

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

LÁTEX PARA ESTABILIZACIÓN DE SUELOS III, TERPOLÍMERO ACETATO

DE VINILO, METIL METACRILATO, ACRILATO DE BUTILO

CARBOXILADO CON ÁCIDO METACRÍLICO EFECTO DEL

ENTRECRUZAMIENTO.

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA:

SERGIO OLVERA GARRIDO



MÉXICO, D.F.

2010





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: Profesor: JOAQUÍN PALACIOS ALQUISIRA

VOCAL: Profesor: CARLOS GUZMÁN DE LAS CASAS

SECRETARIO: Profesor: MARCO ANTONIO URESTI MALDONADO

1er. SUPLENTE: Profesor: JESÚS GRACIA FADRIQUE

2° SUPLENTE: Profesora: MA. GUADALUPE LEMUS BARAJAS

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA: LABORATORIO 324, EDIFICIO D, FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM.

ASESOR DEL TEMA: CARLOS GUZMÁN DE LAS CASAS

SUSTENTANTE: SERGIO OLVERA GARRIDO

Dedicatorias

Dedico el presente trabajo con mi más sincero y profundo cariño:

A mis padres Sergio Fco. Olvera M. y Yolanda Garrido H. quienes siempre han sido un ejemplo para mí, gracias por su apoyo, por guiarme hacia el camino correcto, por su ayuda e inquebrantable fe en mí, por brindarme su cariño y amor en todo momento. Gracias por darme la oportunidad de realizarme como profesionista, nunca habría llegado a donde estoy si no hubiera sido por su sacrificio y dedicación, los quiero mucho y quiero que sepan que no existen palabras suficientes para externar lo orgulloso que me siento de formar parte de esta familia. Gracias.

A mi hermano Omar, porque siempre ha creído en mí, que este trabajo sea una motivación para culminar tu carrera, lucha por tus ideales y nunca cambies, te quiero mucho y gracias por todas las experiencias que hemos compartido juntos.

A mis abuelos Checo y Pepis por el apoyo que me brindaron a lo largo de mi vida, gracias por su apoyo y enseñanzas, lo que ustedes me han enseñado no se aprende en las aulas, los quiero y gracias.

A Belén por creer en mí apoyándome y brindándome su amor en todo momento, de quien aprendo muchas cosas y nunca deja de sorprenderme, porque ha sido una pieza clave en mi vida y un aliciente para mí, gracias por tu apoyo, cariño, dulzura y amor que me has brindado siempre, te amo.

Agradecimientos

Sirvan las presentes líneas para expresar mi agradecimiento a las siguientes instituciones y personas.

Con especial gratitud a la máxima casa de estudios de este país, la Universidad Nacional Autónoma de México, porque me hizo hombre, me tomó como un imberbe y me hizo vislumbrar una vida completa paso a paso. No puedo más que agradecer eterna y constantemente lo que la UNAM ha sido para mí.

A mi querida Facultad de Química por abrirme las puertas a un mundo lleno de conocimiento y permitirme formar parte de su comunidad.

Con admiración al M. en C. Carlos Guzmán de las Casas, gracias por su asesoría en la realización de este trabajo. Agradezco su disponibilidad, confianza y su amistad, por que ha sido un maestro no sólo en las aulas, sino también en la práctica profesional y en la vida; sus anécdotas, sus comentarios y su buen humor siempre enseñan, motivan y aportan algo útil y memorable.

Agradezco plenamente al Dr. Joaquín Palacios Alquisira por su enseñanza en el laboratorio unificado de fisicoquímica, ya que marcó el inicio de mi inquietud por los polímeros, gracias por su ayuda y consejos aportados para el enriquecimiento de esta tesis.

Con especial mención al M. en C. Marco Antonio Uresti Maldonado por brindarme su apoyo incondicional para la realización de esta tesis, por su cátedra, su asesoría, consejos y sobre todo, su amistad.

A la M. en C. Margarita Portilla del laboratorio de la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación por su ayuda en la realización de los análisis de calorimetría diferencial de barrido.

Al IQM Ignacio Beltrán Piña (QEPD) y al M. en I. Agustín Gerardo Ruiz Tamayo del Laboratorio de Fundición de Arenas del Departamento de Ingeniería Química Metalúrgica por su ayuda con el equipo de compresión de probetas de arena.

Al Dr. Gabriel Jaramillo Soto y al Dr. Eduardo Vivaldo Lima por su apoyo en la realización de la medición de la distribución de tamaños de partícula y por brindarme todas las facilidades para la realización de este trabajo.

A la IQ Patricia Román de POLAQUIMIA por su apoyo e interés de promover la investigación, así como por proveer el emulsificante SURFACPOL EL-17.5 empleado para la síntesis de los látices.

A todos y cada uno de los maestros que tomaron parte en mi formación, con especial cariño a la Dra. Carmen Duran de Bazúa por su tutoría a lo largo de mi estancia universitaria.

Al Ing. Ulises Zavala y a la familia de Aquadynamics por abrirme sus puertas y apoyarme en la etapa final de la realización de esta tesis, gracias por su apoyo.

Agradezco a aquellos con quien disfrute de momentos inolvidables que marcaron mi estancia en la universidad e hicieron de esta algo increíble: Viry, Pily, Karla, Carmen, Itzel, Ceci, Aline, Ana, Nara, Pamela, Lau, Karen, Sofía, Sandra, Ale, Faby, Samantha, Juan Manuel, Gerardo Duarte, Cesar, Diego, Bobby, René, Mario, Rogelio, Fer, Oscar, Gerardo Bautista, Víctor, Nano, Sam, Gabriel, Héctor, Jesús y Tomás.

36

| ĺnd | ice | | |
|------|-----------|--|----|
| Abr | eviatur | as y acrónimos | 9 |
| Intr | oducci | ón | 11 |
| Нір | ótesis | | 14 |
| Obj | etivos | | 14 |
| Сар | oítulo 1. | - Bases Teóricas | |
| 1 | Gen | eralidades sobre polímeros | 16 |
| 1.1 | Defir | nición de polímero | 16 |
| 1.2 | Meca | anismos de polimerización | 17 |
| | 1.2.1 | Polimerización por pasos | 18 |
| | 1.2.2 | Polimerización en cadena | 20 |
| 1.3 | Hom | opolimerización | 25 |
| 1.4 | Соро | olimerización | 27 |
| | 1.4.1 | Clasificación de polímeros según su estructura | 28 |
| | 1.4.2 | Reacciones de copolimerización | 32 |
| | 1.4.3 | Agente entrecruzante | 34 |
| | 1.4.4 | Auto aceleración (EfectoTrommsdorff Norrish Smith) | 35 |
| 1.5 | Proc | esos de polimerización | 35 |
| 1.6 | Polir | nerización en emulsión | 35 |
| | 1.6.1 | Antecedentes | 36 |

Sergio Olvera Garrido 6

Descripción general del proceso

1.6.2

| | | | Índice |
|-----|----------------|---|--------|
| 1.7 | Técn | nicas de polimerización en emulsión | 40 |
| | 1.7.1 | Reactores por lotes | 40 |
| | 1.7.2 | Reactores semicontinuos | 40 |
| 1.8 | Gene | eralidades sobre suelos | 41 |
| | 1.8.1 | Clasificación de suelos | 42 |
| | 1.8.2 | Compactación de suelos | 44 |
| | 1.8.3 | Filtración y permeabilidad | 44 |
| 1.9 | Esta | bilización de suelos | 44 |
| Cap | itulo 2. | - Modelo Experimental | |
| 2 | Dise | ño Experimental | 47 |
| 2.1 | Equi | ро | 48 |
| 2.2 | Cond | diciones generales de experimentación | 49 |
| 2.3 | Form | nulaciones | 50 |
| 2.4 | Dete | rminaciones experimentales | 53 |
| 2.5 | Proc | edimiento | 54 |
| | 2.5.1 y gra | Gravimetría para determinar el porcentaje de sólidos ado de conversión | 54 |
| | 2.5.2 de lu | Distribución y tamaños de partículas por dispersión | 56 |
| | | Determinación de la temperatura de transición vítrea látex obtenido mediante calorimetría diferencial de do (DSC) | 58 |

| | | | Índice |
|-------|----------|---|--------|
| | 2.5.4 | Prueba de compresión de probetas de arena y látex | 59 |
| | 2.5.5 | Prueba de filtración y permeabilidad de suelo | 61 |
| | | | |
| Capi | ítulo 3. | Resultados | |
| 3 | Resu | ultados experimentales | 64 |
| 3.1 | Cara | acterización del suelo | 64 |
| 3.2 | Sínte | esis de látex | 65 |
| 3.2.1 | Forn | nulaciones | 66 |
| 3.3 | Dete | erminaciones experimentales | 66 |
| 3.3.1 | Porc | ciento de sólidos y avance de reacción | 66 |
| 3.3.2 | Tam | año de Partícula del látex | 68 |
| 3.3.3 | Calo | orimetría diferencial de barrido (DSC) | 69 |
| 3.3.4 | Prue | eba de compresión | 70 |
| 3.3.5 | Prue | eba de filtración | 70 |
| 3.4 | Anál | isis y discusión de Resultados | 72 |
| Capi | itulo 4. | - Conclusiones y Recomendaciones | 94 |
| Ane | xos | | 97 |
| Bibli | iografí | a | 114 |

Abreviaturas y acrónimos

% MOL Composición en porciento mol
 % W/W Composición en porciento masa
 [M_n] Concentración del monómero n

·R Radical libre

A Nuevo radical en transferencia de cadena

American Association of State Highway and Transportation

AASHTO Officials

AMA Ácido meta acrílico

ASTM American Society for Testing Materials

BA Acrilato de butilo
C Masa de carboxilante

C Arcilla

C.M.C. Concentración micelar críticaDSC Calorimetría diferencial de barrido

E Masa de emulsificante

E(N) Experimento n

EGDMA Etilen glicol dimetacrilato

Fracción mol de cada monómero en la alimentación
 Fracción mol de cada monómero en el copolímero

F_m Rápidez de adición de monómero (ml/min).

G Grava

H Alta compresibilidad

H2O Agua

HQ Hidroquinona I Iniciador

k_a Constante de rapidez de producción del nuevo radical
 k_d Constante de rapidez para la disociación del iniciador

k_I Constante de rapidez para el paso de iniciación

k_p Constante de rapidez de propagación

k_t Constante de rapidez para la terminación (en general)
 k_{tc} Constante de rapidez para la terminación por adición

k_{td} Constante de rapidez para la terminación por dismutación

k_{tr} Constante de rapidez de transferencia de cadena.

L Baja a media compresibilidad

LN Látex número N

M Limo

M Molécula de monómero

MMA Metilmetacrilato

Mo Masa de monómeros añadida en la semilla (20 g).

M_t Masa total de monómeros añadido (200 g).

O Orgánica

P Mal clasificado
PE Polietileno

PET Polietileno tereftalato

phm Parts per hundred monomer

P_m Cadena en crecimiento formada por n unidades monoméricas
 P_n Cadena en crecimiento formada por m unidades monoméricas

PPS Persulfato de potasio

Ra
 Rapidez de reiniciacion
 Ri
 Rapidez de iniciación
 rn
 Radio de reactividad

R_p Rapidez de propagaciónR_t Rapidez de terminación

R_{tr} Rapidez de transferencia de cadena

s Segundo S Arena

SBR Hule estireno-butadieno t Tiempo de adición VAM Acetato de vinilo

W Suelo bien clasificado W_o Masa de la charola vacía.

W₁ Masa de la charola con la muestra de látex

Masa de la charola con la muestra después de permanecer en la

W₂ estufa.

X Átomo o la especie transferida

X_{inst} Conversión de la reacción (instantanea)XA Sustancia a donde se transfiere el radical

ρ_m Densidad de la mezcla de monómeros (g/ml).

Introducción

El estudio de procesos de producción de polímeros entrecruzados es de gran importancia e interés, dadas sus propiedades y múltiples aplicaciones. Los polímeros entrecruzados tienen una estructura no lineal debido a la presencia de monómeros con más de dos grupos funcionales fáciles de reaccionar por un mecanismo de crecimiento por etapas, o debido a la presencia de monómeros con más de una doble ligadura y reacciones de transferencia que permiten se lleve a cabo la formación de ramificaciones típicamente en reacción de adición en cadena y en ciertos casos la formación de redes tridimensionales. Este tipo de polímeros presentan una gran resistencia química y mecánica, ya que pasan de ser termoplásticos a termofijos (pasa de cadenas lineales y ramificadas a formar una red).

Este tipo de materiales (polímeros reticulados) tiene diversas aplicaciones como son: modificadores de impacto, adhesivos, materiales para separación, materiales resistentes a vibraciones extremas, plásticos de ingeniería, nanotecnología, entre otras.

Según Chernovetzky (2002)¹⁶ en la República Mexicana existen más de 100,000 Km de caminos de terracerías y se siguen atendiendo las demandas de nuevas rutas de caminos rurales de tal manera que, conforme avanza el desarrollo del país, se requiere de una modernización de dichas vías; Esto se puede lograr mediante consolidación de suelos por compactación, y si es con alguna sustancia química (como un aglutinante) aumenta la "vida útil" del camino, ya que aumenta la resistencia al viento, a la lluvia y a corrientes de agua.

Sin embargo, la difícil tarea de construir y reconstruir caminos a bajos costos, hace imposible conservar una mayor longitud de la red. Es por esto que existe la necesidad de buscar nuevas tecnologías que permitan modernizar los caminos a un menor costo que con los métodos tradicionales.

Aprovechando la propiedad de aglutinamiento y el carácter adhesivo de algunos polímeros, estos se emplean como agentes anti polvo, lo cual consiste en

regar una dispersión diluida del polímero en la zona con la finalidad de evitar polvaredas en terrenos terregosos, las partículas del polímero ocasionan que las partículas de tierra se unan y sea difícil que en presencia de corrientes de aire estas se levanten fácilmente del suelo.

Otro uso es brindarle dureza y estabilidad al suelo, para que de ese modo disminuya su tendencia a fluir, tal es el caso de los taludes de tierra donde el material polimérico se emplea como consolidante.

Una ventaja al emplear látex base de monómeros acrílicos como consolidantes de suelo, es que al mismo tiempo de estabilizar los suelos les confiere una propiedad de elasticidad, debida al carácter elastomérico de la partícula del polímero que une a las partículas del suelo.

El objetivo primordial de este proyecto, es sintetizar un polímero acrílico que pueda usarse como agente aglutinante y permita cambiar las propiedades de los suelos evitando así agrietamientos, derrumbes y tolvaneras.

El polímero requerido para la estabilización de suelos debe cumplir con ciertas especificaciones: que sea elástico, que aglomere partículas, que sea resistente y con baja viscosidad

Debido a esto, en el presente trabajo se estudia el efecto de un agente de entrecruzamiento (etilen glicol dimetacrilato EGDMA), en la terpolimerización de acetato de vinilo (VAM), acrilato de butilo (BA), metilmetacrilato (MMA) carboxilado con ácido meta acrílico (AMA). Enfocándose en los efectos que el entrecruzante tendrá sobre la compresión y filtración del suelo, además de la caracterización del terpolímero.

En el capítulo uno se expone de manera breve y condensada los fundamentos principales de la polimerización en emulsión y de agentes de entrecruzamiento, además se habla de los conceptos fundamentales del suelo, clasificación y estabilización de suelos.

En el capítulo dos se expone el diseño experimental, técnicas empleadas, características del equipo utilizado, condiciones de reacción, y descripciones de los equipos empleados, así como de las pruebas efectuadas.

El capítulo tres muestra los resultados obtenidos de la síntesis y caracterizaciones de los experimentos realizados durante un año de trabajo, además en esta sección se analizan y discuten los resultados obtenidos, dando una posible explicación a los sucesos ocurridos.

Las conclusiones, recomendaciones y otras rutas posibles para continuar con investigaciones en este ámbito son enlistadas en el capitulo cuatro.

Hipótesis

El látex de terpolímero VAM/BA/MMA carboxilado con AMA y entrecruzado con EGDMA tiene las propiedades para producir un estabilizante de suelo.

El látex obtenido permitirá modificar el tamaño de partículas del suelo en estudio, así como su resistencia a la compresión.

La presencia de un agente aglutinante en el sistema debe favorecer el filtrado y aumentar la permeabilidad.

El látex recubre parte de las partículas de arena con un material repelente al agua por lo que se verá favorecida la permeabilidad y por lo tanto la filtración.

Objetivos

Este trabajo tiene como objetivos los siguientes:

Objetivo principal

Sintetizar un polímero que pueda cambiar las propiedades de los suelos, aumentando la resistencia al flujo y a la compresión, evitando así agrietamientos, derrumbes, erosión por corrientes de agua y evitando la dispersión de arena en el aire produciendo tolvaneras.

El polímero requerido para la estabilización de suelos debe cumplir con ciertas especificaciones: que sea elástico, que aglomere partículas, que sea resistente a la compresión y con baja viscosidad

Objetivos particulares

Sintetizar copolímeros de acetato de vinilo (VAM), acrilato de butilo (BA), metilmetacrilato (MMA) carboxilados con ácido meta acrílico (AMA) en un proceso de polimerización en emulsión, mediante una adición en semicontinuo, utilizando etilenglicol dimetacrilato (EGDMA) como agente entrecruzante.

Seguir la cinética de polimerización mediante gravimetría para obtener la curva de conversión.

Caracterizar los copolímeros por su temperatura de transición vítrea y distribución de tamaño de partícula

Analizar el efecto que tiene el etilen glicol dimetacrilato EGDMA sobre la compresión y filtración de probetas elaboradas con arena volcánica y látex diluido.

Elaborar una prueba semi empírica de filtración y permeabilidad hidráulica a probetas elaboradas con arena volcánica y látex diluido a diferentes concentraciones.

BASES TEÓRICAS

1 Generalidades sobre polímeros

1.1 Definición de polímero

Un polímero es un compuesto formado por la reacción de moléculas simples más pequeñas. Las moléculas pequeñas que reaccionan entre ellas para formar un polímero son llamados monómeros, y la reacción por las cual se combinan para transformarse en polímeros se denomina polimerización. Existen polímeros naturales, sintéticos y modificados; los primeros polímeros usados como materiales fueron productos naturales como el algodón, almidón, proteínas y lana.

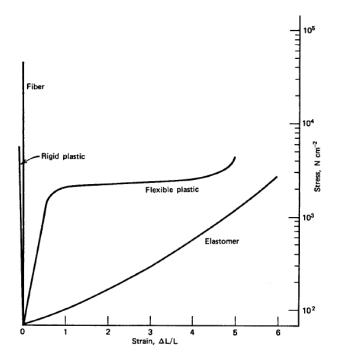


Figura 1.1 Gráfica de esfuerzo contra deformación unitaria de algunos materiales.

Químicamente, los polímeros son moléculas de cadena larga de un peso molecular relativamente alto, típicamente del orden de cientos de miles. Por esta razón, el término macromoléculas es usado frecuentemente para hacer referencia a materiales poliméricos.²

La repetición de las unidades constitutivas dependerá de las condiciones de reacción y de la naturaleza química de dichas unidades, la repetición puede ser lineal, ramificada o entrecruzada (figura 1.2).

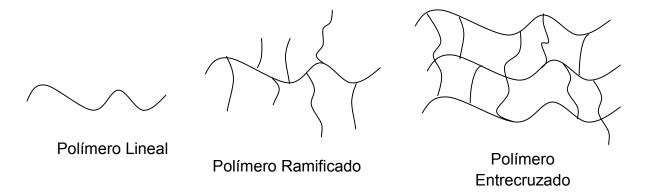


Figura 1.2 Formas de las cadenas poliméricas

1.2 Mecanismos de polimerización

Durante el desarrollo de la ciencia de los polímeros, dos tipos de clasificaciones se han venido usando. Una clasificación es basada en la estructura del polímero y divide a los polímeros en polímeros de condensación y adición. La otra clasificación es basada en los mecanismos de polimerización y divide las polimerizaciones por paso y en cadena. Por lo que la clasificación queda basada en dos categorías fundamentales:

- Polimerización por pasos o policondensación.
- Polimerización por adición o de crecimiento en cadena.

A continuación se muestra una breve comparación entre ambos mecanismos (Tabla 1.1).³

| Polimerización por pasos | Polimerización en cadena |
|---------------------------------------|--|
| El crecimiento ocurre a través de una | El crecimiento ocurre por adición |
| matriz por la reacción entre | sucesiva de monómero y limita el |
| monómeros, oligómeros y polímeros. | crecimiento de cadenas. |
| Grado de Polimerización promedio va | Grado de polimerización promedio alto. |

| de bajo a moderado. | |
|-------------------------------------|---------------------------------------|
| Los monómeros son consumidos | Los monómeros se consumen |
| rápidamente mientras que el peso | lentamente mientras que el peso |
| molecular se incrementa lentamente. | molecular se incrementa rápidamente. |
| No necesita iniciador, mismo | Diferentes mecanismos de iniciación y |
| mecanismo durante la reacción. | propagación y terminación. |
| No hay paso de terminación. | La terminación de cadena usualmente |
| | involucra un paso. |

Tabla 1.1 Comparación entre la polimerización por pasos y en cadena.

1.2.1 Polimerización por pasos

La polimerización por pasos se divide en dos grupos dependiendo del tipo de monómeros empleados. La primera involucra dos diferentes monómeros bifuncionales (Un monómero es bifuncional cuando tiene dos grupos funcionales por molécula) o polifuncionales (Un monómero es polifuncional cuando tiene más de un grupo funcional por molécula), en la cual cada monómero posee únicamente un tipo de grupo funcional. La segunda involucra un monómero simple que contiene ambos tipos de grupos funcionales.¹

Un ejemplo claro que ilustra ambos grupos de reacciones es la formación de poliamida, la cual se puede obtener mediante la reacción entre un diácido y una diamina (A), o de la reacción entre aminoácidos (B).

$$nH_2N-R-NH_2 + nHO_2C-R'-CO_2H \longrightarrow H-(NH-R-NHCO-R'-CO)_nOH + (2n-1)H_2O$$
 (A)

$$nH_2N-R-CO_2H \longrightarrow H-(NH-R-CO)_nOH$$
 (B)

Los grupos de reacciones mencionados anteriormente pueden ser representados de manera general por las ecuaciones (C) y (D).

$$nA-A + nB-B \rightarrow -(A - AB - B)_n$$
 (C)

$$nA-B \longrightarrow -(A-B)_{\overline{n}}$$
 (D)

La principal característica de una polimerización por pasos, es que cualquiera de las dos especies, en una mezcla de reacción, puede reaccionar una con la otra. Para ilustrar esto, considérese la síntesis de un poliéster proveniente de la reacción entre un diácido y un diol.

El primer paso de la reacción, es la reacción entre los monómeros diácido y diol para formar un dímero.

Un segundo paso es la reacción entre un dímero con otro dímero para formar un tetrámero.

O bien, la reacción entre un dímero y un monómero diácido o un monómero diol para formar un trímero.

$$AB + A \rightarrow ABA$$

$$AB + B \rightarrow BAB$$

Estas reacciones se pueden generalizar como:

$$P_n + P_m \rightarrow P_{(n+m)}$$

Donde P_n es una cadena en crecimiento formada por n unidades monoméricas y P_m es una cadena en crecimiento formada por m unidades monoméricas. De este modo, la longitud de cadena es construida en pasos por reacciones entre cualquiera de las dos cadenas en crecimiento. La cadena formada es tan reactiva como el monómero que la formó.

En este mecanismo de polimerización, el peso molecular no se incrementa hasta que casi todo el monómero ha reaccionado. Por lo qué para producir un polímero de alto peso molecular se necesita una alta conversión de monómero. Una de las características más importantes de este tipo de polimerización es que se obtienen subproductos de bajo peso molecular (el agua es el más habitual). Esta agua puede hidrolizar el producto generado en la policondensación, por lo que el proceso de polimerización es de alguna forma reversible. Para alcanzar un alto grado de conversión es necesario eliminar ese subproducto.⁴

En la polimerización por etapas, el tipo de producto obtenido se determina por la funcionalidad de los monómeros, si se tienen monómeros monofuncionales se obtendrán cadenas de bajo peso molecular, si se tienen monómeros bifuncionales se obtendrán polímeros lineales y los monómeros polifuncionales pueden producir cadenas lineales, ramificadas y entrecruzadas. La tabla 1.2 muestra algunos de los grupos funcionales más representativos de las reacciones de polimerización por etapas.

| | | | Molécula |
|--------------------------|----------------------|---------------|------------------|
| Reactivos | Unión Característica | Nombre | Condensada |
| -OH + -COOH | -COO- | Poliéster | H ₂ O |
| -COOH + -NH ₂ | -CO-NH- | Poliamida | H ₂ O |
| -COOH + -COOH | -OC-O-CO- | Polianhidrido | H ₂ O |
| -NCO + -OH | -OC-O-NH | Poliuretano* | |
| -NCO + -NH ₂ | -NH-CO-NH | Poliurea* | |
| -OH + -OH | -O- | Poliéter | H ₂ O |

Tabla 1.2 Ejemplos de grupos funcionales en poli condensación (* hace referencia a una pseudocondensación).

1.2.2 Polimerización radicálica en cadena

La polimerización en cadena es generalmente el resultado de la apertura del doble enlace existente en muchos compuestos monoméricos, aunque algunos compuestos como los éteres cíclicos y los aldehídos también se polimerizan en cadena, aunque la mayor parte de reacciones de adición son del tipo vinílicas.

La ruptura del enlace estará determinada por la estructura del monómero, por las condiciones de reacción y sobre todo por la acción de un iniciador, que es un agente intermediario de transición que activa la densidad electrónica del monómero de forma que rompe el doble enlace en una manera homolítica o heterolítica. En el caso de la ruptura homolítica se generan radicales, y en el

segundo caso dependiendo del carácter electrófilo o nucleófilo del iniciador se generan cationes o aniones que condicionan el desarrollo de las cadenas en crecimiento.

De estos procesos, la polimerización por radicales libres es la más importante puesto que un gran número de polímeros sintetizados se producen por esta vía, las razones fundamentales recaen en que la mayor parte de los monómeros vinílicos y acrílicos polimerizan vía radicales libres, además que la polimerización puede llevarse a cabo a temperaturas bajas, entre temperatura ambiente y 100°C y no se requiere alta pureza en los reactivos para que la reacción se efectúe eficientemente.

El efecto global de la polimerización es abrir enlaces y efectuar un reordenamiento para crear esencialmente secuencias lineales de unidades de monómeros reaccionando que se transforman en unidades estructurales. En esta forma simple, la polimerización por adición de un compuesto con carbón insaturado puede representarse de la siguiente manera:

Monómero → Unidad Estructural

Los radicales libres comienzan a sufrir reacciones de propagación, uniéndose a la molécula de monómero por la apertura del enlace pi para formar un nuevo radical. El proceso se repite conforme las moléculas de monómero se van añadiendo sucesivamente con gran rapidez y el peso molecular de esa unidad aumenta rápidamente. En consecuencia, la concentración de monómero disminuye constantemente a lo largo de la reacción. Además un tiempo de reacción prolongado tiene poco efecto sobre el peso molecular, pero permite obtener mayores rendimientos, aunque cabe mencionar que en cualquier momento de la reacción se tiene monómero sin reaccionar, cadenas completas de polímero y una baja concentración de cadenas en formación. Durante esta etapa, puede ser que haya un radical polimérico que extraiga un átomo de hidrógeno de una cadena de polímero ya terminada (Caso más común de la polimerización radicálica no controlada). Por lo que esta cadena de polímero terminada pasa a

ser un radical y comienza de nuevo su crecimiento dando lugar a una ramificación.

La polimerización por adición es entonces una reacción en cadena que consiste en una secuencia de tres pasos: iniciación, propagación y la terminación

Este tipo de polimerización es iniciada usualmente por un compuesto llamado iniciador (I) que da lugar a especies reactivas (•R). Las especies reactivas pueden ser radicales libres, cationes o aniones que se adicionan a la molécula de monómero para abrir el enlace pi y formar un nuevo radical, catión o anión. La iniciación en R• contempla dos reacciones. La primera es la producción de radicales libre, resultada de la disociación homolítica de un iniciador o especie catalítica I para producir un par de radicales R•.

$$1 \xrightarrow{k_d} 2R$$

Donde k_d es la constante de rapidez para la disociación del iniciador.

La segunda parte de la iniciación involucra la adición de este radical a la primera molécula de monómero para producir la cadena iniciante de especies \mathbf{M}_{1} .

$$R \cdot + M \xrightarrow{k_l} M_1 \cdot$$

Donde M representa una molécula de monómero y k_l es la constante de rapidez para el paso de iniciación.

La propagación consiste en el crecimiento de \mathbf{M}_{1} por adiciones sucesivas de moléculas de monómero. Cada adición crea un nuevo radical que tiene la misma identidad que el anterior, excepto en que éste es mayor por una unidad estructural. Las adiciones sucesivas pueden representarse así:

$$M_{1} \cdot + M \xrightarrow{k_{p}} M_{2} \cdot$$

$$M_{2} \cdot + M \xrightarrow{k_{p}} M_{3} \cdot$$

$$M_{3} \cdot + M \xrightarrow{k_{p}} M_{4} \cdot$$

O en términos generales

$$M_{n}$$
+M $\xrightarrow{k_{p}}$ M_{n+1}

Donde k_p es la constante de rapidez de propagación. La propagación con crecimiento de la cadena a altas longitudes de cadena se lleva a cabo rápidamente. Los valores de k_p para gran parte de monómeros están en el intervalo de 10^2 y 10^4 L·mol⁻¹· s⁻¹. Siendo esta una constante de rapidez grande, mayor a las encontradas en las polimerizaciones por pasos. Cabe señalar que k_p se considera que no es función del tamaño de cadena.

En algún punto, la cadena activa de polímero termina. La terminación con aniquilación de los radicales ocurre por reacción bimolecular entre los radicales. Dos radicales reaccionan uno a otro por combinación o adición:

La terminación puede darse por disimutación, en otros casos en los cuales un radical hidrógeno en posición beta a un centro radical es transferido a otro centro radical. Esto resulta en la formación de dos moléculas de polímero, una saturada y otra insaturada.

La terminación también puede ocurrir por una combinación de adición y dismutación. Los dos diferentes modos de terminación puede representarse en términos generales como:

$$M_{n} + M_{m} \xrightarrow{k_{tc}} M_{n+m}$$

$$M_{n} + M_{m} \xrightarrow{k_{td}} M_{n} + M_{m}$$

Donde k_{tc} y k_{td} son las constantes de rapidez para la terminación por adición y dismutación respectivamente. El paso de terminación también se puede expresar por: $M_n + M_m \rightarrow Polímero muerto$

Donde el modo particular de terminación no se especifica y $k_t = k_{tc} + k_{td}$. El término de polímero muerto, significa el cese de crecimiento de los radicales propagantes. La reacción de propagación seguirá indefinidamente hasta que todo el monómero en un sistema de reacción se agote si no hubiera una fuerte tendencia a la terminación. Cabe destacar que las constantes de terminación típicas están en el intervalo de 10^6 a 10^8 L·mol^{-1·}s⁻¹ u órdenes de magnitud mayores que las constantes de rapidez de propagación, un valor grande de k_t comparada con k_p no evita la propagación, por que las especies radicales están presentes en concentraciones muy bajas y además la rapidez de polimerización depende solo a la media potencia de k_t .

En muchos sistemas de polimerización, se observa que el peso molecular del polímero es más bajo que el predicho en base a las cantidades observadas experimentalmente en la terminación por adición y dismutación. Este efecto se debe a la terminación prematura de una cadena de polímero en crecimiento, por la transferencia de hidrógeno u otro átomo o especie similar a éste, de algún compuesto presente en el sistema como puede ser el monómero, el iniciador, o el disolvente, según sea el caso. Estos desplazamientos de radicales se les denomina reacciones de transferencia de cadena y pueden representarse como:

$$M_n \cdot + XA \xrightarrow{K_{tr}} M_n - X + A \cdot$$

Donde XA puede ser el monómero, el iniciador, el disolvente u otra sustancia, y la transferencia de cadena del polímero muerto; X es el átomo o la especie transferida y k_{tr} es la constante de rapidez de transferencia de cadena. La transferencia de cadena termina con la producción de un nuevo radical A, que después puede reiniciar la polimerización:

$$A \cdot + M \xrightarrow{K_a} M \cdot$$

Donde k_a es la constante de rapidez de producción del nuevo radical, por lo tanto, la transferencia de cadena es una reacción de rompimiento de cadena que resulta en un decremento en el tamaño de propagación de la cadena polimérica, donde la excepción es cuando el polímero muerto reacciona con un radical.

1.3 Homopolimerización

Cuando únicamente un monómero toma parte en la reacción de polimerización, las reacciones se denominan reacciones de homopolimerización.

De acuerdo a Lenz (1968).⁵ "El crecimiento de la polimerización en cadena está basada en la aplicación de un radical libre o reacción iónica a la cadena de polimerización o macromolécula, y resulta de una propagación de una reacción en cadena.

Considérese una reacción de polimerización por radicales libres que involucre la iniciación, propagación, transferencia de cadena y terminación como se muestra continuación con sus reacciones y ecuaciones cinéticas ⁽¹⁾.

| Reacción | Ecuación de rapidez | |
|---|----------------------------------|--|
| Iniciación: | | |
| $I \xrightarrow{k_d} 2R \cdot $ $R \cdot + M \xrightarrow{k_l} M_1 \cdot$ | $R_i = 2 f k_d [I]$ | |
| Propa | gación: | |
| $M_{1} \cdot + M \xrightarrow{k_{p}} M_{2} \cdot$ $M_{2} \cdot + M \xrightarrow{k_{p}} M_{3} \cdot$ $M_{3} \cdot + M \xrightarrow{k_{p}} M_{4} \cdot$ $M_{n} \cdot + M \xrightarrow{k_{p}} M_{n+1} \cdot$ | $R_p = k_p [M \cdot][M]$ | |
| Transferenc | ia de cadena: | |
| M_{n} + XA $\xrightarrow{k_{tr}}$ M_{n} -X + A· | $R_{tr} = k_{tr} [M \cdot] [XA]$ | |
| Reiniciación: | | |
| $A \cdot + M \xrightarrow{k_a} M \cdot$ | $R_a = k_a [A \cdot][M]$ | |
| Terminación: | | |
| $M_n \cdot + M_m \cdot \xrightarrow{k_{tc}} P_{n+m}$ $M_n \cdot + M_m \cdot \xrightarrow{k_{td}} P_n + P_m$ Transference | $R_t = 2k_t [M \cdot]^2$ | |
| Transferencia al polímero: | | |
| $P_n + R_m \cdot \xrightarrow{K_{trp}} P_m + P_n \cdot$ | | |

Tabla 1.3. Cinética de polimerización

En donde I es iniciador, $\mathbf{R} \cdot$ son los radicales del iniciador, $\mathbf{M}_{\mathbf{n}} \cdot$ el polímero de crecimiento de longitud n, $\mathbf{X} \mathbf{A}$ la sustancia a donde se transfiere el radical, \mathbf{X} el átomo o la especie transferida, \mathbf{A} es el nuevo radical que reinicia la polimerización y \mathbf{D} es el polímero muerto.

En la transferencia al polímero comúnmente se da una ramificación.

1.4 Copolimerización

Cuando una polimerización se lleva a cabo en presencia de dos o más monómeros, el producto que se obtiene es una cadena formada por la sucesión de esas diversas unidades estructurales, combinadas en formas muy diversas, dependiendo de la concentración de los monómeros y sus reactividades relativas.⁴

Aunque la polimerización de los compuestos orgánicos es conocida desde hace más de un siglo, la polimerización simultanea de dos o más monómeros no se investigó hasta aproximadamente 1911, cuando se encontró que los copolímeros de las olefinas y diolefinas tenían propiedades del tipo de los cauchos. Es importante decir que el copolímero no es una aleación de dos homopolímeros, sino que contiene unidades estructurales provenientes de la reacción en cada molécula de copolímero. El proceso puede ser representado como:

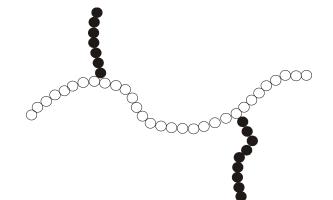
$M_1 + M_2 \rightarrow M_1M_2 M_1M_2M_1M_2M_1M_2M_1M_2$

De acuerdo a la naturaleza del monómero y dependiendo de la técnica que se utilice, la estructura del copolímero se puede inferir.

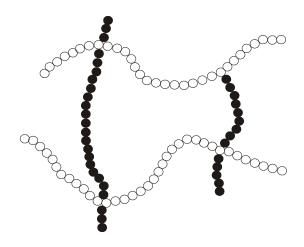
Dependiendo de las diferentes estructuras que se obtienen de un copolímero, se clasifican en: alternados, injertados, al azar, en bloque y entrecruzados.











Cada uno de estos diferentes copolímeros tienen diferentes propiedades, por tal motivo es de gran importancia conocer la naturaleza de cada uno de los monómeros y sobre todo, la técnica óptima para obtener el copolímero con las propiedades deseadas.

La cantidad de los dos monómeros que forman al copolímero estan determinadas por sus concentraciones y sus reactividades. Se pueden realizar polimerizaciones de dos o tres monómeros simultáneamente. Tal polimerización es llamada copolimerización multicomponente, el término de terpolimerización es usado para sistemas de tres monómeros.

La copolimerización es importante por varias razones. Mucho del conocimiento de las reactividades de los monómeros, radicales libres, carbocationes y carbaniones se deben a estudios de copolimerización. El comportamiento de monómeros en copolimerización es útil para estudiar efectos de la estructura química sobre la reactividad. La copolimerización es también muy importante desde el punto de vista tecnológico. Se pueden obtener productos poliméricos con propiedades específicas deseadas. A diferencia de la homopolimerización, la cual es más limitada desde el punto de vista de propiedades mecánicas.

La copolimerización permite la síntesis de un número ilimitado de diferentes productos por la variación en la naturaleza y cantidades relativas de los dos monómeros en el copolímero. Un ejemplo de la versatilidad de la copolimerización es el estireno. El poliestireno es un plástico quebradizo con poca resistencia al impacto y a los disolventes; en consecuencia tiene utilidad práctica muy limitada. La copolimerización y terpolimerización del estireno incrementa la utilidad del estireno; estos son útiles como plásticos y elastómeros. Por lo tanto la copolimerización del estireno con acrilonitrilo nos da un incremento en la fuerza de impacto y resistencia a solventes, mientras que la copolimerización con butadieno nos da propiedades elastoméricas. La terpolimerización del estireno con acrilonitrilo y butadieno, conocido como Acrilonitrilo-Butadieno-Estireno (ABS) mejora las tres propiedades simultáneamente.

En 1936 Dostal¹ estudió por primera vez el mecanismo de la copolimerización, suponiendo que la rapidez de adición de un monómero a un radical creciente depende solamente de la naturaleza del grupo terminal en la cadena radical. De este modo los monómeros M_1 y M_2 conducen a radicales del tipo M_1 · y M_2 ·.

1.4.2 Reacciones de copolimerización

En el tratamiento cuantitativo de la copolimerización se tienen cuatro reacciones de propagación (En reactor por lotes):

Iniciación:

$$M_1 \rightarrow M_1$$

$$M_2 \rightarrow M_2$$

Propagación:

| Reacción | Rapidez | |
|---|-------------------------------------|--|
| $M_1 \cdot + M_1 \rightarrow M_1 \cdot$ | $R_{11} = k_{11}[M_1 \cdot][M_1]$ | |
| M_1 · + $M_2 \rightarrow M_2$ · | $R_{12} = k_{12} [M_1 \cdot] [M_2]$ | |
| M_2 · + $M_1 \rightarrow M_1$ · | $R_{21} = k_{21} [M_2 \cdot] [M_1]$ | |
| M_2 · + $M_2 \rightarrow M_2$ · | $R_{22} = k_{22} [M_2 \cdot][M_2]$ | |

Terminación:

$$M_1$$
 + M_n \rightarrow Polímero inactivo

$$M_2$$
 + M_n \rightarrow Polímero inactivo

Dado que intervienen cuatro constantes de rapidez independientes, Dostal no hizo ningún intento de probar su hipótesis experimentalmente.

Después de varios intentos infructuosos, la cinética de copolimerización fue elucida en 1944 por Alfred, Mayo, Simba y Wall. Al esquema de reacción de Dostal añadieron la hipótesis del estado estacionario aplicado para cada tipo de radical separadamente, es decir, las concentraciones de \mathbf{M}_1 · y \mathbf{M}_2 · deben permanecer constantes. Se sigue de ello que la rapidez de conversión de \mathbf{M}_1 · a \mathbf{M}_2 · debe ser igual a la de la conversión de \mathbf{M}_2 · a \mathbf{M}_1 ·.

Las rapideces de desaparición de los dos monómeros están dadas por:

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = k_{11}[M_1 \cdot][M_1] + k_{21}[M_2 \cdot][M_1]$$

$$-\frac{d[M_2]}{dt} = k_{12}[M_1 \cdot][M_2] + k_{22}[M_2 \cdot][M_2]$$

Definiendo los radios de reactividad.

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}}; \quad r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}$$

Combinando los radios de reactividad con las ecuaciones de desaparición de monómeros se obtiene que la composición del polímero formado en cualquier instante viene dada por:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1](r_1[M_1] + [M_2])}{[M_2]([M_1] + r_2[M_2])}$$

Esta ecuación es conocida como la ecuación de composición instantánea del copolímero.

Otra forma de la ecuación es:

$$F_1 = 1 - F_2 = \frac{r_1 f_1^2 + f_1 f_2}{r_1 f_1^2 + 2f_1 f_2 + r_2 f_2^2}$$

$$dM_1$$

$$F_1 = 1 - F_2 = \frac{dM_1}{d(M_1 + M_2)}$$

$$f_1$$
 f_2 M_1 M_2

$$\begin{array}{c|cccc} \mathrm{CH_3} & \mathrm{C} & \mathrm{O} & \mathrm{CH_3} \\ \parallel & \parallel & \parallel & \parallel & \parallel \\ \mathrm{CH_2=C-C-O-CH_2-O-C-C=CH_2} \end{array}$$

1.4.4 Auto aceleración (EfectoTrommsdorff Norrish Smith)

Algunas polimerizaciones por radicales libres se caracterizan por la presencia de una auto aceleración en la rapidez de polimerización en función del grado de reacción. Normalmente se esperaría que la rapidez de reacción disminuyera con el tiempo, ya que la concentración de monómero decrece con la conversión; el efecto contrario es el que se observa en muchas polimerizaciones donde la rapidez se incrementa en cierto intervalo de conversión

A este comportamiento se le conoce como auto aceleración, efecto gel o efecto Trommsdorff Norrish Smith. Este efecto es causado por el decremento en la constante de rapidez de terminación con el incremento de la conversión. Cuando la polimerización prosigue, la viscosidad del sistema se incrementa y se afectan las constantes de propagación (k_p) y la constante de terminación (k_t) , como consecuencia de este efecto se tiene el incremento en el peso molecular con la conversión.

1.5 Procesos de polimerización

Existen diferentes procesos para llevar a cabo una reacción de polimerización entre los cuales se tienen la polimerización: en masa, en solución, en suspensión y en emulsión.⁷

Cada uno de estos procesos dependerá generalmente del uso final que se le dará al polímero y las características deseadas para su aplicación específica. A continuación se detallara el proceso de emulsión haciendo mención a los puntos más relevantes de este proceso.

1.6 Polimerización en emulsión

La polimerización en emulsión es referida a un proceso empleado para algunas polimerizaciones en cadena. Implica la polimerización de monómeros en forma de emulsiones (dispersiones coloidales).

Este proceso tiene un parecido superficial a la polimerización en suspensión pero es un poco diferente en cuanto a mecanismo y características de reacción.

La polimerización en emulsión difiere de la polimerización en suspensión en el tipo y las partículas más pequeñas en las cuales ocurre la polimerización, en el

lugar, solubilidad, tipo de iniciador empleado, y la dependencia del peso molecular del polímero sobre los parámetros de reacción.

1.6.1 Antecedentes

La polimerización en emulsión fue empleada por primera vez durante la segunda guerra mundial para producir hules sintéticos a partir de 1,3-butadieno y estireno. Esto fue el inicio de la industria del hule sintético en los Estados Unidos. Fue un dramático desarrollo debido a que las fuerzas navales japonesas impidieron el acceso hacia las fuentes de hule natural del sureste de Asia, las cuales eran necesarias para la guerra.

Debido a esa escasez de hule natural, surgió la necesidad de producir hule sintético, obteniendo como resultado accidental una cinética diferente a la polimerización en masa debido a la separación de iniciador y monómero, los cuales están en diferentes fases.

1.6.2 Descripción general del proceso

Una polimerización en emulsión convencional, es esencialmente un proceso en el cual una dispersión de monómero o mezcla de monómeros en agua, es convertida mediante una polimerización por radicales libres en una dispersión estable de partículas de polímero con diámetros menores a 1 micrómetro. El producto de una polimerización en emulsión se le denomina látex.

Los principales componentes de una polimerización en emulsión son: el medio de dispersión, emulsificante, iniciador soluble en agua y el monómero o la mezcla de monómeros. Generalmente se emplea agua como medio de dispersión, en el cuál los componentes son dispersados por medio del emulsificante. En algunas polimerizaciones que se llevan a cabo a temperaturas bajas se emplean mezclas de agua con metanol. El monómero o la mezcla de monómeros debe ser ligeramente soluble en el medio de dispersión y el iniciador debe disolverse en el medio de dispersión y no en el monómero.

El sistema de iniciador utilizado depende de la temperatura a la cual se va a llevar a cabo la polimerización. Los iniciadores disociativos tales como el persulfato de sodio y potasio son usados frecuentemente cuando la polimerización ocurre a temperaturas moderadamente altas, por encima de los 50°C.

Las polimerizaciones que se llevan a cabo a temperaturas menores de 50°C, específicamente en el intervalo de -5° a 20°C, se utilizan generalmente iniciadores redox. El metabisulfato de sodio y mezclas de peróxido de hidrogeno son típicos iniciadores redox. Este tipo de iniciadores redox tienen una aplicación extensa en la producción comercial de hule estireno-butadieno (SBR).

El emulsificante consta de moléculas que contienen al menos una parte hidrofóbica y otra hidrofílica para la formación de micelas. Los emulsificantes utilizados típicamente en las formulaciones industriales incluyen sales de sodio, de potasio, de los ácidos de cadena larga como el ácido láurico, el ácido palmítico, el ácido estéarico. La cadena hidrocarbonada es desde luego la parte hidrofóbica y el grupo carboxilo final es la parte hidrofílica.

Frecuentemente se emplean como emulsificantes los n-alquil sulfatos de sodio como el lauril sulfato de sodio y los n-alquilbencen sulfonatos de sodio como el dodecilbencensulfonato de sodio.

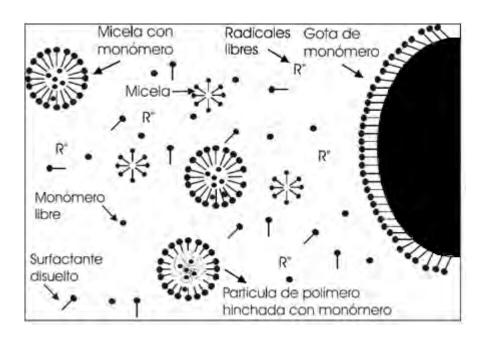
ΕI funciones emulsificante muchas cruciales juega durante polimerización: Primero, sirve para estabilizar las gotas de monómero en el medio de dispersión. Las moléculas de emulsificante son adsorbidas sobre la superficie de las gotas de monómero con sus partes hidrofílicas directamente orientadas en la fase dispersante, por lo tanto la tensión superficial entre las dos fases se reduce sustancialmente, es decir, la energía requerida para mantener las gotas de monómero individuales disminuye ayudando a la estabilización de las gotas. Segundo, de acuerdo a la teoría clásica del mecanismo de la polimerización en emulsión, la presencia del emulsificante es esencial para la formación de partículas de polímero. Y tercero; el emulsificante sirve para estabilizar las partículas de polímero que se han formado durante la polimerización. Sin la

presencia del emulsificante adecuado, las partículas de polímero pueden coalecer y por lo tanto se obtendrá una dispersión inestable.

Las moléculas de emulsificante forman agregados llamados micelas, esto sucede cuando su concentración excede un cierto valor crítico que se denomina concentración micelar crítica (C.M.C.). Una micela puede visualizarse como un agrupamiento de 50 a 100 moléculas de emulsificante con sus partes hidrofílicas directamente orientadas hacia la fase acuosa y sus partes hidrofóbicas orientadas hacia el centro de la micela. Por lo tanto, el interior de las micelas es altamente hidrofóbico haciendo factible la solubilización de cierta cantidad de monómero.

Cuando el monómero es agregado, una porción muy pequeña se disuelve en la fase acuosa (depende de la solubilidad). Otra pequeña fracción de monómero entra al interior de la micela. La mayor parte del monómero (>95%) está dispersa como gotas de monómero cuyo tamaño depende de la rapidez de agitación y la tensión en la interfase (agua- monómero). Las gotas de monómero son estabilizadas por la acción de las moléculas surfactantes absorbidas en la superficie del monómero. Las gotas de monómero tienen diámetros en el rango de 1 -100 μ m (10^3 - 10^5 nm) y la cantidad de monómero es alrededor de 10^{12} - 10^{14} gotas por Litro. La cantidad de las micelas por Litro es del orden de 10^{19} - 10^{21} y las micelas tienen un tamaño aproximado de 2-10 nm (0.002-0.001 μ m) Lo que significa que el área total de superficie para las micelas es más grande que el área de las gotas.

El iniciador se encuentra totalmente disuelto en la fase acuosa por ser soluble en agua y es ahí en donde genera los radicales libres solubles en el medio. A medida que los radicales libres reaccionan con el monómero disuelto el agua (propagación) se vuelve más difícil su solubilidad quedando la posibilidad de que se difundan al interior de: gotas o micelas (captura), o bien se precipiten en la fase acuosa. Este es el fenómeno llamado nucleación (en gotas, micelar y homogénea). Dependiendo de las características particulares del sistema reaccionante estarán presentes estas diferentes posibilidades de formación de



1.7 Técnicas de polimerización en emulsión

Un nivel adicional para la clasificación de las reacciones de polimerización está establecido de acuerdo al tipo de reactor empleado. Se tienen el reactor tanque agitado operado por lotes, semilotes y el continuo, así como el reactor tubular. ⁶

1.7.1 Reactores por lotes

Un reactor por lotes es aquel que se carga inicialmente con una formulación establecida de materias primas que reaccionarán posteriormente hasta llegar a un grado de conversión deseado. Los reactores por lotes son empleados comúnmente en homopolimerizaciones, y en general no son ideales para polimerizaciones que involucren más de un monómero por que la composición de las cadenas pueden variar cuando las reactividades de los monómeros difieren. Operando el reactor en forma de semilotes con respecto a la alimentación del monómero, la composición en bloque puede ser eliminada teóricamente, por consiguiente, las propiedades y características del polímero producido pueden ser muy diferentes para cada sistema de alimentación de monómero.

1.7.2 Reactores semicontinuos

Generalmente, la polimerización en semicontinuo (o semilotes) involucra la adición del monómero (u otra materia prima) al medio reaccionante con una rapidez de alimentación constante o variante con el tiempo durante la reacción. La adición del monómero pre enfriado durante la polimerización tiene un efecto benéfico para proporcionar un enfriamiento extra de la mezcla de reacción, para permitir un mejor control de temperatura y una mayor productividad.

La concentración del monómero en las partículas del polímero puede ser controlada a niveles donde opera el efecto gel, produciendo altas rapideces de polimerización y permite de cierto modo emplear el monómero para controlar la temperatura. Adicionalmente, la polimerización en semilotes ofrece el potencial de un mejor control de la distribución de tamaño de partícula. De esta forma la

composición de cada monómero puede ser alimentada en un reactor por lotes de forma continua o intermitente. Cabe hacer mención que el peso molecular, la frecuencia de ramificación y entrecruzamiento del polímero final producido a bajas concentraciones de monómero puede ser considerablemente grande.

Por ejemplo, en la copolimerización en emulsión del terpolímero acrilato de butilo, acetato de vinilo y metil metacrilato, la formación de geles depende en gran medida del tiempo de adición de los monómeros.

La composición controlada del copolímero puede ofrecer también ventajas en la producción de látex con diferentes morfologías, tales como la núcleo - coraza.

Existen muchas políticas de adición en semilotes que pueden utilizarse para mantener constante la composición del copolímero durante la polimerización. Es decir, todos los monómeros lentos y algunos de los monómeros rápidos se adicionan al reactor en el tiempo cero, para satisfacer las relaciones de monómero deseado y por consiguiente la composición del polímero esperado. Los monómeros rápidos se alimentan posteriormente, a rapideces de alimentación tales que tengan la relación molar de los monómeros constante. En general, para composiciones de polímero constante, estas rapideces de alimentación diferirán y variarán con el tiempo con el fin de controlar la distribución del tamaño de partícula.

1.8 Generalidades sobre suelos

El suelo, una mezcla variable de minerales, materia orgánica y agua capaz de mantener la vida vegetal en la superficie de la tierra. El suelo es el producto final de la acción de los procesos físicos, químicos y biológicos del intemperismo sobre las rocas, que produce principalmente minerales de arcillas. La porción orgánica del suelo consiste en biomasa de las plantas y animales en varias fases de descomposición. El suelo contiene espacios con aire y generalmente tiene una textura suelta.

La fracción sólida de un suelo típico tiene, aproximadamente, 5% de materia orgánica y el 95% restante de materia inorgánica.

Los suelos típicos exhiben capas distintivas llamadas horizontes, con profundidad creciente. Los horizontes se forman como resultado de interacciones complejas entre procesos que ocurren durante el intemperismo. La capa superior del suelo, que tiene típicamente varios centímetros de espesor, es conocida como horizonte A, o mantillo. Ésta es la capa de mayor actividad biológica y contiene la mayor parte de materia orgánica. Los iones metálicos y las partículas de arcilla estan sujetos a una considerable lixiviación. La siguiente capa es el horizonte B, o subsuelo. Ésta recibe material como materia orgánica, sales y partículas de arcilla lixiviadas del mantillo. El horizonte C está compuesto por las rocas originarias meteorizadas a partir de las cuales se generó el suelo.

1.8.1 Clasificación de suelos

Los suelos exhiben una gran variedad de características que se usan en su clasificación para varios propósitos, que incluyen la producción de cosechas, la construcción de caminos, la evacuación de deshechos y los perfiles del suelo. Otras características del suelo incluyen la firmeza, la facilidad de labrado, el tamaño de partículas, la permeabilidad y el grado de madurez, que es reflejo de su composición.⁸

Los suelos con propiedades similares se clasifican en grupos y subgrupos basados en su comportamiento ingenieril. Los sistemas de clasificación proporcionan un lenguaje común para expresar en forma concisa las características generales de los suelos. Como previamente se comento existen diversas clasificaciones, básicamente se emplean dos sistemas de clasificación que emplean la distribución por tamaño de grano, y la plasticidad de los suelos. Estos son el sistema de clasificación AASHTO (American Association of State Highway and Transportation Officials) y el sistema unificado de clasificación de

suelos. La primera clasificación es empleada por los departamentos de caminos, mientras que los ingenieros geotécnicos emplean el sistema unificado.

Clasificación de suelos según la Norma ASTM D-3282

| Grandes | Divisiones | | Grupo Símbolo | Los nombres típicos |
|--|---|-----------|------------------|---|
| | Gravas | Gravas | GW | Gravas finas bien clasificadas y mezclas de grava-arena, poco o nada de finos. |
| | 50% o más, de fracción gruesa retenida en | Limpieza | GP | Gravas pobremente graduadas y mezclas de gravas-arena, poco o nada de finos. |
| | malla de 4,75 mm | Gravas | GM | Gravas sedimentosas, mezclas de gravas- arena-sedimentos. |
| Suelos de grano grueso Más del 50% retenido en el 0.075 mm | (Núm. 4) | con finos | GC | Gravas arcillosas, mezclas de grava-arcilla- arena. |
| (Núm. 200) tamiz | Arenas | Arenas | SW | Arenas bien clasificadas y arenas gravas, poco o nada de finos. |
| | Mas del 50% de fracción | Limpias | SP | Arenas mal clasificadas, arenas con gravas, poco o nada de finos. |
| | gruesa pasa la malla de | Arenas | SM | Arenas limosas, mezclas de arena y sedimentos |
| | 4.75 mm(No. 4) | con finos | SC | Arenas arcillosas, mezclas arena-arcilla |
| | | | ML | Limos orgánicos, arenas muy finas, polvo de roca, arenas finas limosas o arcillas. |
| | Sedimentos Limite líquido de | | CL | Arcillas limosas orgánicas de baja a mediana plasticidad, arcillas con gravas, arcillas arenosas, arcillas limosas, arcillas pobres |
| Suelos de grano fino Más del 50% pasa a | | | OL | Sedimentos orgánicos y arcillas limosas orgánicas de baja plasticidad |
| los 0,075 mm (Núm. 200) tamiz | | | МН | Sedimentos inorgánicos, arenas finas micáceas o diatomeas o limos, limos elásticos |
| | Limos y Límite líquido s | | СН | Arcillas inorgánicas o alta plasticidad, arcillas grasas |
| | | | | Arcillas orgánicas de mediana a alta plasticidad |
| Los suelos ali | amente orgánic | os | PT | Turba, rezaga de escombro y otros suelos altamente orgánicos |

Prefijo: G = Grava, S = Arena, M = limo, C = Arcilla, O = Orgánica

Sufijo: W = bien clasificado, P = mal clasificado, M = limoso, L = baja a media compresibilidad, H = alta compresibilidad

Tabla 1.4. Clasificación de suelos unificada según ASTM.

El sistema de clasificación de suelos AASHTO fue propuesto en 1929 como el sistema de clasificación de la oficina de caminos públicos, es el actualmente empleado y fue adecuado por la ASTM (American Society for Testing Materials) en la prueba ASTM D-3282, en la tabla 1.4 se puede ver la clasificación de la ASTM.⁹

1.8.2 Compactación de suelos

En la construcción de terraplenes para carreteras, presas de tierra y muchas otras estructuras de ingeniería, los suelos deben ser compactados para incrementar sus pesos específicos y sus propiedades mecánicas.

La compactación incrementa las características de resistencias de los suelos, aumentando la capacidad de carga. La compactación también disminuye la cantidad de asentamientos indeseables de las estructuras e incrementa la estabilidad de los taludes de los terraplenes.

La compactación es la densificación del suelo por remoción de aire, para lo que se requiere energía mecánica.

El contenido de agua tiene una gran influencia en el grado de compactación de un suelo, otros factores que afectan la compactación, son desde luego el tipo de suelo y el esfuerzo de compactación (energía por unidad de volumen unitario).

1.8.3 Filtración y permeabilidad

Los suelos tienen vacios interconectados a través de los cuales el agua puede fluir de puntos de alta energía potencial a puntos de baja energía.

La permeabilidad de un suelo, es la capacidad que tiene el suelo para permitir que lo atraviese el agua. La permeabilidad de los suelos dependen de varios factores: viscosidad del fluido, distribución del tamaño de los poros, distribución granulométrica, relación de vacios, rugosidad de las partículas minerales y grado de saturación del suelo. En suelos arcillosos, la estructura juega un papel importante en la permeabilidad.

1.9 Estabilización de suelos

La estabilización de suelos es un concepto general que considera la mejora de las propiedades físicas y/o mecánicas de un suelo a través de procedimientos mecánicos y/o físico -químicos.

Un estabilizante es un producto químico, que puede ser natural de origen vegetal o sintético, que por su acción y/o combinación con el suelo, mejora una o más de sus propiedades de comportamiento, proporcionando al suelo consistencia y permeabilidad.

Los estabilizantes orgánicos se pueden obtener por ejemplo a partir de cascarilla o endospermo de semillas puras no tóxicas, naturales. Los estabilizantes sintéticos están basados en polímeros líquidos que se combinan con otras sustancias auxiliares, como agentes de humidificación y secadores, una vez que el polímero se adhiere al suelo, este se descompone por oxidación, por el calor y radiación UV, degradándose a C, CO₂, H₂O y sustancias no dañinas para el medio ambiente.

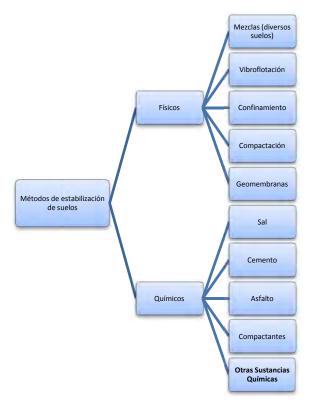


Figura 1.10. Métodos para estabilizar suelo

Los estabilizantes sintéticos pueden estar compuestos de polímeros y tienen aplicación para el control de la erosión. Estos polímeros se presentan en forma de emulsión, o de polvo, adaptándose a todo tipo de irrigación por gravedad o por aspersión.

Entre las ventajas de emplear un estabilizante, se pueden citar algunas: Gracias al estabilizador, las finas partículas de la superficie cohesionan entre ellas. Al cambiar la porosidad del suelo, disminuyen los daños debidos a las salpicaduras por la irrigación por aspersión y la erosión bajo irrigación por gravedad. Disminuyen hasta un 95% las pérdidas de suelo debidas a escurrimiento y cambian la permeabilidad del suelo.

Modelo Experimental

2 Diseño Experimental

Se busca estudiar los efectos que el agente entrecruzante, etilen glicol dimetilacrilato (EGDMA) puede provocar en el desempeño de los productos obtenidos en la terpolimerización en emulsión de acrilato de butilo (BA), acetato de vinilo (VAM) y metil metacrilato (MMA), empleando ácido metacrílico como carboxilante.

El experimento consiste en llevar a cabo varias reacciones de copolimerización en emulsión modificando la concentración del agente entrecruzante a temperatura constante (60° C) y atmósfera inerte en un reactor de laboratorio de tipo tanque agitado, operado en semilotes, seguir la cinética y observar los efectos en ella. Caracterizar los látices obtenidos y evaluar el desempeño de estos en pruebas de compresión y filtración. Las concentraciones de los monómeros y del ácido metacrílico se mantienen constantes.

Se empleó un diseño de experimentos denominado dos a la dos con tres replicas centrales, es decir se tienen dos variables a modificar, cada una en dos niveles diferentes, dando cuatro experimentos mas tres replicas centrales. (Tal como se puede ver en la tabla 2.1).

Variables

- Entrecruzante: Etilen glicol dimetil acrilato (EGDMA).
- Cantidad de dosificación de entrecruzante en la semilla.

Niveles

- Cantidad de entrecruzante (0 y 0.3 g).
- Cantidad de dosificación de entrecruzante en la semilla (50 % y 100%).

| Experimento | Entrecruzante | | Carga | a Semilla |
|-------------|---------------|--------|-------|-----------|
| E1 | - | 0 g | + | 100% |
| E2 | - | 0 g | - | 50% |
| E3 | + | 0.3 g | + | 100% |
| E4 | + | 0.3 g | - | 50% |
| E5 | +/- | 0.15 g | +/- | 75% |
| E6 | +/- | 0.15 g | +/- | 75% |
| E7 | +/- | 0.15 g | +/- | 75% |

| Variable | Niveles | |
|------------------|---------|---|
| Entrecruzante | 0.3 g | + |
| Entrecruzante | 0.0 g | ı |
| Carga on Somilla | 100 % | + |
| Carga en Semilla | 50 % | - |

Tabla 2.1 Diseño de experimentos inicial.1

Este diseño de experimentos inicial se amplió llevando a cabo cuatro experimentos mas, con la finalidad de evaluar el comportamiento del entrecruzante en niveles intermedios entre 0, 0.15 y 0.3 g de entrecruzante, teniéndose once experimentos en total (Tabla 2.3).

2.1 Equipo

Para la polimerización en emulsión se empleo un equipo compuesto por los siguientes instrumentos y accesorios.

- a) Equipo recirculador de agua de calentamiento de flujo continuo, el cuál es empleado para transferir energía calorífica al reactor de polimerización a través de la chaqueta del reactor.
- b) Reactor de vidrio de 1000mL con sistema de enchaquetado. Cuenta con tres boquillas en la parte superior. La boquilla central se utilizó para fijar el eje de la propela del agitador, una de las boquillas laterales fue empleada para colocar el termómetro de vidrio con

¹ Los símbolos + y - hacen referencia a la cantidad de entrecruzante y la cantidad dosificada en la semilla tal como lo muestra la tabla 2.1, cuando se menciona +/- se habla de las replicas centrales donde se promediaron los dos niveles, usando 0.15 g para el entrecruzante y 75% para la dosificación en la semilla.

intervalo de -10 °C a 200 °C para medir la temperatura a lo largo de la reacción. La boquilla restante se utilizó para colocar un conector con dos boquillas, las cuales sirvieron para conectar un embudo dosificador que alimente la mezcla de monómeros y para dosificar nitrógeno, el cual permitirá mantener una atmosfera inerte en el sistema de reacción.

- c) Termómetro.
- d) Agitador mecánico de propelas con termostato para fijar la velocidad de agitación.
- e) Accesorios:
 - Tapones de hule horadado.
 - Soporte para el agitador.
 - Conector de vidrio con dos boquillas (Nopal).
 - Embudo dosificador.
 - Mangueras de hule.
 - Línea de nitrógeno para burbujeo.
 - Agitador de metal.
 - Cinturón, pinzas y soporte del reactor.

2.2 Condiciones generales de experimentación

Las condiciones generales para la polimerización en emulsión se citan a continuación:

- El reactor fue operado a una temperatura constante de 60° C.
- Se emplearon como monómeros, acrilato de butilo (BA), acetato de vinilo (VAM) y metacrilato de metilo (MMA).

- El ácido metacrílico (AMA) fue empleado como carboxilante.
- Como agente entrecruzante, etilenglicol dimetacrilato (EGDMA).
- Como emulsificante, se utilizó un surfactante no iónico, "SURFACPOL EL 17.5" fabricado por POLAQUIMIA, el cual es un alcohol láurico etoxilado a 17.5 moles de óxido de etileno. Se empleó una sola concentración, 21 g (0.027 mol), muy superior a la concentración micelar crítica (CMC 4.8x10⁻⁵), alrededor de 571 veces la CMC, con la finalidad de obtener un producto estable y distribuciones estrechas de tamaño de partícula.
- Se agitó a una velocidad de agitación constante en una atmósfera inerte de nitrógeno.
- Persulfato de sodio como iniciador, una sola concentración, 1.6 g.

2.3 Formulaciones

Para el desarrollo de los experimentos se emplearon las siguientes sustancias.

| SUSTANCIA | FUNCIÓN |
|---|--------------------------------------|
| Agua (H2O) | Medio de dispersión |
| Acetato de Vinilo (VAM) | Monómero |
| Acrilato de Butilo (BA) | Monómero |
| Persulfato de Potasio (K ₂ S ₂ O ₈) | Iniciador por descomposición térmica |
| SURFACPOL EL 17.5 | Emulsificante |
| Ácido Metacrílico (AMA) | Carboxilante |
| Etilen glicol dimeta acrilato | Entrecruzante |
| Hidroquinona (HQ) | Inhibidor |

Tabla 2.2. Función de las sustancias empleadas en las reacciones de polimerización.

Las variables a evaluar son:

- Concentración del etilen glicol dimeta acrilato (EGDMA).
- Cantidad de EGDMA suministrado en la semilla y en la adición.

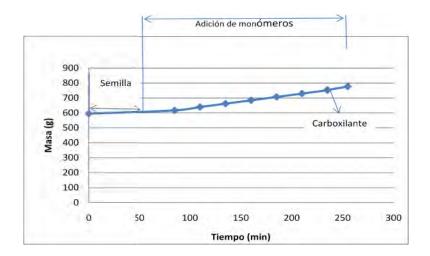


Gráfico 2.1. Dosificación al reactor en función del tiempo

Las reacciones de polimerización en emulsión se llevarón a cabo en un sistema de reacción semicontinuo, alimentando el 20 % de la mezcla de los monómeros (BA-VAM-MMA) al inicio de la reacción en conjunto con el agua y el emulsificante. El 80 % restante de los monómeros se agregó después de una hora de comenzar la semilla de reacción, añadiendo la mezcla a una rapidez de 1mL/min aproximadamente, hasta completar un total de 3 horas y 45 minutos de adición.

A las 4 horas 30 minutos de haber comenzado la reacción se añade el carboxilante, cabe señalar que este debe añadirse cuando falte monómero por añadir, puesto que en experimentaciones previas se observó que los látices presentaban cierta inestabilidad y tendían a coagular.

En cuanto al entrecruzante (EGDMA) se agrega dependiendo del experimento, se añade al inicio ya sea en la semilla o en la dosificación de monómeros.

Inicialmente se realizaron cuatro reacciones de prueba, con el fin de conocer el sistema de polimerización, las posibles fallas del sistema y sobretodo, familiarizarse con el proceso de polimerización en emulsión por la técnica de semilotes, así como con las técnicas analíticas y de caracterización.

En total se realizaron once experimentos como se muestra en la tabla 2.3, donde se puede ver la formulación de cada uno de los experimentos en porcentaje en masa. Se puede ver que para todos los experimentos la composición de monómeros se mantuvo constante. (Tabla 2.4).

| | Composición (% W/W) | | | | | | | | | | |
|---------------------------------------|---------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Materias Primas | Reacción | | | | | | | | | | |
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
| Acetato de Vinilo (VAM) | 14.55 | 14.55 | 14.55 | 14.55 | 14.55 | 14.55 | 14.55 | 14.55 | 14.55 | 14.55 | 14.55 |
| Acrilato de Butilo (BA) | 4.85 | 4.85 | 4.85 | 4.85 | 4.85 | 4.85 | 4.85 | 4.85 | 4.85 | 4.85 | 4.85 |
| Metil metacritao (MMA) | 4.85 | 4.85 | 4.85 | 4.85 | 4.85 | 4.85 | 4.85 | 4.85 | 4.85 | 4.85 | 4.85 |
| Agua desionizada | 72.76 | 72.76 | 72.76 | 72.76 | 72.75 | 72.75 | 72.75 | 72.74 | 72.74 | 72.74 | 72.74 |
| Emulsificante (EL17.5) | 2.55 | 2.55 | 2.55 | 2.55 | 2.55 | 2.55 | 2.55 | 2.55 | 2.55 | 2.55 | 2.55 |
| Iniciador (PPS) | 0.19 | 0.19 | 0.19 | 0.19 | 0.19 | 0.19 | 0.19 | 0.19 | 0.19 | 0.19 | 0.19 |
| Etilen glicol dimeta acrilato (EGDMA) | 0.00 | 0.00 | 0.01 | 0.01 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.03 | 0.03 | 0.04 | 0.04 |
| Ácido Metacrílico | 0.24 | 0.24 | 0.24 | 0.24 | 0.24 | 0.24 | 0.24 | 0.24 | 0.24 | 0.24 | 0.24 |
| Porcentaje en Semilla de EGDMA | 50 | 100 | 50 | 100 | 75 | 75 | 75 | 50 | 100 | 50 | 100 |
| Total del lote | 100.00 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |

Tabla 2.3. Secuencia de experimentos (composición en porciento masa)

| Materias Primas | Peso (g) | % W/W | | |
|-------------------------|----------|-------|--|--|
| Acetato de Vinilo (VAM) | 120 | 60 | | |
| Acrilato de Butilo (BA) | 40 | 20 | | |
| Metil metacritao (MMA) | 40 | 20 | | |
| Total del lote | 200 | 100 | | |

Tabla 2.4. Composición de monómeros

Considerando el total de monómeros como un cien por ciento, la tabla 2.2 se puede expresar en partes por ciento de monómero, phm (parts per hundred monomer) (Tabla 2.5).

| | | | | | Composi | ción (% W | en phm) | | | | |
|---|--------|----------|--------|--------|---------|-----------|---------|--------|--------|--------|--------|
| Materias Primas | | Reacción | | | | | | | | | |
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
| Acetato de Vinilo (VAM) | 60.00 | 60.00 | 60.00 | 60.00 | 60.00 | 60.00 | 60.00 | 60.00 | 60.00 | 60.00 | 60.00 |
| Acrilato de Butilo (BA) | 20.00 | 20.00 | 20.00 | 20.00 | 20.00 | 20.00 | 20.00 | 20.00 | 20.00 | 20.00 | 20.00 |
| Metil metacritao (MMA) | 20.00 | 20.00 | 20.00 | 20.00 | 20.00 | 20.00 | 20.00 | 20.00 | 20.00 | 20.00 | 20.00 |
| | 300.00 | 300.00 | 300.00 | 300.00 | 300.00 | 300.00 | 300.00 | 300.00 | 300.00 | 300.00 | 300.00 |
| Agua desionizada | | | | | | | | | | | |
| | 10.50 | 10.50 | 10.50 | 10.50 | 10.50 | 10.50 | 10.50 | 10.50 | 10.50 | 10.50 | 10.50 |
| Emulsificante (EL17.5) | | | | | | | | | | | |
| | 0.80 | 0.80 | 0.80 | 0.80 | 0.80 | 0.80 | 0.80 | 0.80 | 0.80 | 0.80 | 0.80 |
| Iniciador (PPS) | | | | | | | | | | | |
| Etilen glicol dimeta acrilato (EGDMA) | 0.00 | 0.00 | 0.04 | 0.04 | 0.08 | 0.08 | 0.08 | 0.11 | 0.11 | 0.15 | 0.15 |
| | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 |
| Ácido Metacrílico | | | | | | | | | | | |
| Porcentaje en Semilla de EGDMA | 50 | 100 | 50 | 100 | 75 | 75 | 75 | 50 | 100 | 50 | 100 |
| | 412.30 | 412.30 | 412.34 | 412.34 | 412.38 | 412.38 | 412.38 | 412.41 | 412.41 | 412.45 | 412.45 |
| Total del lote | | | | | | | | | | | |

Tabla 2.5. Secuencia de experimentos (composición en porciento masa en phm)

| | | | | | Compos | sición (% | MOL) | | | | |
|-------------------------------|----------|--------|--------|--------|--------|-----------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Materias Primas | Reacción | | | | | | | | | | |
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
| Acetato de Vinilo (VAM) | 3.93 | 3.93 | 3.93 | 3.93 | 3.93 | 3.93 | 3.93 | 3.93 | 3.93 | 3.93 | 3.93 |
| Acrilato de Butilo (BA) | 0.88 | 0.88 | 0.88 | 0.88 | 0.88 | 0.88 | 0.88 | 0.88 | 0.88 | 0.88 | 0.88 |
| Metil metacritao (MMA) | 1.13 | 1.13 | 1.13 | 1.13 | 1.13 | 1.13 | 1.13 | 1.13 | 1.13 | 1.13 | 1.13 |
| Agua desionizada | 93.92 | 93.92 | 93.92 | 93.92 | 93.92 | 93.92 | 93.92 | 93.92 | 93.92 | 93.92 | 93.92 |
| Emulsificante (EL17.5) | 0.06 | 0.06 | 0.06 | 0.06 | 0.06 | 0.06 | 0.06 | 0.06 | 0.06 | 0.06 | 0.06 |
| Iniciador (PPS) | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 |
| Etilen glicol dimeta acrilato | | | | | | | | | | | |
| (EGDMA) | 0 | 0 | 0.001 | 0.001 | 0.002 | 0.002 | 0.002 | 0.003 | 0.003 | 0.004 | 0.004 |
| Ácido Metacrílico | 0.07 | 0.07 | 0.07 | 0.07 | 0.07 | 0.07 | 0.07 | 0.07 | 0.07 | 0.07 | 0.07 |
| Porcentaje en Semilla | · | | | | | | | | · | | · |
| de EGDMA (%) | 100 | 50 | 100 | 50 | 75 | 75 | 75 | 100 | 50 | 100 | 50 |
| Total del lote | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 |

 Tabla 2.6.
 Secuencia de experimentos (composición en porciento mol)

2.4 Determinaciones experimentales

A partir de las muestras obtenidas del reactor, se siguió la cinética de reacción, por evaporación en la estufa de vacío de la parte volátil de las mismas

relacionadas con el avance de la reacción; agregando hidroquinona para detener la reacción.

Se empleó el método de gravimetría, con el cual se obtuvo la cantidad de sólidos de polímero respecto al tiempo y el grado de conversión de reacción contra tiempo.

Se determinó el tamaño de partícula por medio de dispersión de luz en un equipo Malvern, modelo Mastersizer 2000 a un índice de refracción de 1.474 (Acrilato de Butilo).

Se prepararon probetas de tierra mezcladas con una pequeña cantidad de látex diluido, variando la concentración del látex, secadas al ambiente, para posteriormente ya secas hacerle pruebas de compresión.

Se realizaron probetas de tierra mezcladas con una pequeña cantidad de látex diluido, variando la concentración del látex, secadas al ambiente, para posteriormente ya secas hacer pruebas de filtración.

2.5 Procedimiento

2.5.1 Gravimetría para determinar el porcentaje de sólidos y grado de conversión

Este método de prueba es aplicable para el caso de reacciones de polimerización y copolimerización que utilizan monómeros volátiles, sirve para determinar el porcentaje de sólidos en la muestra de reacción así como el avance de la reacción, todo mediante diferencia de pesadas así como la cantidad de monómero que ha reaccionado.

Esta técnica se basa principalmente en conocer la cantidad de una cierta sustancia contenida en una mezcla, a través de una separación física o química seguida de una diferencia de pesadas. En el experimento, esta diferencia de pesadas englobaría la de la muestra de látex, después de una separación de los

componentes volátiles, que se evaluaran en cierta proporción de la muestra para obtener porcentaje de sólidos.

El porcentaje de sólidos se calculó directamente de las muestras tomadas en el transcurso de la polimerización de acuerdo a la siguiente expresión:

%
$$S \circ lidos = \frac{W_2 - W_0}{W_1 - W_0} x 100$$

Donde:

W₀ es la masa de la charola seca.

W₁ es la masa de la charola con la muestra de látex.

W₂ es la masa de la charola con la muestra de látex después de permancer en la estufa.

Los sólidos del sistema de reacción englobarían las siguientes sustancias presentes en la reacción: persulfato de potasio (PPS), surfactante SURFACPOL EL 17.5, hidroquinona (HQ), y cuando hayan reaccionado, acetato de vinilo, acrilato de butilo, metil metacrilato, etilen glicol dimeta acrilato (EGDMA) y ácido meta acrílico.

La técnica de gravimetría permite determinar el grado de conversión debido a que se puede conocer la cantidad de monómero que no ha reaccionado.

La ecuación para el cálculo de la conversión instantánea se obtiene de la siguiente manera:

% Sólidos =
$$\frac{E + I + C + M_t \cdot X}{H_2O + E + I + C + M_0 + F_m \cdot \rho_m \cdot t} \times 100$$

Donde:

M_t es la masa total de monómeros añadido (200 g).

M₀ es la masa de monómeros añadida en la semilla (20 g).

X es la conversión de la reacción.

t es el tiempo de adición (min).

F_m es la rapidez de adición de monómero (mL/min).

 ρ_{m} es la densidad de la mezcla de monómeros de 0.9396 (g/mL).

E es la masa de emulsificante (g).

I es la masa de iniciador (g).

C es la masa del carboxilante (g).

$$M_t = M_0 + F_m \cdot \rho_m \cdot t$$

Despejando la conversión (X) se obtiene:

$$X = \frac{[(\% solidos/100)(H_2O + E + I + C + M_0 + F_m \cdot \rho_m \cdot t)] - E - I - C}{M_t}$$

El grado de conversión o el porcentaje de conversión para una reacción de polimerización proporcionan información para obtener la historia de la reacción o la curva cinética graficando el porcentaje de conversión en función del tiempo, tal como se puede apreciar en las gráficas 3.4.1, 3.4.2 y 3.4.3 del capítulo 3.

2.5.2 Distribución y tamaños de partículas por dispersión de luz

Para la determinación de los diámetros de partícula se utilizó un equipo analizador de tamaños de partículas marca Malvern, modelo Mastersizer 2000. Con la ayuda de este aparato se determinan diámetros de partículas dentro de un intervalo de operación es de 0.02 μm a 2000 μm. Donde según la configuración que se le asigne al software este podrá medir las partículas de látex como partículas huecas, sólidas ó ambas. Se utilizará principalmente en este trabajo para partículas sólidas. El índice de refracción empleado fue de 1.474 que corresponde a un polímero acrílico.

La muestra a analizar se dispersa en agua, se coloca en la celda de vidrio y ésta a su vez se coloca en la cámara portacelda en donde se hace incidir un rayo.

Las fluctuaciones en la intensidad de la luz dispersada se miden a diferentes ángulos y se correlacionan con el tamaño de partícula mediante el sistema operativo del equipo.

El método más sencillo de expresar el tamaño de una partícula es simplemente usar cierto diámetro promedio, como típico para todas las partículas en una muestra. La partícula tendrá, también un área superficial media, un área proyectada media o un tamaño medio lineal.

Expresión para diámetros promedios:

$$\overline{D}_{n,m} = \left\langle \frac{\sum N_i \cdot D_i^{n}}{\sum N_i \cdot D_i^{m}} \right\rangle^{1/(n-m)}$$

En la tabla 2.7 se muestran los tipos de diámetros promedios empleados en esta caracterización, para determinar el diámetro medio de las partículas del látex. El $D_{4,3}$ da prioridad a partículas de mayor diámetro que el $D_{3,2}$.

| Tipo de Diámetro promedio | Símbolo | Ecuación | Usos posibles del diámetro promedio |
|---------------------------------------|------------------|--|--|
| Volumen- Superficie o media Sauter | D _{3,2} | $\overline{D}_{3,2} = \left\langle \frac{\sum_{i} N_{i} \cdot D_{i}^{3}}{\sum_{i} N_{i} \cdot D_{i}^{2}} \right\rangle$ | Estudios de eficiencia, transferencia de masa, reacciones catalíticas. |
| Volume Weighted Mean | D _{4,3} | $\overline{\mathbf{D}}_{4,3} = \left\langle \frac{\sum_{i} \mathbf{N}_{i} \cdot \mathbf{D}_{i}^{4}}{\sum_{i} \mathbf{N}_{i} \cdot \mathbf{D}_{i}^{3}} \right\rangle$ | Dispersión de luz |

Tabla 2.7 Diferentes tipos de diámetros empleados

2.5.3 Determinación de la temperatura de transición vítrea del látex obtenido mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La calorimetría diferencial de barrido (DSC por sus siglas en inglés) es un método con el cual se miden los cambios de flujo de energía de un material al calentarlo, asociados a un cambio de fase, que puede ser endotérmico o exotérmico dependiendo del fenómeno asociado e esa temperatura.

Mediante esta técnica se mide específicamente la temperatura y los flujos de calor asociados a las transiciones de los materiales, estas mediciones proporcionan información cualitativa y cuantitativa de procesos endotérmicos o exotérmicos, así como cambios en su capacidad calorífica.

En general, los fenómenos físicos que se pueden estudiar son la fusión, cristalización, sublimación, transición vítrea, transiciones de fase en cristal líquido. Los fenómenos químicos que se pueden estudiar son la descomposición, polimerización, deshidratación y reacciones en estado sólido y líquido.

El método consiste en calentar simultáneamente, dentro de un horno, la muestra contenida en un portamuestras que por lo general es de aluminio y una referencia.

En la gráfica obtenida de flujo de Calor contra temperatura, si se obtiene el área bajo la curva generada en las transiciones y se toma en cuenta el peso de la muestra, se conoce la cantidad de calor asociado al fenómeno, que es una propiedad importante del material. Se puede calcular por ejemplo, cuánta energía se generará cuando determinada cantidad de material forma una estructura cristalina.





2.5.5 Prueba de filtración y permeabilidad de suelo

Teóricamente, la permeabilidad de los suelos depende de dos factores principalmente: primero, las características del fluido: viscosidad, tensión superficial, densidad, ángulo de contacto; y segundo, de las propiedades de las partículas de suelo: distribución del tamaño de los poros, distribución granulométrica, relación de vacios, rugosidad de las partículas minerales, empaquetamiento, intersticios, formas de los granos, distribución de los tamaños de partícula y grado de saturación del suelo. Cabe señalar que de estas propiedades solo se estudiaron algunas.

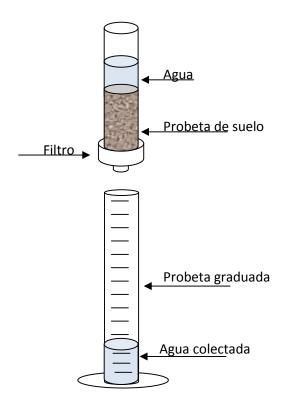


Figura 2.3. Sistema para la prueba de filtración

En los suelos arcillosos, la estructura juega un papel importante en la permeabilidad, otro factor en suelos arcillosos es la concentración iónica y el espesor de las capas de agua adheridas a las partículas de arcilla.

La prueba de filtración tiene como objetivo principal ver que tanto afecta la presencia del látex en el suelo a la retención de agua y la filtración de la misma, dicha prueba se llevo a cabo bajo las siguientes condiciones.

Se prepararon probetas de tierra dentro de un envase cilíndrico de PET de 6.5 cm de diámetro por 12 cm de largo, las cuales fueron preparadas con 160 g de tierra y 27 g de látex diluido al 4 %, 6 % y 8% de sólidos, se preparó una mezcla y se dejaron secar por 15 días, posteriormente se les colocó un papel filtro en la parte baja del envase y se añadieron cuidadosamente 250 mL de agua, midiendo el tiempo y contabilizando mediante una probeta el volumen de agua que la muestra de suelo lograba filtrar, tal como lo muestra la Figura 2.3.

Operando de esta manera la determinación de permeabilidad hidráulica del suelo se efectuó mediante la técnica llamada prueba de carga variable.

El suministro de agua no es continuo, de tal manera que la diferencia de carga entre la entrada y salida es variable durante el periodo de prueba. Después que se ha establecido una cantidad de agua constante, el agua es recolectada en una probeta graduada durante un cierto tiempo. Matemáticamente se puede expresar como sigue:

$$dQ = \frac{dV}{dt} = -a\left(\frac{dh}{dt}\right)$$

$$-a\left(\frac{dh}{dt}\right) = k i A$$

$$i = \frac{h}{L}$$

$$-a\left(\frac{dh}{dt}\right) = k \frac{h}{L} A$$

$$-a\left(\frac{h}{dt}\right) = k \frac{h}{L} A$$

$$-a\left(\frac{h}{dt}\right) = k \frac{h}{L} A$$

Para calcular la permeabilidad mediante la prueba de carga variable, se integra la ecuación anterior y se tiene lo siguiente:

$$k = \left(\frac{aL}{A(t_2 - t_1)}\right) \left(Ln\frac{h_1}{h_2}\right)$$

Donde:

A es el área transversal del objeto en estudio.

a es el área transversal del dispositivo que suministra el flujo.

L es la longitud del espécimen.

h₁ es la altura inicial y h₂ es la altura al final de la prueba.

Tal como se puede apreciar en la Figura 2.4.

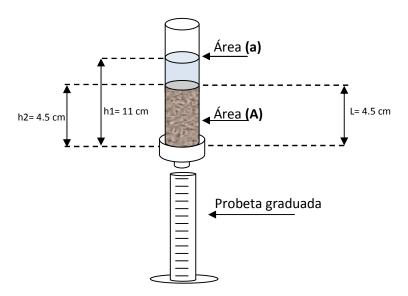


Figura 2.4. Equipo empleado para la prueba de filtración y permeabilidad.

Para este caso el área transversal del dispositivo que suministra el flujo y el área transversal del espécimen es la misma (diámetro de 6.5 cm).

3. Resultados Experimentales

La parte experimental se desarrolló en la Facultad de Química, edificio D, laboratorio D-324.

3.1. Caracterización de la tierra

Se trata de una arena volcánica tomada del área de las faldas del Ajusco del volcán Xitle, se seleccionó este tipo de suelo puesto que se observo un alto contenido en finos. Se tomaron muestras aleatoriamente de diferentes lugares y se mezclo bien.

Se realizó previamente un análisis de fracción hueca, con la finalidad de conocer el volumen disponible en los poros existentes entre las partículas de la tierra.

Para la prueba de fracción hueca se inició calculando la densidad de bulto de la tierra (ρ_B), esto se hizo pesándose una probeta con 100 mL de tierra y se obtuvo una densidad de 1.4305 g/mL.

Posteriormente se agregó agua hasta que la tierra en la probeta estuviera totalmente húmeda y antes de que esta se inundara, por diferencia de peso y con la densidad, se obtuvo una fracción hueca en volumen del 39 %.

| | Escala de | Apertura | ıra Fracciones en la criba | | | Acumulativo |
|-------|-------------------------|-----------------|----------------------------|--------|--------------------------|-------------------|
| Malla | tamaño de criba (µm) | Nominal (µm) | Peso (g) | % peso | Acumulativo de finos (%) | de gruesos (%) |
| | 841 | 841 | 0.5 | 0.5 | 100 | 0.5 |
| 20 | -295 | 841 | 5.7 | 5.69 | 99.5 | 6.19 |
| 30 | -166 | 546 | 20.1 | 20.08 | 93.81 | 26.27 |
| 40 | -130 | 380 | 29 | 28.97 | 73.73 | 55.24 |
| 60 | -101 | 250 | 21.5 | 21.48 | 44.76 | 76.72 |
| 100 | -38 | 149 | 10.6 | 10.59 | 23.28 | 87.31 |
| 140 | -36 | 111 | 6.7 | 6.69 | 12.69 | 94.01 |
| 200 | -12 | 75 | 2.6 | 2.6 | 5.99 | 96.6 |
| 230 | -63 | 63 | 3.4 | 3.4 | 3.4 | 100 |

Tabla 3.1. Caracterización del suelo (ASTM D-6913).

Así como también se efectuó un tamizado para conocer la distribución de tamaño de partícula de acuerdo a la norma ASTM-D6913. Se tamizaron 100 g de

arena volcánica alrededor de 30 min en el tamizador eléctrico ro tap rx-29 del laboratorio de fundición de arenas (tabla 3.1 y gráfico 3.1).

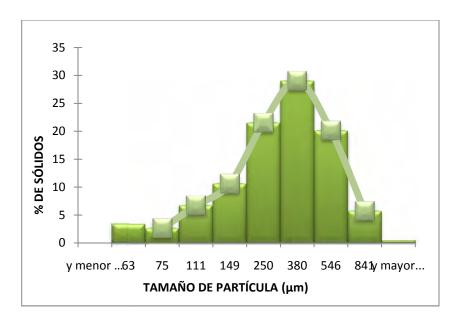


Gráfico 3.1. Distribución de tamaño de partícula del suelo en estudio.

De acuerdo a la clasificación de suelos de la norma ASTM D-3282 el tipo de arena empleada esta dentro de la clasificación de suelos de grano fino.

3.2. Síntesis de látex

Se llevaron a cabo once polimerizaciones, las cuales fueron realizadas en un sistema de reacción semicontinuo, alimentando el 20 % de la mezcla de los monómeros (BA-VAM-MMA) al inicio de la reacción en conjunto con el agua y el emulsificante. El 80 % restante de los monómeros se agregó después de una hora de comenzar la semilla de reacción, añadiendo la mezcla a una rapidez de 1mL/min aproximadamente, hasta completar un total de 3 horas y 45 minutos de adición.

A las 4 horas 30 minutos de haber comenzado la reacción se añade el ácido metacrílico. En cuanto al entrecruzante (EGDMA) se agrega dependiendo del experimento, se añade al inicio ya sea en la semilla o en la dosificación de monómeros.

3.2.1. Formulaciones

Como se mencionó en el capitulo anterior, las variables a modificar son la cantidad de entrecruzante y la cantidad dosificada en la semilla y en la adición.

| | VAM | ВА | MMA | EGDMA | % Semilla EGDMA |
|----------|-----|----|-----|--------|-----------------|
| Látex 1 | 60 | 20 | 20 | 0 | 100 |
| Látex 2 | 60 | 20 | 20 | 0 | 50 |
| Látex 3 | 60 | 20 | 20 | 0.0375 | 100 |
| Látex 4 | 60 | 20 | 20 | 0.0375 | 50 |
| Látex 5 | 60 | 20 | 20 | 0.075 | 75 |
| Látex 6 | 60 | 20 | 20 | 0.075 | 75 |
| Látex 7 | 60 | 20 | 20 | 0.075 | 75 |
| Látex 8 | 60 | 20 | 20 | 0.1125 | 100 |
| Látex 9 | 60 | 20 | 20 | 0.1125 | 50 |
| Látex 10 | 60 | 20 | 20 | 0.15 | 100 |
| Látex 11 | 60 | 20 | 20 | 0.15 | 50 |

Tabla 3.2. Formulaciones resumidas en phm.

En la tabla 3.2 se muestra brevemente las formulaciones de las once reacciones.

3.3. Determinaciones experimentales

Se siguió el curso de la reacción por muestras obtenidas en el reactor a diferentes intervalos de tiempo, para determinar la cantidad de sólidos y el grado de conversión por el método de gravimetría.

Se determinó el tamaño de partícula por medio de dispersión de luz, se realizó un análisis térmico mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC), además se realizaron probetas de tierra mezcladas con una ligera cantidad de látex diluido, para realizar pruebas de concentración y filtración.

3.3.1. Porciento de sólidos y avance de reacción

A continuación se muestra la gravimetría para el primer experimento (tabla 3.3), donde se puede apreciar el porcentaje de sólidos y la conversión de la reacción.

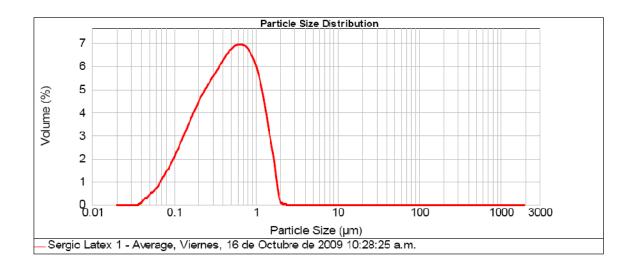
| No. De charola | Tiempo (min) | % Sólidos | Conversión (x) % |
|----------------|-----------------|-----------|---------------------|
| 1 | 60 | 0.037 | 0.74% |
| 2 | 85 | 0.066 | 10.54% |
| 3 | 110 | 0.071 | 12.19% |
| 4 | 135 | 0.085 | 16.83% |
| 5 | 160 | 0.115 | 26.88% |
| 6 | 185 | 0.127 | 30.99% |
| 7 | 210 | 0.128 | 31.43% |
| 8 | 235 | 0.150 | 38.47% |
| 9 | 260 | 0.157 | 41.05% |
| 10 | 285 | 0.178 | 61.95% |
| 11 | 310 | 0.179 | 62.31% |
| 12 | 335 | 0.190 | 66.88% |
| 13 | 360 | 0.171 | 59.21% |
| 14 | 385 | 0.183 | 64.11% |
| 15 | 410 | 0.195 | 68.71% |
| 16 | 435 | 0.192 | 67.79% |
| 17 | 460 | 0.217 | 78.05% |
| 18 | 485 | 0.260 | 95.60% |

Tabla 3.3 Gravimetría látex 1.

Para los demás látex se puede apreciar la tabla 3.4, donde se muestra el porciento de sólidos y la conversión para cada experimentación.

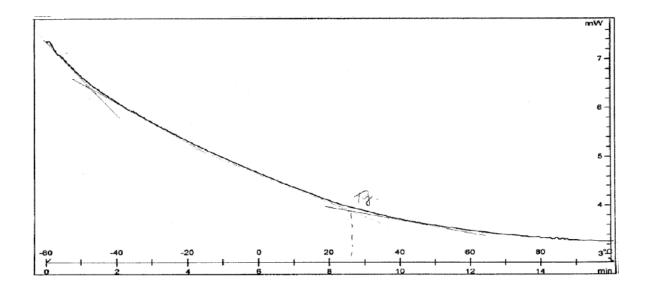
| | EGDMA (% phm) | % Semilla EGDMA | % Sólidos | Conversión |
|----------|------------------|--------------------|-----------|------------|
| Látex 1 | 0.00% | 100% | 25.99% | 95.60% |
| Látex 2 | 0.00% | 50% | 22.67% | 81.93% |
| Látex 3 | 0.0375% | 100% | 26.01% | 95.67% |
| Látex 4 | 0.0375% | 50% | 23.55% | 80.73% |
| Látex 5 | 0.075% | 75% | 19.36% | 68.33% |
| Látex 6 | 0.075% | 75% | 21.06% | 75.31% |
| Látex 7 | 0.075% | 75% | 24.76% | 90.55% |
| Látex 8 | 0.1125% | 100% | 23.18% | 84.05% |
| Látex 9 | 0.1125% | 50% | 22.38% | 80.73% |
| Látex 10 | 0.15% | 100% | 24.82% | 90.77% |
| Látex 11 | 0.15% | 50% | 10.91% | 33.56% |

Tabla 3.4 Porciento de sólidos y porciento de conversión.



| Dispersión de luz | | | | |
|--------------------|-------|-------|-----|------|
| Dispersion de iliz | D: | | -1- | |
| | DISDE | rsion | ae | 1117 |

| Distribución de tamaño de partícula | | | | | Diámetros medios | | FORMA | % | | | |
|-------------------------------------|-------|--------------|--------------|--------|---------------------|-------------------|--------|---------------|---------|---|---------|
| Látex | Nodos | Prime | r modo (μr | n) | Segund | Segundo modo (μm) | | D[3,2] D[4,3] | | EGDMA (% phm) | Semilla |
| | | Punto inicio | Punto fin | Máximo | Punto inicio | Punto fin | Máximo | (μm) | (μm) | (,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,, | EGDMA |
| 1 | 1 | 0.04 | 2.00 | 0.60 | | | | 0.291 | 0.561 | 0.00% | 100% |
| 2 | 1 | 0.037 | 1.10 | 0.15 | | | | 0.147 | 0.260 | 0.00% | 50% |
| 3 | 2 | 0.04 | 1.80 | 0.23 | 40.00 | 300.00 | 120.00 | 0.251 | 41.489 | 0.0375% | 100% |
| 4 | 1 | 0.03 | 3.00 | 0.14 | | | | 0.117 | 0.194 | 0.0375% | 50% |
| 5 | 1 | 0.04 | 2 | 0.35 | 70 | 400 | 170 | 0.606 | 105.828 | 0.075% | 75% |
| 6 | 2 | 0.04 | 2.00 | 0.30 | 80 | 450 | 185 | 0.427 | 95.902 | 0.075% | 75% |
| 7 | 2 | 0.04 | 1.20 | 0.20 | 70 | 400 | 190 | 0.213 | 54.003 | 0.075% | 75% |
| 8 | 2 | 0.04 | 1.00 | 0.18 | 1.00 | 300.00 | 130.00 | 0.217 | 30.138 | 0.1125% | 100% |
| 9 | 2 | 0.37 | 0.40 | 0.15 | 0.40 | 2.00 | 0.75 | 0.124 | 0.232 | 0.1125% | 50% |
| 10 | 1 | 0.10 | 3.00 | 0.35 | | | | 0.337 | 0.453 | 0.15% | 100% |
| 11 | 2 | 0.05 | 0.60 | 0.17 | 60 | 400 | 150 | 0.271 | 71.173 | 0.15% | 50% |



3.3.4. Prueba de compresión

Se elaboraron probetas con arena seca y látex a diferentes concentraciones (4%, 6% y 8%), estas probetas son sometidas a una prueba de compresión.

Los resultados obtenidos de la prueba de compresión se muestran en la tabla 3.6.

| | Co | ompresión (p | | | | |
|-----------------------|------|--------------|------|-----------------|-----------|--|
| Porcentaje % Látex | 4% | 6% | 8% | EGDMA(% phm) | % Semilla | |
| L1 | 15.8 | 39.6 | 44 | 0.00% | 100 | |
| L2 | 15.4 | 39.6 | 43 | 0.00% | 50 | |
| L3 | 8 | 9.9 | 25.2 | 0.04% | 100 | |
| L4 | 22 | 25.2 | 33.4 | 0.04% | 50 | |
| L5 | 2.2 | 12.3 | 13.6 | 0.08% | 75 | |
| L6 | 1.2 | 1.6 | 4 | 0.08% | 75 | |
| L7 | 28.6 | 38.2 | 47 | 0.08% | 75 | |
| L8 | 12.1 | 17.4 | 33 | 0.11% | 100 | |
| L9 | 19.4 | 39.8 | 41.4 | 0.11% | 50 | |
| L10 | 48 | 50.4 | 71 | 0.15% | 100 | |
| L11 | 3.8 | 12 | 17.8 | 0.15% | 50 | |

Tabla 3.6. Resultados de la prueba de compresión.

3.3.5. Prueba de filtración y permeabilidad

La prueba de filtración tiene como objetivo principal ver que tanto afecta la presencia del látex en el suelo a la retención de agua y la filtración de la misma.

De la prueba de permeabilidad se obtuvieron los siguientes resultados, en la tabla 3.7 y 3.8 se muestran los mililitros filtrados por las probetas de látex – arena y los mililitros retenidos en las probetas respectivamente; en la tabla 3.9 se muestra la permeabilidad de las mismas.

La retención o mL retenidos son calculados de la siguiente manera; dado que se dosificaron 250 mL, los mL retenidos son igual a 250 mL – mL filtrados.

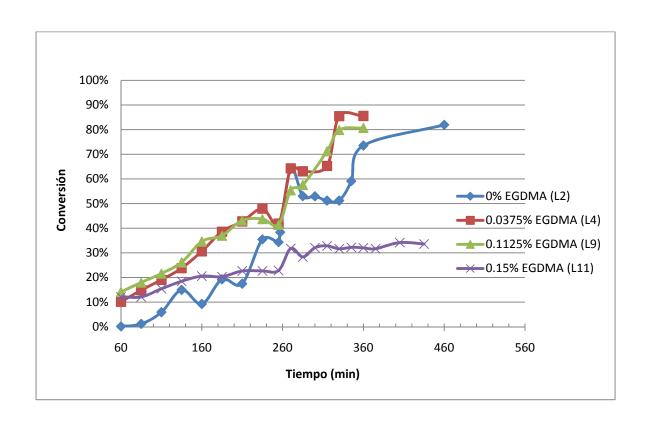
| D | | mL Filtrados | E0DMA(0/ | | | |
|-----------------------|-----|--------------|----------|-----------------|-----------|--|
| Porcentaje % Látex | 4% | 6% | 8% | EGDMA(% phm) | % Semilla | |
| L1 | 176 | 182 | 174 | 0.00% | 100 | |
| L2 | 180 | 192 | 194 | 0.00% | 50 | |
| L3 | 162 | 164 | 168 | 0.04% | 100 | |
| L4 | 174 | 180 | 184 | 0.04% | 50 | |
| L5 | 174 | 176 | 194 | 0.08% | 75 | |
| L6 | 176 | 190 | 176 | 0.08% | 75 | |
| L7 | 178 | 182 | 198 | 0.08% | 75 | |
| L8 | 178 | 178 | 190 | 0.11% | 100 | |
| L9 | 182 | 186 | 190 | 0.11% | 50 | |
| L10 | 180 | 182 | 168 | 0.15% | 100 | |
| L11 | 186 | 222 | 170 | 0.15% | 50 | |

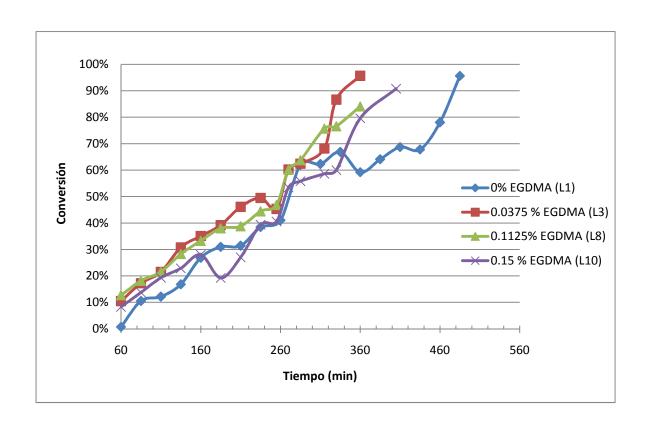
 Tabla 3.7. Resultados prueba de filtración (mL filtrados)

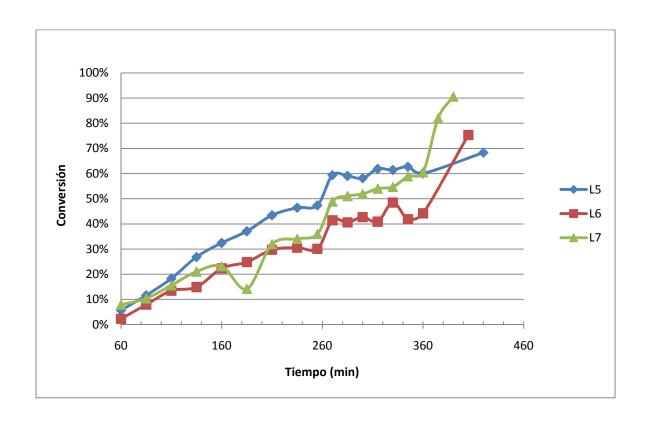
| Domontoio | ı | nL Retenidos | EODMA(0/ | | | |
|-----------------------|----|--------------|----------|-----------------|-----------|--|
| Porcentaje % Látex | 4% | 6% | 8% | EGDMA(% phm) | % Semilla | |
| L1 | 74 | 68 | 76 | 0.00% | 100 | |
| L2 | 70 | 58 | 56 | 0.00% | 50 | |
| L3 | 88 | 86 | 82 | 0.04% | 100 | |
| L4 | 76 | 70 | 66 | 0.04% | 50 | |
| L5 | 76 | 74 | 56 | 0.08% | 75 | |
| L6 | 74 | 60 | 74 | 0.08% | 75 | |
| L7 | 72 | 68 | 52 | 0.08% | 75 | |
| L8 | 72 | 72 | 60 | 0.11% | 100 | |
| L9 | 68 | 64 | 60 | 0.11% | 50 | |
| L10 | 70 | 68 | 82 | 0.15% | 100 | |
| L11 | 64 | 28 | 80 | 0.15% | 50 | |

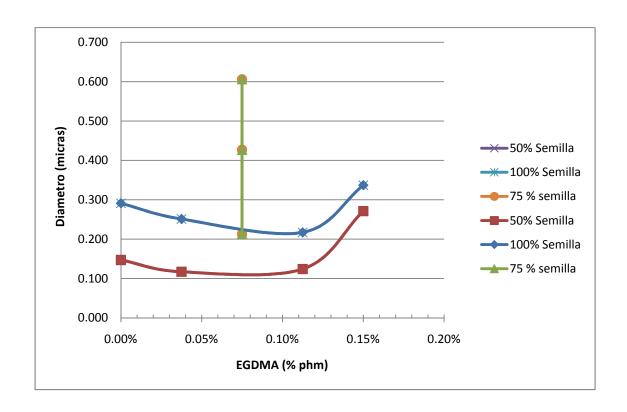
Tabla 3.8. Resultados prueba de filtración (mL retenidos en el espécimen)

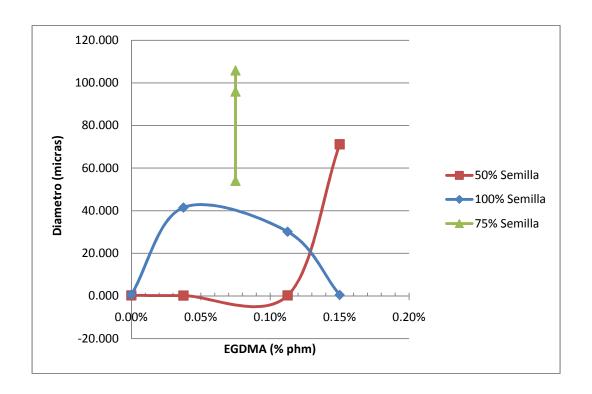
| Porcentaje | Perm | Permeabilidad k (cm/s) | | | 0/ O amailla |
|------------|--------|------------------------|--------|-----------------|---------------------|
| % Látex | 4% | 6% | 8% | EGDMA(% phm) | % Semilla |
| L1 | 0.0268 | 0.0286 | 0.0273 | 0.00% | 100 |
| L2 | 0.0268 | 0.0281 | 0.0134 | 0.00% | 50 |
| L3 | 0.0815 | 0.0513 | 0.049 | 0.04% | 100 |
| L4 | 0.0617 | 0.06 | 0.0504 | 0.04% | 50 |
| L5 | 0.0586 | 0.0256 | 0.0107 | 0.08% | 75 |
| L6 | 0.0736 | 0.0335 | 0.0223 | 0.08% | 75 |
| L7 | 0.0621 | 0.0339 | 0.0266 | 0.08% | 75 |
| L8 | 0.0612 | 0.0581 | 0.0494 | 0.11% | 100 |
| L9 | 0.0658 | 0.0528 | 0.0422 | 0.11% | 50 |
| L10 | 0.1024 | 0.0415 | 0.0335 | 0.15% | 100 |
| L11 | 0.0599 | 0.0367 | 0.0105 | 0.15% | 50 |











El volumen medio ponderado o VWM (Volume Weighted Mean) da prioridad a partículas más grandes, en este caso se ve en la gráfica 3.4.5 que para los experimentos con 50% de EGDMA en semilla, el diámetro ($D_{4,3}$) aumenta conforma aumenta la cantidad de agente entrecruzante, teniendo una tendencia similar a la de la media Sauter.

Cuando la concentración de EGDMA fue de 0.15% para el caso de 50% de EDMA en la semilla, el diámetro aumentó de manera considerable debido a que este látex presentó cierta inestabilidad y por consiguiente una bimodalidad, ocasionando que el diámetro promedio de partícula $D_{4,3}$ aumentara considerablemente.

En el caso del 100% de EGDMA en semilla se tiene un aumento en el diámetro y posteriormente un decremento, esto es debido a que se presenta una bimodalidad para el caso del látex 3 (0.0375% EGDMA) y el látex 8 (0.1125% EGDMA).

Para el caso de las replicas centrales se esperaría que el diámetro promedio fuera similar, ya que se trata de las mismas formulaciones, las diferencias presentadas aquí son explicadas al igual que en el diámetro promedio Sauter $(D_{2,3})$.

| | Dispersión de luz | | | | | | | |
|-------|-------------------|------------------|--------------|----------------|--------------|------------------|--------------------|--|
| | | Suma (% Volumen) | | Moda (μm) | | | | |
| Látex | Modos | Primer modo | Segundo modo | Primer modo | Segundo modo | EGDMA (% phm) | % Semilla EGDMA | |
| 1 | 1 | 100 | | 0.60 | | 0.00% | 100% | |
| 2 | 1 | 100 | | 0.15 | | 0.00% | 50% | |
| 3 | 2 | 68.77 | 31.23 | 0.23 | 120 | 0.0375% | 100% | |
| 4 | 1 | 100 | | 0.14 | | 0.0375% | 50% | |
| 5 | 1 | 36.05 | 63.95 | 0.35 | 170 | 0.075% | 75% | |
| 6 | 2 | 48.27 | 51.73 | 0.30 | 185 | 0.075% | 75% | |
| 7 | 2 | 71.64 | 28.36 | 0.20 | 190 | 0.075% | 75% | |
| 8 | 2 | 69.47 | 23.81 | 0.18 | 130 | 0.1125% | 100% | |
| 9 | 2 | 86.56 | 13.44 | 0.15 | 0.75 | 0.1125% | 50% | |
| 10 | 1 | 100 | | 0.35 | | 0.15% | 100% | |
| 11 | 2 | 55.07 | 44.93 | 0.17 | 150.00 | 0.15% | 50% | |

Tabla 3.10. Distribución de tamaño de partícula (% Volumen)

En ambos casos no se puede llegar a una conclusión muy certera, debido a que se trata de diámetros promedios de distribuciones y no son unimodales para todos los casos, por lo que la interpretación puede ser muy incierta.

Por lo que se sugiere se haga el análisis con el porcentaje de volumen de la distribución de tamaño de partícula (ver tabla 3.10).

Como se mencionó con anterioridad, la bimodalidad de las distribuciones es explicada con base a la inestabilidad que llegan a presentar los látex.

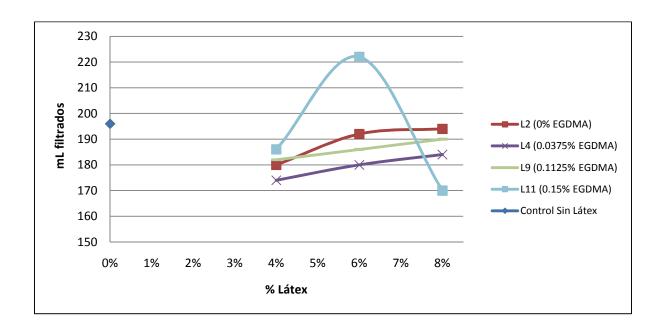
Se puede ver en la tabla 3.10 que en los experimentos donde el EGDMA añadido en la semilla fue del 100%, la inestabilidad de los látex fue menor, o en algunos casos fue nula.

Para el caso donde el EGDMA añadido en la semilla fue del 50%, una pequeña cantidad de EGDMA, como en látex 4 (0.0375% EGDMA) no se presentaron inestabilidades. Se puede observar que conforme aumenta la cantidad de entrecruzante la inestabilidad también lo hace, esto se ve claramente ya que el porciento del segundo modo aumenta.

Con esto se puede ver que la cantidad de entrecruzante dosificada en la semilla es un factor importante en la síntesis del copolímero.

Pasando a otro punto y conforme lo mencionado en capítulos anteriores la permeabilidad de un suelo depende de diversos factores, uno de los que más afecta es el tamaño de partícula del suelo, se espera que al aplicar látex diluido el tamaño de las partículas aumente y esto de cierto modo afecte la filtración hacia el suelo y por consiguiente se vea afectada la permeabilidad.

Para este caso se pueden hacer dos tipos de análisis, primero, ver que efecto tiene el aumento de cantidad de látex sobre la cantidad de agua filtrada a través de la probeta; y la segunda opción es ver el efecto que el entrecruzante produce en la capacidad de filtración del suelo.



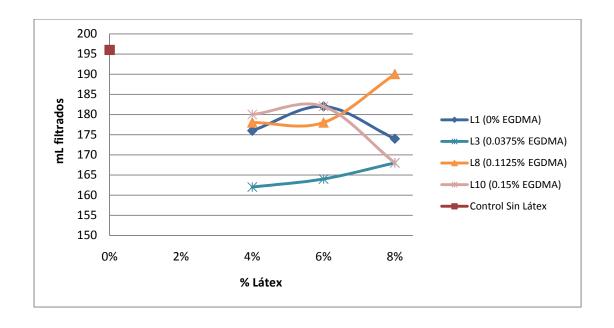
Si regresamos a la tabla 3.10. (Distribución de tamaño de partícula (% Volumen)) podemos ver que para el caso del látex 9 y del látex 11 se presentan dos diferentes tamaños de partícula.

| | Dispersión de luz | | | | | | | |
|-------|-------------------|------------------|--------------|----------------|--------------|------------------|--------------------|--|
| | | Suma (% Volumen) | | Moda (um) | | FORMA | | |
| Látex | Modos | Primer modo | Segundo modo | Primer modo | Segundo modo | EGDMA (% phm) | % Semilla EGDMA | |
| 1 | 1 | 100 | | 0.60 | | 0.00% | 100% | |
| 2 | 1 | 100 | | 0.15 | | 0.00% | 50% | |
| 3 | 2 | 68.77 | 31.23 | 0.23 | 120 | 0.0375% | 100% | |
| 4 | 1 | 100 | | 0.14 | | 0.0375% | 50% | |
| 5 | 1 | 36.05 | 63.95 | 0.35 | 170 | 0.075% | 75% | |
| 6 | 2 | 48.27 | 51.73 | 0.30 | 185 | 0.075% | 75% | |
| 7 | 2 | 71.64 | 28.36 | 0.20 | 190 | 0.075% | 75% | |
| 8 | 2 | 69.47 | 23.81 | 0.18 | 130 | 0.1125% | 100% | |
| 9 | 2 | 86.56 | 13.44 | 0.15 | 0.75 | 0.1125% | 50% | |
| 10 | 1 | 100 | | 0.35 | | 0.15% | 100% | |
| 11 | 2 | 55.07 | 44.93 | 0.17 | 150.00 | 0.15% | 50% | |

Para el caso del látex 9 más que dos tamaños de partícula se trata de flóculos, mismos que provocan cierta inestabilidad y con ello diferente capacidad de pegado. Aunque esto es más notorio para el látex 11 puesto que su inestabilidad se refleja en el 44.93% de Volumen de distribución de tamaño de partícula, que está cercano a los $150~\mu m$, siendo este factor el posible desplazamiento de la curva hacia arriba.

Con esto se puede proponer que el tamaño de partícula de los látex tiene influencia en la filtración y se puede plantear la suposición que a mayores cantidades de látex la cantidad de agua comienza a disminuir, por lo que debería de efectuarse una mayor cantidad de experimentos para corroborar dicha suposición.

El efecto del aumento del EGDMA no es muy claro, sin embargo lo que sí es claro es el efecto que tiene el aumentar la concentración de látex. Comparando la cantidad de agua filtrada con la muestra sin látex (muestra control), se puede



| Dispersión de luz | | | | | | | |
|-------------------|-------|------------------|--------------|----------------|--------------|------------------|--------------------|
| | | Suma (% Volumen) | | Moda (μm) | | | |
| Látex | Modos | Primer modo | Segundo modo | Primer modo | Segundo modo | EGDMA (% phm) | % Semilla EGDMA |
| 1 | 1 | 100 | | 0.60 | | 0.00% | 100% |
| 2 | 1 | 100 | | 0.15 | | 0.00% | 50% |
| 3 | 2 | 68.77 | 31.23 | 0.23 | 120 | 0.0375% | 100% |
| 4 | 1 | 100 | | 0.14 | | 0.0375% | 50% |
| 5 | 1 | 36.05 | 63.95 | 0.35 | 170 | 0.075% | 75% |
| 6 | 2 | 48.27 | 51.73 | 0.30 | 185 | 0.075% | 75% |
| 7 | 2 | 71.64 | 28.36 | 0.20 | 190 | 0.075% | 75% |
| 8 | 2 | 69.47 | 23.81 | 0.18 | 130 | 0.1125% | 100% |
| 9 | 2 | 86.56 | 13.44 | 0.15 | 0.75 | 0.1125% | 50% |
| 10 | 1 | 100 | | 0.35 | | 0.15% | 100% |
| 11 | 2 | 55.07 | 44.93 | 0.17 | 150.00 | 0.15% | 50% |

Para el caso de los otros látex, es decir del látex 1 y 8 se puede observar que en un inicio aumenta la cantidad de agua y posteriormente disminuye.

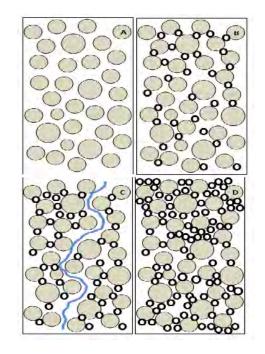
Este comportamiento es atribuido a lo siguiente:

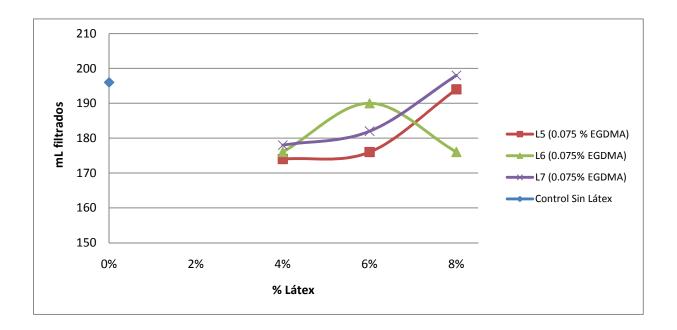
Se tienen inicialmente partículas de arena, las cuales presentan cierto espaciamiento entre ellas (Ver Figura 3.3.1, a), conforme se agrega látex diluido, las partículas de polímero se unen a las partículas de arena y por consiguiente saturan los espacios disponibles entre las partículas del suelo (b).

Si se continúa añadiendo látex, las partículas de arena se aglomeran y se acomodan de cierto modo que al agua le permite crear una especie de "caminos preferenciales" (c), ocasionando que la cantidad de agua filtrada sea mayor a la de la fase anterior.

Suponiendo que se agrega una cantidad de látex mucho mayor, las partículas de látex saturan la mayor parte de espacios, creando una película y por consiguiente se hace más impermeable (d).

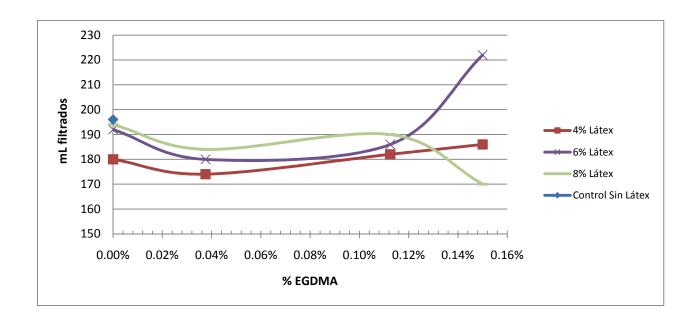
Sin embargo a las concentraciones que trabajamos y debido a la dispersión del látex en la tierra podemos concluir que conforme aumenta la concentración de látex aumenta la formación de cúmulos, al aumentar los cúmulos o conglomerados

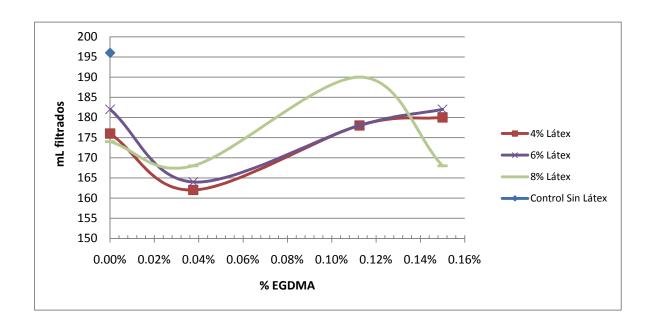




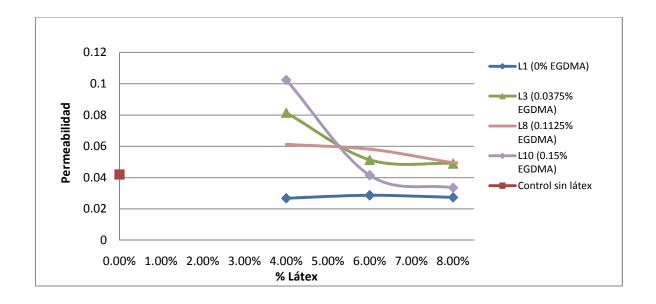
Dispersión de luz

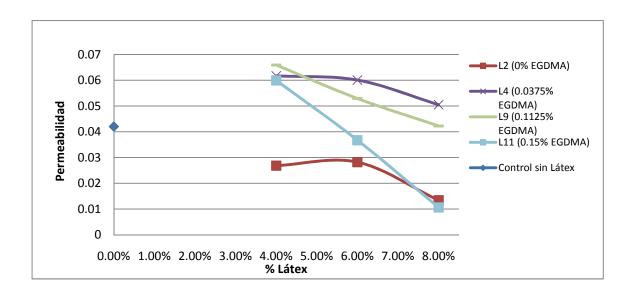
| | | Suma (| (% Volumen) | Mo | oda (um) | | |
|-------|-------|----------------|--------------|----------------|--------------|------------------|--------------------|
| Látex | Modos | Primer modo | Segundo modo | Primer modo | Segundo modo | EGDMA (% phm) | % Semilla EGDMA |
| 5 | 1 | 36.05 | 63.95 | 0.35 | 170.00 | 0.075% | 75% |
| 6 | 2 | 48.27 | 51.73 | 0.30 | 185.00 | 0.075% | 75% |
| 7 | 2 | 71.64 | 28.36 | 0.20 | 190.00 | 0.075% | 75% |

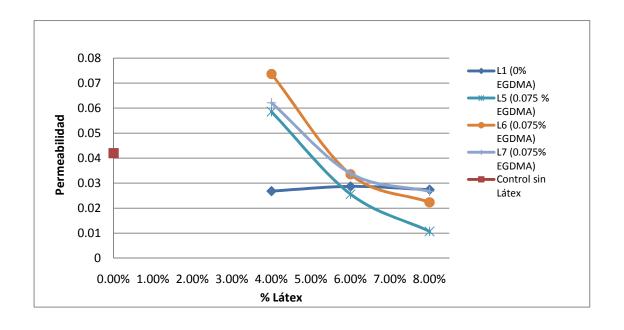


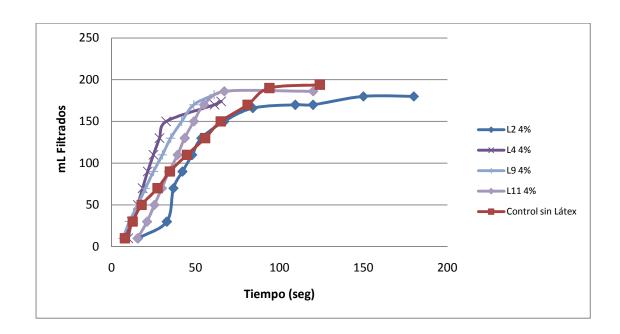


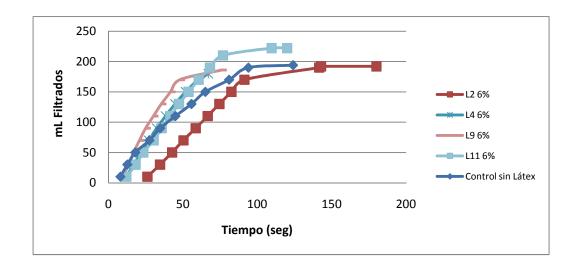
$$k \quad \left(\frac{a\,L}{A\ t_2\ t_1}\right)\left(Ln\ \frac{1}{2}\right)$$

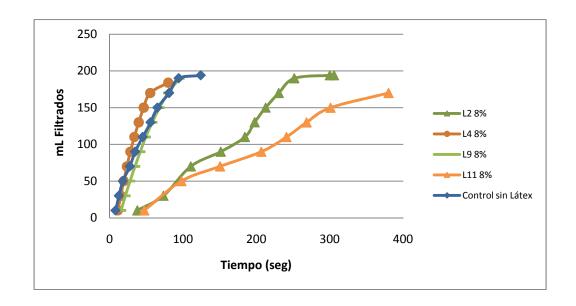










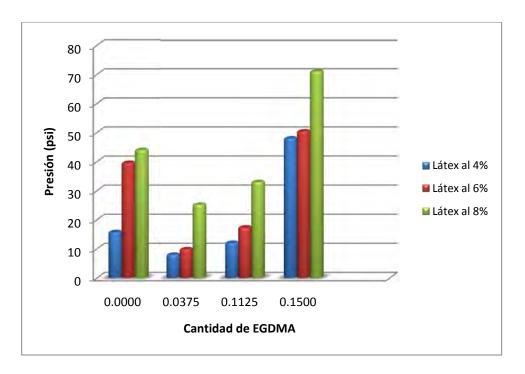


A esta concentración de látex (8%) se observa un desplazamiento de la curva del látex 11 hacia la derecha, se puede observar que al aumentar la concentración del látex el tiempo aumento.

Analizando la gráfica 3.4.15 se puede observar que el tiempo aumenta y la cantidad de agua disminuye conforme la cantidad de entrecruzante lo hace.

Se puede ver que la cantidad de agua filtrada aumenta más rápido cuando usamos la formulación L4 que cuando usamos la formulación L11, la cual presenta mayor cantidad de EGDMA. Un comportamiento similar se observa para el caso donde se añadió el 100% de EGDMA en la semilla (Ver Gráficas en anexo).

Como se comentaba en el capitulo anterior, la compactación es sumamente importante ya que disminuye la cantidad de asentamientos indeseables de las estructuras e incrementa la estabilidad del suelo.



Gráfica 3.4.16. Presión máxima (psi) en función de la cantidad de EGDMA (100 % de EGDMA en semilla).

Se hizo un análisis de cómo cambiaba la presión respecto a la cantidad de EGDMA, analizando también el efecto de la cantidad de látex en la presión

soportada por las probetas. Los resultados obtenidos se analizaron separando los experimentos por la cantidad de entrecruzante añadido en la semilla.

Se puede ver en el gráfico 3.3.16 que las probetas sin etilenglicoldimetacrilato soportan presiones mayores que las probetas con concentraciones de 0.0375 % y 0.1125% de EGDMA, sin embargo, para el caso de 0.15 % de EGDMA la presión es mayor que para las probetas sin entrecruzante.

Para el caso de la compresión no se logró tener una muestra control, ya que la probeta sin látex no soportaba presión, o al menos el equipo no detectaba.

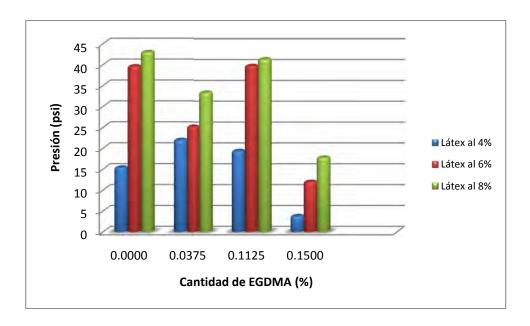
Cabe señalar que no se midió el grado de entrecruzamiento real (vía extracción Soxhlet), además, el entrecruzamiento aparte de ser función del nivel de EGDMA es función del procedimiento de adición y de la historia térmica

Claramente se puede apreciar que conforma la cantidad de látex aumenta la presión soportada por la probeta también lo hace, esto ocurre para todas las concentraciones de entrecruzante (EGDMA).

Como se explica en el punto anterior, omitiendo las probetas sin entrecruzante, se puede considerar que conforme aumenta la cantidad de etilenglicoldimetacrilato (EGDMA) la presión soportada por las probetas también aumenta en la prueba.

El hecho que las probetas con látex cuya concentración de entrecruzante es de 0.0375% y 0.1125% tengan presiones inferiores a las probetas con látex sin entrecruzante puede ser debido a que los látex con EGDMA presentan inestabilidades.

Esto puede verse en los tamaños de partícula, el látex 3 (0.0375% EGDMA) y el látex 8 (0.1125% EGDMA) presentan tamaños de partícula mayores a 100 micras, 31% en volumen de partículas alrededor de 120 µm para el látex 3 y 24% en volumen de partículas alrededor de 130 µm para el látex 8.



Gráfica 3.4.17. Presión máxima soportada (psi) en función de la cantidad de EGDMA (50 % de EGDMA en semilla).

Respecto a la presión en función de la cantidad de látex, esta aumenta conforme el látex lo hace. Respecto a la cantidad de entrecruzante, no se tiene una tendencia clara, si partimos de un análisis de la serie azul (4% de látex) se puede ver que la presión aumenta al aumentar el entrecruzante de 0% a 0.0375 %, posteriormente disminuye al aumentar la cantidad de entrecruzante. Probablemente debido a un error experimental.

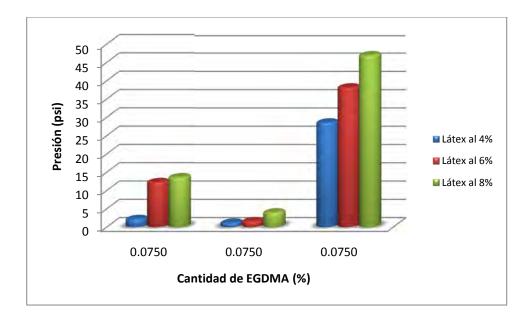
Para el caso de la serie del 6% (serie roja) y para la serie del 8% (serie verde) la presión disminuye y posteriormente aumenta disminuyendo de nueva cuenta al final.

Esto puede deberse a inestabilidad en los látex, ya que para el caso del látex 9 y del látex 11 se presentan dos diferentes tamaños de partícula.

Para el caso del látex 9 más que dos tamaños de partícula se trata de flóculos, mismos que provocan cierta inestabilidad y con ello diferente capacidad de pegado.

Aunque esto es más notorio para el látex 11 puesto que su inestabilidad se refleja en el 44.93% de Volumen de distribución de tamaño de partícula, que está

cercano a los 150 um, ocasionando una diferente manera de adhesión y por consiguiente diferente resistencia a la compresión.



Gráfica 3.4.18. Presión (psi) en función de la cantidad de EGDMA (Replicas Centrales, dosificación del 75 % en semilla de EGDMA).

Haciendo referencia a la gráfica 3.4.18 se esperaría que el comportamiento fuera similar, ya que se trata de las replicas centrales, no hay reproducibilidad debido a la inestabilidad de los látex y a los diferentes tamaños de partícula. Otro factor que afecta la compresión es la preparación de las probetas, ya que dependiendo del tiempo de mezclado la consistencia adquirida de la mezcla cambiaba y por consiguiente su propiedades lo hacían, ya que al mezclar más las partículas se unen de una mejor manera y por consiguiente aumentan la capacidad de resistencia a la compresión.

Conclusiones

Se logró sintetizar polímeros de acetato de vinilo (VAM), acrilato de butilo (BA), metilmetacrilato (MMA) carboxilados con ácido meta acrílico (AMA) en un proceso de polimerización en emulsión, mediante una adición en semicontinuo, utilizando etilenglicol dimetacrilato como agente entrecruzante.

Se verificó la hipótesis planteada al inicio del desarrollo del presente trabajo ya que el látex de terpolímero VAM/BA/MMA carboxilado con MMA y entrecruzado con EGDMA tiene las propiedades para producir un estabilizante de suelo. Además, el látex obtenido permitió modificar la resistencia a la compresión.

Los polímeros obtenidos permitieron cambiar las propiedades de los suelos, aumentando la resistencia al flujo y a la compresión (con la finalidad de evitar agrietamientos, derrumbes, erosión por corrientes de agua y tolvaneras).

El polímero sintetizado para la estabilización cumplió con las especificaciones planteadas en los objetivos, ya que se sintetizó un polímero que aglomera partículas, resistente y con baja viscosidad.

Se siguió la cinética de polimerización mediante gravimetría para obtener la curva de conversión y el porciento de sólidos.

En cuanto a la cinética de reacción, se puede concluir que conforme aumenta la cantidad de EGDMA, la reacción será ligeramente más lenta, teniendo efecto en la conversión final, La formulación más rápida fue la formulación tres (0.0375 % EGDMA dosificado 100% en la semilla, mientras que las más lentas fueron las formulaciones sin EGDMA. La cinética de copolimerización cambia rápidamente, teniendo un comportamiento del tipo Trommsdorff Norrish Smith (efecto gel) causado por el incremento de la concentración de EGDMA.

Se trató de mantener las mismas condiciones de reacción para todas las experimentaciones, pero se logró observar que conforme la temperatura de reacción aumenta la conversión final también lo hace.

En cuanto al tamaño de partícula, cuando se añadió 50% de EGDMA en la semilla se pudo ver que conforme aumentaba la concentración de entrecruzante la formación de coágulos disminuía. Sin embargo, para los casos donde la dosificación de EGDMA fue del 100% en la semilla los látices presentaron poca formación de coágulos.

Se diseñó y elaboró una prueba semi empírica de permeabilidad hidráulica, con la cual se pudo estudiar la filtración y permeabilidad de probetas de arena volcánica y látex.

Se estudió el efecto que tiene la cantidad de látex y la cantidad del agente entrecruzante etilen glicol dimetacrilato (EGDMA) sobre la filtración en probetas elaboradas con arena volcánica y látex diluido y se puede concluir que conforme se agrega látex diluido, las partículas de polímero se unen a las partículas de arena y por consiguiente saturan los espacios disponibles entre las partículas del suelo, si se continúa añadiendo látex, las partículas de arena se aglomeran y se acomodan de cierto modo que al agua le permite crear una especie de "caminos preferenciales", ocasionando que la cantidad de agua filtrada sea mayor a la de la fase anterior. Conforme la cantidad de látex es mucho mayor en comparación a la fase anterior, las partículas de látex saturan la mayor parte de espacios, creando una película y por consiguiente lo hace más impermeable.

Conforme aumenta la concentración de entrecruzante la cantidad de agua filtrada aumenta y por consiguiente la permeabilidad.

Se estudió el efecto que tiene la cantidad de látex y la cantidad del agente entrecruzante etilen glicol dimetacrilato (EGDMA) sobre la compresión en probetas elaboradas con arena volcánica y látex diluido. En medida que la cantidad de látex aumenta, la resistencia a la compresión también se incrementa. Respecto al efecto que tiene el entrecruzante en la resistencia a la compresión depende de la cantidad de entrecruzante dosificado en la semilla, puesto que en el caso donde la dosificación fue del 100 % en la semilla se observó que a medida que se aumenta la cantidad de EGDMA la resistencia a la compresión aumenta. En el caso de la

dosificación al 50 % en la semilla no se tiene una tendencia clara, esto debido a la inestabilidad de los látex.

La estabilidad de los látex es un factor muy importante a considerar, ya que si la estabilidad disminuye las propiedades del látex también lo hacen y esto puede ocasionar que sea menos resistente, menos elástico y por consiguiente que no logré cumplir con el objetivo deseado.

Recomendaciones

La inestabilidad de los látex se debe a que se trabajó en concentraciones altas de monómeros en agua, por lo que se recomienda trabajar en concentraciones diluidas, o bien, trabajar con una mayor cantidad de entrecruzante.

Se recomienda seguir in situ las reacciones de copolimerización, teniendo un control en el seguimiento de las mediciones de tamaño de partícula de las muestras a los pocos días, a fin de evitar que las muestras se degraden o cambien sus propiedades. Además es recomendable realizar una post-estabilización, añadiendo una ligera cantidad de emulsificante diluida en agua, con el fin de evitar que el látex obtenido cambie sus propiedades.

Se recomienda medir el grado de entrecruzamiento vía extracción Soxhlet.

Comentarios

En cuanto a la experiencia experimental, la técnica de copolimerización en emulsión requiere determinadas horas de laboratorio para poder diseñar, controlar y llevar a cabo experimentos que sean capaces de proporcionarnos información confiable. Conforme se realizaban mas reacciones, estas se podían controlar de mejor manera, teniendo presente las variables de mayor importancia, así como los procedimientos y cuidados con el material y reactivos.

Punto de ebullición: 72°C

Punto de fusión: -93° C

Densidad relativa (agua = 1): 0.9

Solubilidad en agua, g/100 ml a 20°C: 2.5

Límites de explosividad, % en volumen en el

aire: 2.6-13.4

Presión de vapor, kPa a 20°C: 11.7

Densidad relativa de vapor (aire = 1): 3.0

Punto de inflamación: -8°C(c.c)

Temperatura de autoignición: 402°C

Coeficiente de reparto octanol/agua como log

Pow: 0.73

| TIPOS DE PELIGRO/ EXPOSICION | PELIGROS/ SINTOMAS AGUDOS | PREVENCION | PRIMEROS AUXILIOS/ LUCHA CONTRA INCENDIOS |
|------------------------------------|---|---|---|
| INCENDIO | Altamente inflamable | Evitar las llamas, NO producir chispas y NO fumar. | AFFF, espuma resistente al alcohol, polvo, dióxido de carbono. |
| EXPLOSION | Las mezclas vapor/aire son explosivas. | Sistema cerrado, ventilación, equipo eléctrico y de alumbrado a prueba de explosión. NO utilizar aire comprimido para llenar, vaciar o manipular. | En caso de incendio: mantener frios los bidones y demás instalaciones rociando con agua. |
| EXPOSICION | | ¡EVITAR LA FORMACION DE NIEBLA DEL PRODUCTO! | |
| INHALACION | Tos, jadeo, dolor de garganta. | Ventilación, extracción localizada o protección respiratoria. | Aire limpio, reposo, posición de semiincorporado y proporcionar asistencia medica. |
| PIEL | Enrojecimiento, ampollas. | Guantes protectores. | Quitar las ropas contaminadas, actarar la piel con agua abundante o ducharse. |
| oJos | Enrojecimiento, dolor, quemaduras leves. | Gafas ajustadas de seguridad. | Enjuagar con agua abundante durante varios minutos (quitar las lentes de contacto si puede hacerse con facilidad) y proporcionar asistencia médica. |
| INGESTION | Somnolencia, dolor de cabeza. | No comer, ni beber, ni fumar durante el trabajo. | Enjuagar la boca, dar a beber agua abundante y proporcionar asistencia médica. |

Punto de ebullición: 100.5°C

Punto de fusión: -48° C

Densidad relativa (agua = 1): 0.94

Solubilidad en agua, g/100 ml a 20°C: 1.6

Límites de explosividad, % en volumen en el

aire: 1.7-12.5

Presión de vapor, kPa a 20°C: 3.9

Densidad relativa de vapor (aire = 1): 3.5

Punto de inflamación: 10°C(c.c)

Temperatura de autoignición: 421°C

Coeficiente de reparto octanol/agua como log

Pow: 1.38

| TIPOS DE PELIGRO/ EXPOSICION | PELIGROS/ SINTOMAS AGUDOS | PREVENCION | PRIMEROS AUXILIOS/ LUCHA CONTRA INCENDIOS |
|------------------------------------|--|--|--|
| INCENDIO | Altamente inflamable. | Evitar las llamas, NO producir chispas y NO fumar. | Espuma, polvo, dióxido de carbono. |
| EXPLOSION | Las mezclas vapor/aire son explosivas. | Sistema cerrado, ventilación, equipo eléctrico y de alumbrado a prueba de explosión. NO utilizar aire comprimido para llenar, vaciar o manipular. | En caso de incendio: mantener fríos los bidones y demás instalaciones rociando con agua. |
| EXPOSICION | | ¡EVITAR TODO CONTACTO! | |
| • INHALACION | Tos. Jadeo. Dolor de garganta. | Ventilación, extracción localizada o protección respiratoria. | Aire limpio, reposo. Proporcionar asistencia médica. |
| • PIEL | Enrojecimiento. | Guantes protectores. Traje de protección. | Quitar las ropas contaminadas. Aclarar y lavar la piel con agua y jabón. |
| • OJOS | Enrojecimiento. Dolor. | Gafas ajustadas de seguridad, o protección ocular combinada con la protección respiratoria. | Enjuagar con agua abundante durante varios minutos (quitar las lentes de contacto si puede hacerse con facilidad), después proporcionar asistencia médica. |
| • INGESTION | Náuseas. Vómitos. Dolor abdominal. | No comer, ni beber, ni fumar durante el trabajo. | Enjuagar la boca. Dar a beber agua abundante. Proporcionar asistencia médica. |

Punto de ebullición: 145-149°C

Punto de fusión: -64° C

Densidad relativa (agua = 1): 0.9

Solubilidad en agua, g/100 ml a 20°C: 0.14

Límites de explosividad, % en volumen en el

aire: 1.3-9.9

Presión de vapor, kPa a 20°C: 0.43

Densidad relativa de vapor (aire = 1): 4.42

Punto de inflamación: 36°C(c.c)
Temperatura de autoignición: 267°C

Coeficiente de reparto octanol/agua como log

Pow: 2.38

| TIPOS DE PELIGRO/ EXPOSICION | PELIGROS/ SINTOMAS AGUDOS | PREVENCION | PRIMEROS AUXILIOS/ LUCHA CONTRA INCENDIOS |
|------------------------------------|---|--|--|
| INCENDIO | Inflamable. | Evitar las llamas, NO producir chispas y NO fumar. Véanse Peligros Químicos. | Polvo, AFFF, espuma, dióxido de carbono. |
| EXPLOSION | Por encima de 37°C pueden formarse mezclas explosivas vapor/aire. | Por encima de 37°C, sistema cerrado, ventilación y equipo eléctrico a prueba de explosión. | En caso de incendio: mantener fríos los bidones y demás instalaciones rociando con agua. |
| EXPOSICION | | ¡EVITAR LA FORMACION DE NIEBLA DEL PRODUCTO! ¡EVITAR TODO CONTACTO! | |
| • INHALACION | Sensación de quemazón. Tos. Jadeo. Dolor de garganta. | Ventilación, extracción localizada o protección respiratoria. | Aire limpio, reposo. Proporcionar asistencia médica. |
| • PIEL | Enrojecimiento. Dolor. | Guantes protectores. Traje de protección. | Quitar las ropas contaminadas. Adarar la piel con agua abundante o ducharse. Proporcionar asistencia médica. |
| • OJOS | Enrojecímiento. Dolor. | Gafas ajustadas de seguridad, o protección ocular combinada con la protección respiratoria. | Enjuagar con agua abundante durante varios minutos (quitar las lentes de contacto si puede hacerse con facilidad), después proporcionar asistencia médica. |
| • INGESTION | Dolor abdominal. Náuseas. Vómitos. Diarrea. | No comer, ni beber, ni fumar durante el trabajo. | Enjuagar la boca. NO provocar el vómito. Dar a beber agua abundante. Proporcionar asistencia médica. |

Densidad: 2.5g/cm3 Se descompone por debajo de 100°C

Solubilidad en agua, g/100 ml a 20°C: 5.2 Tiempo de vida media: 10 h

| TIPOS DE PELIGRO/ EXPOSICION | PELIGROS/SINTOMAS AGUDOS | PREVENCION | PRIMEROS AUXILIOS/ LUCHA CONTRA INCENDIOS |
|------------------------------------|--|--|--|
| INCENDIO | No combustible pero facilita la combustión de otras sustancias. En caso de incendio se desprenden humos (o gases) tóxicos e irritantes. | NO poner en contacto con sustancias inflamables. | En caso de incendio en el entorno: utilizar los agentes extintores apropiados. |
| EXPLOSION | Riesgo de incendio y explosión, en contacto con sustancias combustibles y agentes reductores. | | En caso de incendio: mantener fríos los bidones y demás instalaciones rociando con agua. |
| EXPOSICION | | ¡EVITAR LA DISPERSION DEL POLVOI ¡HIGIENE ESTRICTAI | |
| INHALACION | Tos. Dificultad respiratoria. Dolor de garganta. Sibilancie. | Extracción localizada o protección respiratoria | Aire limpio, reposo. Respiración artificial si estuviera indicada. Proporcionar asistencia médica. |
| i PIEL | Enrojecimiento. Dolor. | Guantes protectores. Traje de protección. | Aclarar con agua abundante, después quitar la ropa contaminada y aclarar de nuevo. |
| ojos | Enrojecimiento. Dolor. | Gafas ajustadas de seguridad, o protección ocular combinada con la protección respiratoria. | Enjuagar con agua abundante durante varios minutos (quitar las lentes de contacto si puede hacerse con facilidad), después proporcionar asistencia médica. |
| INGESTION | Náuseas. Vómitos, Dolor abdominal. Diarrea. | No comer, ni beber, ni fumar durante el trabajo. | Enjuagar la boca. Dar a beber agua abundante. Proporcionar asistencia médica. |

Punto de ebullición: 159-163°C Presión de vapor, kPa a 20°C: 0.13

Punto de fusión: 16° C Densidad relativa de vapor (aire = 1): 2.97

Densidad relativa (agua = 1): 1.02 Punto de inflamación: 77°C(c.c)

Solubilidad en agua, 8.9g/100 ml a 25° C Coeficiente de reparto octanol/agua como log

Pow: 0.93

| TIPOS DE PELIGRO/ EXPOSICION | PELIGROS/ SINTOMAS AGUDOS | PREVENCION | PRIMEROS AUXILIOS/ LUCHA CONTRA INCENDIOS |
|------------------------------------|---|--|---|
| INCENDIO | Combustible. Emite humos tóxicos en caso de incendio. | Evitar Ilama abierta. | AFFF, espuma resistente al alcohol, polvos, dióxido de carbono. |
| EXPLOSION | Por encima de 77°C; pueden formarse mezclas explosivas vapor/ aire. | Por encima de 77°C: sistema cerrado, ventilación. | En caso de incendio: mantener fríos los bidones y demás instalaciones por pulverización con agua. |
| EXPOSICION | | | |
| • INHALACION | Sensación de quemazón, tos, dificultad respiratoria. | Ventilación (no si es polvo), extracción localizada o protección respiratoria. | Aire limpio, reposo, posición de semiincorporado y someter a atención médica. |
| • PIEL | Enrojecimiento, quemaduras cutáneas, dolor, ampollas. | Guantes protectores, traje de protección. | Quitar las ropas contaminadas, aclarar la piel con agua abundante o ducharse. |
| • OJOS | Enrojecimiento, dolor, pérdida de visión, quemaduras profundas graves. | Gafas ajustadas de seguridad, pantalla facial. | Enjuagar con agua abundante durante varios minutos (quitar las lentes de contacto si puede hacerse con facilidad), después consultar a un médico. |
| • INGESTION | Calambres abdominales, dolor abdominal, sensación de quemazón, debilidad. | No comer, beber ni fumar durante el trabajo. | Enjuagar la boca, reposo y someter a atención médica. |

Surfacpol EL 17.5

Alcohol Laurico etoxilado a 17.5 moles

Dodecil alcohol etoxilado

Surfactante no iónico

Formula: $C_{12}H_{25}[C_2H_4O]_{17.5}H$

Masa molecular: 957.24

Fabricante: Polaquimia, S.A. de C.V.

Propiedades Físicas:

Apariencia: Sólido ceroso Tensión superficial al 0.01% a 25°C: 38.4din/cm

Color: Pt-Co Tensión interfacial al 0.01% a 25°C: 9.0 din/cm

pH al 1% en agua: 6.0-8.0 HLB calculado: 16

Punto de enturbiamiento (al 10% en agua): 76- Índice de refracción: 1.4530

78

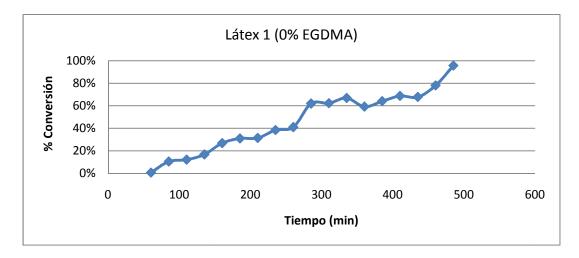
El SURFACPOL EL-17.5 es estable en medios ácidos y alcalinos; resistente a la hidrólisis y a fuertes concentraciones de electrolitos, no le afecta a la dureza del agua y es compatible con productos aniónicos, catiónicos y no iónicos.

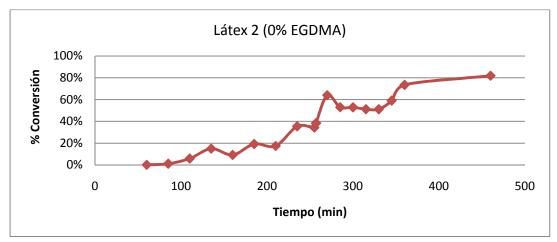
Por su contenido de oxido de etileno es soluble en agua, disolventes orgánicos e insoluble en aceites minerales y vegetales.

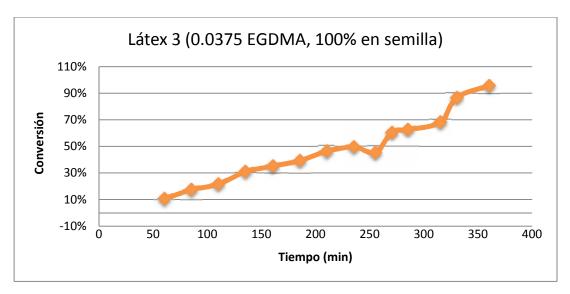
Almacenamiento y precauciones:

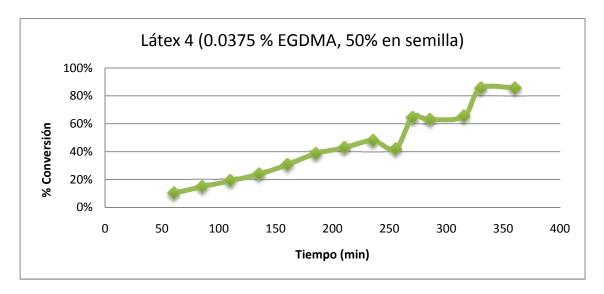
Manténgase en lugares techados, secos y ventilados. Para manipularlo utilice guantes, ropa de seguridad y lentes de protección.

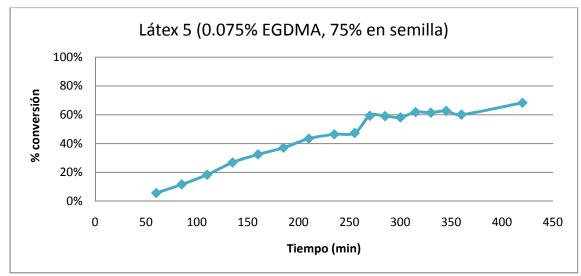
Gravimetría

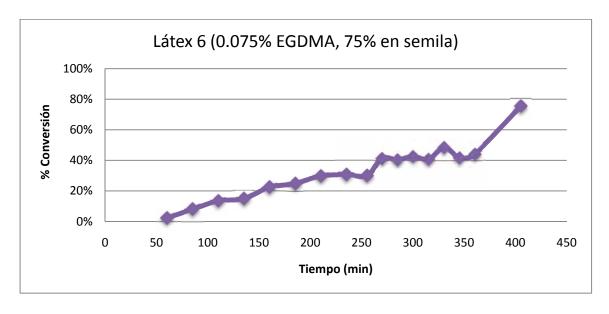


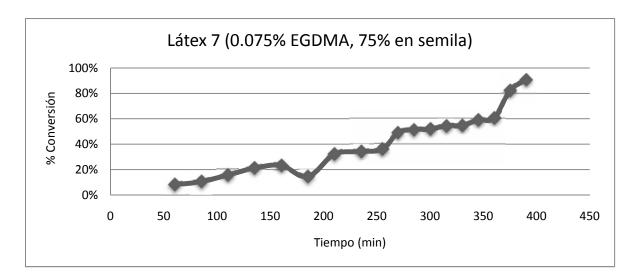


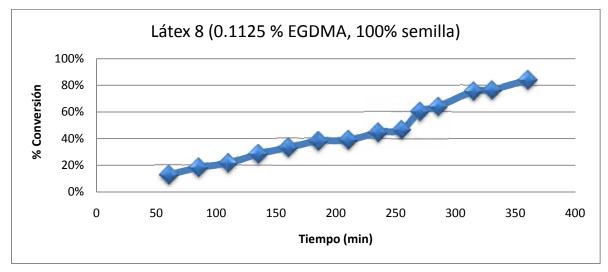


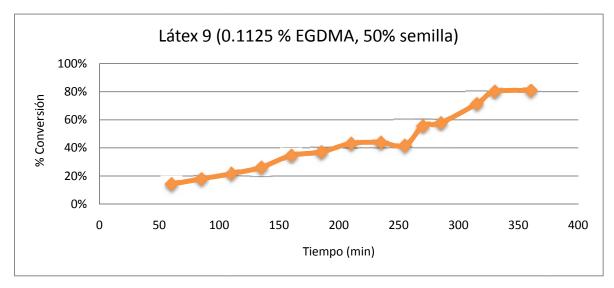


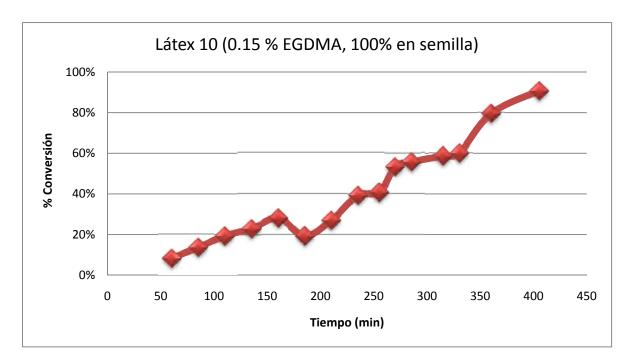


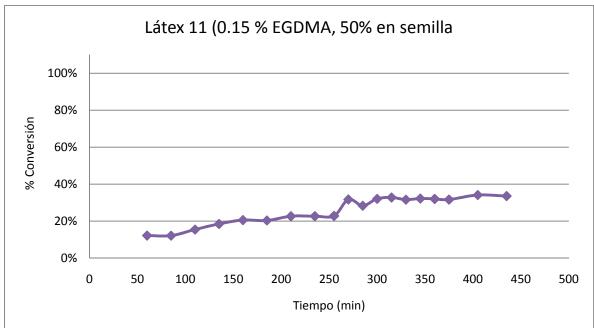


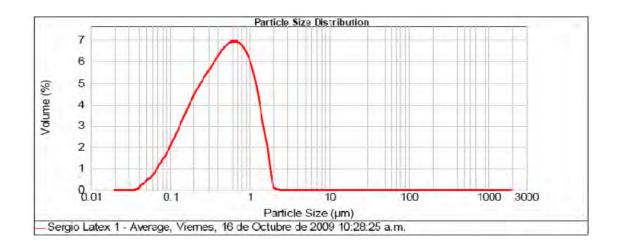


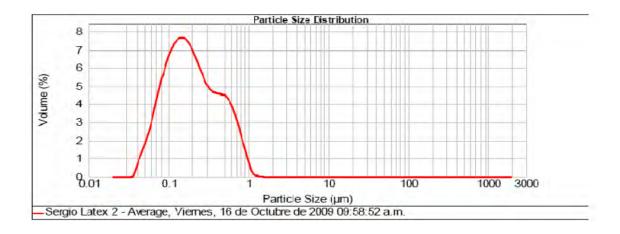


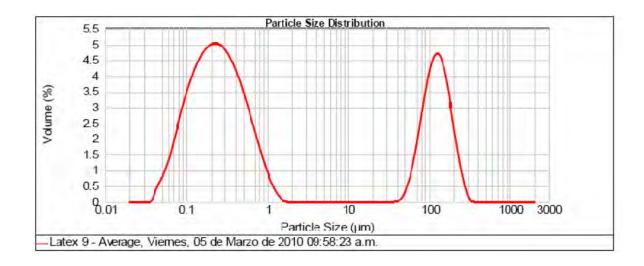


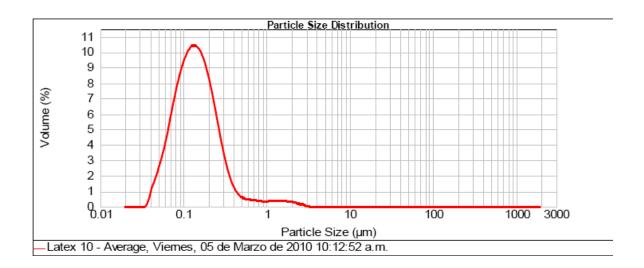


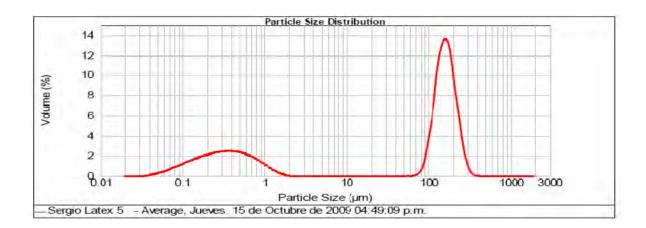


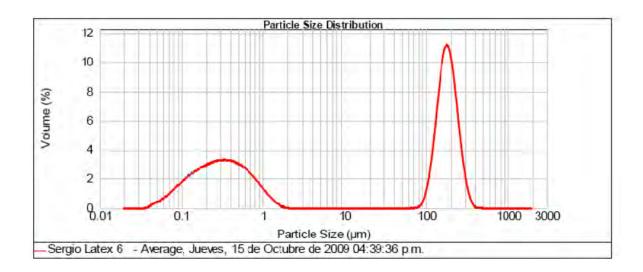


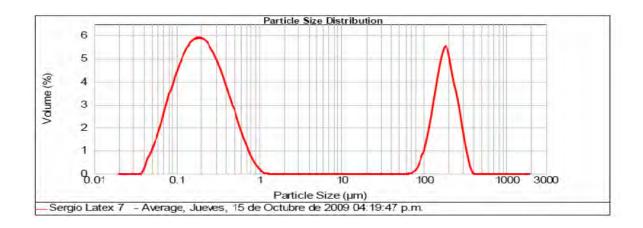


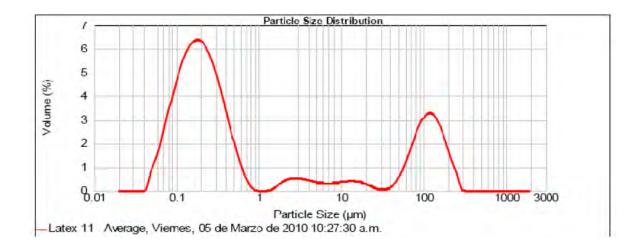


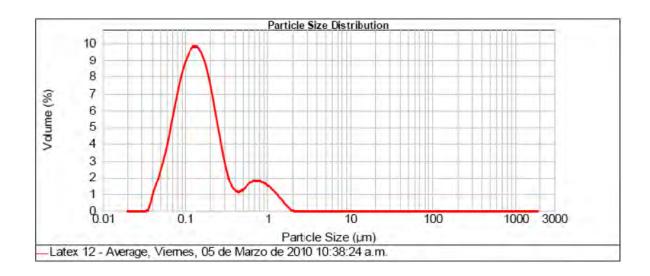


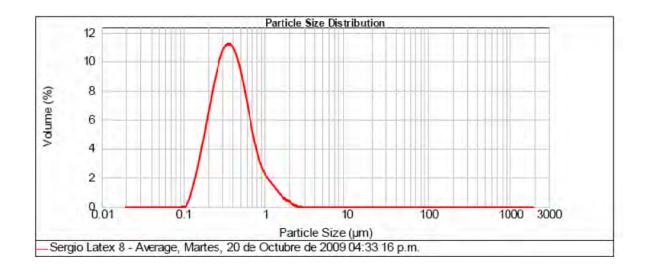


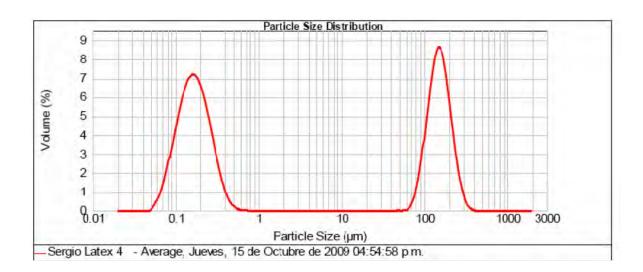


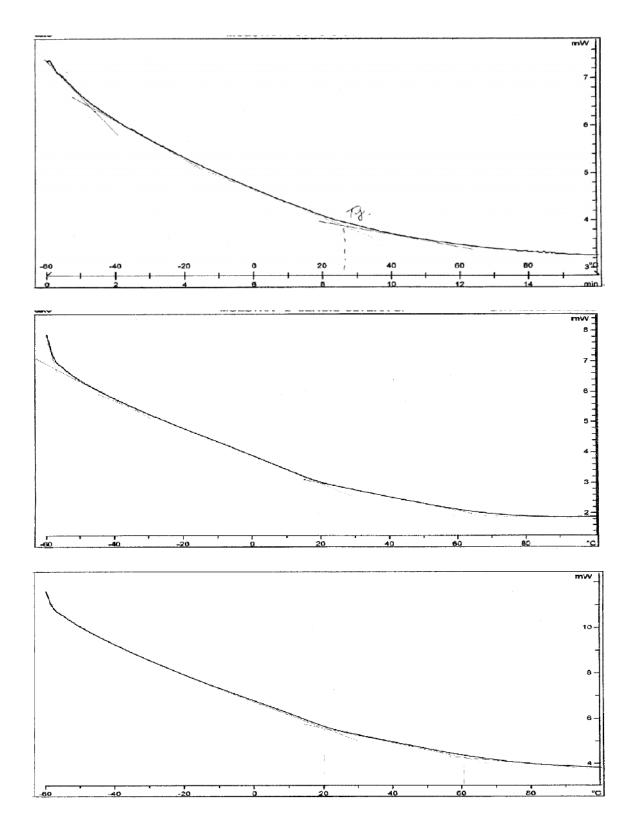


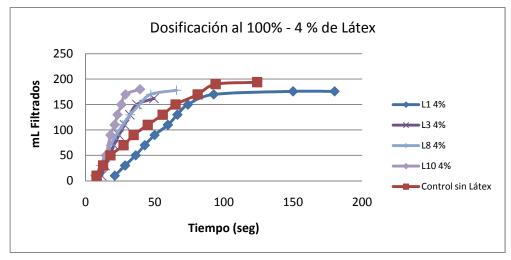


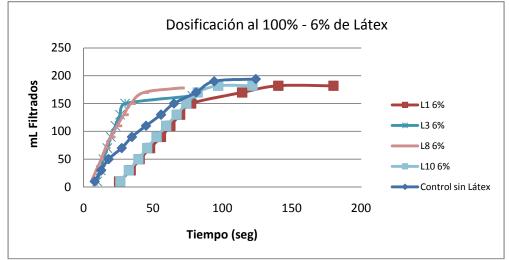


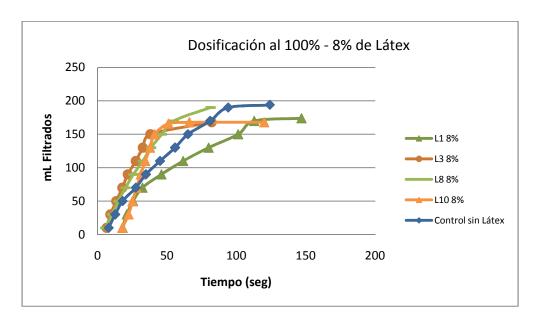


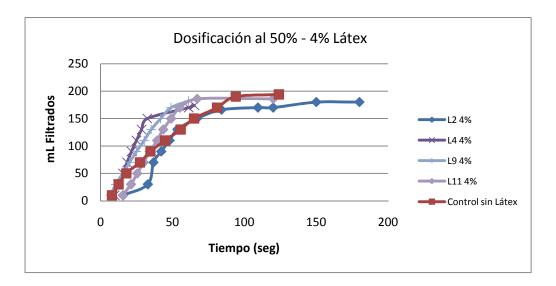


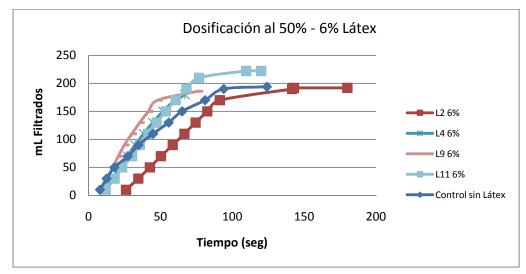


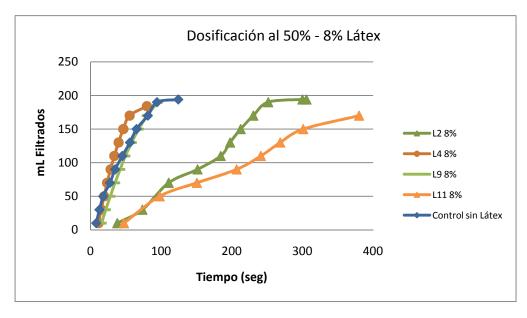












Bibliografía

- ODIAN, G., Principles of polymerization, 4^a edición, Editorial John Wiley Interscience, New York, 2004, p. 1-371.
- SPERLING, L.H., Introduction To Physical Polymer Science, 4^a edición,
 Editorial John Wiley Interscience, New Jersey, 2006, p. 1-63.
- 3. STEVENS, Malcolm P., Polymer chemistry: an introduction, 3^a edición, Editorial Oxford University Press, USA 1998, p. 15.
- AREIZAGA Javier, CORTÁZAR Milagros M., ELORZA M. José, IRUIN Juan J., 1ª edición, Editorial Síntesis, España 2002.
- LENZ, R. W., Organic chemistry of synthetic high polymers, Editorial John Wiley Interscience, New York, 1968.
- 6. RAY, H.W. y LAURENCE, R.L., Polymerization Reaction Engineering, Wilwy Interscience New York, 1975.
- 7. BLACKLEY, D.C., Emulsion Polymerization, Ed. Applied Science, London, 1975.
- MANAHAN, Stanley, Introducción a la química ambiental, Editorial Reverté UNAM, Primera Edición, México 2007.
- BRAJA, Das, Fundamentos de Ingeniería geotecnia, Editorial Thomson Learning, Primera edición al español, México 2001.
- 10. CHARGOY R., Norberto Emilio, *TESIS de licenciatura*: "Copolimerización en emulsión acrilato de butilo acetato de vinilo, efecto del agente entrecruzante EGDMA", Facultad de Química UNAM, México 2009.

- 11.BUENTELLO, Rodrigo, TESIS de licenciatura: "Látex para estabilización de suelos. 1.- Terpolímero acetato de vinilo, acrilato de butilo y metilmetacrilato. Efecto de la composición y la carboxilación", Facultad de Química UNAM, México 2010.
- 12. Ficha de la tecnología, Inventario de tecnologías disponibles en España para la lucha contra la desertificación, España, Diciembre 2008. Ficha electrónica del ministerio del medio ambiente rural y marino, descargada a través de: http://www.mma.es/portal/secciones/biodiversidad/desertificacion/inventario tecnologias lucha contra desertificacion/pdf/45 Estabilizantesparaelsuelo.p df,sitio visitado el día 21 de noviembre del 2009 a las 21:35 hrs.
- 13. Fichas Internacionales de Seguridad Química a través del sitio: http://www.insht.es, sitio visitado el día 30 de mayo del 2010 a las 19:30 hrs.
- 14.OLVERA, G. Sergio; Reporte de Estancia de Investigación: Síntesis de látex acrílico para estabilización de suelo, Facultad de Química UNAM, México 2009.
- 15. GUZMÁN, De las Casas Carlos, Apuntes y notas del curso de Introducción a la ciencia de los polímeros, Facultad de Química UNAM, México 2006.
- CHERNOVETZKY, "Memorias del simposio realizado en junio del 2002:
 Geosintéticos, geotextiles y geomembranas" México, 2002.