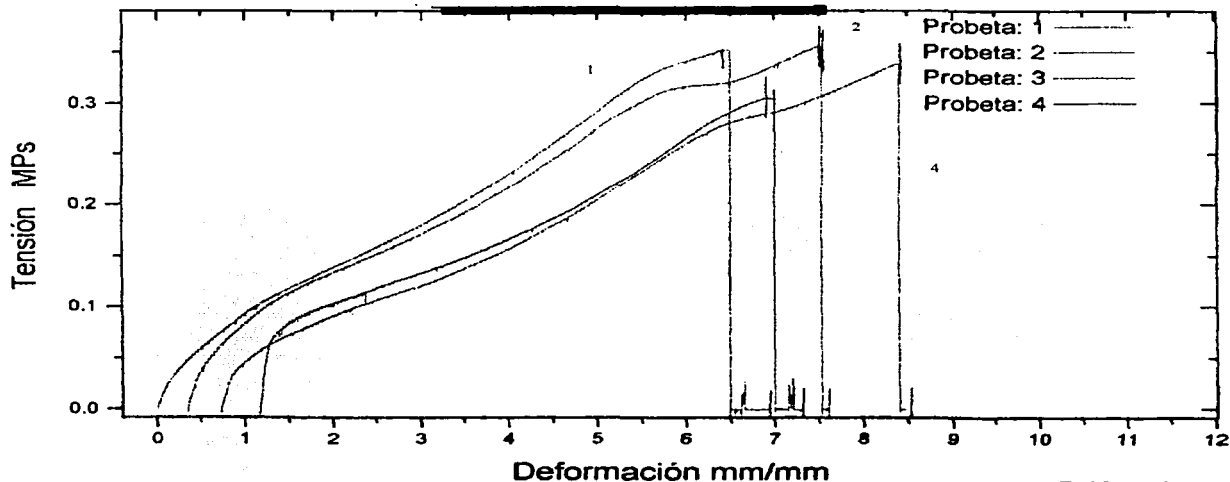


Gráfica 22

Experimento # 2 : Proporciones de monómeros (49.75 % S - 49.75 % BA)  
 Iniciador (1 g.)  
 Entrecruzante (0.5 %)

Experimento 2 Repetición								
No. de muestra	Carga máxima (Kg)	% Deformación en carga max.	% Deformación en plo.de ruptura	Esfuerzo Kg <sup>2</sup> cm <sup>2</sup>	Desplazamiento en carga max. (cm)	Desplazamiento máximo (cm)	Tensión máxima (Mpa)	Módulo Young (Mpa)
1	3.60	514.311	521.428	3.8048	8.7433	9.0201	0.187	0.049
2	3.78	526.071	535.561	3.9950	8.9432	9.2292	0.216	0.060
3	3.80	502.551	507.404	4.0161	8.5434	8.7579	0.213	0.088
Media	3.727	514.311	521.464	3.939	8.743	9.002	0.205	0.066
Mediana	3.70	514.012	520.980	3.3270	8.6980	9.0122	0.213	0.654
Mínimo	3.60	502.551	507.404	3.8048	8.5434	8.7579	0.187	0.049
Máximo	3.80	526.071	535.561	4.0161	8.9432	9.2292	0.216	0.088

Tabla 8



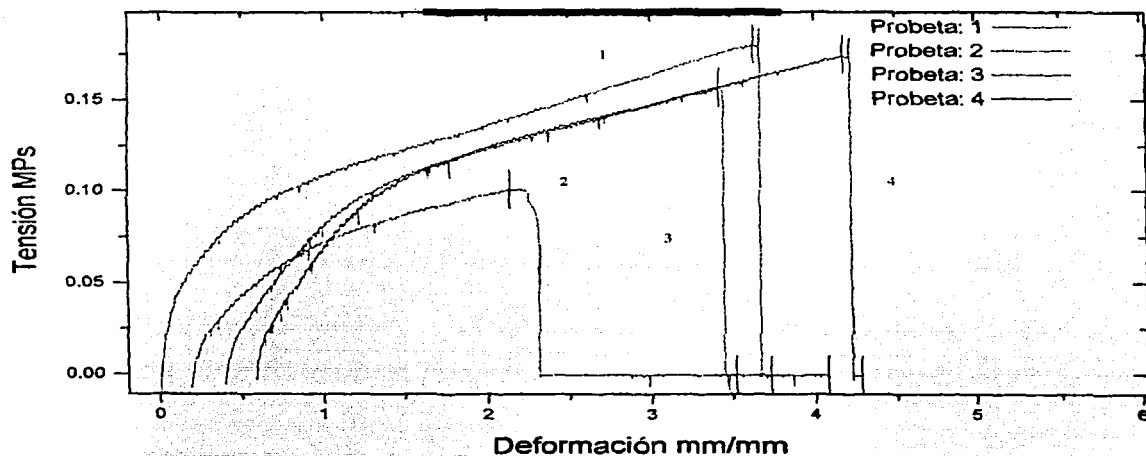
Gráfica 23

Experimento # 2 Repetición : Proporciones de monómeros (49.75 % S - 49.75 % BA)  
 Iniciador (1 g.)  
 Entrecruzante (0.5 %)

TESIS CON  
 FALLA DE ORIGEN

Experimento 3								
No. de muestra	Carga máxima (Kg)	% Deformación en carga max.	% Deformación en plo. de ruptura	Esfuerzo Kg*cm <sup>2</sup>	Desplazamiento on carga max. (cm)	Desplazamiento máximo (cm)	Tensión máx:ma (Mpa)	Módulo Young Aut. (Mpa)
2	2.10	194.224	212.237	2.2194	3.3019	6.6130	0.101	0.345
3	2.40	302.825	302.825	2.5365	5.1480	5.3314	0.157	0.256
4	2.10	359.772	364.085	2.2194	6.1161	6.2855	0.175	0.260
Media	2.200	285.607	293.049	2.325	4.855	6.077	0.144	0.287
Mediana	2.21	284.450	293.145	2.3399	4.8460	6.1460	0.166	0.289
Mínimo	2.10	194.227	212.237	2.2194	3.3019	5.3314	0.101	0.256
Máximo	2.40	359.772	364.085	2.5365	6.1161	6.6130	0.175	0.345

Tabla 9



Gráfica 2-4

Experimento # 3: Proporciones de monómeros (49.5 % S- 49.5 % BA)  
 Iniciador (1 g.)  
 Entrecruzante (1 %)

TESIS CON  
 FALLA DE ORIGEN

❖ **Las muestras de los experimentos:**

- No. 4 (60 % S, 40 % BA, 0 % EGDMA y 0.5 g. de iniciador),
- No.5 (59.75 % S, 39.75 % BA, 0.5 % EGDMA y 0.5 g. de iniciador),
- y No. 6 (59.5 % S, 39.5 % BA, 1 % EGDMA y 0.5 g. de iniciador),

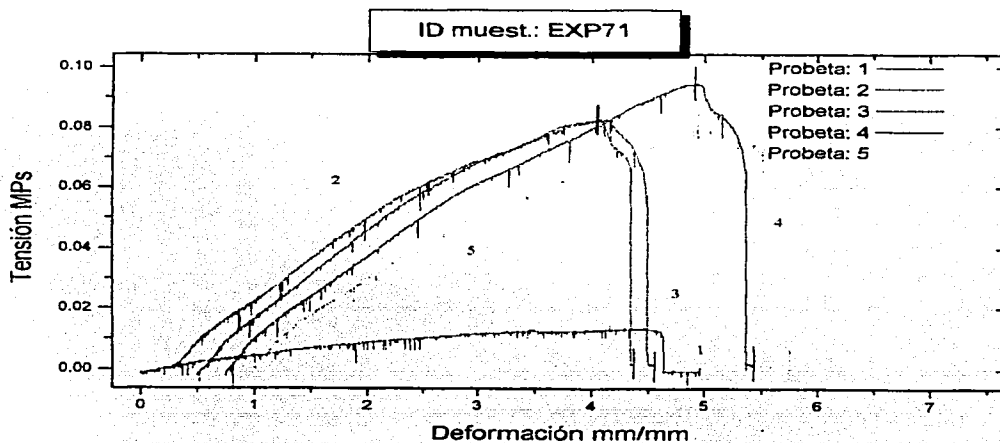
no se pueden trabajar a temperatura ambiente (21 - 23 °C) ya que son altamente quebradizos.

- ❖ En el caso de las muestras del experimento 4 y 5 pudieron moldearse y suajarse, pero en el momento de colocarlas en las mordazas del INSTRON se quebraban e impidieron su análisis.
- ❖ Las muestras del experimento 6 no pudieron ser manipuladas experimentalmente ya que resultaron ser las más quebradizas de todas.

12312 001  
FALLA DE ORIGEN

Experimento 7								
No. de muestra	Carga máxima (Kg)	% Deformación en carga max.	% Deformación en pto. de ruptura	Esfuerzo Kg/cm <sup>2</sup>	Desplazamiento en carga max. (cm)	Desplazamiento máximo (cm)	Tensión máxima (Mpa)	Módulo Young (Mpa)
2	0.80	378.860	409.379	0.8455	6.4406	7.0181	0.083	0.034
3	0.90	355.022	399.023	0.9512	6.0354	6.9025	0.083	0.040
5	0.75	394.281	451.223	0.7927	6.7028	8.0869	0.080	0.037
Media	0.817	376.054	419.875	0.863	6.393	7.336	0.082	0.037
Mediana	0.80	375.986	419.514	0.8466	6.401	7.33	0.083	0.038
Mínimo	0.75	355.022	399.023	0.7927	6.0354	6.9025	0.080	0.034
Máximo	0.90	394.281	451.223	0.9512	6.7028	8.0869	0.083	0.040

Tabla 10



Gráfica 25

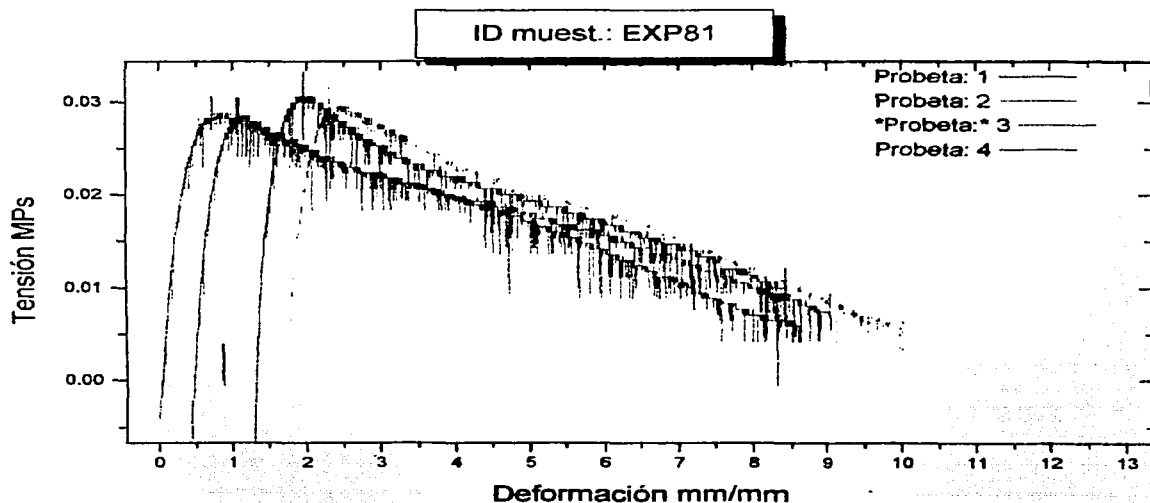
Experimento # 7: Proporciones de monómeros (40 % S - 60 % BA)  
 Iniciador (0.5 g.)  
 Entrecruzante (0 %)

TESIS CON  
 FALLA DE ORIGEN



Experimento 8									
No. de muestra	Carga máxima (Kg)	% Deformación en carga max.	% Deformación en pto. de ruptura	Esfuerzo Kg*cm <sup>2</sup>	Desplazamiento en carga max. (cm)	Desplazamiento máximo (cm)	Tensión máxima (Mpa)	Módulo Young (Mpa)	
2	0.21	63.522	774.973	0.2219	1.0799	14.6632	0.029	0.110	
3	0.21	67.404	711.992	0.2219	1.1459	12.1424	0.031	0.182	
4	0.22	58.669	689.345	0.2325	0.9974	14.0875	0.030	0.161	
Media	0.213	63.198	725.437	0.225	1.074	13.631	0.030	0.151	
Mediana	0.21	65.463	720.14	0.2225	1.1129	13.879	0.029	0.150	
Mínimo	0.21	58.669	689.345	0.2219	0.9974	12.1424	0.029	0.110	
Máximo	0.22	67.404	774.973	0.2325	1.1459	14.6632	0.031	0.182	

Tabla 11



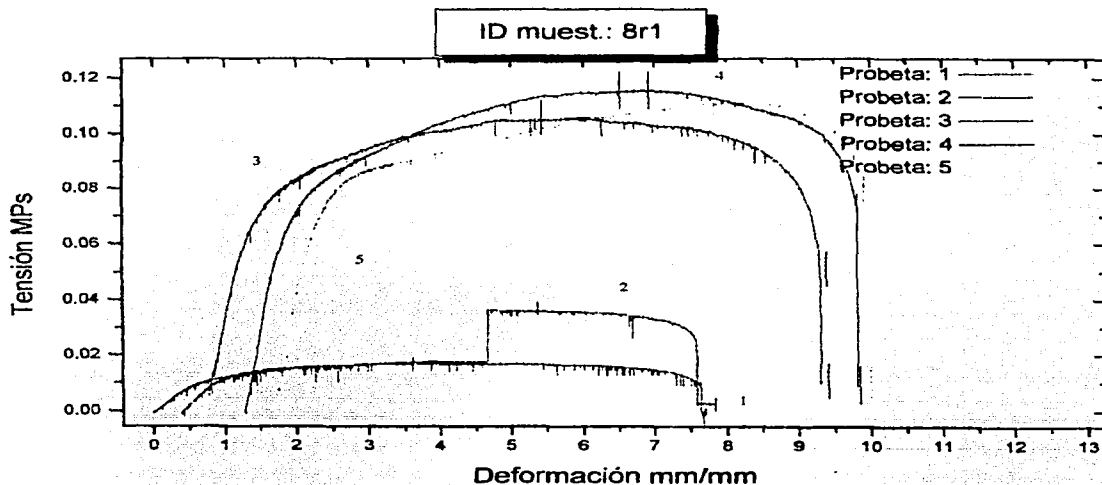
Gráfica 26

Experimento # 8: Proporciones de monómeros (39.75 % S - 59.75 % BA)  
 Iniciador (0.5 g.)  
 Entrecruzante (0.5 %)

TESIS CON  
 FALLA DE ORIGEN

Experimento 8 Repetición								
No. de muestra	Carga máxima (Kg)	% Deformación en carga max.	% Deformación en pto. de ruptura	Esfuerzo Kg*cm <sup>2</sup>	Desplazamiento en carga max. (cm)	Desplazamiento máximo (cm)	Tensión máxima (Mpa)	Módulo Young (Mpa)
3	0.17	457.365	853.149	0.1797	7.7752	14.5475	0.106	0.120
4	0.22	523.218	852.678	0.2325	8.8947	14.5708	0.116	0.139
5	0.16	610.399	819.615	0.1691	10.3768	14.0838	0.111	0.154
Media	0.183	530.327	841.814	0.194	9.016	14.401	0.111	0.138
Mediana	0.18	531.012	840.141	0.1945	9.008	14.398	0.105	0.145
Mínimo	0.16	457.365	819.615	0.1691	7.7752	14.0838	0.106	0.120
Máximo	0.22	610.399	853.149	0.2325	10.3768	14.5708	0.116	0.154

Tabla 12



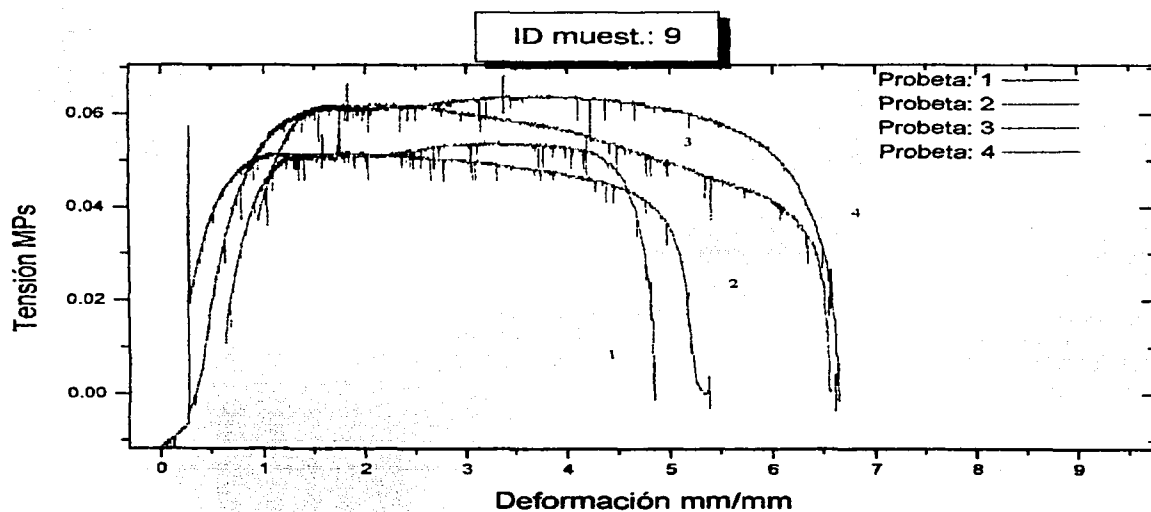
Gráfica 27

Experimento # 8 Repetición: Proporciones de monómeros (39.75 % S – 59.75 % BA)  
 Iniciador (0.5 g.)  
 Entrecruzante (0.5 %)

TESIS CON  
 FALLA DE ORIGEN

Experimento 9								
No. de muestra	Carga máxima (Kg)	% Deformación en carga max.	% Deformación en pto. de ruptura	Esfuerzo Kg*cm <sup>2</sup>	Desplazamiento en carga max. (cm)	Desplazamiento máximo (cm)	Tensión máxima (Mpa)	Módulo Young (Mpa)
2	0.10	152.276	624.311	0.1057	2.5887	10.7123	0.062	0.140
3	0.12	112.590	417.679	0.1268	1.914	7.1610	0.057	0.225
4	0.12	243.188	562.948	0.1268	4.1342	9.6819	0.064	0.259
Media	0.113	169.351	534.979	0.120	2.879	9.185	0.061	0.208
Mediana	0.11	168.740	536.870	0.1205	2.863	9.1450	0.060	0.204
Mínimo	0.10	112.590	417.679	0.1057	1.914	7.1610	0.054	0.140
Máximo	0.12	243.188	624.311	0.1311	4.1342	10.7123	0.064	0.259

Tabla 13

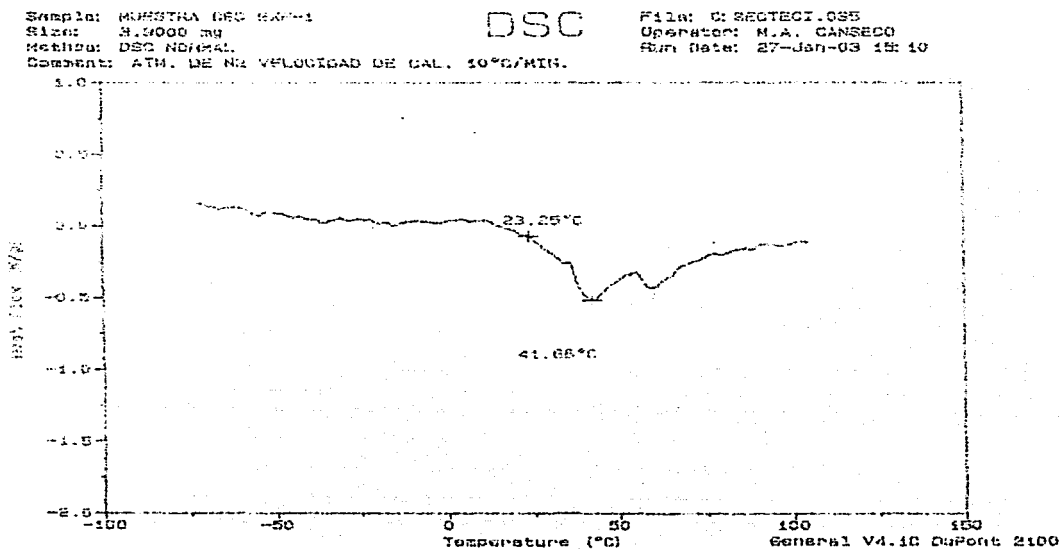


Gráfica 28

Experimento # 9: Proporciones de monómeros (39.5 % S - 59.5 % BA)  
 Iniciador (0.5 g.)  
 Entrecruzante (1 %.)

## Anexo C

### Gráficas de resultados DSC (Calorimetría diferencial de barrido).



Gráfica 29

Experimento # 1: Proporciones de monómeros (50 % S - 50 % BA)  
Iniciador (1 g.)  
Entrecruzante (0 %)

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Sample: MUESTRA CSC EXP-2

Size: 5.8000 mg

Method: DSC NORMAL

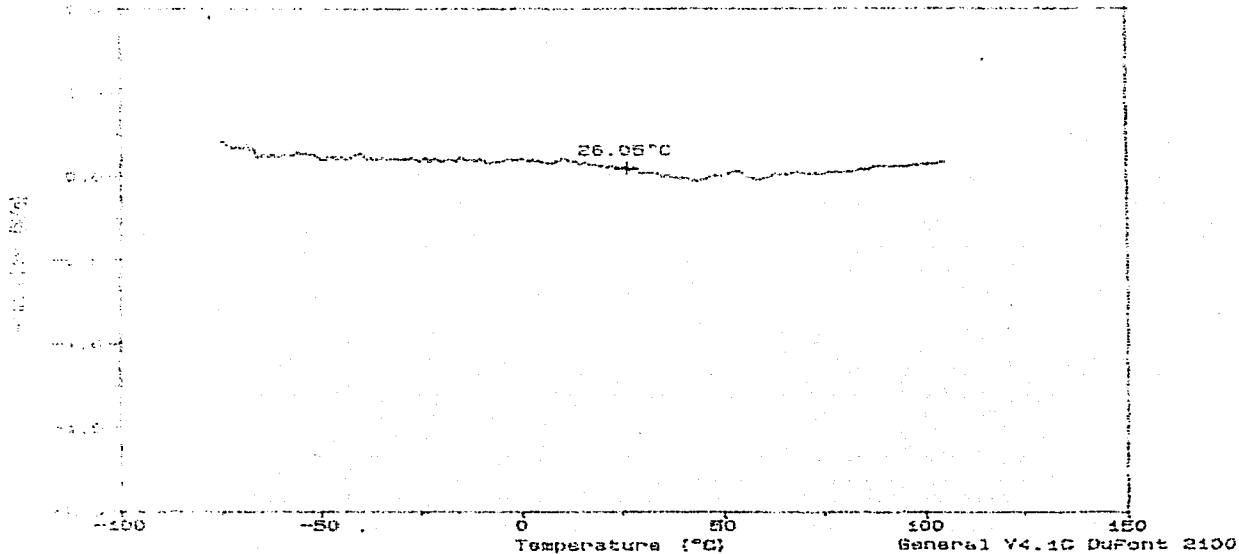
Comment: ATM. DE N2 VELOCIDAD DE CAL. 10°C/MIN.

DSC

File: C:\SECTECI.035

Operator: M.A. CANSECO

Run Date: 27-Jan-02 15:06



Gráfica 30

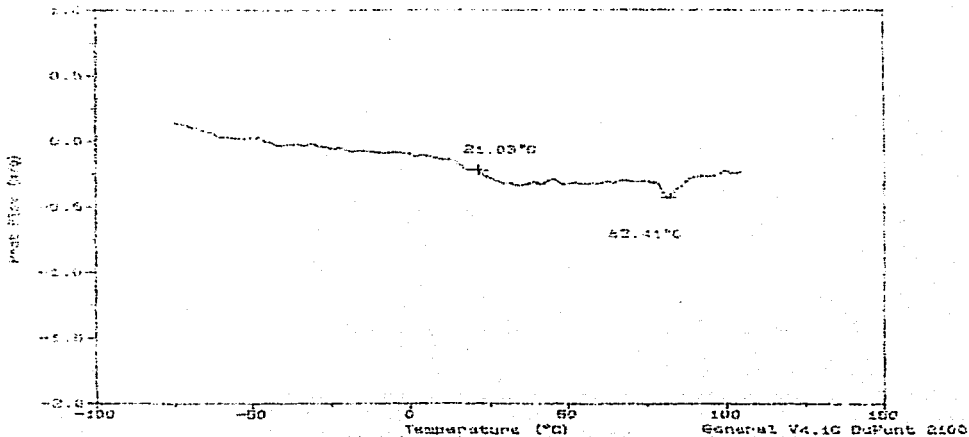
Experimento # 2: Proporciones de monómeros (49.75 % S - 49.75 % BA)  
Iniciador (1 g.)  
Entrecruzante (0.5 %)

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Sample: MUESTRA DSC EXP-2 REP.  
Size: 4.9300 g  
Method: DSC NORMAL  
Comment: ATR. DE 20 VELOCIDAD DE CAL. 10°C/MIN.

DSC

File: DSC2001.D87  
Operator: M.A. GARCERO  
Run Date: 24-JAN-92 10:45



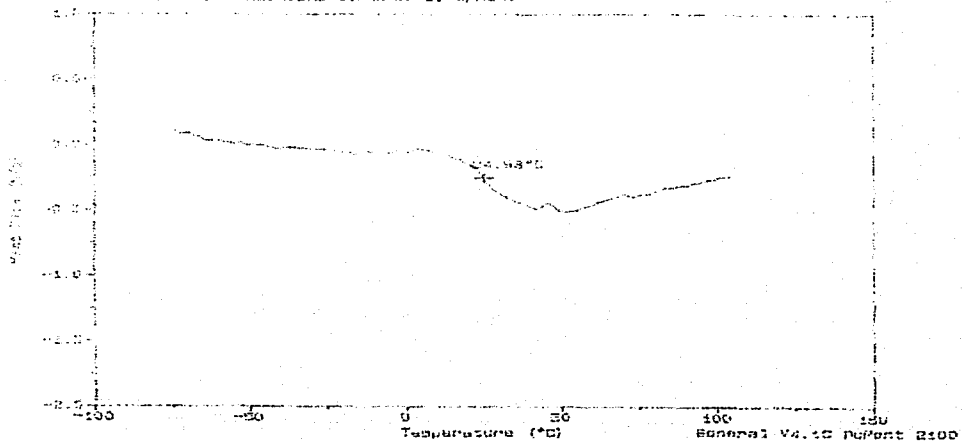
Gráfica 31

Experimento # 2 Repetición: Proporciones de monómeros (49.75 % S - 49.75 % BA)  
Iniciador (1 g.)  
Entrecruzante (0.5 %)

Sample: MUESTRA DSC 600-2  
Size: 0.0000 mg  
Method: DSC NORMAL  
Comment: ATM. DE VELOCIDAD DE CAL. 10°C/MIN.

DSC

File: C:\DSC\001.DSC  
Operator: M.A. GANEDO  
Run Date: 26-Jan-09 11:45



Gráfica 32

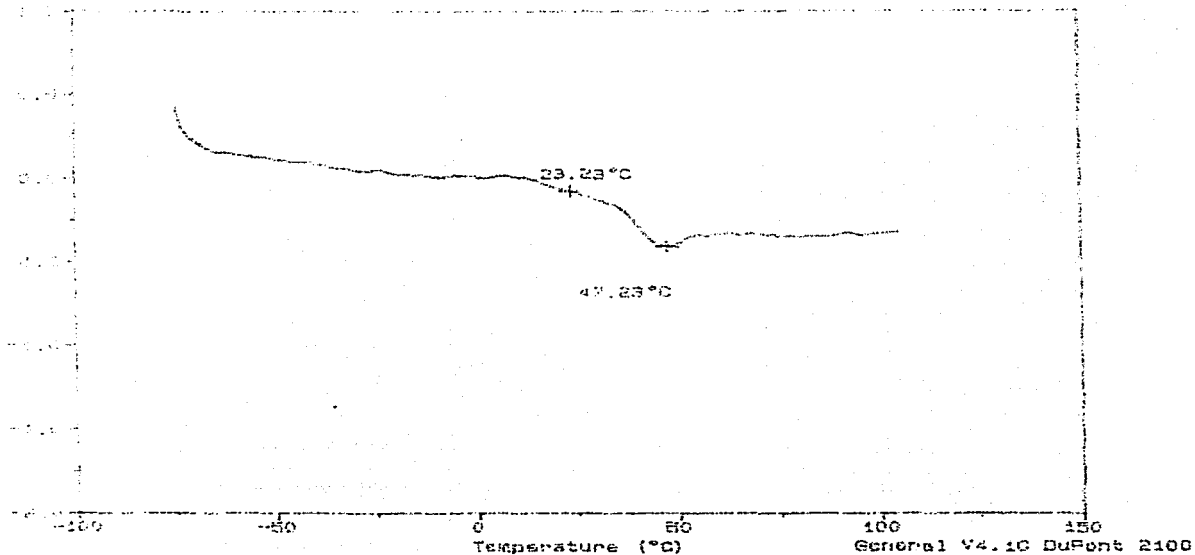
Experimento # 3: Proporciones de monómeros (49.5 % S- 49.5 % BA)  
Iniciador (1 g.)  
Entrecruzante (1 %)

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Muestra: MUESTRA DSC EXP-4  
Peso: 5.2000 mg  
Método: DSC NORMAL  
Comentarios: ATM. DE N2 VELOCIDAD DE CAL. 10°C/MIN.

DSC

File: 0:SECTEST.059  
Operator: M.A. GANDECO  
Run Date: 26-Jan-03 10:54



Gráfica 33

Experimento # 4: Proporciones de monómeros (60% S, 40% BA)  
Iniciador (0.5 g.)  
Entrecruzante (0 %)



Sample: MUESTRA DSC EXP-5

Size: 5.1000 mg

Method: DSC NORMAL

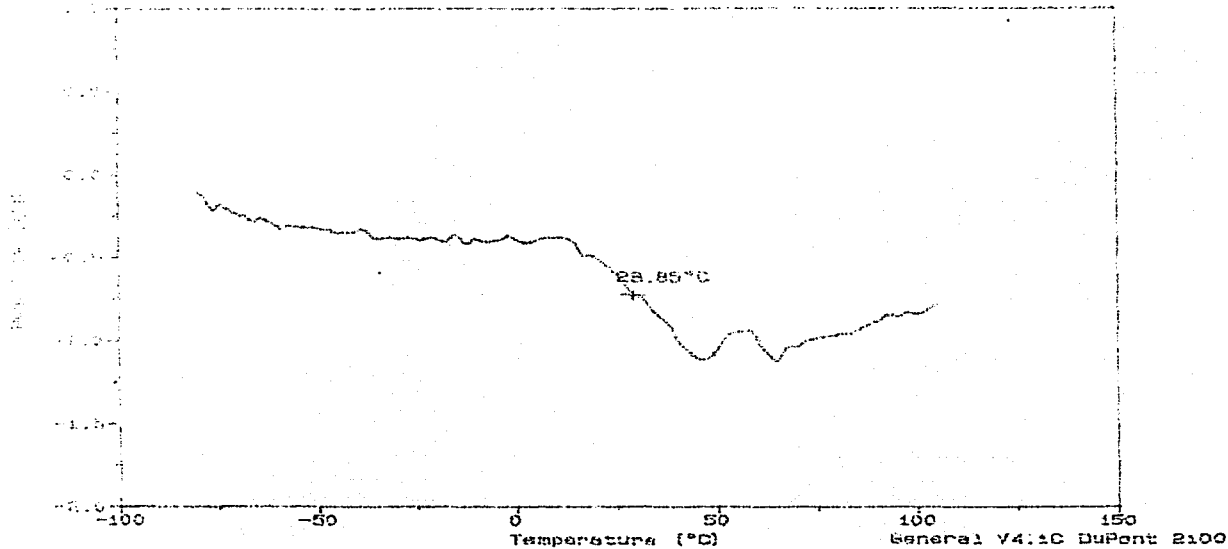
Comment: ATM. DE N2 VELOCIDAD DE CAL. 15°C/MIN.

DSC

File: DSC7801.029

Operator: M.A. CANSECO

Run Date: 84-08-08 11:30



TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Gráfica 3-4

Experimento # 5: Proporciones de monómeros (59.75 % S, 39.75 % BA)  
Iniciador (0.5 g.)  
Entrecruzante (0.5 %)

Sample: MUESTRA DSC EXP-6

Size: 3.4000 mg

Method: DSC NORMAL

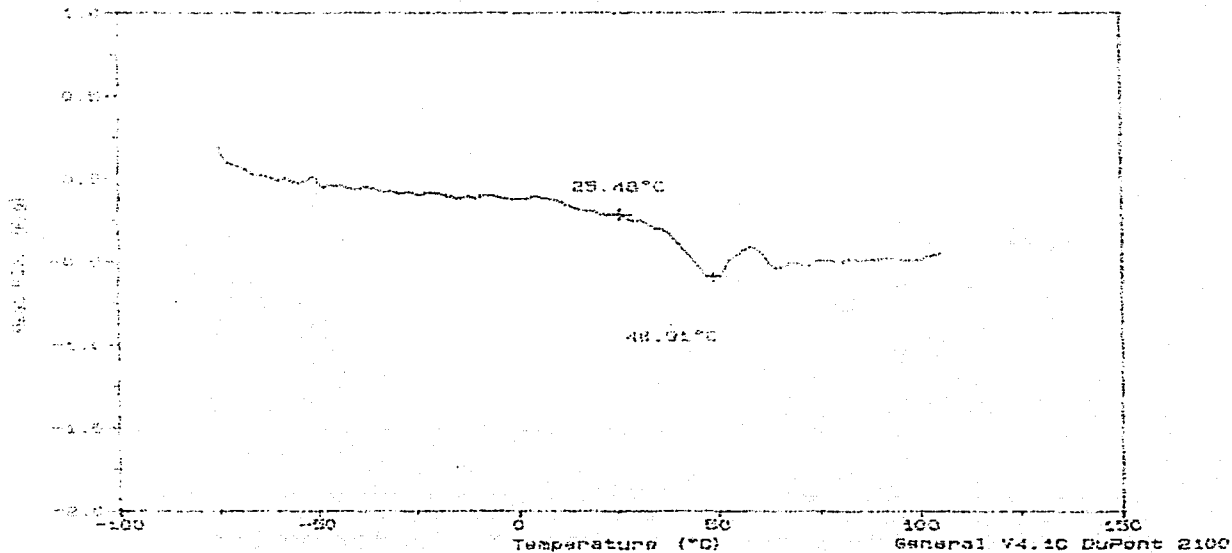
Comment: ATM. DE N2 VELOCIDAD DE CAL. 10°C/MIN.

DSC

File: C:\SECTEC1.090

Operator: K.A. CANSECO

Run Date: 24-Jan-03 12:45



Gráfica 35

Experimento # 6: Proporciones de monómeros (59.75 % S, 39.75 % BA)  
Iniciador (0.5 g.)  
Entrecruzante (1 %)

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

PROYECTO: INDUSTRIA C&C EXP-7

WEIGHT: 3.2000 mg

METHOD: DSC NORMAL

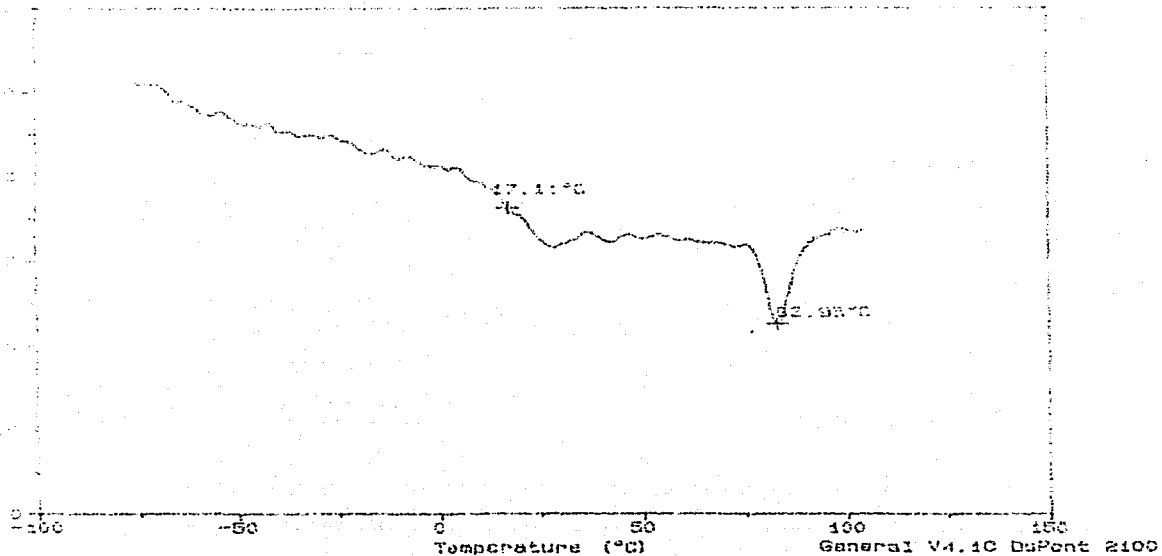
COMMENT: ATM. DE N2 VELOCIDAD DE CAL. 10°C/MIN.

DSC

File: C:\SCOTEST.02a

Operator: M.A. DANSGO

Run Date: 24-Jan-03 20:18



Gráfica 36

Experimento # 7: Proporciones de monómeros (40 % S - 60 % BA)  
Iniciador (0.5 g.)  
Entrecruzante (0 %)

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Sample: MUESTRA DSC EXP-8

Size: 2.8000 mg

Modus: DSC NORMAL

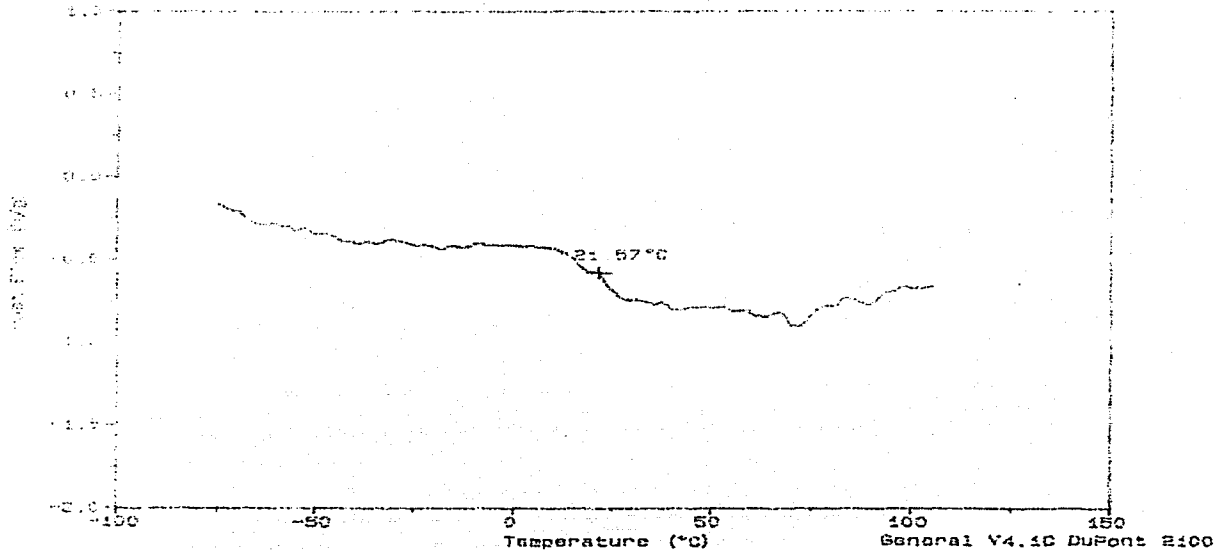
Comment: ATM. DE NE VELOCIDAD DE CAL. 10°C/MIN.

DSC

File: 0:GEOTECI.092

Operator: M.A. GANESCO

Run Date: 24-Jan-83 21:28



Gráfica 37

Experimento # 8: Proporciones de monómeros (39.75 % S - 59.75 % BA)  
Iniciador (0.5 g.)  
Entrecruzante (0.5 %)

Sample: NUBISTINA CSD EXP-8 REP.

Size: 4.8000 mg

Method: DSC NORMAL

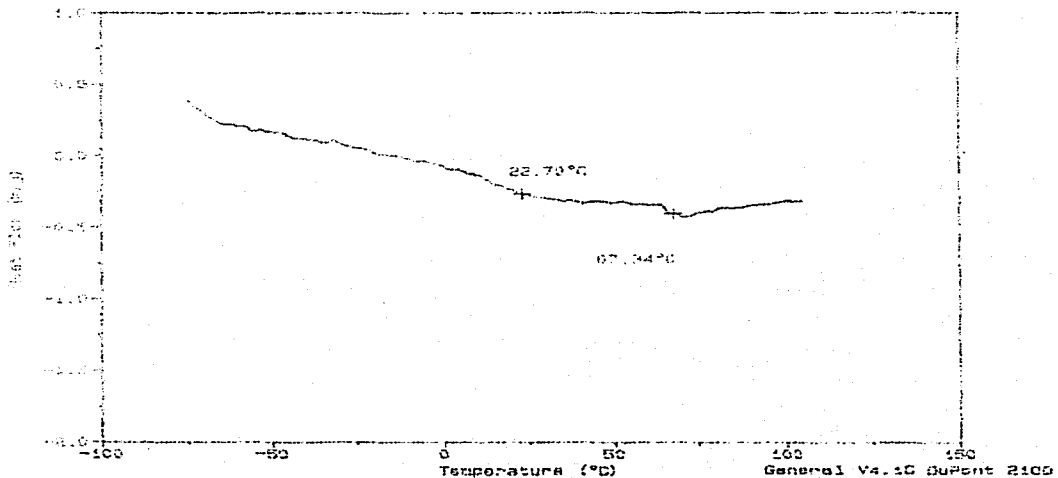
Comments: ATM. DE NE VELOCIDAD DE CAL. 10°C/MIN.

DSC

File: C:\SECTECI\038

Operator: M.A. CANEDO

Run Date: 24-Jan-03 22:35



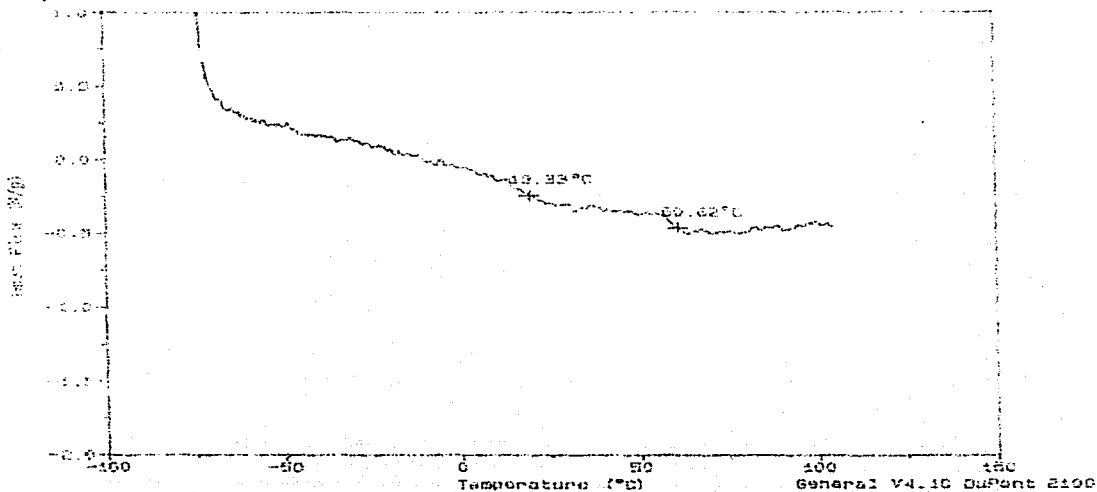
Gráfica 38

Experimento # 8 Repetición: Proporciones de monómeros (39.75 % S - 59.75 % BA)  
Iniciador (0.5 g.)  
Entrecruzante (0.5 %)

Sample: MUESTRA DSC EXP-9  
Size: 4.8000 mg  
Method: DSC NORMAL  
Comment: ATM. DE N2 VELOCIDAD DE CAL. 10°C/MIN.

DSC

File: C:\SECRET\094  
Operator: M.A. GANERO  
Run Date: 87-09-05 12:54



Gráfica 39

Experimento # 9: Proporciones de monómeros (39.5 % S - 59.5 % BA)  
Iniciador (0.5 g.)  
Entrecruzante (1 %.)

## Anexo D

### Propiedades físicas y químicas de los monómeros.

- Estireno.** 99 + % [100 - 42 - 5]  $C_6H_5CH=CH_2$   
Fw = 104.15 mp - 31°  
Punto de ebullición 145 - 146 °C  
ND<sup>20</sup> 1.5470  
Densidad 0.909,  
Punto de fusión 88 °F (31 °C)  
Agente cancerígeno  
Líquido flamable  
Inhibido con 10 - 15 ppm de 4 - terbutil catecol
- Acrilato de butilo.** 99 + % [141 - 32 - 2]  $H_2C=CHCO_2(CH_2)_3CH_3$   
Fw = 128.17 bp 145°  
ND<sup>20</sup> 1.4180  
Densidad 0.894  
Punto de fusión 103 °F (39 °C)  
Irrita glándulas lagrimales  
Estabilizado con 10 - 55 ppm de mono metil eter hidroquinona
- Etilen glicol dimeta acrilato.** 98 % [97 - 90.5]  $[H_2C=C(CH_3)CO_2CH_2-]_2$   
Fw= 198.22  
Punto de ebullición 98 - 100 °C/5 mm  
ND<sup>20</sup> 1.4540  
Densidad 1.051  
Punto de fusión > 230 °F (110 °C)  
Irrita los lagrimales  
Inhibido con 100 ppm mono metil éter hidroquinona

# Anexo E

Hojas de datos de seguridad de los monómeros.

## MATERIAL SAFETY DATA SHEET



STYRENE MONOMER

MSDS No. 01259000 ANSI/ENGLISH

---

### CHEMICAL PRODUCT AND COMPANY IDENTIFICATION

PRODUCT NAME: STYRENE MONOMER

**MANUFACTURER/SUPPLIER:**

Amoco Chemical Company  
200 East Randolph Drive  
Chicago, Illinois 60601 U.S.A.

**EMERGENCY HEALTH INFORMATION:**

1 (800) 447-8735

**EMERGENCY SPILL INFORMATION:**

1 (800) 424-9300 CHEMTREC (USA)

**OTHER PRODUCT SAFETY**

**INFORMATION:**

(312) 856-3907

---

### COMPOSITION/INFORMATION ON INGREDIENTS

Component	CAS#	Range % by Wt.
Styrene	100-42-5	100

(See Section 8.0, "Exposure Controls/Personal Protection", for exposure guidelines)

---

### HAZARDS IDENTIFICATION

**EMERGENCY OVERVIEW:** Warning! Flammable. Causes skin irritation. Inhalation causes headaches, dizziness, drowsiness, nausea, and respiratory irritation. Harmful or fatal if liquid is aspirated into lungs. Causes mild eye irritation.

**POTENTIAL HEALTH EFFECTS:**

**EYE CONTACT:** Causes mild eye irritation.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



**SKIN CONTACT:** Causes skin irritation. See "Toxicological Information" section (Section 11.0).

**INHALATION:** Inhalation causes headaches, dizziness, drowsiness, nausea, and respiratory irritation. See "Toxicological Information" section (Section 11.0).

**INGESTION:** Harmful or fatal if liquid is aspirated into lungs. See "Toxicological Information" section (Section 11.0).

**HMS CODE:** (Health:2) (Flammability:3) (Reactivity:0)

**NFPA CODE:** (Health:2) (Flammability:3) (Reactivity:0)

---

### FIRST AID MEASURES

**EYE:** Flush eyes with plenty of water. Get medical attention if irritation persists.

**SKIN:** Immediately wash exposed skin with soap and water. Remove contaminated clothing and thoroughly clean and dry before reuse. Get immediate medical attention.

**INHALATION:** If adverse effects occur, remove to uncontaminated area. Give artificial respiration if not breathing. Get immediate medical attention.

**INGESTION:** If swallowed, do NOT induce vomiting. Get immediate medical attention.

---

### FIRE FIGHTING MEASURES

**FLASHPOINT:** 88°F(31°C)

**UEL:** 6.1%

**LEL:** 1.1%

**AUTOIGNITION TEMPERATURE:** 914°F (490°C)

**FLAMMABILITY CLASSIFICATION:** Flammable Liquid.

**EXTINGUISHING MEDIA:** Agents approved for Class B hazards (e.g., dry chemical, carbon dioxide, foam, steam) or water fog.

**UNUSUAL FIRE AND EXPLOSION HAZARDS:** Flammable liquid. Vapor may explode if ignited in enclosed area.

**FIRE-FIGHTING EQUIPMENT:** Firefighters should wear full bunker gear, including a positive

pressure self-contained breathing apparatus.

**PRECAUTIONS:** Keep away from sources of ignition (e.g., heat and open flames). Keep container closed. Use with adequate ventilation.

**HAZARDOUS COMBUSTION PRODUCTS:** Hazardous polymerization possible with catalyst and heat.

---

### ACCIDENTAL RELEASE MEASURES

Remove or shut off all sources of ignition. Remove mechanically or contain on an absorbent material such as dry sand or earth. Keep out of sewers and waterways.

---

### HANDLING AND STORAGE

**HANDLING:** After this container has been emptied, it may contain flammable vapors; observe all warnings and precautions listed for this product.

**STORAGE:** Store in flammable liquids storage area. Store away from heat, ignition sources, and open flame in accordance with applicable regulations. Keep container closed.

---

### EXPOSURE CONTROLS / PERSONAL PROTECTION

**EYE:** Do not get in eyes. Wear chemical goggles.

**SKIN:** Avoid prolonged or repeated skin contact. Wear protective clothing and gloves.

**INHALATION:** Use with adequate ventilation. If ventilation is inadequate, use NIOSH certified respirator that will protect against organic vapor and dust/mist.

**ENGINEERING CONTROLS:** Control airborne concentrations below the exposure guidelines.

#### EXPOSURE GUIDELINES:

Component	CAS#	Exposure Limits
Styrene	100-42-5	OSHA PEL: 50ppm (skin) (1989); 100ppm (skin) (1971) OSHA STEL: 100ppm (skin) (1989); Not established. (1971) OSHA Ceiling: 200ppm (skin) (1971) ACGIH TLV-TWA: 20ppm ACGIH TLV-STEL: 40ppm

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

**ORAL LD50:** Testing not conducted. See Other Toxicity Data.

**INHALATION LC50:** Testing not conducted. See Other Toxicity Data.

**OTHER TOXICITY DATA:** Epidemiology studies involving workers in the styrene, polystyrene, and reinforced plastics industries do not show increased cancer risk from occupational exposure to styrene. A recent, well-conducted chronic study show no increased incidence of cancer in rats from styrene exposure. In another recently, well-conducted chronic study, an increased incidence of lung cancer was observed in mice. The relevance of the mouse lung cancers to humans is uncertain. Earlier studies in which rats and mice were exposed to styrene by inhalation or ingestion are considered inadequate for assessing human cancer risk because of deficiencies in design, conduct, or interpretation.

Repeated exposures to styrene vapor in animal studies have resulted in liver toxicity in mice at levels above 100 ppm. Also, nasal lesions were observed at 50 ppm or higher in rats and 20 ppm or higher in mice.

Some evidence of hearing loss was observed in rats exposed to 800 ppm styrene vapor, but not at 200 ppm. No significant hearing loss is expected to occur in humans occupationally exposed to styrene. In addition it has been reported that some workers, primarily those with mean exposure levels greater than 50 ppm, develop small decreases in the ability to discriminate between colors. These effects were very subtle and not likely to be noticed.

Styrene did not cause birth defects in laboratory animal studies, although other developmental effects have been reported. It should be noted that these developmental effects occurred at exposure levels that were maternally toxic. Human studies do not show any significant risk of reproductive toxicity or birth defects from styrene exposure.

Mixed results have been reported for styrene in in vitro genotoxicity tests. However, there is no convincing evidence of cytogenic damage in laboratory animals exposed to styrene. Some cytogenetic studies on peripheral blood lymphocytes of workers exposed to styrene have reported increases in chromosomal damage, although there is no clear dose response relationship.

The International Agency for Research on Cancer (IARC) has evaluated styrene and has classified it as possibly carcinogenic to humans (Group 2B).

---

## ECOLOGICAL INFORMATION

Ecological testing has not been conducted on this product.

---

## DISPOSAL INFORMATION

Residues and spilled material are hazardous waste due to ignitability. Disposal must be in accordance with applicable federal, state, or local regulations.

The container for this product can present explosion or fire hazards, even when emptied! To avoid risk of injury, do not cut, puncture, or weld on or near this container. Since the emptied containers retain product residue, follow label warnings even after container is emptied.

---

## TRANSPORTATION INFORMATION

### U.S. DEPT OF TRANSPORTATION

**Shipping Name** Styrene Monomer, Inhibited  
**Hazard Class** 3  
**Identification Number** UN2055  
**Packing Group** III

### INTERNATIONAL INFORMATION:

#### Sea (IMO/IMDG)

**Shipping Name** Styrene Monomer, Inhibited  
**Class** 3.3  
**Packing Group** III  
**UN Number** 2055  
**IMDG Code Page** 3381  
**MARPOL** Marine Pollutant

#### Air (ICAO/IATA)

**Shipping Name** Styrene Monomer, Inhibited  
**Class** 3  
**Subsidiary Class** UN2055  
**Packing Group** III

#### European Road/Rail (ADR/RID)

**Shipping Name** Styrene Monomer, Inhibited  
**Class** 3  
**Item** 31°(C)

#### Canadian Transportation of Dangerous Goods

**Shipping Name** Styrene Monomer, Inhibited  
**Hazard Class** 3.3  
**Subsidiary Class** 9.2  
**UN Number** 2055  
**Packing Group** III

---

### REGULATORY INFORMATION

**CERCLA SECTIONS 102a/103 HAZARDOUS SUBSTANCES (40 CFR Part 302.4):** This product is reportable under 40 CFR Part 302.4 because it contains the following substance(s):

Component/CAS Number	Weight %	Component Reportable Quantity (RQ)
Styrene 100-42-5	100	1,000 lbs.

**SARA TITLE III SECTION 302 EXTREMELY HAZARDOUS SUBSTANCES (40 CFR Part 355):** This product is not regulated under Section 302 of SARA and 40 CFR Part 355.

**SARA TITLE III SECTIONS 311/312 HAZARDOUS CATEGORIZATION (40 CFR Part 370):** This product is defined as hazardous by OSHA under 29 CFR Part 1910.1200(d).

**SARA TITLE III SECTION 313 (40 CFR Part 372):** This product contains the following substance(s), which is on the Toxic Chemicals List in 40 CFR Part 372:

Component/CAS Number	Weight Percent
Styrene 100-42-5	100

**U.S. INVENTORY (TSCA):** Listed on inventory.

**OSHA HAZARD COMMUNICATION STANDARD:** Flammable liquid. Irritant. CNS Effects. IARC 2B Carcinogen.

**WHMIS Controlled Product Classification:** B2, D2B, D2A,

**EC INVENTORY (EINECS/ELINCS):** In compliance.

**JAPAN INVENTORY (MITI):** Listed on inventory.

**AUSTRALIA INVENTORY (AICS):** Listed on inventory.

TESIS CON  
FALLA DE OFICEN

**KOREA INVENTORY (ECL):** Listed on inventory.

**CANADA INVENTORY (DSL):** All of the components of this product are listed on the DSL.

**PHILIPPINE INVENTORY (PICCS):** Not determined.

---

## OTHER INFORMATION

**Prepared by:**

Environment, Health and Safety Department

**Issued:** August 18, 1997

**Supersedes:** August 11, 1993

---

*This material Safety Data Sheet conforms to the requirements of ANSI Z400.1.*

*This material safety data sheet and the information it contains is offered to you in good faith as accurate. We have reviewed any information contained in this data sheet which we received from sources outside our company. We believe that information to be correct but cannot guarantee its accuracy or completeness. Health and safety precautions in this data sheet may not be adequate for all individuals and/or situations. It is the user's obligation to evaluate and use this product safely and to comply with all applicable laws and regulations. No statement made in this data sheet shall be construed as a permission or recommendation for the use of any product in a manner that might infringe existing patents. No warranty is made, either express or implied.*

# International Chemical Safety Cards

## BUTYL ACRYLATE

ICSC: 0400

BUTYL ACRYLATE  
 Acrylic acid n-butyl ester  
 2-Propenoic acid, butyl ester  
 $\text{CH}_2=\text{CHCOOC}_4\text{H}_9/\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2$   
 Molecular mass: 128.2

CAS # 141-32-2  
 RTECS # UD3150000  
 ICSC # 0400  
 UN # 2348  
 EC # 607-062-00-3

TYPES OF HAZARD/ EXPOSURE	ACUTE HAZARDS/ SYMPTOMS	PREVENTION	FIRST AID/ FIRE FIGHTING
<b>FIRE</b>	Flammable.	NO open flames, NO sparks, and NO smoking. See Chemical dangers.	Powder, AFFF, foam, carbon dioxide.
<b>EXPLOSION</b>	Above 37°C explosive vapour/air mixtures may be formed.	Closed system, ventilation, explosion-proof electrical equipment and lighting. Above 37°C use a closed system, ventilation, and explosion-proof electrical equipment.	In case of fire: keep drums, etc., cool by spraying with water.
<b>EXPOSURE</b>		<b>PREVENT GENERATION OF MISTS! STRICT HYGIENE!</b>	
• <b>INHALATION</b>	Burning sensation. Cough. Shortness of breath. Sore throat. Symptoms may be delayed (see Notes).	Ventilation, local exhaust, or breathing protection.	Fresh air, rest. Half-upright position. Refer for medical attention. See Notes.
• <b>SKIN</b>	Redness. Pain.	Protective clothing.	Remove contaminated clothes. Rinse and then wash skin with water and soap.
• <b>EYES</b>	Redness. Pain.	Face shield.	First rinse with plenty of water for several minutes (remove contact lenses if easily possible), then take to a doctor.
• <b>INGESTION</b>	(further see Inhalation).	Do not eat, drink, or smoke during work.	Rinse mouth. Do NOT induce vomiting. Rest.

TESIS CON  
 FALLA DE ORIGEN

SPILLAGE DISPOSAL	STORAGE	PACKAGING & LABELLING
Eliminate all ignition sources. Collect leaking liquid in covered containers. Absorb remaining liquid in sand or inert absorbent and remove to safe place. Do NOT wash away into sewer (extra personal protection: A filter respirator for organic vapours).	Fireproof. Separated from incompatible materials (see Chemical Dangers). Cool. Keep in the dark. Well closed. Store only if stabilized.	Xi symbol R: 10-36/37/38-43 S: (2-9) Note: D UN Hazard Class: 3 UN Packing Group: III
<b>SEE IMPORTANT INFORMATION ON BACK</b>		
<p style="text-align: center;">ICSC: 0400 <span style="float: right;">Prepared in the context of cooperation between the International Programme on Chemical Safety &amp; the Commission of the European Communities © IPCS/CIC 1993</span></p>		

## International Chemical Safety Cards

### BUTYL ACRYLATE

ICSC: 0400

<b>I M P O R T A N T  D A T A</b>	<p><b>PHYSICAL STATE; APPEARANCE:</b> COLOURLESS LIQUID.</p> <p><b>PHYSICAL DANGERS:</b> Vapours are uninhibited and may polymerize, blocking vents.</p> <p><b>CHEMICAL DANGERS:</b> The substance will polymerize violently due to warming under the influence of light, peroxides and reducing agents with fire or explosion hazard. Reacts violently with strong oxidants causing fire and explosion hazard.</p> <p><b>OCCUPATIONAL EXPOSURE LIMITS (OELs):</b> TLV (as TWA): 10 ppm; 52 mg/m<sup>3</sup> (ACGIH 1994-1995). MAK: 10 ppm; 55 mg/m<sup>3</sup>; S (1992).</p>	<p><b>ROUTES OF EXPOSURE:</b> The substance can be absorbed into the body by inhalation and through the skin.</p> <p><b>INHALATION RISK:</b> A harmful contamination of the air can be reached rather quickly on evaporation of this substance at 20°C.</p> <p><b>EFFECTS OF SHORT-TERM EXPOSURE:</b> The substance irritates the eyes, the skin and the respiratory tract. Inhalation of the substance may cause lung oedema (see Notes).</p> <p><b>EFFECTS OF LONG-TERM OR REPEATED EXPOSURE:</b> Repeated or prolonged contact may cause skin sensitization.</p>
<b>PHYSICAL PROPERTIES</b>	Boiling point: 145-149°C Melting point: -64°C Relative density (water = 1): 0.899 Solubility in water, g/100 ml: 0.14 Vapour pressure, kPa at 20°C: 0.43	Relative vapour density (air = 1): 4.42 Flash point: 37°C Auto-ignition temperature: 267°C Explosive limits, vol% in air: 1.3-9.9% Octanol/water partition coefficient as log Pow: 2.38
<b>ENVIRONMENTAL DATA</b>	The substance is toxic to aquatic organisms.	



**NOTES**

Other boiling points 138°C and 127°C. The symptoms of lung oedema often do not become manifest until a few hours have passed and they are aggravated by physical effort. Rest and medical observation are therefore essential. Immediate administration of an appropriate spray, by a doctor or a person authorized by him/her, should be considered. An added stabilizer or inhibitor can influence the toxicological properties of this substance, consult an expert. Hydroquinone and hydroquinone ethyl ether are the commonly used stabilizers.

Transport Emergency Card: TEC (R)-696  
NFPA Code: H2; F2; R2

**ADDITIONAL INFORMATION**

**ICSC: 0400**

© IPCS, CEC, 1993

**BUTYL ACRYLATE**

**IMPORTANT  
LEGAL  
NOTICE:**

Neither the CEC or the IPCS nor any person acting on behalf of the CEC or the IPCS is responsible for the use which might be made of this information. This card contains the collective views of the IPCS Peer Review Committee and may not reflect in all cases all the detailed requirements included in national legislation on the subject. The user should verify compliance of the cards with the relevant legislation in the country of use.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

# International Chemical Safety Cards

## ETHYLENE GLYCOL DIMETHACRYLATE

ICSC: 1270

<b>I M P O R T A N T  D A T A</b>	<b>PHYSICAL STATE; APPEARANCE:</b> COLOURLESS LIQUID.	<b>ROUTES OF EXPOSURE:</b> The substance can be absorbed into the body by inhalation or through the skin.
	<b>PHYSICAL DANGERS:</b> Vapours are uninhibited and may polymerize, blocking vents.	<b>INHALATION RISK:</b> No indication can be given about the rate in which a harmful concentration in the air is reached on evaporation of this substance at 20°C.
	<b>CHEMICAL DANGERS:</b> The substance may polymerize.	<b>EFFECTS OF SHORT-TERM EXPOSURE:</b> The substance irritates the eyes and the respiratory tract.
	<b>OCCUPATIONAL EXPOSURE LIMITS (OELs):</b> TLV not established.	<b>EFFECTS OF LONG-TERM OR REPEATED EXPOSURE:</b> Repeated or prolonged contact may cause skin sensitization.
<b>PHYSICAL PROPERTIES</b>	Boiling point: 260°C Melting point: -40°C Relative density (water = 1): 1.05 Solubility in water: none Vapour pressure, Pa at 20°C: 478	Relative vapour density (air = 1): 6.8 Relative density of the vapour/air-mixture at 20°C (air = 1): 1.03 Flash point: 101°C Octanol/water partition coefficient as log Pow: 1.87
<b>ENVIRONMENTAL DATA</b>		
<b>NOTES</b>		
Environmental effects from the substance have not been investigated. Insufficient data are available on the effect of this substance on human health, therefore utmost care must be taken. An added stabilizer or inhibitor can influence the toxicological properties of this substance, consult an expert. Agflex EGDM, Nourycryl M221, Sartomer SR 206 are trade names.		
<b>ADDITIONAL INFORMATION</b>		
ICSC: 1270	<b>ETHYLENE GLYCOL DIMETHACRYLATE</b>	
© IPCS, CEC, 1993		

## Anexo F

Tendencias que existen en un análisis esfuerzo-deformación.

