



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COPOLÍMEROS DE ESTIRENO

CON ARCILLA, VÍA POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN.

**II.- ACRILATO DE BUTILO. EFECTO DEL TIPO DE
ALCOHOL POLIVINÍLICO.**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERA QUÍMICA**

PRESENTA

YULIANA JUÁREZ SÁNCHEZ



MÉXICO, D.F.

2011



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis 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: Carlos Guzmán de las Casas

VOCAL: Profesor: Marco Antonio Uresti Maldonado

SECRETARIO: Profesor: Eduardo Vivaldo Lima

1er. SUPLENTE: Profesor: Ma. Guadalupe Lemus Barajas

2° SUPLENTE: Profesor: José Guadalupe Pérez Ramirez

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM LABORATORIO 324 EDIFICIO D

ASESOR DEL TEMA: M. EN C. CARLOS GUZMÁN DE LAS CASAS

(Nombre y firma)

SUSTENTANTE: YULIANA JUÁREZ SÁNCHEZ

(Nombre y firma)

Agradecimientos

“Jehová es mi fuerza y mi escudo. En él ha confiado mi corazón, y se me ha ayudado, de modo que mi corazón se alborozaba, y con mi canción lo elogiaré”.

Salmos 28:7

A mis padres Reyna y Willehado; y hermanos Víctor, Willehado, Leonel y Abraham por su amor y apoyo incondicional.

A mis amigos Anita, Isa, Martis, Asce, Maribel, Ramiro, Elena, Miguel, Nohemí, Leonardo, Nancy, Ginis, July,... y a todos los que, por falta de espacio no menciono, me han brindado su apoyo y confianza.

Al Dr. Carlos Guzmán de las Casas por su dirección en este trabajo y su paciencia.

Al M. en C. Marco Antonio Uresti Maldonado y al Dr. Eduardo Vivaldo Lima por sus aportaciones a esta tesis.

Al Dr. Gabriel Jaramillo y Dr. Alberto Tecante por las facilidades en la realización de las pruebas de distribución de tamaños de partícula y pruebas mecánicas.

A los profesores de la Facultad de Química por sus enseñanzas.

A la Universidad Nacional Autónoma de México por la oportunidad del desarrollo intelectual.

**Síntesis y caracterización de copolímeros de estireno con arcilla, vía
polimerización en emulsión. II.- Acrilato de butilo. Efecto del tipo de
alcohol polivinílico**

INDICE

INTRODUCCIÓN	1
OBJETIVO	2
HIPÓTESIS	3
CAPITULO I. MARCO TEÓRICO	4
1.1 NANOCOMPUESTOS	4
1.2 ARCILLAS	7
1.2.1 Estructura	7
1.2.2 Propiedades	8
1.3 POLÍMEROS	10
1.4 COPOLIMERIZACIÓN	11
1.5 PROCESOS DE POLIMERIZACIÓN	15
1.6 POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN	19
1.6.1 Componentes de polimerización en emulsión	19
1.6.1.1 Agua	20
1.6.1.2 Emulsificante	20
1.6.1.3 Monómeros	23
1.6.1.4 Iniciador	24
1.6.1.5 Coloide protector (alcohol polivinílico)	25
1.6.2 Progreso de la polimerización	28
CAPITULO 2. PARTE EXPERIMENTAL	37
2.1 MATERIALES Y EQUIPO DE POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN	37
2.2 DISEÑO DE EXPERIMENTOS	38
2.3 METODOLOGÍA Y CONDICIONES DE EXPERIMENTACIÓN	40
2.3.1 Mezcla de monómeros	43
2.3.2 Formación de semilla	44
2.3.3 Adición de la mezcla de monómeros al reactor (Dosificación)	44

2.3.4 Seguimiento de la reacción	45
2.3.5 Tratamiento de látex	45
2.4 DETERMINACIONES EXPERIMENTALES	46
2.4.1 Conversiones de reacción de copolimerización	46
2.4.2 Distribución y tamaños de partículas en emulsiones por dispersión de luz	48
2.4.3 Análisis térmico: Tg	48
2.4.4 Prueba mecánica: módulo tensil	51
CAPITULO 3. CARACTERIZACIÓN DE COMPUESTOS	55
3.1 INTERPRETACIÓN DE LAS CONVERSIONES DE REACCIONES DE COPOLIMERIZACIÓN	55
3.2 INTERPRETACIÓN DE LAS DISTRIBUCIONES Y TAMAÑOS DE PARTÍCULAS EN EMULSIONES POR DISPERSIÓN DE LUZ	58
3.3 INTERPRETACIÓN DE LOS ANÁLISIS TÉRMICOS: TG	58
3.4 INTERPRETACIÓN DE LAS PRUEBAS MECÁNICAS: MÓDULO TENSIL	60
CAPITULO 4. ANÁLISIS DE RESULTADOS Y DISCUSIÓN	63
4.1 RESUMEN Y COMPARACIÓN DE RESULTADOS	63
CAPITULO 5. CONCLUSIONES	72
5.1 CONCLUSIONES	72
5.2 RECOMENDACIONES AL DISEÑO EXPERIMENTAL	73
BIBLIOGRAFÍA	75
ANEXOS	79
Anexo 1. Tablas y gráficas de conversiones de reacciones	79
Anexo 2. Gráficas de distribución y tamaños de partícula	88
Anexo 3. Tablas y gráficas de pruebas mecánicas: módulo tensil	90

ABREVIATURAS

AB Acrilato de Butilo

CIC Capacidad de Intercambio Catiónico

CMC Concentración Micelar Crítica

DADMAC Cloruro de Di AlilDiMetil Amonio (Monómero catiónico)

DSC Calorimetría Diferencial de Barrido

DSS Di Octil Sulfosuccinato de Sodio (Aerosol OT)

f_1 y f_2 fracción mol de M_1 y M_2 en la alimentación

F_1 y F_2 fracción mol de M_1 y M_2 en el copolímero

k_{ij} constantes de rapidez de propagación

M monómero

M^+ Monómero catiónico

M_1 y M_2 Monómero 1 y Monómero 2

M_1^* y M_2^* cadenas en crecimiento con grupos terminales 1 y 2

MMT Arcilla montmorillonita

Módulo Valor de la pendiente inicial de la curva Tensión vs Deformación (MPa)

O capa Octaédrica

OT Surfactante Aerosol OT

PPS Persulfato de potasio

PVOH Coloide protector, alcohol polivinílico

r_1 y r_2 Cocientes de reactividad de los monómeros 1 y 2

S Estireno

$strain_1$ primer valor de deformación perteneciente a la sección inicial lineal de la curva (mm/mm)

$strain_2$ segundo valor de deformación perteneciente a la sección inicial lineal de la curva (mm/mm)

$stress_1$ primer valor de tensión perteneciente a la sección inicial lineal de la curva (MPa)

$stress_2$ segundo valor de tensión perteneciente a la sección inicial lineal de la curva (MPa)

T capa Tetraédrica

T_c Temperatura de cristalización

T_g Temperatura de transición vítrea

T_{gAB} Temperatura de transición vítrea del poliacrilato de butilo (K)

T_{gC} Temperatura de transición vítrea del copolímero (K)

T_{gS} Temperatura de transición vítrea del poliestireno (K)

T_m Temperatura de fusión

w_{AB} fracción peso del monómero acrilato de butilo

w_S fracción peso del monómero estireno



Síntesis y caracterización de copolímeros de estireno con arcilla, vía polimerización en emulsión. II.- Acrilato de butilo. Efecto del tipo de alcohol polivinílico

INTRODUCCIÓN

Un polímero es un compuesto molecular natural o sintético de múltiples unidades químicas más simples y unidas químicamente. Los polímeros son materiales con variedad de propiedades físicas y químicas, por lo que tiene un gran número de aplicaciones en la construcción, embalaje, industria automotriz, aeronáutica, electrónica, agricultura y medicina.

Algunos de los últimos avances en este ámbito son la producción de materiales poliméricos con propiedades mejoradas, estos se obtienen con una base polimérica o copolimérica y una carga reforzante en la escala nanométrica. Estos materiales denominados nanocompuestos combinan una fase dispersa sólida con dimensiones del orden de nanómetros en un medio sólido como fase continua.

La nanotecnología es el estudio, diseño, creación, síntesis, manipulación y aplicación de materiales, aparatos y sistemas funcionales a través del control de la materia a nanoescala, en el orden de 1 a 100 nanómetros, es decir, el de los átomos, moléculas y estructuras supramoleculares. Un nanómetro (nm) es una medida que corresponde a una mil millonésima de metro (10^{-9} de metro).⁷

A nivel nanométrico los materiales y sistemas pueden mostrar características completamente nuevas que modifican sensiblemente las propiedades macroscópicas, así como los fenómenos y procesos físicos, químicos y biológicos que se tratan. Las modificaciones son tan fundamentales que las propiedades de la materia a este nivel no se pueden deducir de las de la materia sólida a mayor escala.

Para obtener materiales nanocompuestos de copolímero estireno-acrilato de butilo con carga reforzante de arcilla montmorillonita, en el presente trabajo se llevó a cabo una serie de reacciones de polimerización en emulsión en las que la variable principal es el tipo de alcohol polivinílico

La caracterización de los compuestos conduce a la conclusión de que se obtuvo un nanocompuesto reforzado estireno -acrilato de butilo -montmorillonita

mediante una reacción de copolimerización en emulsión. Una de las mejores formulaciones presentadas consiste en el uso de coloide protector, disolución en agua al 4% de alcohol polivinílico, viscosidad de 23 a 27 centipoises (1cps=1mPa s), grado de hidrólisis de 87 a 89% y temperatura de 20°C. Esta disolución constituye el 9% de la masa total de los reactivos de la polimerización.

OBJETIVOS

- ❖ Obtener un material compuesto por una base copolimérica formada por Estireno, Acrilato de Butilo, y una carga reforzante en escala nanométrica (arcilla), mediante el proceso de copolimerización en emulsión.
- ❖ Caracterizar los materiales obtenidos determinando el tamaño de partícula, las propiedades mecánicas y temperatura de transición vítrea, Tg.
- ❖ Comparar las propiedades de un copolímero con arcilla con uno que no lo tiene.
- ❖ Determinar la mejor formulación de polimerización en emulsión para conseguir nanocompuestos variando el tipo de coloide protector, es decir, el alcohol polivinílico.

Los nanocompuestos poliméricos a obtener se sintetizan mediante polimerización en emulsión o suspensión. Algunas diferencias importantes entre estas son:

1. Las emulsiones generalmente están formadas por partículas pequeñas, de 0.05 a 5 μm en comparación con las suspensiones, cuyas partículas tienen de 10 a 1000 μm de diámetro.
2. Se prefieren los iniciadores solubles en el agua en vez de solubles en el monómero.
3. El producto final es generalmente un látex estable, una emulsión de polímero en agua, más bien que una suspensión filtrable.

Por lo anterior se decide sintetizar mediante polimerización en emulsión.

HIPÓTESIS

- ❖ Es posible dispersar la arcilla dentro de la matriz copolimérica en este proceso de polimerización en emulsión.
- ❖ Si se dispersa la arcilla dentro de la matriz copolimérica, las propiedades del copolímero, módulo de tensión y Tg se incrementan, porque al lograr que las cadenas de polímero se encuentren entre las capas de arcilla se provoca irregularidades en su arreglo y por lo tanto la modificación de las propiedades.
- ❖ Una viscosidad media del alcohol polivinílico, de 20 a 30 cps, es adecuado para mejorar la estabilidad de la partícula de polímero con arcilla dispersada, esto es por la estructura química del alcohol polivinílico que contiene grupos acetato y determinado porcentaje de hidrólisis.

CAPITULO I. MARCO TEÓRICO

1.1 NANOCOMPUESTOS

Los nanocompuestos son una combinación de dos o más fases, que contienen diferentes composiciones o estructuras, donde al menos una de las fases está en la escala nanométrica. Estos materiales se comportan en forma diferente a los materiales compuestos convencionales que presentan estructuras a microescala, debido principalmente al tamaño de la unidad estructural y a la gran relación superficie volumen.

Las propiedades de los materiales compuestos están influenciadas fuertemente por el grado de mezclado entre las fases debido a que los constituyentes son inmiscibles. Por lo general, se obtienen microcompuestos pobremente mezclados con fases químicamente distintas, generando pequeñas o nulas atracciones físicas entre los compuestos orgánicos e inorgánicos dando como resultado la aglomeración del material inorgánico y produciendo materiales débiles. Las partículas de tamaño micrométrico actúan como concentradores de esfuerzos; en cambio, los nanocompuestos producen concentraciones de esfuerzos menores. La estructura de los nanocompuestos depende del grado en que se hagan compatibles los componentes en este caso orgánicos e inorgánicos. Cuando las interacciones entre las fases continuas y dispersa son fuertes se obtienen materiales con propiedades mecánicas superiores.

El interés en los nanocompuestos copolímero-arcilla ha tenido un aumento significativo en años recientes. La razón principal es que estos materiales presentan una serie de modificaciones en sus propiedades, en comparación con los materiales copoliméricos tradicionalmente utilizados. Entre las propiedades que se ven afectadas más significativamente podemos mencionar: la mejora en las propiedades mecánicas, propiedades de barrera y Tg, menor absorción de agua y reducción a la flamabilidad.

Para conseguir la modificación en las propiedades de los polímeros se utilizan capas de silicatos como la montmorillonita (MMT), las cuales se

dispersan en escala nanométrica dentro de la matriz copolimérica dando lugar a los nanocompuestos.

Las arcillas se usan como aditivos porque son materiales que están compuestos por placas de silicato que pueden ser intercaladas por moléculas orgánicas.

La morfología de las partículas de arcilla es bien conocida y se ha demostrado que hay varios niveles de organización en las arcillas minerales. Las partículas más pequeñas, partículas primarias, son del orden de 10 nm y están compuestas de apilamientos de placas paralelas, con un promedio de diez por partícula.

En la mezcla de copolímeros y arcillas, la falta de afinidad entre el silicato hidrofílico y el copolímero hidrofóbico hace difícil alcanzar una mezcla homogénea. La solución a este problema de compatibilidad entre las capas de arcilla y copolímero se logra a través de reacciones de intercambio iónico, lo que incrementa la organofilicidad de la superficie de la capa de la arcilla, como consecuencia, disminuye la energía de superficie de la arcilla y mejora el mojado con la matriz copolimérica.

Para prevenir la aglomeración y estabilizar la superficie de estas partículas ultra finas, se usan surfactantes iónicos que modifican las fuerzas repulsivas interparticulares como el sulfato de lauroilo sódico, estabilizadores poliméricos como el polivinil acetato parcialmente hidrolizado, hidroxietil celulosa o polielectrolitos.

Estos materiales pueden prepararse por varios métodos. El presente trabajo se enfoca a su obtención mediante el método de polimerización en emulsión.

Los compuestos copolímero-arcilla se clasifican en dos grupos:

- a) Nanocompuestos exfoliados. Las capas individuales de arcilla se dispersan como láminas individuales dentro de la matriz copolimérica.
- b) Nanocompuestos Intercalados. La inserción de copolímero en la estructura de la arcilla ocurre para hinchar el espacio entre las láminas (Véase Fig. 1.1).

Los nanocompuestos pueden ser preparados por tres vías: polimerización in situ, intercalación de polímeros en solución o el proceso de fundición¹. En este caso se lleva a cabo la polimerización in situ.

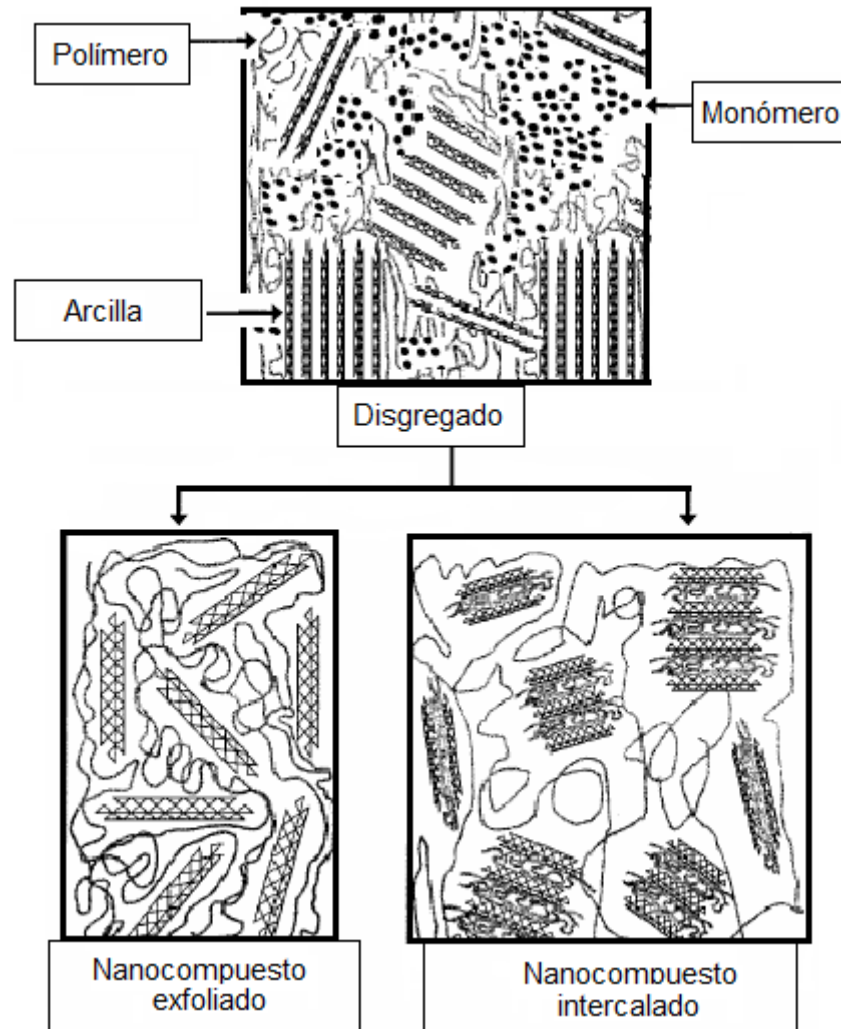


Figura 1.1. Clasificación de los diferentes compuestos copolímero-arcilla obtenidos por polimerización en emulsión.

Entre más exfoliado o mejor sea la calidad de la nanodispersión en el compuesto copolímero-arcilla, presentará mejores propiedades como las de barrera, transparencia, módulos y dureza. Sin embargo, el grado de exfoliación disminuye al aumentar el contenido de arcilla orgánica².

¹ Chen, *Polymer-clay nanocomposites: an overview with emphasis on interaction mechanisms*. British Ceramic Transactions, Vol. 103. No. 6 (2002)

² Chow, Z. A. Mohd, *The Effect of Organoclay on the Mechanical Properties*. (2004)

1.2 ARCILLAS

Las arcillas son cualquier sedimento o depósito mineral que es plástico cuando se humedece y que consiste de un material granuloso muy fino, formado por partículas muy pequeñas cuyo tamaño es inferior a 4 micras o 4000 nm, y que se componen principalmente de silicatos de aluminio. Las arcillas son hojuelas que están formadas por una serie de láminas apiladas una encima de la otra, dispuestas como si fueran las hojas de un libro.³

1.2.1 Estructura

En la figura 1.2.1 se muestra la estructura de un filosilicato, en el cual los átomos de silicio se unen a cuatro átomos de oxígeno formando un tetraedro. Cada átomo de oxígeno tiene dos cargas negativas; por tanto las esquinas del tetraedro todavía tienen una carga negativa para enlazarse a otro átomo con carga positiva abriendo la posibilidad de que se forme una cadena de tetraedros:

Los grupos tetraédricos $(\text{SiO}_4)^{4-}$ se unen compartiendo tres de sus cuatro oxígenos con otros vecinos formando capas, de fórmula $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$ que constituyen la unidad fundamental de los filosilicatos. En ellos los tetraedros se distribuyen formando hexágonos. El silicio tetraédrico puede estar sustituido por Al^{3+} o Fe^{3+} . Similarmente, existen otros cuerpos poligonales que podemos unir entre sí para formar cadenas, como el octaedro que es la formación típica de los compuestos de aluminio o magnesio.

Los filosilicatos pueden estar formados por dos capas: una tetraédrica (T) y otra octaédrica (O). A estos se les denomina bilaminares, 1:1 ó T:O. También pueden estar formadas por tres capas; una octaédrica y dos tetraédricas, se les denomina trilaminares, 2:1 ó T:O:T. A la unidad formada por la unión de una capa octaédrica más una o dos tetraédricas se le denomina lámina.

³ Domínguez, J. *Las arcillas: el barro noble*. 2003

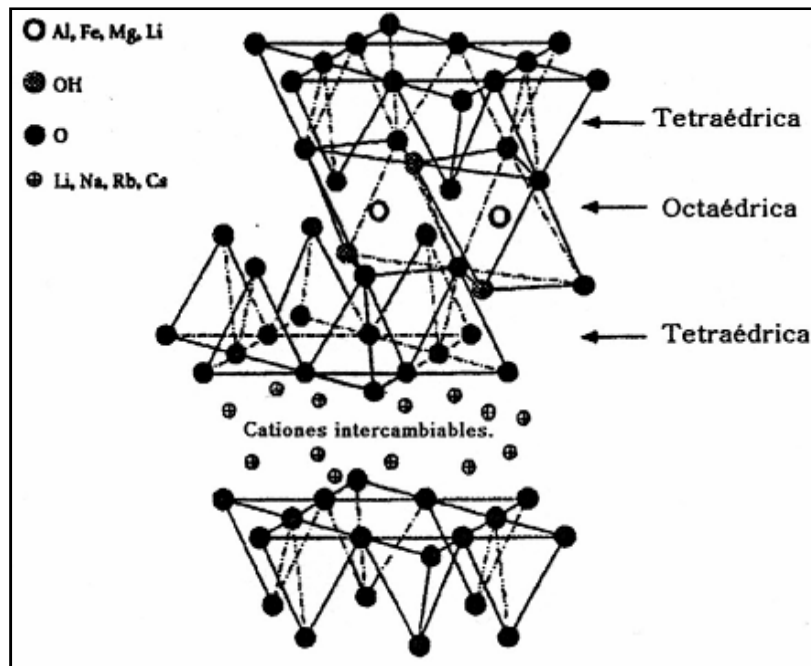


Fig. 1.2.1 Estructura de un filossilicato del tipo T:O:T.⁴

La estructura que se muestra en la figura 1.2.1 es eléctricamente neutra debido a que todas las posiciones de la hoja T se encuentran ocupadas por átomos de silicio, mientras que todas las posiciones de la capa O contienen aluminio. La unión de una lámina más la interlámina es la unidad estructural. Los cationes interlaminares más frecuentes son alcalinos (Na^+ y K^+) o alcalinotérreos (Mg^{2+} y Ca^{2+}). Las fuerzas que unen las diferentes unidades estructurales son más débiles entre los iones de una misma lámina. Por ese motivo los filossilicatos tienen una clara dirección de exfoliación, paralela a las láminas.

1.2.2 Propiedades

Capacidad de intercambio iónico. Las arcillas son capaces de cambiar fácilmente los iones fijados en la superficie exterior de sus láminas, en los espacios interlaminares, o en otros espacios interiores de las estructuras por otros existentes en las soluciones acuosas envolventes. La Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC) se puede definir como la suma de todos los cationes de cambio que un mineral puede adsorber a un determinado pH. Es equivalente a la medida del total de cargas negativas del mineral.

⁴ Domínguez, J. *Las arcillas: el barro noble*. 2003

Capacidad de absorción y adsorción. Las arcillas tipo esmectitas, como la montmorillonita, encuentran su aplicación en el sector de los absorbentes, que pueden absorber agua u otras moléculas con carga en el espacio interlaminar o en los canales estructurales en el caso de sepiolita y paligorskita. La capacidad de absorción está relacionada con las características morfológicas, superficie específica y porosidad.

Existen dos tipos de procesos que difícilmente se dan de forma aislada: absorción, se relaciona con procesos como la retención por capilaridad; y adsorción, cuando existe una interacción de tipo físico o químico en el adsorbente, en este caso la arcilla, y el líquido o gas adsorbido, denominado adsorbato. La capacidad de adsorción se expresa en porcentaje de adsorbato con respecto a la masa.

Hidratación e hinchamiento. La hidratación y deshidratación del espacio interlaminar son propiedades características de las esmectitas, cuya importancia es crucial en las diferentes aplicaciones industriales⁵.

El grado de hidratación está ligado a la naturaleza del catión interlaminar y a la carga de la lámina. La absorción del agua en el espacio interlaminar tiene como consecuencia la separación de las láminas dando lugar al hinchamiento. El proceso depende del balance entre la atracción electrostática catión-lámina y la energía de hidratación del ión.

A medida que se intercalan las capas de agua y la separación entre las láminas aumenta, las fuerzas que predominan son las fuerzas de repulsión electrostáticas entre láminas, lo que contribuye a la disociación completa de láminas. Cuando el catión interlaminar es sodio, las esmectitas tienen gran capacidad de hinchamiento, produciendo la completa disociación de las láminas individuales, produciendo alto grado de dispersión y máximo desarrollo de propiedades coloidales.

Plasticidad. Las arcillas son materiales moldeables. Esta propiedad se debe a que el agua envuelve a las partículas laminares produciendo un efecto

⁵ Chen, *Polymer-clay nanocomposites: an overview with emphasis on interaction mechanisms*. British Ceramic Transactions, Vol. 103. No. 6 (2002)

lubricante que facilita el deslizamiento de unas partículas sobre otras cuando se ejerce un esfuerzo sobre ellas.

La elevada plasticidad de las arcillas es consecuencia de su morfología laminar, del tamaño de partícula extremadamente pequeño, de la elevada área superficial, y de la alta capacidad de hinchamiento. En general, cuanto más pequeñas son las partículas y más imperfecta su estructura, más plástico es el material.

Tixotropía. Al añadir una pequeña porción de arcilla al agua ésta permanece flotando sobre el líquido indefinidamente, alcanzando el estado coloidal. Sin embargo, si se añade aún más, el líquido se siente viscoso y se resiste a fluir. Si se agita vigorosamente esta suspensión, entonces el líquido recupera su fluidez, perdiéndola nuevamente al cesar la agitación. Esta propiedad típica, denominada tixotropía, es consecuencia de la afinidad por el agua, como lo es también la capacidad de hinchamiento del espacio interlaminar, el cual alcanza hasta quince veces el volumen original de la arcilla.⁶

Entre otras características se hallan la capacidad de variar la composición química interna, y la capacidad de alojamiento de moléculas en el interior del espacio interlaminar, lo que permite cambiar físicamente la estructura laminar.

Por otro lado, dado que la arcilla es altamente polar la dispersión de ésta depende del parámetro de solubilidad del polímero⁷.

1.3 POLÍMEROS

Los polímeros son sustancias químicas compuestas por un gran número de macromoléculas. Se caracterizan por la múltiple repetición de una o más especies de átomos o grupos de átomos, también llamados unidades estructurales o eslabones químicos.⁸ Los eslabones son producidos a partir de la reacción de las sustancias llamadas monómeros.

⁶ Piña, S. *Síntesis y caracterización de compuestos de poliestireno-arcilla vía polimerización en emulsión*, Tesis, 2005

⁷ Bok Nam Jamg, Dongyan, et al, *Relationship between the Solubility Parameter...* (2005)

⁸ Mark, *Enciclopedia of polymer science and engineering*.

1.4 COPOLIMERIZACIÓN

La copolimerización es un proceso en cadena en el cual dos o más monómeros se polimerizan simultáneamente y el producto es un copolímero. Es importante mencionar que el copolímero no es una aleación de dos homopolímeros si no que contiene las unidades generadas de ambos monómeros que reaccionan y se incorporan en cada molécula del copolímero.⁹ El proceso se representa de la siguiente forma:



Los dos monómeros entran en el copolímero en cantidades determinadas por sus concentraciones y reactividades relativas. La polimerización en cadena de diversos monómeros se realiza con mezclas tres o más monómeros, dichas polimerizaciones se llaman copolimerizaciones multicomponentes. El término terpolimerización se utiliza específicamente para sistemas de tres monómeros.

La copolimerización es importante desde el punto de vista tecnológico, ya que se pueden lograr productos poliméricos con propiedades deseadas. En la polimerización de un monómero los productos posibles están limitados a un cierto número; por otro lado, la copolimerización permite la síntesis de un número ilimitado de productos posibles debido a variaciones en la naturaleza y cantidad de los dos monómeros en el producto copolimérico.

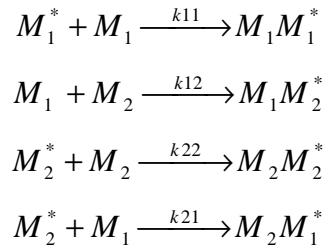
La copolimerización sigue los mismos pasos que una polimerización que son iniciación, propagación y terminación. Para el análisis de la formación del copolímero se consideran las siguientes suposiciones:

1. Durante un intervalo de tiempo corto, la concentración de los radicales libres no cambia apreciablemente con el tiempo, esto es:

$$\frac{d[\text{radicales}]}{dt} = 0 \quad (1)$$

2. La reactividad de la cadena de un polímero en crecimiento solamente se determina por la última unidad de monómero que se adicionó. Esta reactividad es independiente del peso molecular.
3. Las únicas reacciones que consumen monómero y que tienen lugar junto con sus constantes de velocidad son:

⁹ Odian, G. *Principles of Polymerization*, 1991



Donde:

M_1 monómero 1

M_2 monómero 2

M_1^* y M_2^* cadenas en crecimiento con grupos terminales 1 y 2

k_{ij} constantes de rapidez de propagación

Se consideran cuatro posibles reacciones de extensión de cadena cuando la mezcla de reacción contiene M_1 y M_2 , dos de las reacciones son homopolimerizaciones o etapas autopropagadas, y las otras dos son heteropolimerizaciones o etapas de propagación cruzada.

4. La propagación es la reacción más importante, puesto que se repite muchas veces por cada paso de iniciación o terminación.

Tomando en cuenta las suposiciones de la reacción de copolimerización se deducen las siguientes ecuaciones¹⁰:

Ecuación	Descripción	No. de ecuación
Ecuación de composición en fracción mol de copolimerización	$F_1 = \frac{r_1 f_1^2 + f_1 f_2}{r_1 f_1^2 + 2f_1 f_2 + r_2 f_2^2}$	(2)
	$\frac{F_1}{F_2} = \frac{f_1(r_1 f_1 + f_2)}{f_2(r_2 f_2 + f_1)}$	(3)
Cocientes de reactividad de los monómeros	$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}}, r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}$	(4), (5)
Composición del azeótropo	$\frac{[M_1]}{[M_2]} = \frac{1 - r_2}{1 - r_1}$	(6)

¹⁰ Odian, G. *Principles of Polymerization*, 1991

Donde:

f_1 y f_2 fracción mol de M_1 y M_2 en la alimentación

F_1 y F_2 fracción mol de M_1 y M_2 en el copolímero

$[M_1]$ y $[M_2]$ concentraciones de monómero 1 y 2, respectivamente

Las cocientes de reactividad de M_1 estireno y M_2 Acrilato de butilo son $r_1=0.79$ y $r_2=0.25$.¹¹ Debido a que $r_1 < 1$ significa que el radical estireno prefiere adicionar al acrilato de butilo, por lo que las partículas son ricas en este monómero. La solubilidad del estireno es 0.032 y del acrilato de butilo es 0.2 partes por cien en agua.¹² Por ello, en la conversión inicial de la reacción las partículas de polímero están conformadas principalmente por estireno y, el monómero que entra constantemente a la partícula es acrilato de butilo.

Las gráficas 1.4.1 y 1.4.2 muestran el comportamiento de una copolimerización ideal ($r_1 r_2 = 1$) y alternada ($r_2 = 0.5$). Se observa la dependencia de la composición instantánea en el copolímero F_1 de la composición en la alimentación del comonómero f_1 .

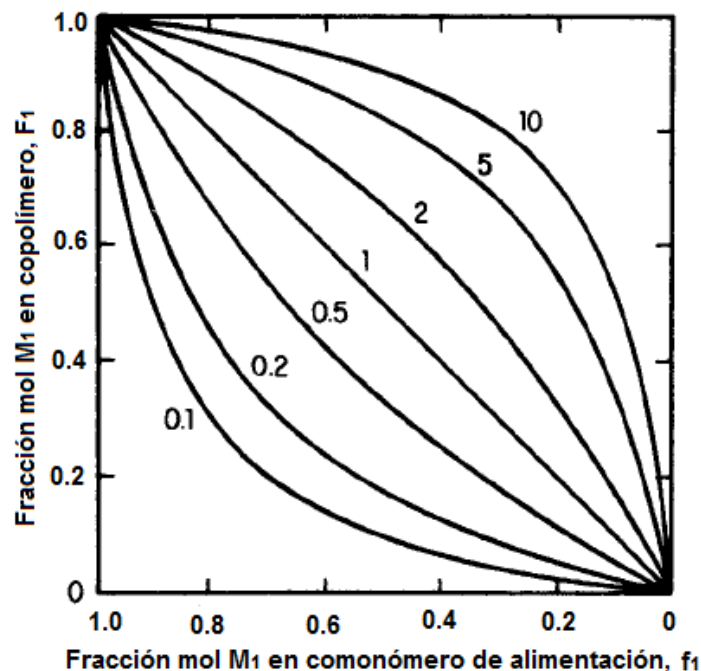


Fig. 1.4.1 Valores de r_1 con respecto a la composición de los compuestos en el copolímero cuando $r_1 r_2 = 1$.

¹¹ Brandrup, J. *Polymer Handbook*, 1999.

¹² Mark, B, et. al, *Enciclopedia of polymer science and engineering*, United States of America, John Wiley & Sons Inc., 1985, Second edition, vol. 1

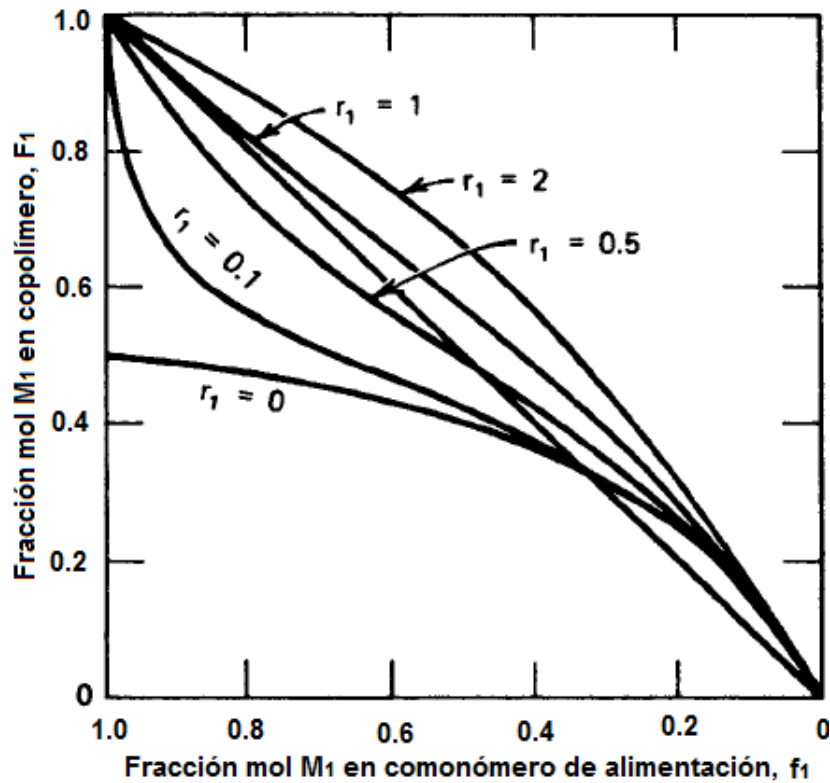


Fig. 1.4.2 Valores de r_1 con respecto a la composición de los compuestos en el copolímero cuando $r_2=0.5$.

Cuando r_1 y r_2 son menores que la unidad (o hipotéticamente mayores que la unidad) las curvas de la fig. 1.4.2 cruzan la línea que representa $F_1=f_1$. En el punto de intersección, la polimerización sigue sin cambio en la composición de los monómeros o del polímero. Esto se conoce como copolimerización azeotrópica (Ec. 6). La composición crítica del azeótropo del copolímero estireno-acrilato de butilo es:

$$\frac{[M_1]}{[M_2]} = \frac{1 - 0.25}{1 - 0.79} = \frac{0.75}{0.21} = 3.57 \quad (7)$$

En síntesis, hay formación azeotrópica en la copolimerización de estireno-acrilato de butilo debido a que los cocientes de reactividad son menores a la unidad.

1.5 PROCESOS DE POLIMERIZACIÓN

Las polimerizaciones radicales pueden llevarse a cabo en medios homogéneos o heterogéneos. Los sistemas homogéneos se refieren a procesos donde el polímero es soluble en el monómero o en disolventes adecuados adicionados al medio de reacción. Sin embargo, ciertos polímeros como el policloruro de vinilo o el poliacrilonitrilo son insolubles en su monómero lo que implica que, en ausencia de un disolvente adecuado y transcurridos unos instantes en la polimerización, el polímero precipita y el sistema se sigue desarrollando de forma heterogénea.

Por otro lado, debido a su naturaleza exotérmica y a la alta viscosidad que se desarrolla (altas conversiones, efecto gel), las polimerizaciones radicales en bloque o masa (sólo monómero) presentan una gran cantidad de inconvenientes a nivel industrial, al ser difícilmente controlables tanto la temperatura como la adecuada homogenización del proceso. Es por eso que se han desarrollado una gran variedad de procesos heterogéneos de diversa naturaleza con objeto de facilitar la disipación del calor y la homogenización de estos sistemas dispersos.

En general, estos sistemas cuentan con la presencia de agua u otro agente orgánico en proporciones del orden del 60-70% de la masa o volumen total del sistema, con lo que se resuelven una parte importante de los problemas inherentes a los procesos en bloque o masa. La característica común de estos procesos es la existencia de dos fases, una continua constituida por el agua o un agente orgánico y otra discreta constituida por partículas de polímero de diverso tamaño y naturaleza. Las polimerizaciones heterogéneas más utilizadas son las que se llevan a cabo en emulsión, suspensión, dispersión y precipitación.

Una *polimerización en emulsión* conlleva el empleo de agua, monómero parcialmente soluble en la misma (distribuido en el sistema en forma de gotas mantenidas separadas con una adecuada agitación), un agente surfactante o emulsificante y un iniciador soluble en agua. La polimerización, en fases más avanzadas, supone la formación de una fase discreta de partículas que contienen polímero y monómero, estabilizadas por el emulsificante. La polimerización se realiza en las partículas y no en las gotas de monómero. En

páginas siguientes se explica detalladamente los componentes y el proceso de esta polimerización.

Una *polimerización en suspensión* consta de los mismos ingredientes que la emulsión salvo que ahora el iniciador es soluble en el monómero. Debido a ello, el lugar de la polimerización son las gotas de monómero, que se convierten así en partículas de polímero a medida que el proceso avanza, adquiriendo el producto final un aspecto granular por lo que el proceso se conoce también como polimerización en perla.

Una *polimerización en dispersión* consta de monómero, un disolvente orgánico (en el que el monómero es soluble pero no el polímero que se va formando), un iniciador soluble en la fase orgánica, y un estabilizador. El polímero se forma en la fase continua (disolvente y monómero), pero a medida que se forma precipita, formando pequeñas partículas que se agregan formando partículas coloidales que son convenientemente estabilizadas. Tanto la fase continua como la dispersa son orgánicas.

Una *polimerización con precipitación* consta de monómero soluble en la fase continua (agua o disolvente orgánico, fase que no disuelve a su polímero), y un iniciador soluble en la fase continua. Al polimerizar, el polímero precipita formando partículas que, al no ser solubles en el medio, implican que el lugar de la polimerización sea la interfase partícula-fase continua.

En la tabla 1.5 están resumidas algunas de las características de las diferentes polimerizaciones heterogéneas. De entre todas ellas, es quizás la polimerización en emulsión la que más se ha desarrollado tanto a nivel industrial como de laboratorio, ya que presenta una serie de ventajas y características que la hacen más atractiva que las polimerizaciones en masa. Se pueden obtener polímeros de alto peso molecular con altas velocidades de polimerización. El proceso puede ser llevado fácilmente hasta muy altas conversiones, obteniéndose un producto final en forma de látex acuoso de aplicación directa en ámbitos como las pinturas, los recubrimientos, los adhesivos, etc.¹³

¹³ Areizaga, Javier, Cortázar, et al, *Polímeros*, España, Editorial Síntesis, 2007

Tabla 1.5. Comparación de los procesos de polimerización.

Tipo	Fase continua	Iniciador	Fase discreta (partículas)	Radio de partículas
Emulsión	Agua	Soluble en agua	Partículas de polímero con monómero	50-300 nm
Suspensión	Agua	Soluble en fase orgánica	Gotas de monómero con polímero	≥ 1 mm
Dispersión	Orgánica	Soluble en fase orgánica	Partículas de polímero con monómero	≥ 1 mm
Precipitación	Agua	Soluble en agua	Partículas de polímero	50-300 nm

Otras diferencias entre los procesos de polimerización son que la polimerización en masa presenta peligros reales. Las conductividades térmicas de los monómeros y de los polímeros son bajas y el incremento en viscosidad limita la transferencia de calor por convección forzada. La eliminación del monómero sin reaccionar se dificulta por la baja relación de superficie a volumen. Por otra parte, el nivel de impurezas puede mantenerse bajo por el uso de concentraciones bajas de iniciador y por la eliminación diligente de monómero.

La polimerización en solución presenta un fácil control de temperatura debido a: (1) la capacidad calorífica adicional del solvente y (2) viscosidad más baja. La eliminación de las últimas trazas de solvente puede ser difícil. Los niveles de impurezas pueden ser muy bajos puesto que los residuos del iniciador son lavados.

El control, de temperatura es más conveniente en la polimerización por emulsión, porque la viscosidad cambia muy poco con la conversión. También la conductividad térmica y el calor específico del agua son más altos que los de los solventes orgánicos. La eliminación del monómero puede conseguirse sin coagular el látex. Sin embargo, el nivel de impurezas generalmente es alto debido

a que los residuos de tensoactivos y de coagulantes, son difíciles de eliminar. El proceso de aglomeración tiende a dar partículas porosas que atrapan parte de la fase acuosa con sus sales y tensoactivos disueltos.

La polimerización en suspensión es esencialmente una polimerización en masa que se realiza en gotitas. El control de temperatura es complicado por la naturaleza inestable de la suspensión. La agitación es crítica. A menudo, a medida que la viscosidad aumenta dentro de las perlas, la rapidez de reacción aumenta de repente. Esto genera calor, lo que generalmente no sucede en las polimerizaciones en solución o en emulsión. Por otra parte, la viscosidad de la fase continua (agua) no cambia durante la reacción, de manera que el control es más fácil que en la polimerización en masa. La recuperación del monómero tiene cierto paralelo con la polimerización en emulsión. La recuperación del polímero es simple y generalmente lleva un nivel de impurezas menor que los de emulsión.

El procesamiento del polímero después del paso de reacción varía con la solubilidad, el estado físico y la forma final que se desea para el polímero, así como con el porcentaje de conversión del monómero a polímero. Algunos procesos son la coagulación de los látex y la filtración de los polímeros en suspensión. El lavado para eliminar residuos de catalizador, el polímero de bajo peso molecular o las fracciones atácticas puede ser práctico para un polímero como el polipropileno, el cual puede manejarse como una suspensión de partículas relativamente duras.

La recristalización es un procedimiento común para compuestos de bajo peso molecular, pero no para los polímeros. La purificación por solución y precipitación se evita debido al gasto que implican las abundantes cantidades de solventes. Aun en agua deionizada puede ser ruinosamente cara si se utilizan 100 volúmenes por un solo volumen de polímero.

La mayoría de los polímeros que se recuperan por precipitación se separan como masas lodosas y pegajosas que son difíciles de manejar. El calentar, enfriar y el bombeo de fundidos viscosos y de soluciones, requieren la misma atención a la demanda de potencia y al raspado de la superficie, que el diseño en la polimerización. La eliminación final de líquidos, ya sean solventes, diluyentes o monómeros sin reaccionar, es complicada por las altas viscosidades y bajas difusividades que son características para la mayoría de los polímeros. Los evaporadores al vacío, los eliminadores sustancias de volátiles para látex, así como los extrusores

ventilados, también se usan igual que los secadores de banda, de charolas, por aspersión y los rotatorios.¹⁴

1.6 POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN

Emulsión se refiere a dos fases líquidas finamente distribuidas ambas bases una dentro de la otra.¹⁵

La polimerización en emulsión tiene algunas ventajas sobre otros procesos de polimerización. El estado físico del sistema de emulsión (coloidal) facilita el control del proceso. Se evitan problemas térmicos y de viscosidad que son muy significativos en la polimerización en masa. El producto de una polimerización en emulsión, llamado látex, puede ser utilizado en diversas ocasiones sin requerir de otros procesos para separarlo.

En la polimerización en emulsión se puede aumentar el peso molecular del polímero sin disminuir la rapidez de reacción. También se pueden hacer modificaciones significativas en el peso molecular del polímero usando un agente de transferencia de cadena; bajando la concentración del iniciador. Además de las diferencias físicas entre la polimerización en emulsión y otros procesos, existe una diferencia cinética importante ya que es un proceso que permite tener simultáneamente gran rapidez de reacción y pesos moleculares altos.

1.6.1 Componentes de polimerización en emulsión

Los componentes incluidos en la formulación de un látex producido por polimerización en emulsión son agua, monómeros, emulsificantes, iniciadores, coloides protectores y agentes de transferencia de cadena. Los componentes afectan la formación del polímero y sus propiedades, las cuales le asignan usos.

Los aditivos poliméricos se agregan al finalizar la polimerización, alterando la estabilidad coloidal del látex o brindando al material propiedades particulares

¹⁴ Rodríguez, Ferdinand, Principios de sistemas de polímeros, México, El manual moderno, 1984

¹⁵ <http://textoscientíficos.com/polimeros>

como resistencia ultravioleta y reacciones de oxidación, para lo que se utilizan compuestos fenólicos o de aminas impedidas; retardo a la flama, se emplean compuestos bromados, basados en antimonio o esteres fosfatados; plastificantes, se adicionan osfalatos fosfatados y bromados¹⁶; otros aditivos se utilizan para impedir el crecimiento de hongos y bacterias, mejorar la reología, etc. La formulación de un látex es variable y hay diversidad de reactivos para seleccionar.

1.6.1.1 Agua

El agua funciona como fase continua e inerte, actúa manteniendo baja la viscosidad y como agente de transferencia de calor. También actúa como medio de transferencia de monómero desde las gotas a las partículas, siendo además el medio donde ocurre la descomposición de los iniciadores y, a menudo, la formación de oligómeros. Por último también actúa como el medio de intercambio dinámico de emulsionantes entre las fases.¹⁷

Se utiliza agua desionizada por que tiene influencia en la estabilidad de una emulsión o dispersión. Si se emplea agua con alto contenido de calcio, cationes multivalentes, resulta afectado el tamaño de partícula de la dispersión.

1.6.1.2. Emulsificante

El emulsificante es un componente importante en una dispersión. Cuando varía la concentración de emulsificante, el tamaño de la partícula, la cinética de reacción y la estabilidad de la dispersión se ven fuertemente afectadas. En principio, un emulsificante es un jabón compuesto de un grupo de cabeza polar, hidrofílico, y una cola no polar, hidrofóbico. Esta combinación de características inherentemente incompatibles en una molécula lleva a una fuerte tendencia a autoconformarse en agregados-micelas.

Cuando la parte hidrofílica del emulsificante no está electrostáticamente cargada, el emulsionante se denomina *no iónico*; si contiene una carga

¹⁶ <http://lpq.com.mx/dpolimeros.htm>

¹⁷ Areizaga, Javier, Cortázar, et al, *Polímeros*, España, Editorial Síntesis, 2007

negativa, se le llama *aniónico* y si hay presencia de cargas positivas *catiónico*.¹⁸

Los emulsificantes:

- ❖ Actúan estabilizando las gotas de monómero en forma de emulsión.
- ❖ Solubilizan monómeros dentro de las micelas de surfactante.
- ❖ Estabilizan las partículas de látex formados, así como las partículas en crecimiento durante la polimerización.
- ❖ Sirven como sitios de nucleación de partículas.
- ❖ Pueden actuar como agentes de transferencia de cadena o retardadores.

La tendencia de un emulsionante a formar micelas está determinada por su CMC y es función de la solubilidad en agua.

La CMC es específica para cada emulsificante. Si la concentración del emulsificante se incrementa por encima de la concentración micelar crítica, el comportamiento de agregación cambia y se forman micelas.

Las polimerizaciones en emulsión se llevan a cabo a una concentración de emulsionante por encima de la CMC. Los emulsificantes son utilizados a concentraciones de 1–6% en peso, respecto a monómero, menores concentraciones para aniónicos y mayores para no-iónicos.

Cuando la concentración del tensoactivo excede la CMC las moléculas de emulsificante se agrupan formando micelas agregadas en forma de esferas o cilindros de 50 a 100 moléculas con sus extremos hidrofóbicos orientados hacia adentro y sus extremos hidrofílicos hacia afuera (Véase Fig. 1.6.1.2.1).

¹⁸ <http://www.textoscientificos.com/polimeros/polimerizacion-emulsion/emulsionantes>

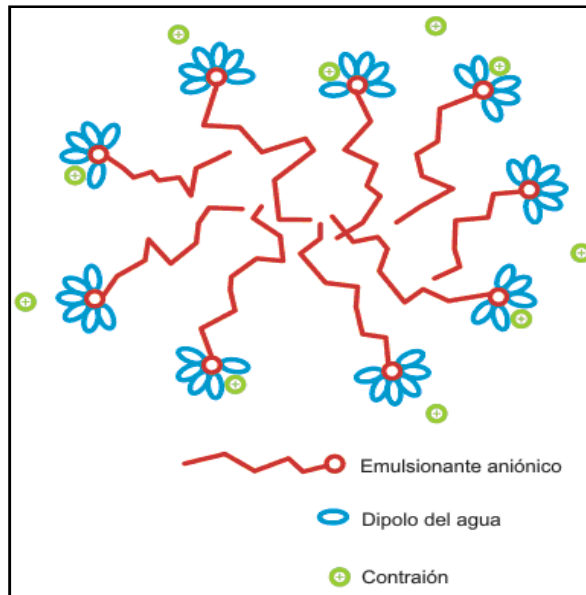


Fig. 1.6.1.2.1 Representación esquemática de micela esférica.

Cuando la concentración de emulsificante es muy por encima de la CMC hay formación de micelas tipo varilla (Véase fig. 1.6.1.2.2). Aunque también son inducidas por movimientos de cizalla, como un tipo de agitación, que provocan interacciones estéricas entre las moléculas de emulsificante.

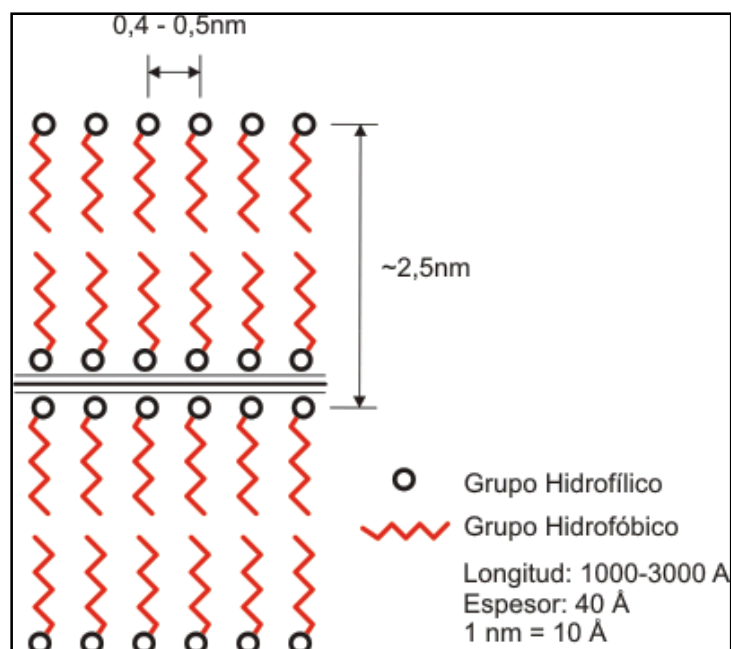


Fig. 1.6.1.2.2. Representación esquemática de formación de micelas tipo varilla.¹⁹

¹⁹ <http://www.textoscientificos.com/polimeros/polimerizacion-emulsion/emulsionantes>

El emulsificante empleado en la presente experimentación es Di Octil Sulfosuccinato de Sodio, DSS o Aerosol OT, emulsificante aniónico, CMC²⁰ es 0.11-0.15% y se adiciona 7 veces la CMC (Véase fig. 1.6.1.2.3).

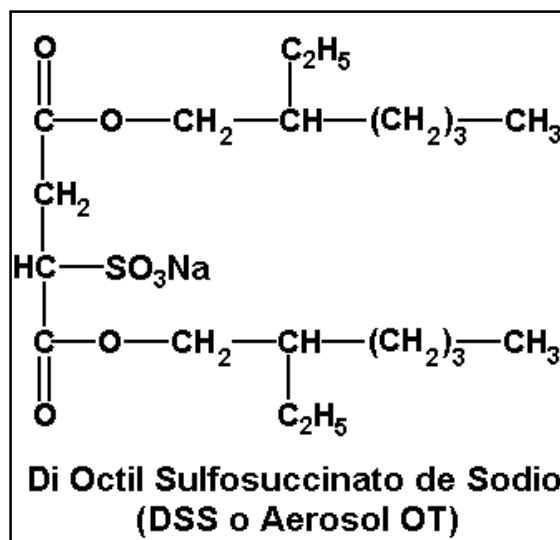


Fig. 1.6.1.2.3 Estructura de emulsificante a utilizar en la polimerización.

1.6.1.3 Monómeros

Sustancias químicas que generan unidades de moléculas o motivos estructurales que reaccionan en cadena durante la polimerización en emulsión para producir polímeros. La estructura química de cada monómero impacta en las propiedades del polímero resultante.

La selección del monómero adecuado debe ser realizada, no sólo teniendo en cuenta que el polímero resultante satisfaga el uso final que se dará al mismo. También se debe asegurar la compatibilidad con pigmentos y cargas; y que el látex sea procesable, por ejemplo que sea estable durante el bombeo, mezclado, etc. En gran parte, los requerimientos de uso final del polímero son satisfechos por las propiedades del mismo, pero una importante serie de propiedades está gobernada por las propiedades de superficie y coloidales de la dispersión.

Se utilizaron Estireno también llamado Vinilbenceno o Feniletileno; acrilato de butilo también denominado Butil acrilato, Butil éster del ácido 2-propenoico o

²⁰ Complemix, *Diocetyl Sodium Sulfosuccinate N.F. (DSS)*, Cyanamid

Butil 2-propenoato; y un monómero catiónico, éste último en proporción menor ya que es función de la CIC de la montmorillonita (Véase Fig. 1.6.1.3).

Para modificar la arcilla se utiliza monómero catiónico; otras opciones son ácidos orgánicos y sales por su capacidad de intercambiar iones²¹. El monómero catiónico que se utilizó es Di Alil DiMetil Amonio Cloruro, también llamado cloruro de dialildimetilamonio u homopolímero de cloruro de 2-Propen-1-amino,N,N-dimetil-N-2-propenilo.

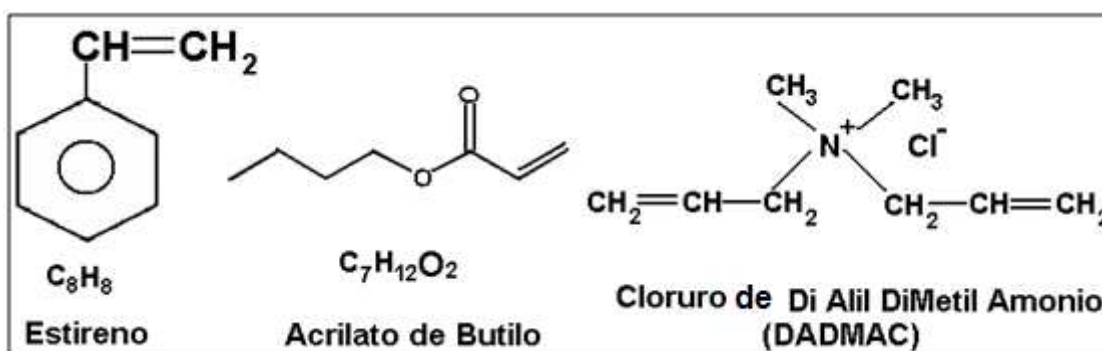


Fig. 1.6.1.3. Estructura de monómeros utilizados en la experimentación.

1.6.1.4 Iniciador

El iniciador es un compuesto que se descompone en el agua formando radicales libres muy activos. La reactividad se transfiere a una molécula de monómero, que a su vez podrá sumarse a otra partícula de monómero sin perder su reactividad iniciando la reacción en cadena.

En el experimento se utiliza persulfato de potasio, también llamado ácido peroxidisulfúrico o peroxo disulfato de potasio (K₂S₂O₈) (Véase Fig. 1.6.1.4).

²¹ Chai-jing Chou, et al, *Polymer Nanocomposite*, (2002)

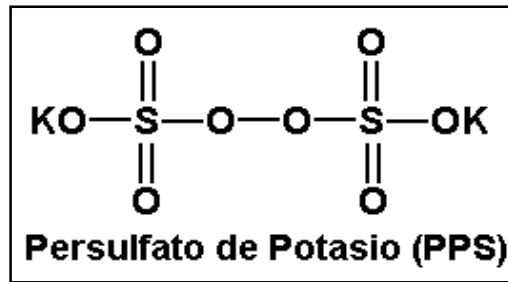


Fig. 1.6.1.4. Estructura de iniciador a utilizar en la experimentación.

1.6.1.5 Coloide protector (alcohol polivinílico)

En combinación con emulsificantes, los coloides protectores se utilizan como agentes estabilizadores en la polimerización en emulsión. Los compuestos solubles en agua con alto peso molecular como alcohol polivinílico se emplean comúnmente como coloides protectores.

La viscosidad y grado de saponificación de coloide protector determinan las propiedades de absorción de agua, viscosidad y distribución de tamaños de partícula.

En contraste con los emulsificantes, los coloides protectores no forman micelas y sus soluciones presentan viscosidades mucho mayores que las soluciones de emulsificante. Las dispersiones estabilizadas por coloides protectores a menudo exhiben una viscosidad mayor.

Los coloides protectores pueden ser derivados celulósicos solubles en agua, debido a la introducción de sustituyentes hidrofílicos. El coloide protector empleado en las reacciones de esta experimentación es alcohol polivinílico.

Los nombres y abreviaturas que recibe el alcohol polivinílico son: alcohol polivinílico (PVOH), Poli(Alcohol Vinílico), Polyvinyl Alcohol (PVA, PVAI), Poli(Etenol); y según la empresa que los produce toma nombres como Gohsenol, Celvol, Airvol, Polivirol, Vinol, Alvil, Alcotex, Covol, Gelvatol, Lemol, Elvanol, Kurare, Poval, Rodovirol, Vinalak o Mowirol.

El Poli(alcohol vinílico) se obtiene a partir del Poli(acetato de vinilo), Poli(etenoil etanoato) o Poli(1-acetiloxietileno) por reacción de transesterificación (Véase Fig. 1.6.1.5.1).

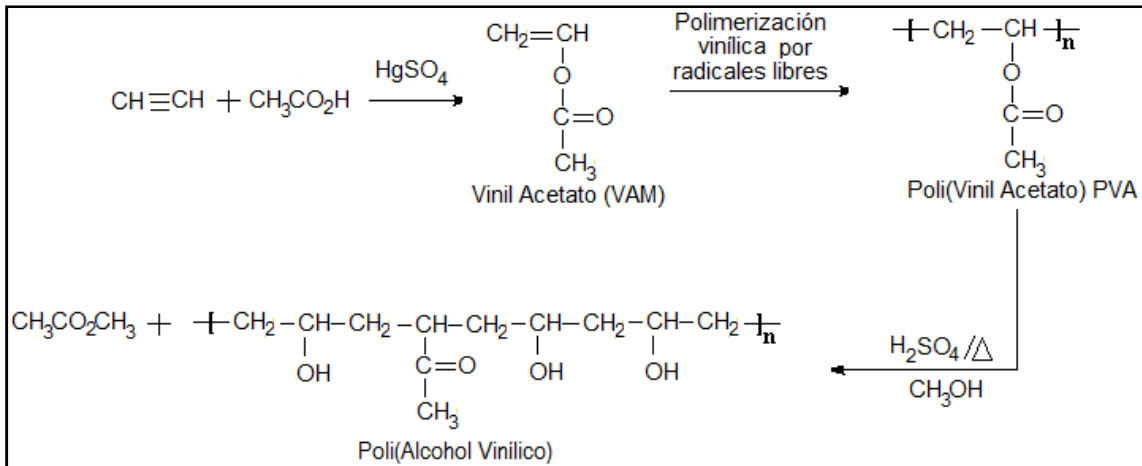


Fig. 1.6.1.5.1 Obtención del Poli(alcohol vinílico).

La sección de la cadena de coloide se denomina según el tipo de protección que brinda a la partícula de polímero, tren, lazo y cola (Véase fig. 1.6.1.5.2).

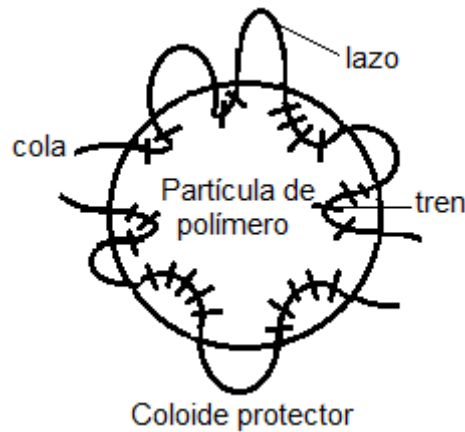


Fig. 1.6.1.5.2 Diagrama de función del Poli(alcohol vinílico).

Las dispersiones con coloide protector exhiben estabilidad drásticamente más alta que las dispersiones estabilizadas por emulsionantes. Especialmente en las dispersiones que se estabilizan utilizando derivados celulósicos se observan interesantes comportamientos de la viscosidad²². Otros coloides protectores son polímeros hidrofílicos o copolímeros. Los emulsificantes y coloides protectores juegan un papel importante en una dispersión ya que contribuyen principalmente a:

- a) La estabilización del sistema químico coloidal durante la polimerización en emulsión.
- b) La estabilización de la dispersión final.

²² Areizaga, *Polímeros*, 2007

c) Cambiar la viscosidad en una dispersión o formulación derivada de una dispersión.

La elección del grado de viscosidad del Poli(alcohol vinílico) está en función de las aplicaciones específicas: solubilidad en agua, resistencia a la abrasión, a la tracción, a las grasas, a los aceites, adhesividad y formación de película.

El coloide protector reacciona de manera similar a los alcoholes secundarios ya que reacciona con ácidos o anhídridos produciendo ésteres. También reacciona con acetatos formando aldehídos o cetonas. Otras reacciones son etoxilación, propoxilación y cianoetilación.²³

Los alcoholes polivinílicos se comercializan desde ultra baja a ultra alta viscosidad, esta varía según la marca del PVOH y la concentración de la disolución; también se especifica el grado de hidrólisis, de 80 a 99%.

La viscosidad del Poli(alcohol vinílico) es una de las variables principales a modificar en las formulaciones propuestas y abarca de 4.8 a 46 cps en disolución acuosa al 4% a 20°C y grado de hidrólisis de 87-98.8%. (Véase Fig. 1.6.1.5.3)

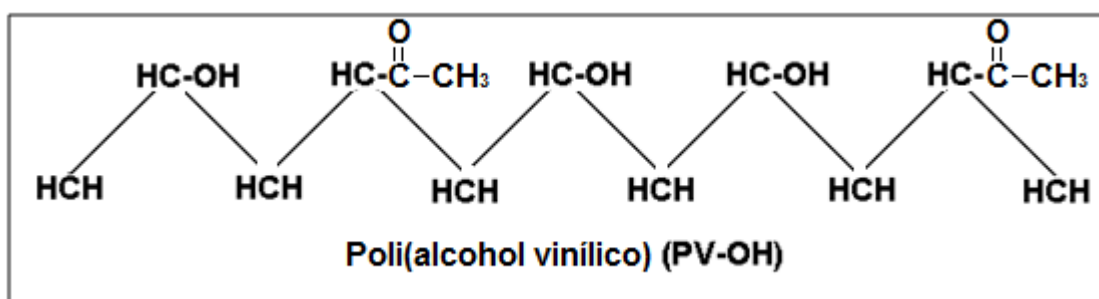


Fig. 1.6.1.5.3 Estructura del coloide protector a utilizar con determinado grado de hidrólisis.

Entre menor es el grado de hidrólisis de un Poli(alcohol vinílico) más grupos acetatos contiene en su estructura, los cuales forman trenes que protegen a la partícula de polímero (Véase fig. 1.6.1.5.2).

²³ Manual *GOHSENO*L Polyvinyl Alcohol, The Nippon Synthetic Chemical Industry Co.

1.6.2. Progreso de la polimerización

La teoría cualitativa de Harkins²⁴ explica la polimerización en emulsión de la siguiente manera:

(1) La función principal de las gotas de monómero es actuar como una reserva de monómero, de donde las moléculas de monómero pueden difundirse a través de la fase acuosa y de ésta a las micelas de emulsificante o a las partículas de látex que contienen monómero y polímero.

(2) Los sitios principales para la polimerización son dos. Primero el sitio principal para la iniciación de la nucleación o formación de la partícula se considera en las pequeñas cantidades de monómero solubilizado que está contenido en las micelas formadas por las sustancias superficialmente activas en el sistema. Por otra parte, el sitio principal para la formación del polímero son las mismas partículas de polímero. Un núcleo de partícula de polímero se forma por la polimerización de monómero contenido dentro de la micela que posteriormente tiende a adsorber más monómero de los alrededores de la fase acuosa, debido a que el monómero ha sido consumido dentro del medio de reacción por el proceso de polimerización que continúa conforme el monómero es adsorbido. Durante este tiempo, la partícula monómero-polímero crece en tamaño y excede rápidamente las dimensiones del núcleo micelar del cual se derivó.

(3) Una pequeña cantidad de la iniciación de la partícula puede ocurrir dentro de la fase acuosa. Este medio se considera el responsable de la formación de casi todos los núcleos de partículas de polímero cuando no hay presencia de emulsificante micelar dentro del sistema. La cantidad de la polimerización que ocurre en las gotas de monómero se considera en menor proporción.

(4) El crecimiento de una partícula de monómero-polímero involucra un incremento en su área superficial. Debido a esto, la partícula tiende a adsorber emulsificante monomolecular de la fase acuosa, permitiendo la disociación de

²⁴ Harkins, W. D., Journal. Polymers Scientist, 1962, 61, 113

micelas que contienen monómero en donde la polimerización aún no se ha llevado a cabo. Por lo tanto, el emulsificante dentro de la micela tiende a ser cambiado continuamente por monómero adsorbido en la interfase entre una partícula monómero-polímero y la fase acuosa, conforme la polimerización procede.

(5) La adsorción continua de emulsificante a nivel micelar sobre las partículas de monómero-polímero en crecimiento provoca eventualmente la desaparición del emulsificante micelar como tal. Esta etapa se alcanza relativamente en periodos tempranos de reacción (es decir entre el 10% y el 20% de conversión).

(6) El embebido continuo del monómero dentro de las partículas en crecimiento de monómero-polímero, conduce a la desaparición de las gotas de monómero como una fase separada. Esto sucede después de que el emulsificante a nivel micelar ha desaparecido y en consecuencia el sistema en esta etapa contiene solamente partículas de polímero hinchadas con monómero.

(7) Aunque no lo plantea explícitamente, Harkins asume que la iniciación primaria de los centros activos ocurre en la fase acuosa. El punto de vista más razonable es que los centros son generados en la fase acuosa y pasan a través de las micelas y partículas de monómero-polímero por un proceso tal como la difusión al azar.

Los principales puntos de la teoría de Harkins se ilustran esquemáticamente en las Figuras 1.6.2.1 y 1.6.2.2 en las que se describen las diferentes etapas del sistema de reacción desde la iniciación hasta la conversión completa.

La etapa A muestra el sistema antes de que ocurra la iniciación. La sustancia generadora de micelas está presente principalmente en forma de micelas, una pequeña cantidad es adsorbida en las gotas de monómero y una cantidad mucho más pequeña está disuelta molecularmente.

Algunas micelas contienen monómero solubilizado, en cambio otras cuantas pueden estar libres de monómero. Las gotas de monómero son mucho más grandes comparadas con las micelas. La energía libre superficial de la interfase aire-fase acuosa es baja debido a la adsorción de las moléculas

superficialmente activas. Las gotas de monómero tienden a coalescer si el sistema no se mantiene bajo agitación. La etapa B corresponde con el inicio del sistema de reacción.

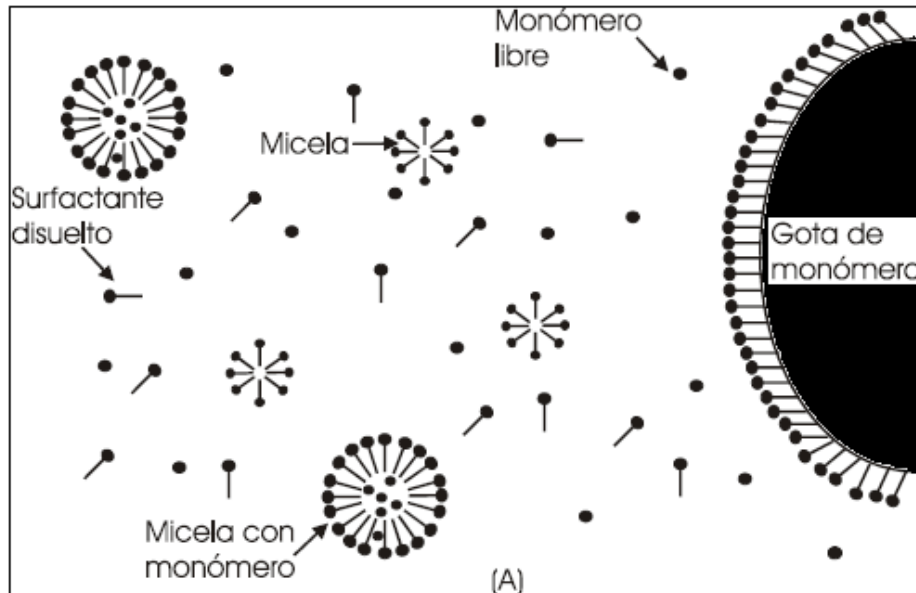


Fig. 1.6.2.1. Representación del sistema antes de que ocurra la polimerización.

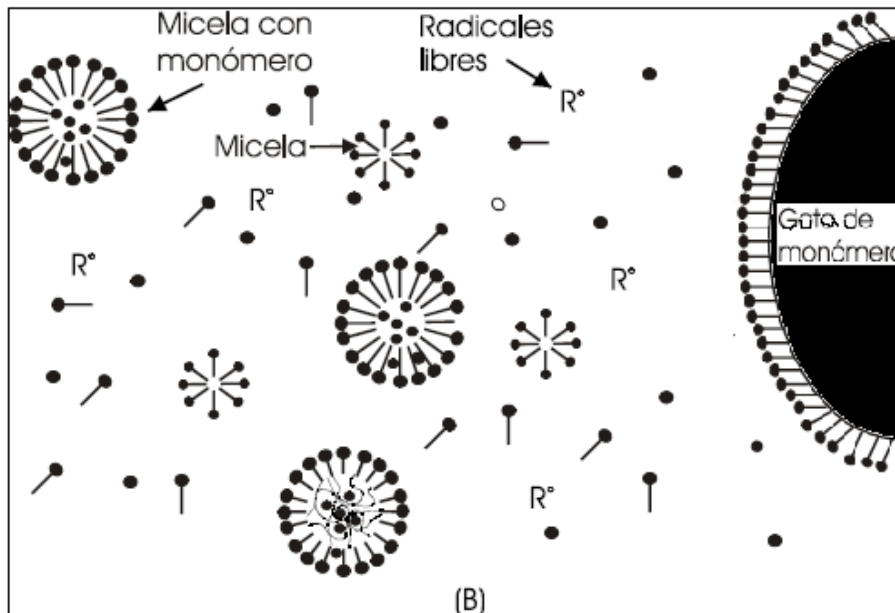


Fig. 1.6.2.2. Representación del sistema en las etapa inicial de la polimerización.

Los radicales libres se generan en la fase acuosa y se difunden hacia las micelas, además, algo de polímero está presente en algunas de las micelas

durante esta etapa. En este punto, el sistema se conserva aparentemente como en A.

En la etapa C (véase Fig. 1.6.2.3) todas las micelas hinchadas con monómero han disminuido así como también la concentración del emulsificante disuelto molecularmente. Las partículas de látex latente se encuentran creciendo a expensas de las gotas de monómero que han disminuido en número y en tamaño. El número de sitios de reacción es constante como lo es también la rapidez de polimerización. Además, el monómero se está difundiendo continuamente a través de la fase acuosa de las gotas hacia el sitio de reacción.

En la etapa D (véase Fig. 1.6.2.4) las gotas de monómero han desaparecido y el sistema se compone de una dispersión de partículas de polímero que contienen algo de monómero sin reaccionar. La rapidez de polimerización cae gradualmente debido al agotamiento del monómero en los sitios de reacción.

La etapa E (véase Fig. 1.6.2.5) representa la conclusión de la reacción en donde la polimerización ha finalizado; se halla una dispersión de pequeñas partículas estabilizadas por las moléculas originales de la sustancia generadora de micelas.

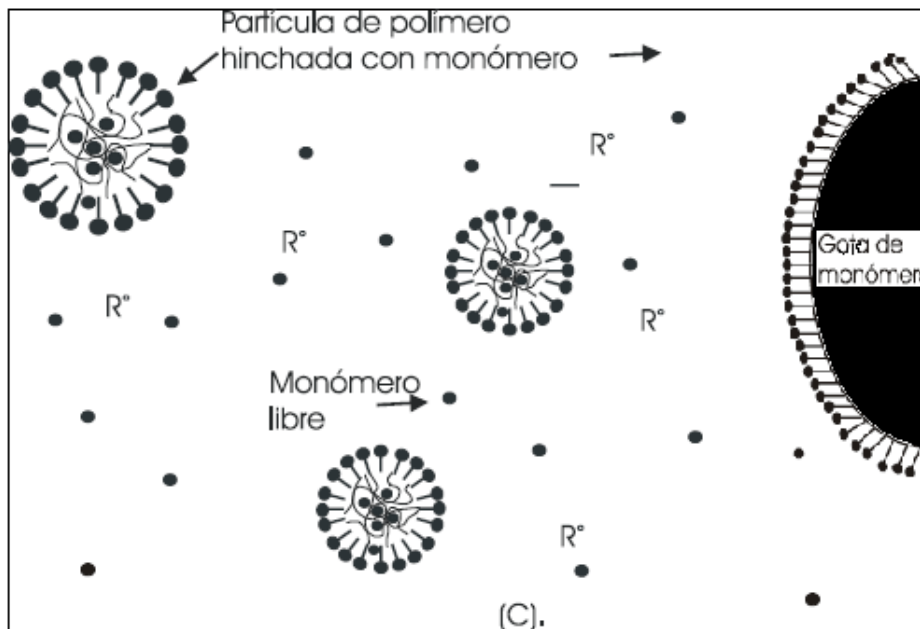


Fig. 1.6.2.3. Representación del sistema, partículas de látex crecen.

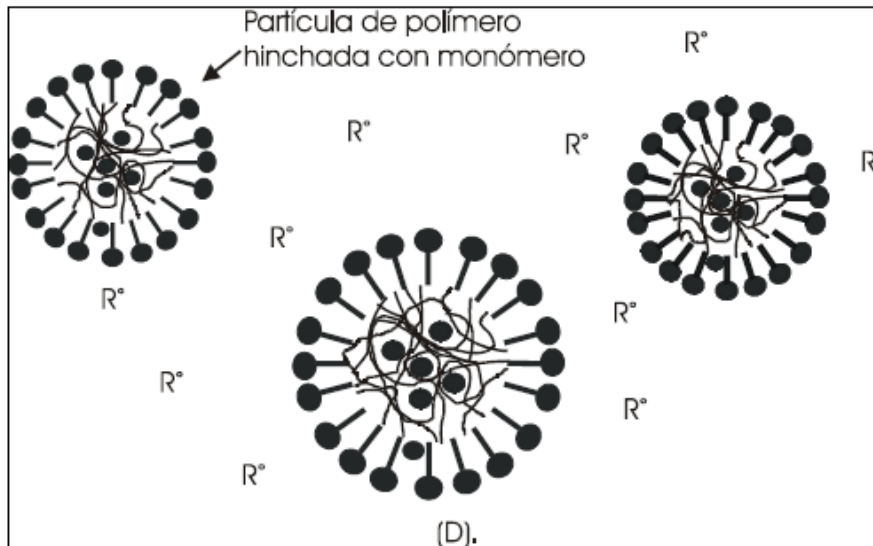


Fig. 1.6.2.4. Representación del sistema, cuando las gotas del monómero han desaparecido.

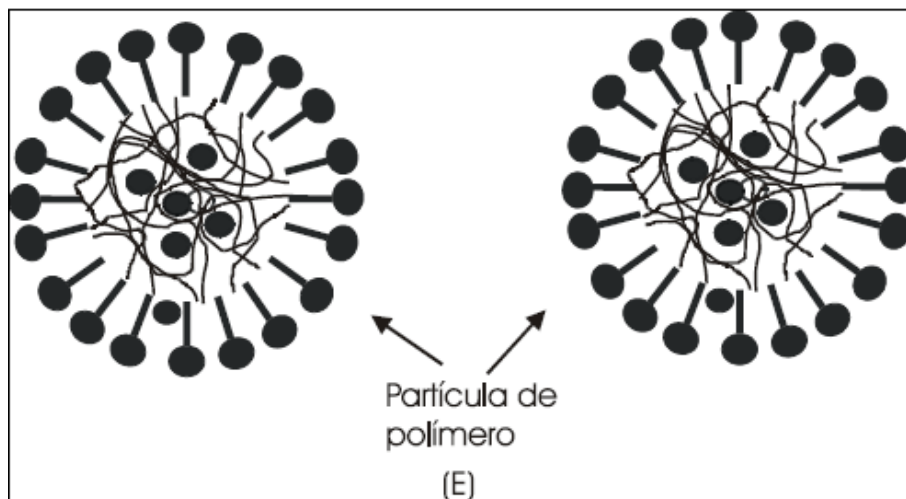


Fig. 1.6.2.5. Representación del sistema, polimerización finalizada.²⁵

Una variedad de comportamientos se observan al graficar la rapidez de polimerización contra la conversión, dependiendo de las constantes relativas de iniciación, propagación y terminación que son dependientes del monómero y las condiciones de reacción (Véase figura 1.6.2.6).

²⁵ Chargoy, N. *Copolimerización en emulsión acrilato de butilo-acetato de vinilo, Efecto del agente entrecruzante EGDMA*, Tesis, 2009

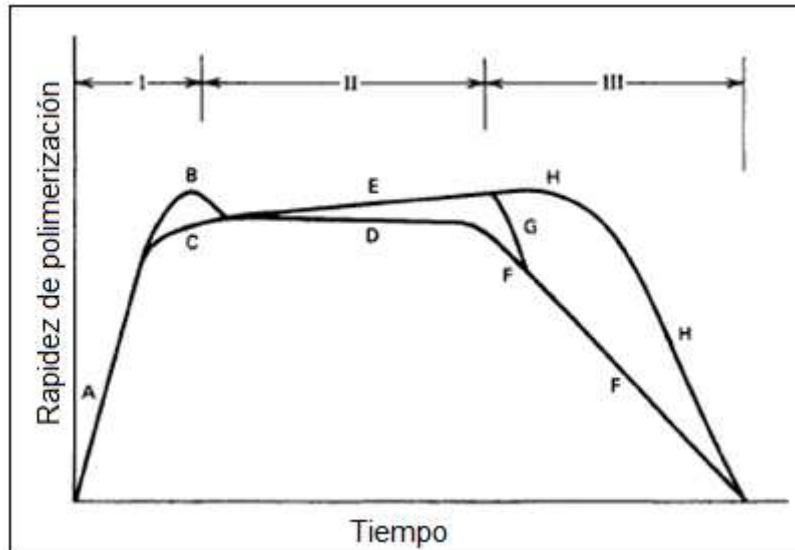


Fig. 1.6.2.6 Etapas de progreso de la polimerización en emulsión.²⁶

Se aprecian tres intervalos, I, II, y III, en todas las polimerizaciones en emulsión. Ésto es función del número de partículas N (la concentración de partículas de polímero por litro) y la existencia de una fase separada de monómero, es decir, las gotas de monómero.

Hay una fase monomérica en los intervalos I y II, pero no en el III. El número de partículas aumenta con el tiempo en el intervalo I y luego se mantiene constante durante los intervalos II y III. La nucleación de partículas de polímero se produce en el intervalo I; conforme la rapidez de polimerización aumenta con el tiempo, el número de partículas aumenta.

El monómero se va consumiendo en las partículas de polímero para reemplazar lo que ha reaccionado. El sistema de reacción se somete a un cambio muy significativo en el intervalo I. El número de partículas se estabiliza en un valor que es sólo una pequeña fracción, por lo general cerca de 0.1%, de la concentración de micelas presente inicialmente. N se encuentra en el rango de 10^{16} - 10^{18} partículas por litro.

A medida que las partículas de polímero con determinada cantidad de monómero crecen en tamaño, entonces absorben más y más tensoactivo de la solución con el fin de mantener la estabilidad. Por eso llega el punto en algunas polimerizaciones, en el que la concentración de surfactante en solución cae por debajo de su CMC. A finales del intervalo I o al inicio del intervalo II, todos o

²⁶ Odian, G. *Principles of Polymerization*, 1991

casi todo el surfactante en el sistema se ha absorbido por las partículas de polímero; como consecuencia, las gotas de monómero son relativamente inestables y se fusionan si la agitación se detiene.

El intervalo I es generalmente el más corto de los tres intervalos, su duración varía en el rango de conversión de 2 a 15%; también es el intervalo de baja rapidez de iniciación ya que se necesita más tiempo para alcanzar el número de partículas en estado estacionario. Los monómeros más solubles en agua, tales como acetato de vinilo tienden a completar más rápido el intervalo I que los monómeros menos solubles en agua. Ésta es probablemente una consecuencia de la amplitud de la nucleación homogénea ocurriendo simultáneamente con la nucleación micelar.

La figura. 1.6.2.6 (curva AB) presenta un punto máximo que resulta del número de partículas en transición o alta proporción de partículas que contienen radicales en propagación, rara vez se distinguen de forma experimental. El máximo se observa cuando la rapidez de iniciación es suficientemente alta.

Durante el intervalo II la rapidez de polimerización es constante (comportamiento D) o aumenta ligeramente con el tiempo (E). Este comportamiento puede comenzar de inmediato o después de un período de rapidez constante. Las partículas de polímero aumentan de tamaño a medida que disminuye el de las gotas de monómero, el intervalo II termina cuando las gotas de monómero se consumen.

La transición de intervalo II al intervalo III se produce a bajas conversiones porque aumenta la solubilidad en agua de los monómeros. En el caso de los monómeros, por ejemplo, cloruro de vinilo, con baja solubilidad en agua la transición se produce en alrededor del 70-80% de conversión. El número de partículas es el mismo tanto en el intervalo III como en el intervalo II, pero la concentración del monómero disminuye con el tiempo ya que las gotas de monómero ya no están presentes. La presencia del efecto gel sigue en el intervalo III.

La interacción cuantitativa de la disminución de la concentración de monómero con el efecto gel determina el comportamiento observado en el intervalo F, G o H. La polimerización continúa a una rapidez menor debido a que la concentración de monómero en las partículas de polímero disminuye. La

conversión final es prácticamente de 100%. Las partículas de polímero final, de forma esférica, por lo general tienen un diámetro entre 50 a 300 nm, que las coloca en un tamaño intermedio entre las micelas iniciales y las gotas de monómero²⁷.

La curva de conversión típica para una reacción de polimerización en emulsión por lotes consta de tres periodos (Véase fig. 1.6.2.3).

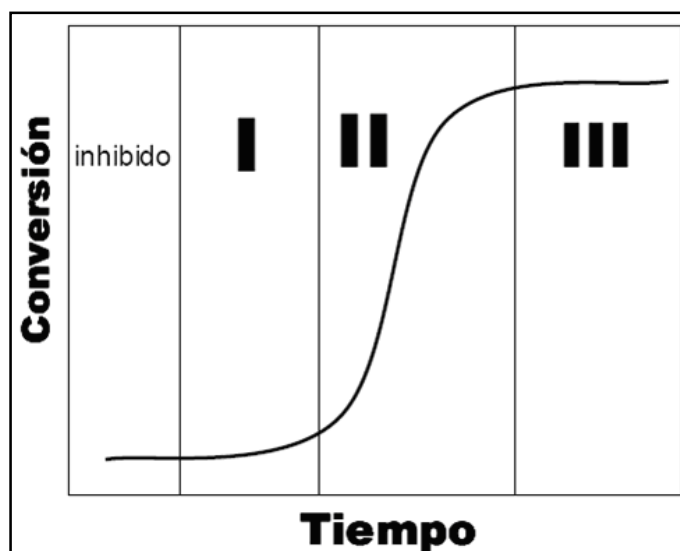


Fig. 1.6.2.3 Curva de conversión de polimerización en emulsión.

La etapa I muestra que la formación de polímero es muy lenta, debido a que no es posible eliminar completamente el periodo inicial de inhibición y retardación, aunque puede reducirse considerablemente purificando cuidadosamente el monómero, eliminando el oxígeno y realizando la reacción bajo atmósfera inerte.

La rapidez de conversión se incrementa gradualmente en la etapa I y II, en donde se atribuye la desaparición de las sustancias inhibidoras del sistema, además el polímero formado durante esta etapa tiene un grado de polimerización más bajo que el producido en las etapas posteriores, debido a la terminación prematura de la cadena por la terminación por transferencia de cadena, provocada por el inhibidor residual o posiblemente por los productos de reacción del inhibidor.

A estas dos etapas I y II se les conoce generalmente como el periodo de nucleación. Durante este periodo, el número y el tamaño de las partículas en el

²⁷ Odian, G. *Principles of Polymerization*, 1991

medio aumenta y se encuentra frecuentemente un valor bajo de tensión superficial correspondiente al de la C.M.C. del surfactante; esta etapa es muy corta en duración y ocurre en un intervalo del 2% al 10% de conversión.

En la etapa III se establece el estado estacionario, caracterizándose por una conversión lineal en donde los centros activos son formados, propagados y posteriormente terminados por interacción mutua. Esta etapa comienza cuando todo el emulsificante ha sido adsorbido por las partículas de polímero y la inexistencia de gotas de monómero. La rapidez de conversión se mantiene constante o se incrementa levemente. En el intervalo III decrece la rapidez de conversión cuando desaparecen las gotas de monómero debido a la disminución de la cantidad de iniciador remanente en el sistema²⁸

²⁸ Chargoy, N. *Copolimerización en emulsión acrilato de butilo-acetato de vinilo, Efecto del agente entrecruzante EGDMA*, Tesis, 2009

CAPITULO 2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 MATERIALES Y EQUIPO DE POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN

La polimerización en emulsión se realiza en un reactor con las siguientes características y accesorios:

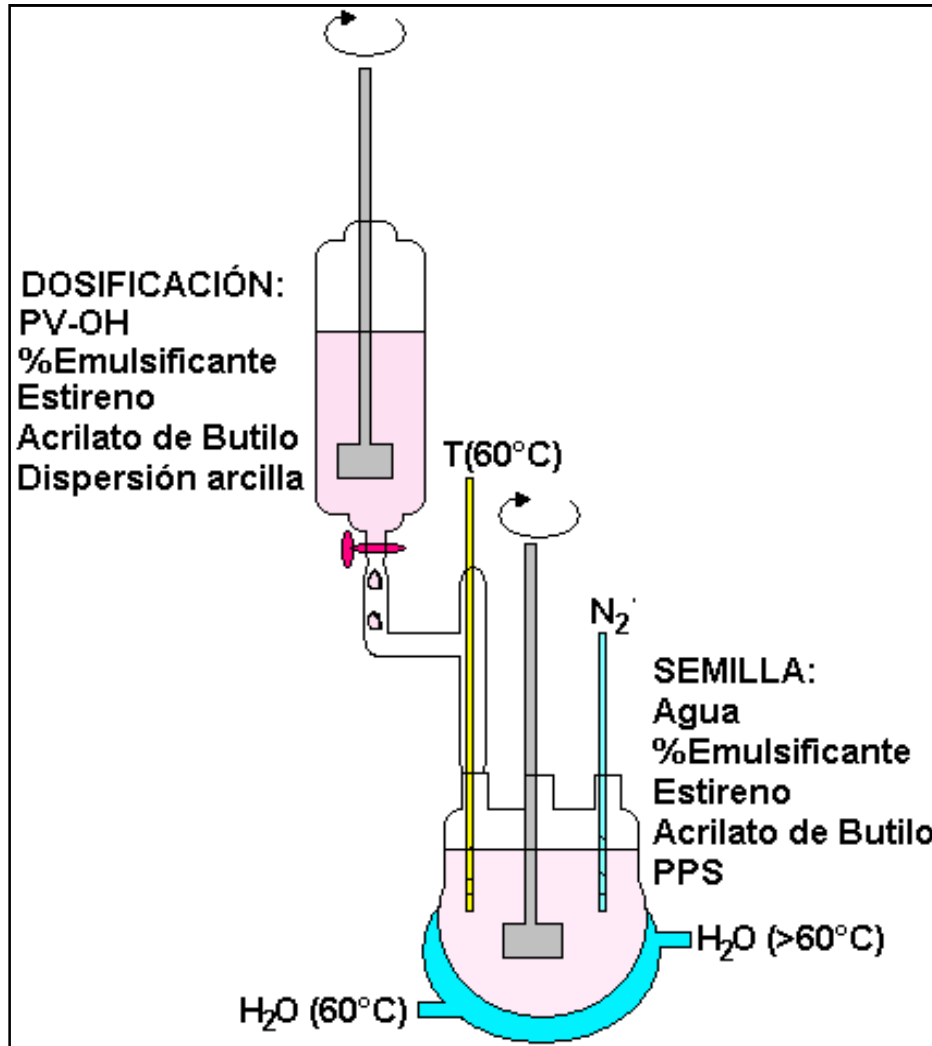
- Un reactor de vidrio con tapa de tres bocas, capacidad 1 L con sistema de enchaquetado para transferirle energía calorífica del agua. Una boca corresponde al agitador de paleta, otra al tubo de nitrógeno, y la última a la conexión de tres vías, que a su vez tiene dos bocas, una para el termómetro y otra para el dosificador (Véase esquema 2.1).
- 1 equipo de recirculación de agua (60°C)
- 2 motores de 75 – 750 rpm
- 2 agitadores metálicos de paletas
- 1 conexión de vidrio de tres vías
- 1 termómetro de 0 a 100 °C
- 1 dosificador graduado de 500 mL
- 1 pipeta graduada de 5 mL o tubo de vidrio para burbujeo de nitrógeno
- 4 tapones monohoradados

Instrumentos para preparación de disoluciones, dispersiones y medición de cantidades de reactivos:

- 1 espátula
- 1 matraz aforado de 500 mL.
- 1 matraz aforado de 1 L.
- 2 vasos de precipitados de 400 mL.
- 3 vasos de precipitados de 50 mL.
- 1 parrilla de calentamiento y agitación
- 1 agitador magnético
- 1 balanza analítica
- 2 pipetas graduadas de 5 mL
- 2 frascos o botellas de vidrio de 375 mL con tapa
- 1 batidora casera

Material para muestreo:

- 1 jeringa o propipeta
- 14 charolas de aluminio por cada reacción
- 12 frascos o botellas de plástico de 1 L con tapa
- 1 estufa (50 °C)



Esquema. 2.1 Diseño básico de equipo para la reacción de polimerización en emulsión.

2.2 DISEÑO DE EXPERIMENTOS

Las variables principales en el diseño experimental son la carga de arcilla y el tipo de coloide protector, alcohol polivinílico. Las características de este se muestran en la tabla 2.2.1.

Tabla 2.2.1 Características del Poli(alcohol vinílico) empleado en la experimentación.

Nombre comercial de alcohol polivinílico.	Viscosidad (cps)	Hidrólisis (%)	Abreviación
GL-05	4.8-5.8	87-89	PVOH 4.8-5.8 cps
CELVOL 205	5.2-6.2	87-89	PVOH 5.2-6.2 cps
AIRVOL 523	23-27	87-89	PVOH 23-27 cps
AIRVOL 325	28.5-32.5	98-98.8	PVOH 28.5-32.5 cps
GH-20	40-46	87-89	PVOH. 40-46 cps

Se proponen dos formulaciones generales: reacciones blanco y reacciones arcilla. La carga total del reactor: 900 g.

Tabla 2.2.2 Cantidad de reactivos. Experimentos Blanco.

Función	Compuesto	Cantidad de compuestos (g)		
		Semilla	Dosificación	total
Monómero 1	Estireno (S)	50	50	100
Monómero 2	Acrilato de butilo (BA)	50	50	100
Medio	Agua (W)	520.8	90	610.8
Iniciador	Persulfato de potasio (PPS)	0.8	0	0.8
Emulsificante	Aerosol OT	6	2.4	8.4
Coloide Protector	PVOH (Tipo)	0	80	80
Monómero M+	DADMAC	0	0	0
Arcilla	Montmorillonita	0	0	0
	total	627.6	272.4	900

Tabla 2.2.3 Cantidad de reactivos. Experimentos Arcilla.

Función	Compuesto	Cantidad de compuestos (g)		
		Semilla	Dosificación	total
Monómero 1	Estireno (S)	50	50	100
Monómero 2	Acrilato de butilo (BA)	50	50	100
Medio	Agua (W)	368.3	240	608.3
Iniciador	Persulfato de potasio (PPS)	0.8	0	0.8
Emulsificante	Aerosol OT	6	2.4	8.4
Coloide Protector	PVOH (Tipo)	0	80	80
Monómero M+	DADMAC	0	0.5	0.5
Arcilla	Montmorillonita	0	2	2
	total	475.1	424.9	900

El orden en que se llevan a cabo las 12 reacciones se presenta a continuación, tomando en cuenta el término "S/AB Blanco PV-OH 4.8-5.8 cps" que significa reacción de estireno y acrilato de butilo, blanco o control (sin arcilla) con Poli(alcohol vinílico) de 4.8 a 5.8 centipoases. El blanco experimental consistió

en copolímero estireno-acrilato de butilo, sin arcilla y por tanto sin monómero catiónico DADMAC. Ésta reacción tiene el propósito de comparar las propiedades mecánicas con el copolímero que contenga la carga y determinar si la arcilla refuerza el material.

1. S/AB Blanco PV-OH 4.8-5.8 cps
2. S/AB Arcilla PV-OH 4.8-5.8 cps
3. S/AB Blanco PV-OH 5.2-6.2 cps
4. S/AB Arcilla PV-OH 5.2-6.2 cps
5. S/AB Blanco PV-OH 23-27 cps
6. S/AB Arcilla PV-OH 23-27 cps
7. S/AB Blanco PV-OH 28.5-32.5 cps
8. S/AB Arcilla PV-OH 28.5-32.5cps
9. S/AB Blanco PV-OH 40-46 cps
10. S/AB Arcilla PV-OH 40-46 cps
11. S/AB Arcilla PV-OH 40-46 cps (Arcilla: altos esfuerzos cortantes)
12. S/AB Blanco PV-OH 23-27 cps (Repetición de la reacción 5)

La reacción no. 11 consiste en modificar la arcilla de distinta manera de las demás reacciones, esta modificación se explica en el apartado 2.3 Metodología y condiciones de experimentación, dispersión-hinchamiento de Arcilla.

La reacción no. 12 es repetición de la reacción 5 porque el látex fue inestable, es decir, se cuajó al día siguiente de la reacción, impidiendo realizar con eficiencia la caracterización relacionada al diámetro de partícula.

2.3 METODOLOGÍA Y CONDICIONES DE EXPERIMENTACIÓN

La metodología básica de experimentación consiste en llevar a cabo 12 reacciones de las cuales 6 son blanco y 6 arcilla, caracterizar los productos y determinar las mejores condiciones para la obtención de nanocompuestos (Véase fig. 2.3).

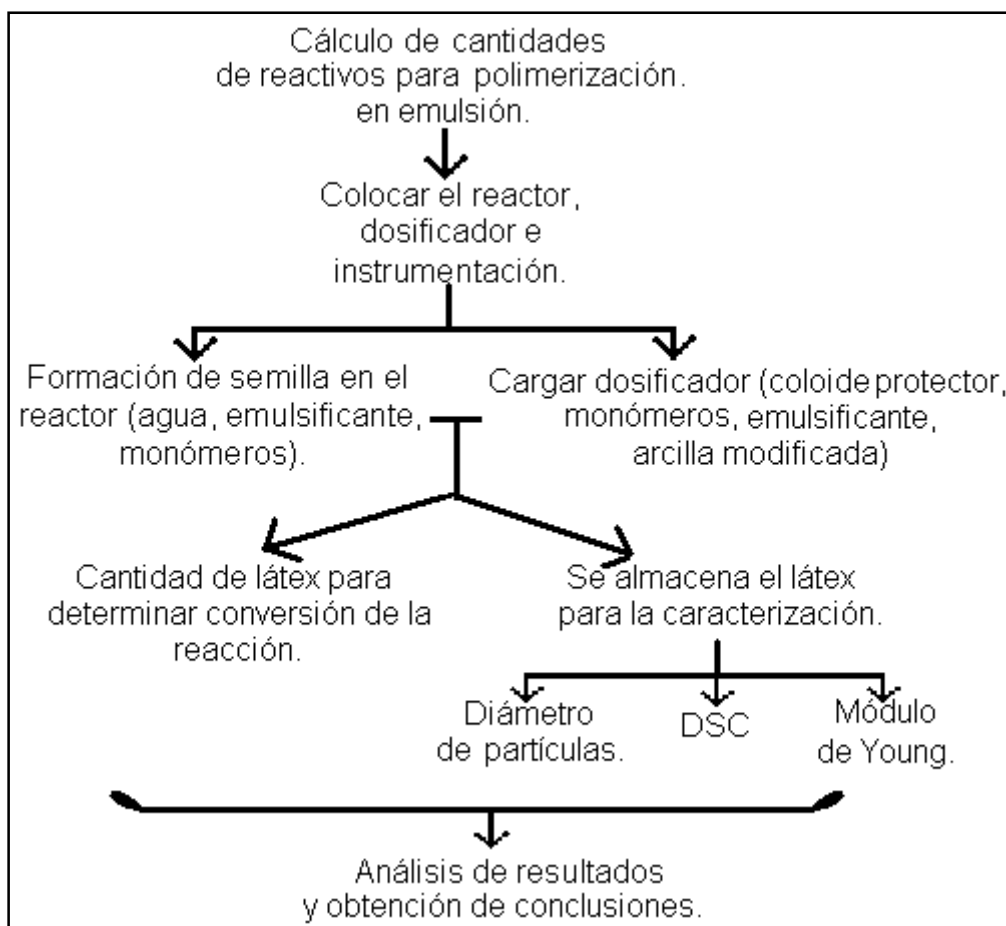


Fig. 2.3 Metodología básica de experimentación.

Previamente se elabora la disolución de Poli(alcohol vinílico) y la dispersión de arcilla. Para preparar la disolución de Poli(alcohol vinílico) GOHSENOL GH-20²⁹ (PV-OH) al 5% se siguen los pasos:

1. Se pesan 50 gr. de PVOH
2. Disolución previa en frío. A un vaso de precipitados de 500 mL se agrega agua desionizada a la mitad de la capacidad, se coloca en una parilla a temperatura ambiente para llevar a cabo agitación magnética constante mientras se dosifica la cantidad de coloide (1gr/10seg) y agua suficiente para irlo disolviendo. Es importante que el PVOH se agregue lentamente para evitar la aglomeración de partículas. Se halló que al someter las partículas de PVOH en agua a altos esfuerzos cortantes, empleando una batidora, antes de la agitación, se evita la aglomeración, favorece la

²⁹ Manual *GOHSENOL Polyvinyl Alcohol*, The Nippon Synthetic Chemical Industry Co.

disolución en frío sobre todo de los coloides con niveles de hidrólisis alto y agiliza el *cocimiento*.³⁰

3. Cocimiento: Una vez disuelto la mayoría de las partículas de PVOH, se comienza a calentar la solución manteniendo la agitación. Este calentamiento con agitación durante 30 minutos, se continúa hasta llegar a una temperatura aproximada a 80 °C. Si se excede, se corre el riesgo de derrame de la disolución, que el soluto se adhiera a las paredes provocando una concentración no deseada. Opcionalmente se determina la viscosidad de la disolución al 5% que se debe encontrar entre 40-46 cps.³¹
4. Dejar enfriar manteniendo la agitación constante.
5. Una vez que se enfría la solución de PVOH se vacía al matraz aforado de 1L enjuagando con agua desionizada el vaso por los residuos que puedan haber quedado en el vaso. Entonces se afora.

El procedimiento se aplica para la preparación de los demás tipos de alcohol polivinílico.

La dispersión-hinchamiento de arcilla se realiza como sigue:

1. En una botella de vidrio de 350 mL limpia se pesa directamente la cantidad de arcilla que se mantiene constante según lo propuesto en las formulaciones. Se adiciona 1 phm (2g) para todas las reacciones arcilla.
2. En la misma botella se colocan 100 mL de agua desionizada.
3. Se vierten 2 g (1 phm) de DADMAC (M⁺); la concentración del monómero es 65%.
4. Las dispersiones de arcilla se llevan al baño sónico durante 1 hr; después se dejan reposar un tiempo mínimo de 24 hrs.

Es importante seguir el orden presentado, de lo contrario, existe la posibilidad de que la arcilla no se hinche y no se disperse.

La cantidad de monómero catiónico (DADMAC) está en función de la CIC de la arcilla, a saber, 100 miliequivalentes/100 g arcilla y se propone experimentar con una vez la CIC. El cálculo se propone como sigue:

³⁰ Entiéndase como *cocimiento* al proceso de someter la disolución de PVOH en frío a 80°C durante 30 minutos con el fin de que las cadenas de polímero se mantengan separadas en la disolución y evitar la formación de geles conforme pasa el tiempo.

³¹ Manual *AIRVOL Polyvinyl Alcohol*, Air products and Chemicals, Inc. 1985

$$2 \text{garcilla} \times \frac{100 \text{meq}}{100 \text{garcilla}} \times \frac{1 \text{mol DADMAC}}{1 \text{equivalente}} \times \frac{10^{-3} \text{eq}}{1 \text{meq}} \times \frac{161.53 \text{g}}{1 \text{mol}} = 0.322 \text{ g de DADMAC}$$

ó

$$2 \text{garcilla} \times \frac{100 \text{meq}}{100 \text{garcilla}} \times \frac{1 \text{mol DADMAC}}{1 \text{equivalente}} \times \frac{10^{-3} \text{eq}}{1 \text{meq}} \times \frac{161.53 \text{g}}{1 \text{mol}} \times \frac{100 \text{mL}}{65 \text{g}} = 0.5 \text{ mL DADMAC}$$

La modificación de la dispersión en la reacción no. 11 consiste en que, entre el paso 2 y 3, se emplee la batidora, para someter la arcilla a altos esfuerzos cortantes y así lograr mejor dispersión.

2.3.1 Mezcla de Monómeros

1. En una probeta se mide la cantidad de estireno propuesta en las formulaciones.
2. Se requieren 100 g de estireno, por lo tanto se realiza el siguiente cálculo si se determina volumen:

Densidad de estireno a 25°C :

$$\rho = 0.909 \frac{\text{g}}{\text{mL}}$$

$$100 \text{g} \times \frac{1 \text{mL}}{0.909 \text{g}} = 110 \text{ mL de estireno}$$

A este valor se restará la cantidad de monómero catiónico cuando se agregue arcilla al material.

Para la eliminación del inhibidor del estireno, 4,terbutil catecol, en un embudo de separación se agregan 110 mL de estireno y 50 mL de NaOH al 5%, agitar y se espera a que se formen dos fases, rosa e incolora. La fase de coloración rosa, parte inferior, se desecha en un recipiente y se repite la operación, hasta que no se perciban las dos fases.

La eliminación del inhibidor del estireno es opcional pues la cantidad de inhibidor es relativamente pequeña y se elimina al momento de la polimerización.

3. En otra probeta se mide la cantidad de acrilato de butilo que se va a utilizar en la reacción. Se realiza el siguiente cálculo para obtener el volumen a medir:

Densidad de Butil Acrilato a 25°C :

$$\rho = 0.894 \frac{g}{mL}$$

$$100g \times \frac{1mL}{0.894g} = 111.9 \text{ mL de acrilato de butilo}$$

4. Mezclar ambos monómeros con agitación magnética continua por 5 min. La agitación es opcional.

2.3.2 Formación de semilla

La formación de semilla se hace directamente en el reactor en el que se agregan cantidades especificadas en las formulaciones de agua, emulsificante, mezcla de monómeros e iniciador de reacción.

La reacción se lleva a cabo con agitación constante de 30 revoluciones por minuto, 30 RPM, con un calentamiento a 60 °C, burbujeo de nitrógeno 1 burbuja cada 5-10 segundos. Se agregan 0.4 phm de Iniciador, es decir, 0.8 g de persulfato de potasio que se encuentran en 30 mL de agua a temperatura ambiente.

El momento en el que se agrega el iniciador al reactor se considera el principio de la reacción. La semilla se deja formar en el reactor durante 2 horas para eliminar el periodo inicial de inhibición.

2.3.3 Adición de la mezcla de monómeros al reactor (Dosificación)

El resto de la mezcla de monómeros, coloide protector, emulsificante y dispersión de arcilla se adiciona con dosificador sobre la fase final de la semilla con flujo aproximado de 2.27 g/min para las reacciones blanco y 3.54 g/min para las reacciones arcilla. La diferencia se debe a que la dispersión de arcilla es adicionada en el dosificador. La temperatura de reacción es 60 °C \pm 0.5 °C que se mantiene constante gracias al sistema de circulación de agua a esa temperatura. Al llegar a la parte cónica del dosificador es necesario abrir más su válvula para terminar la carga. La adición o dosificación se lleva a cabo durante 2 horas.

2.3.4 Seguimiento de la reacción

Muestrear una vez que se haya agregado el iniciador, lo cual consiste en extraer 3 mL de la emulsión en reacción del reactor y verter en charolas de aluminio previamente pesadas, adicionar una gota de hidroquinona que detendrá la polimerización y registrar la masa de la charola con su contenido para determinar la conversión. El muestreo se distribuye como se muestra en la tabla 2.3.4.

Tabla 2.3.4 Muestreo durante la polimerización.

Etapa	Tiempo de desarrollo (h)	Intervalo de muestreo (min)	Número de muestras extraídas.
Semilla	2	15	8
Dosificación	2	30	4
Final	2	60	2

Al final de la reacción, se vaciará el contenido del reactor en un recipiente de plástico para su posterior caracterización.

2.3.5 Tratamiento de látex

El tratamiento de látex se realiza según la prueba a realizarse.

- La determinación de la distribución y diámetro de partícula requiere 4mL aproximadamente de látex (fase móvil) al que se adicionan 4 mL de agua desionizada y 1 mL de emulsificante (fase dispersante).
- La elaboración de las probetas para el módulo de Young requieren que se coagule el látex con gotas de disolución al 5% de CaCl_2 y se congele la muestra. Posteriormente, se descongela, filtra, lava y seca. A partir de los sólidos limpios se forma una placa uniforme de 3 mm de grosor con la termoprensa a 95 °C. Se utiliza un suaje para moldear las probetas de las medidas que establece la ASTM D 1708 – 02a.³²
- Para la obtención de la Tg se precisan sólidos limpios pulverizados y para tal fin se usa nitrógeno líquido para algunas muestras.

³² ASTM D 1708 - 02a Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics By Use of Microtensile Specimens

2.4 DETERMINACIONES EXPERIMENTALES

2.4.1 Conversiones de reacción de polimerización

La conversión de las polimerizaciones en emulsión se determina con las cantidades de masa de los muestreos durante la reacción. En principio se calcula el %sólidos con la siguiente ecuación:

$$\% \text{ solidos} = \frac{\text{sólidos}}{\text{muestra líquida}} \times 100$$

La ecuación de %sólidos también se traduce como:

$$\% \text{ solidos} = \frac{PPS + OT + PVOH + DADMAC + \text{arcilla} + (S + AB)_{total} X}{PPS + OT + PVOH + DADMAC + \text{arcilla} + S + AB + H_2O} \times 100$$

ó

$$\% \text{ solidos} = \frac{\text{sólidos}_{parte} + (S + AB)_{total} X}{\text{sólidos}_{parte} + S + AB + H_2O} \times 100$$

Cálculo de **conversión global**. De la ecuación % sólidos se despeja X, las cantidades de los reactivos son las totales, es decir, todas las variables se mantienen constantes a excepción del % sólidos.

$$X = \frac{\left(\frac{\% \text{solidos}}{100}\right)(\text{sólidos}_{parte} + H_2O + S + AB) - \text{sólidos}_{parte}}{(S + AB)_{total}}$$

Cálculo de **conversión instantánea**. De la ecuación % sólidos se despeja X, para los tres periodos de la reacción: semilla, dosificación y final. A menos que se indique lo contrario, las cantidades posteriores son las presentes en la semilla y se van acumulando según la cantidad de reactivos en determinado tiempo.

1) Semilla.

$$X = \frac{\left(\frac{\% \text{solidos}}{100}\right) (\text{sólidos}_{\text{parte}} + H_2O + S + AB) - \text{sólidos}_{\text{parte}}}{(S + AB)_{\text{total}}}$$

2) Dosificación

$$X = \frac{\left(\frac{\% \text{solidos}}{100}\right) (\text{sólidos}_{\text{parte}} + H_2O + S + AB + Qt) - \text{sólidos}_{\text{parte}}}{(S + AB)_{\text{total}}}$$

3) Final.

$$X = \frac{\left(\frac{\% \text{solidos}}{100}\right) (\text{sólidos}_{\text{parte}} + H_2O + S + AB + Qt_{\text{final}}) - \text{sólidos}_{\text{parte}}}{(S + AB)_{\text{total}}}$$

Donde:

sólidos = masa de la muestra sólida (masa charola con muestra sólida - masa charola vacía) (g)

muestra líquida = masa de la muestra líquida (masa charola con muestra líquida - masa charola vacía) (g)

PPS= masa de iniciador de reacción, persulfato de potasio (g)

OT= masa de emulsificante, aerosol OT (Di Octil Sulfosuccinato de Sodio) (g)

PVOH= masa de coloide protector, Poli(alcohol vinílico) (g)

DADMAC= masa de monómero catiónico, Cloruro de Di Alil DiMetil Amonio (g)

arcilla= masa de arcilla (g)

S= masa de monómero, estireno (g)

AB= masa de monómero, Acrilato de Butilo (g)

H₂O= masa de agua (g)

(S + AB)_{total}=masa total de monómeros en la reacción (g)

X= conversión del monómero

sólidos_{parte}= masa de parte de los sólidos que intervienen en la reacción (g)

$sólidos_{parte} = PPS + OT + PVOH + DADMAC + arcilla$

Q = flujo másico del dosificador (g/min)

t = tiempo acumulativo de dosificación (min)

t_{final} = tiempo final de dosificación (min)

2.4.2 Distribución y tamaños de partícula en emulsiones por dispersión de luz

Cuando un haz de luz pasa a través de una dispersión coloidal, las partículas o las gotas dispersan parte de ésta en todas direcciones. Cuando las partículas son pequeñas comparadas con la longitud de onda de la luz, la intensidad es dispersada uniformemente en todas direcciones; para partículas grandes, arriba de 250nm de diámetro, la intensidad depende del ángulo, entonces, los detectores del equipo arrojan una aproximación a la distribución y radio de partícula.

El equipo usado para la prueba es Mastersizer 2000 Malvern instruments del grupo de investigación del Dr. Eduardo Vivaldo Lima. Se especifican en el programa los índices de refracción de referencia, en este caso 1.4770 para poliacrilato de butilo y 1.5894 para poliestireno.

2.4.3 Análisis térmico: Tg

El paso del polímero de sólido amorfo al estado líquido viscoelástico se denomina temperatura de transición vítrea, Tg.

Cuando continúa el calentamiento se presenta liberación de calor importante por cristalización de la muestra; la temperatura es llamada temperatura de cristalización, Tc. A mayor temperatura se presenta una absorción de calor, que se emplea para fundir al polímero, denominada temperatura de fusión, Tm. Si el proceso continúa con mayores temperaturas pueden darse reacciones que modifican la estructura química, como pueden ser de reticulación. Finalmente, se presenta una fuerte absorción de calor cuando el polímero se degrada, presentando una banda ancha en el termograma.

La *calorimetría diferencial de barrido* (DSC) mide las temperaturas y flujos de calor asociados a las transiciones en los materiales como función del tiempo y de la temperatura. Estas mediciones proporcionan información cuantitativa y

cualitativa acerca de los cambios físicos y químicos que involucran procesos endotérmicos o exotérmicos, o cambios en la capacidad calor.

La DSC es la técnica termoanalítica más utilizada principalmente para caracterizar polímeros y otros materiales orgánicos, pero también es aplicable a metales, cerámicas y otros materiales inorgánicos.

La Tg del poliestireno es 373 K y del poliacrilato de butilo 217 K. La Tg del copolímero se estima con la ecuación de Fox:

$$\frac{1}{Tg_C} = \frac{w_S}{Tg_S} + \frac{w_{AB}}{Tg_{AB}}$$

Donde:

Tg_C = Temperatura de transición vítrea del copolímero (K)

Tg_S = Temperatura de transición vítrea del Poliestireno (K)

Tg_{AB} = Temperatura de transición vítrea del Poli(acrilato de butilo) (K)

w_S = fracción peso de monómero estireno

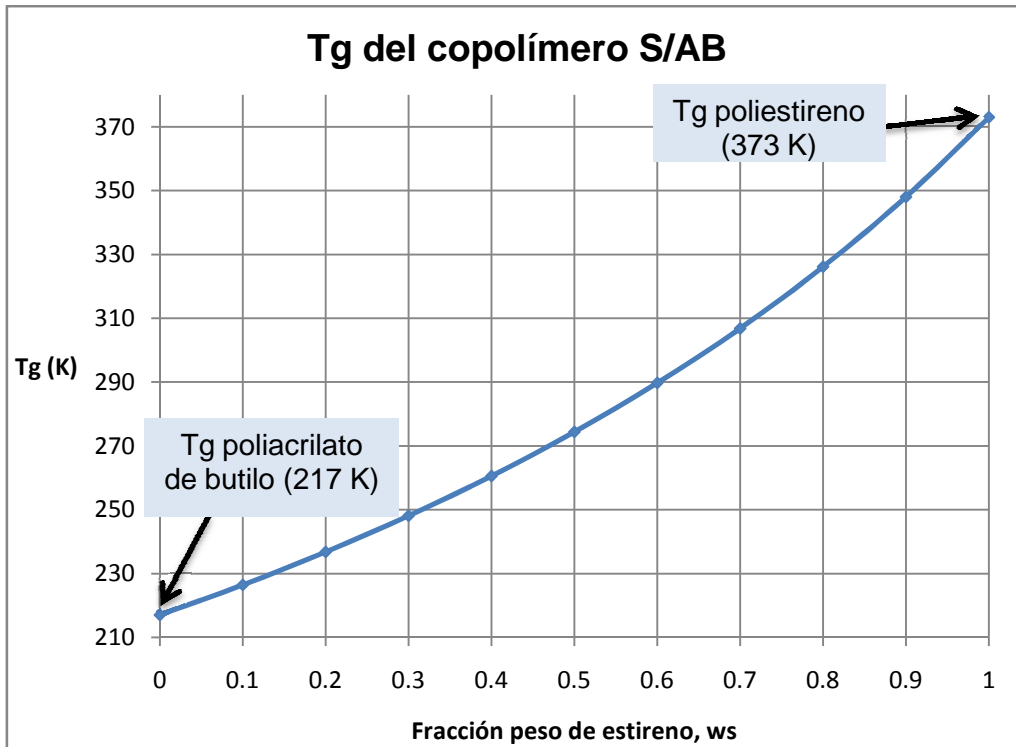
w_{AB} = fracción peso de monómero acrilato de butilo

Sustituyendo los valores encontramos:

$$\frac{1}{Tg_C} = \frac{0.5}{373} + \frac{0.5}{217}$$

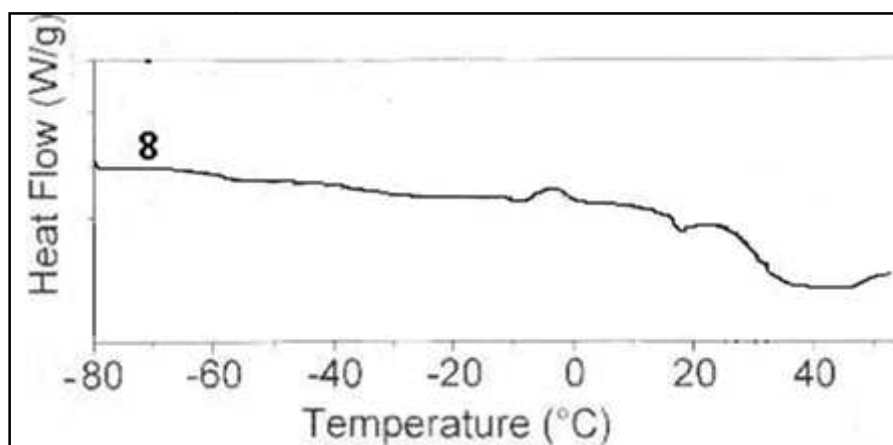
Por lo tanto la Tg del copolímero estireno-acrilato de butilo es 274.38 K (1.38 °C). Se espera que la Tg cambie en las reacciones con arcilla.

La gráfica 2.4.3.1 construida a partir del modelo de Tg de Fox, muestra la dependencia de la temperatura de transición vítrea Tg del copolímero estireno-acrilato de butilo S/AB con respecto a la fracción peso de estireno. Se observa que cuando $w_S=0.5$, $Tg=274.38$ K.

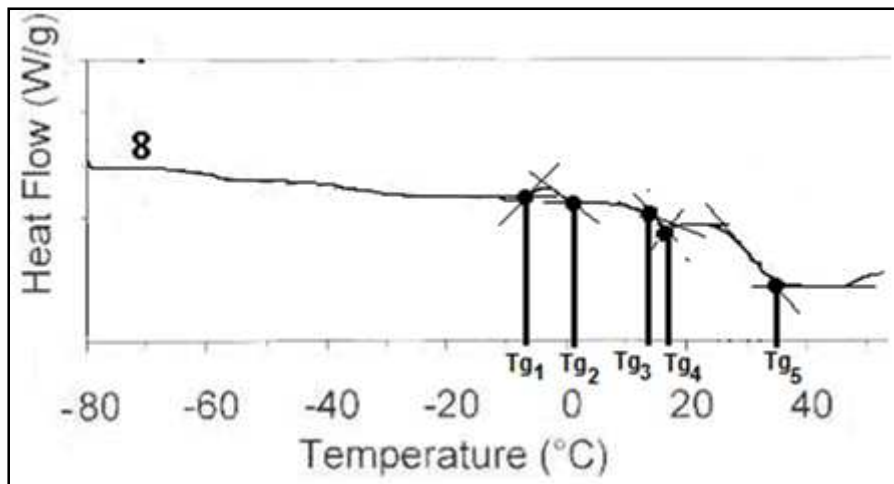


Gráfica 2.4.3.1. Tg del copolímero S/AB vs fracción peso de estireno.

Las muestras de este experimento se someten a un barrido de -80 a 120°C. Enseguida el equipo genera un termograma (Véase Gráfica 2.4.3.2.a). En las irregularidades más pronunciadas de la curva se trazan líneas oblicuas; las intersecciones son las Tg. Y son varias debido a la existencia de deriva de composiciones en el látex (Véase Gráfica 2.4.3.2.b).



Gráfica 2.4.3.2 a Termograma para determinar Tg.



Gráfica 2.4.3.2 b Determinación de Tg de la muestra 8.

En los capítulo 3 y 4 se presenta la síntesis de las diferentes Tg.

2.4.4. Prueba mecánica: Módulo tensil.

El módulo tensil o módulo de Young indica la resistencia a la deformación del copolímero. La probeta o muestra de tensión debe conservar las medidas de la figura 2.4.4.1 que corresponden a la norma ASTM D 1708 - 02a.

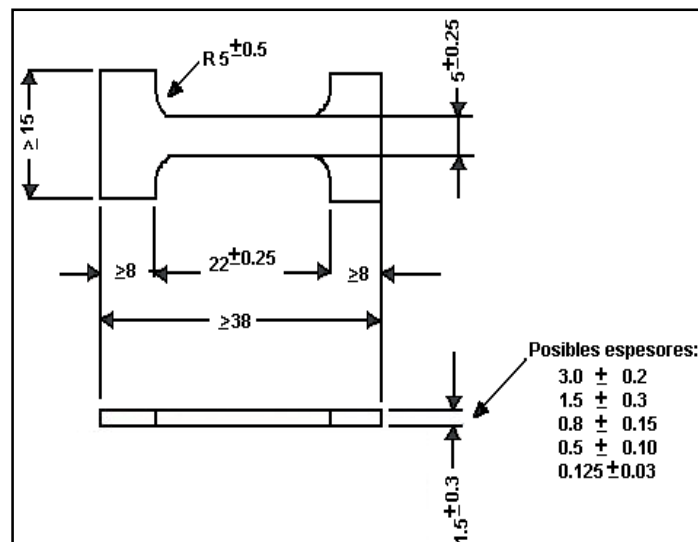
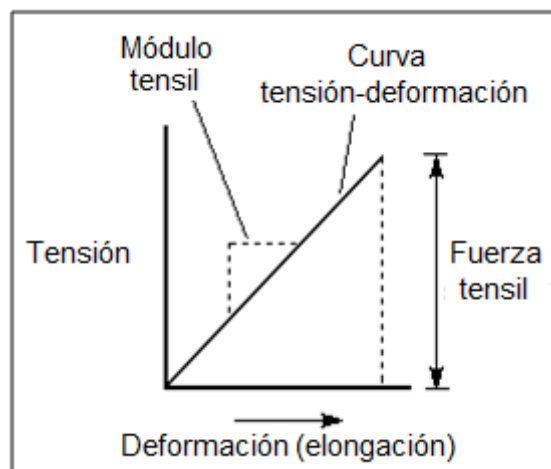


Fig. 2.4.4.1 Dimensiones en milímetros de la muestra de prueba o probeta.

La prueba se lleva a cabo en el equipo MTS, SINTECH 1/S, USA, disponible en el laboratorio 303 del conjunto E de la Facultad de Química de la UNAM, del grupo de investigación del Dr. Tecante. Se utiliza una celda de 100 N -500 N, la muestra se coloca en las mordazas y a continuación se incrementa lentamente

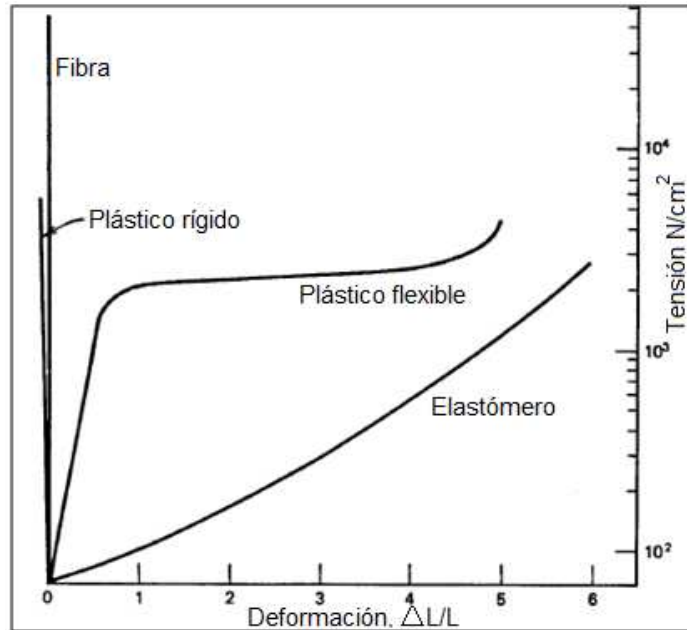
la tensión y se mide la elongación que experimenta la muestra en cada nivel de tensión hasta que finalmente se rompe. Luego se grafica stress, esfuerzo o tensión versus strain, elongación o deformación.

En la gráfica 2.4.4.2 la altura de la curva muestra el rompimiento del material y su resistencia tensil; la pendiente representa el módulo tensil. Si la pendiente es pronunciada, la muestra tiene un alto módulo tensil, lo cual significa que es resistente a la deformación. Si es suave, la muestra posee bajo módulo tensil y puede ser deformada con facilidad.

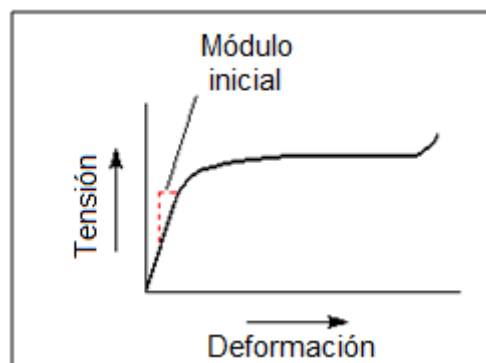


Gráfica. 2.4.4.2 Determinando módulo de elasticidad del material.

Cuando la curva tensión-deformación no es una recta entonces se toma como módulo la pendiente inicial (Véase gráficas 2.4.4.3 y 2.4.4.4).



Gráfica. 2.4.4.3 Curvas tensión-deformación de elastómero, plástico flexible y rígido y fibras.³³



Gráfica. 2.4.4.4 Obtención de módulo.

En general, las fibras poseen los módulos tensiles más altos, y los elastómeros los más bajos, mientras que los plásticos exhiben módulos tensiles intermedios. Para determinar el módulo tensil se sigue el procedimiento de cálculo:

$$\text{Módulo} = \frac{\text{stress}_1 - \text{stress}_2}{\text{strain}_1 - \text{strain}_2}$$

Donde:

Módulo = módulo tensil, pendiente de la recta (MPa)

stress₁ = primer valor de tensión perteneciente a la sección inicial lineal de la curva (MPa)

³³ Odian, G. *Principles of Polymerization*, 1991

$stress_2$ = segundo valor de tensión perteneciente a la sección inicial lineal de la curva (MPa)

$strain_1$ = primer valor de deformación perteneciente a la sección inicial lineal de la curva (mm/mm)

$strain_2$ = segundo valor de deformación perteneciente a la sección inicial lineal de la curva (mm/mm)

CAPÍTULO 3. CARACTERIZACIÓN DE COMPUESTOS.

3.1 INTERPRETACIÓN DE LAS CONVERSIONES DE REACCIONES DE COPOLIMERIZACIÓN.

En las tablas 3.1.7 y 3.1.8, y gráficas 3.1.7a) y 3.1.7b) se observan los valores de conversión instantánea y global de las reacciones 7 y 8, blanco y arcilla respectivamente, con PVOH 28.5-32.5 cps. También se indica la división de los tres periodos de la reacción: semilla, dosificación y final.

En el capítulo 4 se hallan los resultados resumidos de las 12 reacciones y en el anexo 1 se localiza la tabla y gráfica de conversión de cada reacción.

Cabe mencionar que algunos datos de conversión resultaron negativos y otros exceden 1, esto es porque algunos datos experimentales relacionados al % sólidos fueron incoherentes, las causas son:

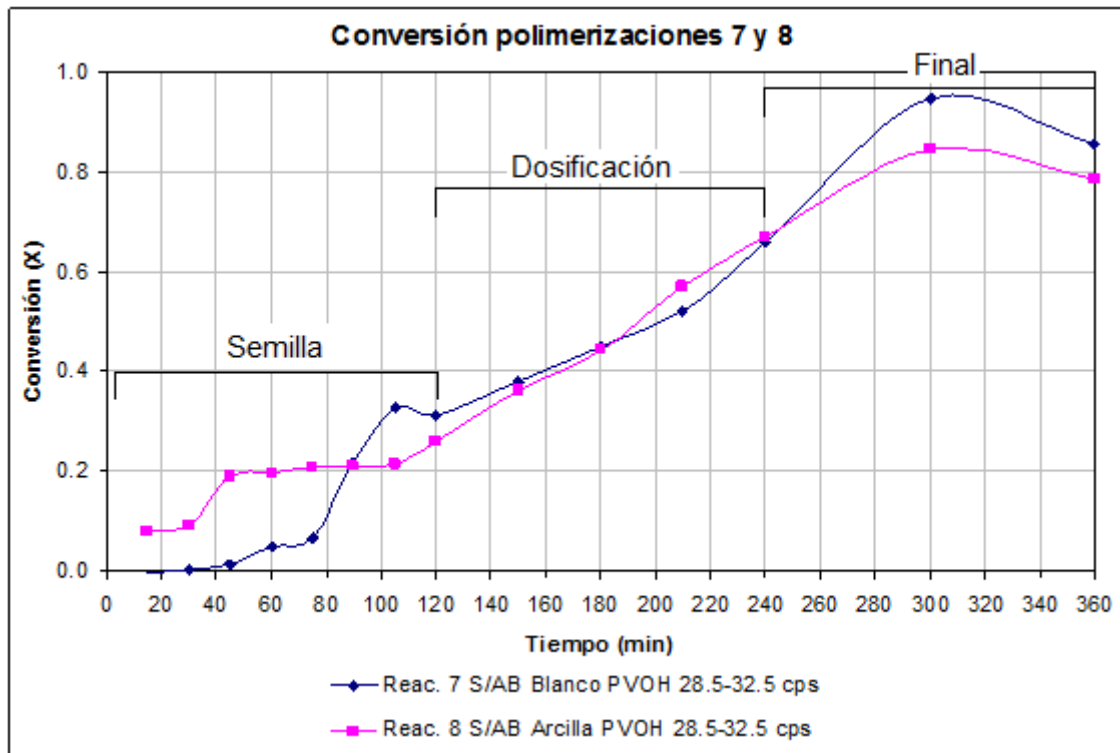
- a. Mala agitación; ésta debe ser constante.
- b. Reacción y látex inestables. Se dice que el látex fue inestable porque una porción mínima en comparación a la carga total del reactor se solidificó y se adhirió en las paredes del reactor, agitador, termómetro y pipeta.
- c. En el muestreo, extraer del reactor un volumen menor de 3 mL de mezcla reaccionante debido a que en el interior de la pipeta se acumularon sólidos. Los cálculos se realizan con el dato de 3 mL.
- d. No pesar de inmediato la muestra extraída del reactor lo que llevó a las sustancias volátiles a evaporarse.
- e. Muestrear cuando era incompleta la carga en el reactor establecida en la formulación.
- f. Se derrama líquido de la charola mal elaborada.

Tabla 3.1.7 Datos de la reacción 7.- S/BA Blanco PVOH 28.5-32.5 cps.

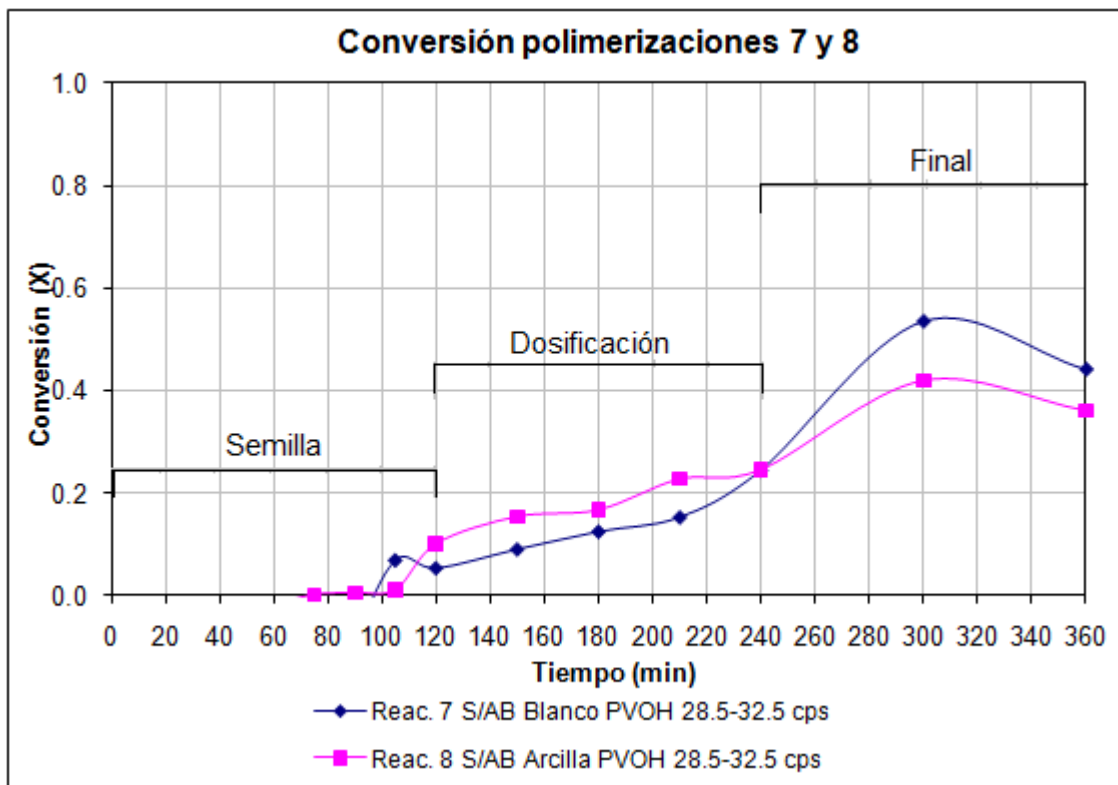
Periodo de reacción	Muestra	Tiempo transcurrido (min)	Masa charola vacía (g)	Masa charola con muestra líquida (g)	Masa charola con muestra sólida seca (g)	Masa muestra líquida (g)	Masa sólido seco (g)	Sólidos (%)	Conversión instantánea, fracción mol (X)	Conversión (X) global
Semilla	1	15	0.53	3.35	0.55	2.82	0.03	0.99	0.00	-0.40
	2	30	0.59	3.28	0.62	2.69	0.03	1.23	0.00	-0.39
	3	45	0.53	3.36	0.57	2.83	0.04	1.52	0.01	-0.38
	4	60	0.48	3.29	0.55	2.81	0.07	2.64	0.05	-0.33
	5	75	0.49	3.37	0.59	2.88	0.09	3.26	0.07	-0.30
	6	90	0.52	3.16	0.73	2.65	0.21	8.02	0.22	-0.09
	7	105	0.57	3.26	0.88	2.70	0.31	11.47	0.33	0.07
	8	120	0.54	3.30	0.85	2.75	0.31	11.12	0.31	0.05
Dosisificación	9	150	0.57	3.08	0.87	2.51	0.30	11.93	0.38	0.09
	10	180	0.58	3.24	0.91	2.66	0.34	12.70	0.45	0.13
	11	210	0.51	3.35	0.89	2.84	0.38	13.32	0.52	0.15
	12	240	0.55	3.49	1.00	2.94	0.45	15.36	0.66	0.25
Fin	13	300	0.55	3.07	1.10	2.52	0.55	21.83	0.95	0.54
	14	360	0.58	3.43	1.14	2.86	0.56	19.75	0.85	0.44

Tabla 3.1.8 Datos de la reacción 8.- S/BA Arcilla PVOH 28.5-32.5 cps.

Periodo de reacción	Muestra	Tiempo transcurrido (min)	Masa charola vacía (g)	Masa charola con muestra líquida (g)	Masa charola con muestra sólida seca (g)	Masa muestra líquida (g)	Masa sólido seco (g)	Sólidos (%)	Conversión instantánea fracción mol (X)	Conversión (X) global
Semilla	1	15	0.44	2.61	0.54	2.17	0.10	4.79	0.08	-0.24
	2	30	0.59	3.17	0.73	2.58	0.14	5.36	0.09	-0.22
	3	45	0.52	3.30	0.78	2.79	0.26	9.44	0.19	-0.03
	4	60	0.54	3.35	0.81	2.82	0.28	9.77	0.20	-0.02
	5	75	0.62	3.16	0.88	2.54	0.26	10.22	0.21	0.00
	6	90	0.56	3.11	0.82	2.54	0.26	10.30	0.21	0.00
	7	105	0.56	3.31	0.85	2.74	0.29	10.43	0.21	0.01
	8	120	0.47	3.26	0.82	2.79	0.35	12.43	0.26	0.10
Dosisificación	9	150	0.53	2.81	0.84	2.28	0.31	13.61	0.36	0.15
	10	180	0.55	2.97	0.89	2.43	0.34	13.90	0.44	0.17
	11	210	0.51	3.04	0.90	2.53	0.39	15.24	0.57	0.23
	12	240	0.54	3.24	0.96	2.71	0.42	15.64	0.67	0.25
Fin	13	300	0.50	3.14	1.02	2.64	0.52	19.51	0.84	0.42
	14	360	0.48	3.28	0.99	2.81	0.51	18.22	0.79	0.36



Gráfica 3.1.7a) Conversión instantánea de las reacciones 7 y 8.



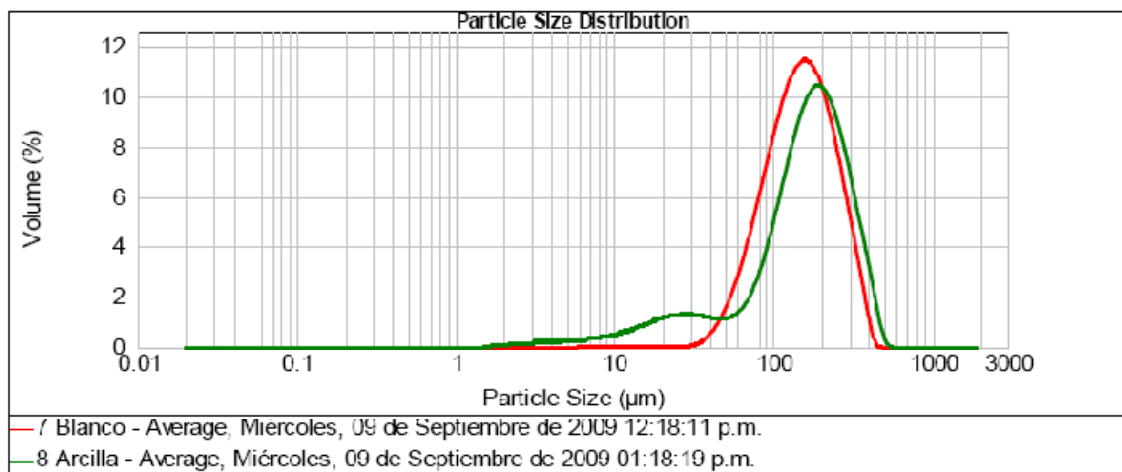
Gráfica 3.1.7b) Conversión global de las reacciones 7 y 8.

La reacción se lleva a cabo en condiciones poco hambrientas Así lo indica el comportamiento de la curva de conversión global correspondiente a la dosificación. Conforme se adicionan los reactivos del dosificador a la semilla (ya carente de sustancias monoméricas) entonces reinicia la polimerización de inmediato en el reactor.

3.2 INTERPRETACIÓN DE LAS DISTRIBUCIONES Y TAMAÑOS DE PARTICULA EN EMULSIONES POR DISPERSION DE LUZ.

La gráfica 3.2.7 representa la distribución y el tamaño promedio de partícula de las reacciones 7 y 8, 147.33 y 162.40 μm , respectivamente.

La tendencia de los valores es irregular en la mayoría de los diagramas porque las muestras debieron estabilizarse enseguida con agua y emulsificante después de la polimerización y someterse inmediatamente al análisis para evitar el cuajado de látex por la inestabilidad (Véase en el anexo 2 las curvas de distribución de todas las reacciones llevadas a cabo).

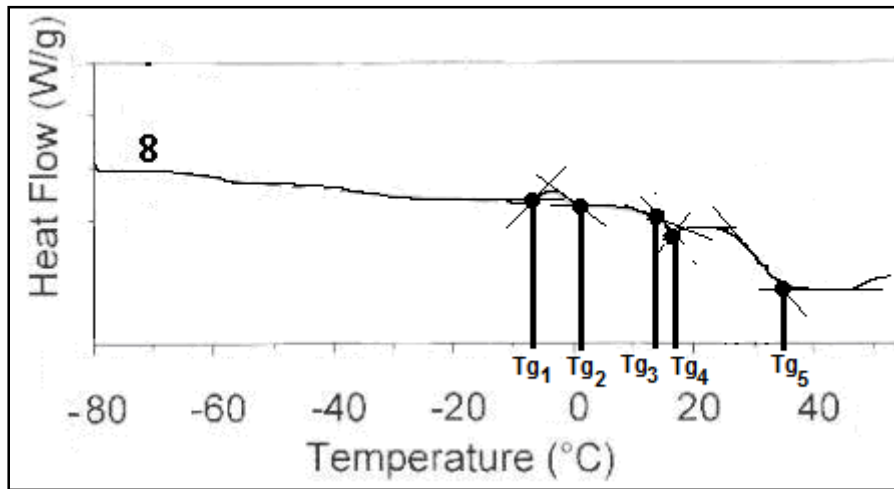


Gráfica 3.2.7 Distribución de tamaños de partícula de las reacciones 7 y 8.

3.3 INTERPRETACIÓN DE LOS ANÁLISIS TÉRMICOS: Tg.

El periodo de transición del tratamiento térmico de las muestras de copolímeros con carga reforzante es presentado en un termograma en el que se observan varias irregularidades por la presencia de impurezas en la muestra sólida analizada. La gráfica 3.3.7 muestra los valores de Tg determinados con líneas

trazadas en el punto de cambio de pendiente. Lo anterior conlleva falta de precisión, sin embargo, son datos que permiten hacer comparaciones.



Gráfica 3.3.7 Termograma de reacción 8.

Tabla 3.3.1 Temperaturas de transición vítrea obtenidas del termograma.

No. Reacción	Tg's presentadas durante la transición (°C)					Tg _{inicial}	Tg _{final}	ΔTg	Tg _{promedio}	Tg _{global}	Incremento de Tg con respecto al blanco (%)
	Tg ₁	Tg ₂	Tg ₃	Tg ₄	Tg ₅						
8. S/AB Arcilla PVOH 28.5-32.5 cps	-7	1	11	19	32	-7	35	58	29	32	-8.6

En la tabla 3.3.1 se muestran las Tg de la reacción 8 determinadas a partir del termograma; en este caso se tienen cinco Tg de las cuales:

- Tg₁ es la Tg_{inicial}
- Tg₅ es la Tg_{final}
- ΔTg indica el intervalo en que se encuentra la transición y se calcula Tg_{final}-Tg_{inicial}
- Tg_{promedio} es (Tg_{final}-Tg_{inicial})/2
- Tg_{global} es la que se obtiene a partir del cambio de pendiente más pronunciada en la curva Flujo de calor vs Temperatura (°C)

Son varias Tg debido a que hay deriva de composiciones en las partículas, por ejemplo, pudiera haber partículas 70% estireno y 30% acrilato de butilo; pero también algunas otras con 30% estireno y 70% acrilato de butilo.

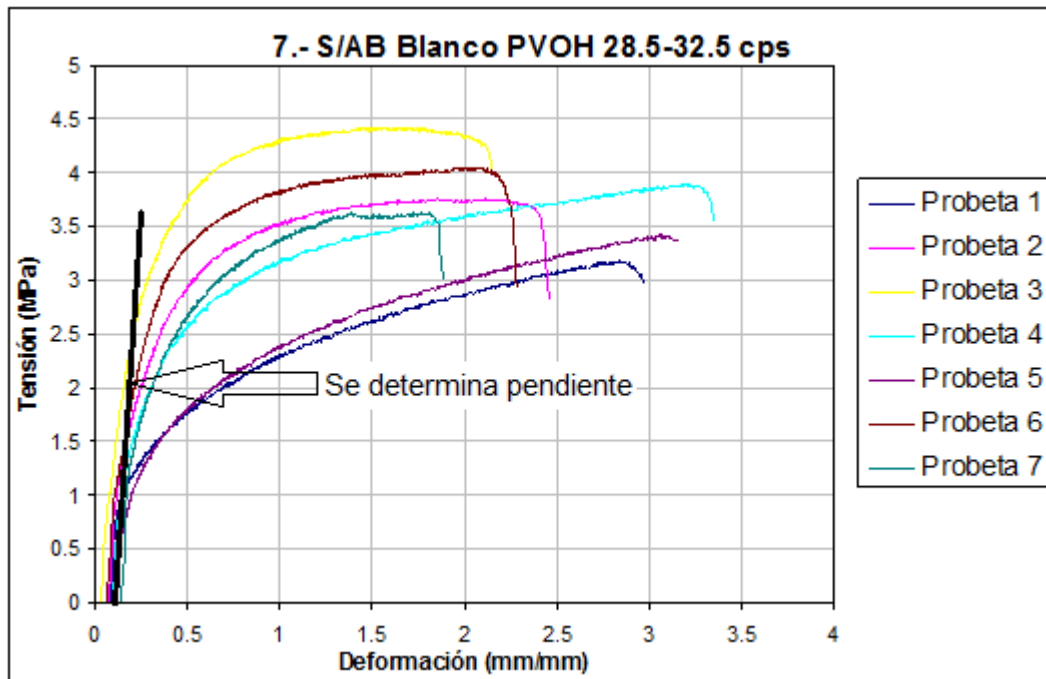
3.4 INTERPRETACIÓN DE LAS PRUEBAS MECÁNICAS: MÓDULO TENSIL.

El programa de cálculo del equipo SINTECH proporciona tabulaciones con alrededor de 900 datos, con lo que se construye la gráfica tensión-deformación de una probeta. El módulo tensil se calcula con las cantidades iniciales que presentan linealidad en la curva abarcando alrededor de 30 datos de la tabulación; de éstos se seleccionan 2 para el cálculo de la pendiente. Para cada reacción se moldean 7 probetas. Las curvas tensión-deformación de la reacción 7 y 8 se presentan en las gráficas 3.4.7 y 3.4.8, así también los valores de cálculo del módulo en las tablas 3.4.7 y 3.4.8 (Véase anexo 3 que registra la grafica y tabla correspondiente a cada reacción).

Tabla 3.4.7 Valores para el cálculo del módulo de reacción 7.

No. probeta	Deformación (mm/mm) x_1	Tensión (MPa) y_1	Deformación (mm/mm) x_2	Tensión (MPa) y_2	Módulo (pendiente, MPa)
1	0.11	0.71	0.12	0.80	9.18
2	0.11	0.76	0.19	1.62	10.09
3	0.04	0.36	0.22	2.62	12.61
4	0.13	0.69	0.16	1.11	13.10
5	0.14	0.59	0.17	0.81	7.91
6	0.09	0.80	0.20	1.91	10.14
7	0.18	1.12	0.21	1.39	9.69
				promedio	10.63
				desviación estándar σ	1.33

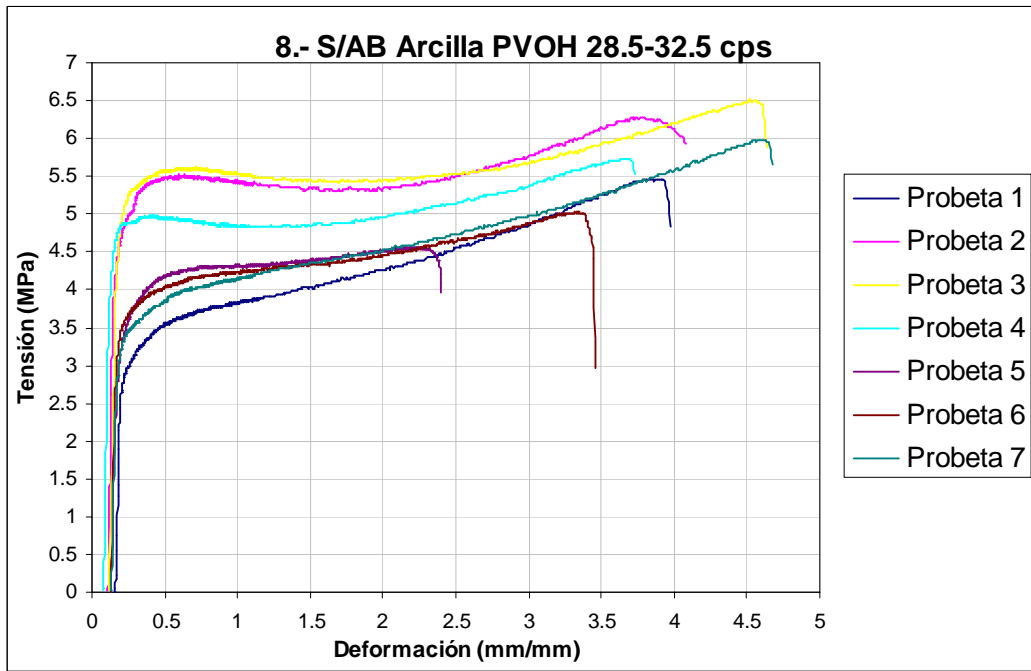
Al calcular el promedio del módulo tensil y la desviación estándar se excluyeron los valores llamados puntos mentirosos o valores atípicos, la cantidad mínima y máxima, que fueron el resultado de variaciones del equipo, en la tabla anterior son 7.91, 9.18 y 13.10. Esta consideración se aplica a cada tabla de valores del cálculo de módulo.



Gráfica 3.4.7 Curva tensión-deformación de reacción 7.

Tabla 3.4.8 Valores para el cálculo del módulo de reacción 8.

No. probeta	Deformación (mm/mm) x_1	Tensión (MPa) y_1	Deformación (mm/mm) x_2	Tensión (MPa) y_2	Módulo (pendiente, MPa)
1	0.17	0.54	0.20	2.55	71.49
2	0.12	0.48	0.17	4.30	74.61
3	0.15	3.16	0.18	4.52	43.19
4	0.09	0.57	0.14	4.27	76.38
5	0.16	2.26	0.20	3.25	22.27
6	0.16	2.44	0.17	3.06	44.38
7	0.14	0.51	0.19	3.05	56.93
promedio					61.85
desviación estándar σ					13.97



Gráfica 3.4.8 Curva tensión-deformación de reacción 8.

CAPÍTULO 4. ANÁLISIS DE RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se presenta el resumen y análisis de resultados de conversión, distribución y tamaño de partículas, Tg y módulo tensil de las 12 reacciones efectuadas.

4.1 RESUMEN Y COMPARACIÓN DE RESULTADOS

Conversión de reacciones

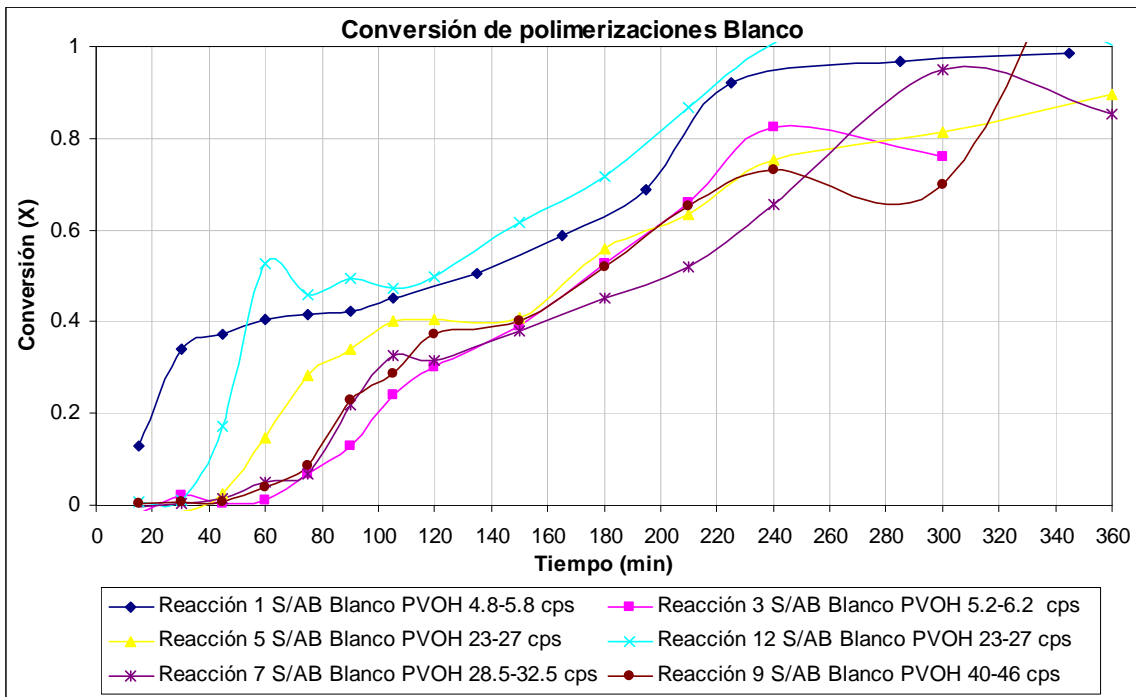
La reacción 11, S/AB, PV-OH 40-46 cps y arcilla a altos esfuerzos cortantes y la reacción 12. S/AB Blanco PV-OH 23-27 cps lograron mayor conversión en menor tiempo en las regiones I, II y III. Ello puede deberse a que se utilizó monómero de estireno de un lote nuevo. Este hecho se observa en la fase de inhibición de la curva que tuvo menor conversión que las demás reacciones (Véase gráficas 4.1a), 4.1b), 4.2a) y 4.2b)).

Además, la reacción 11 contiene carga reforzante sometida a altos esfuerzos cortantes logrados al batir la dispersión de arcilla. Por lo tanto, para una mejor formulación se recomienda emplear dispersión de arcilla sometida a altos esfuerzos cortantes.

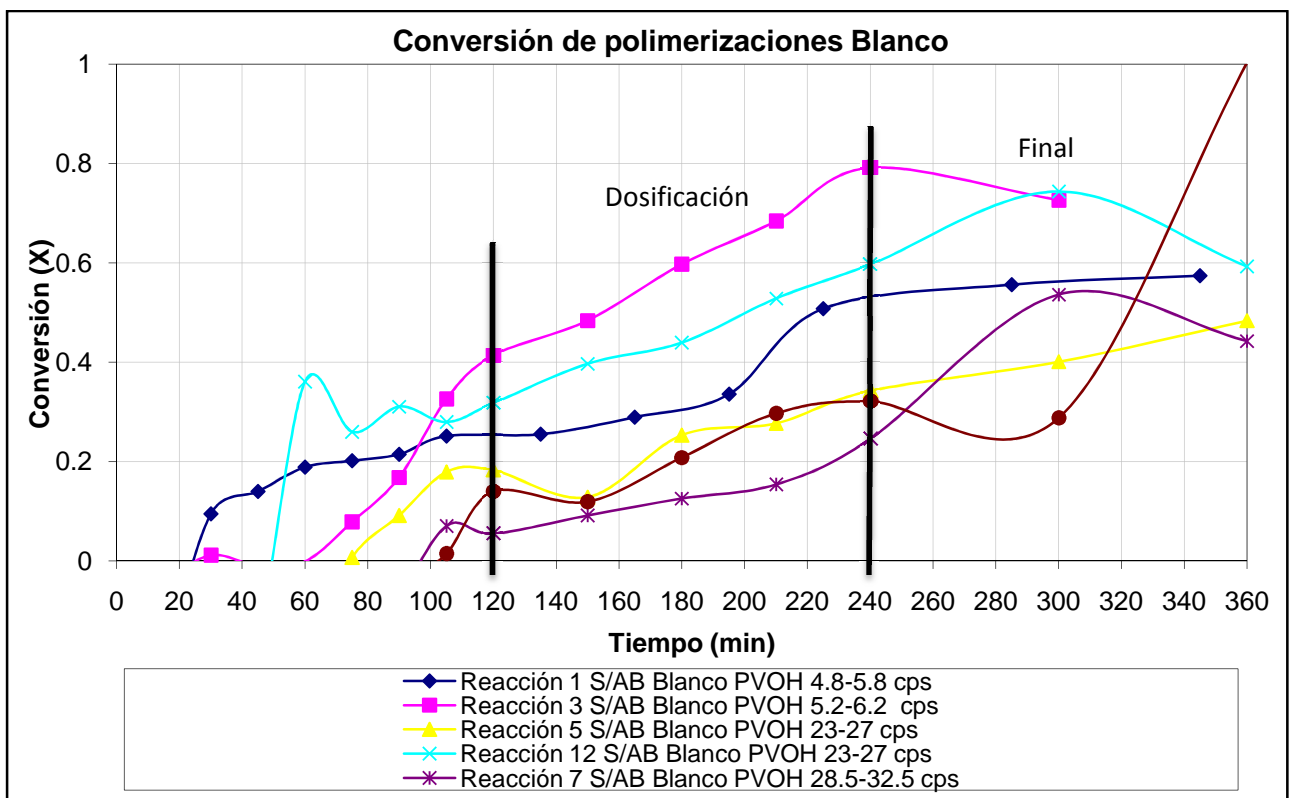
Comparando las otras reacciones que usaron el mismo lote de monómero de estireno se observa que entre las reacciones blanco, la que logró mayor conversión es la 1, S/AB Blanco PV-OH 4.8-5.8 cps y entre las reacciones arcilla, la 2 S/AB Arcilla PV-OH 4.8-5.8 cps. Sin embargo, eso no significa que sea la mejor formulación para la obtención de nanocompuestos, ya que esa conversión presenta una etapa de inhibición con conversión alta.

No se observa diferencia significativa entre las conversiones de reacción blanco y arcilla que emplean el mismo coloide protector.

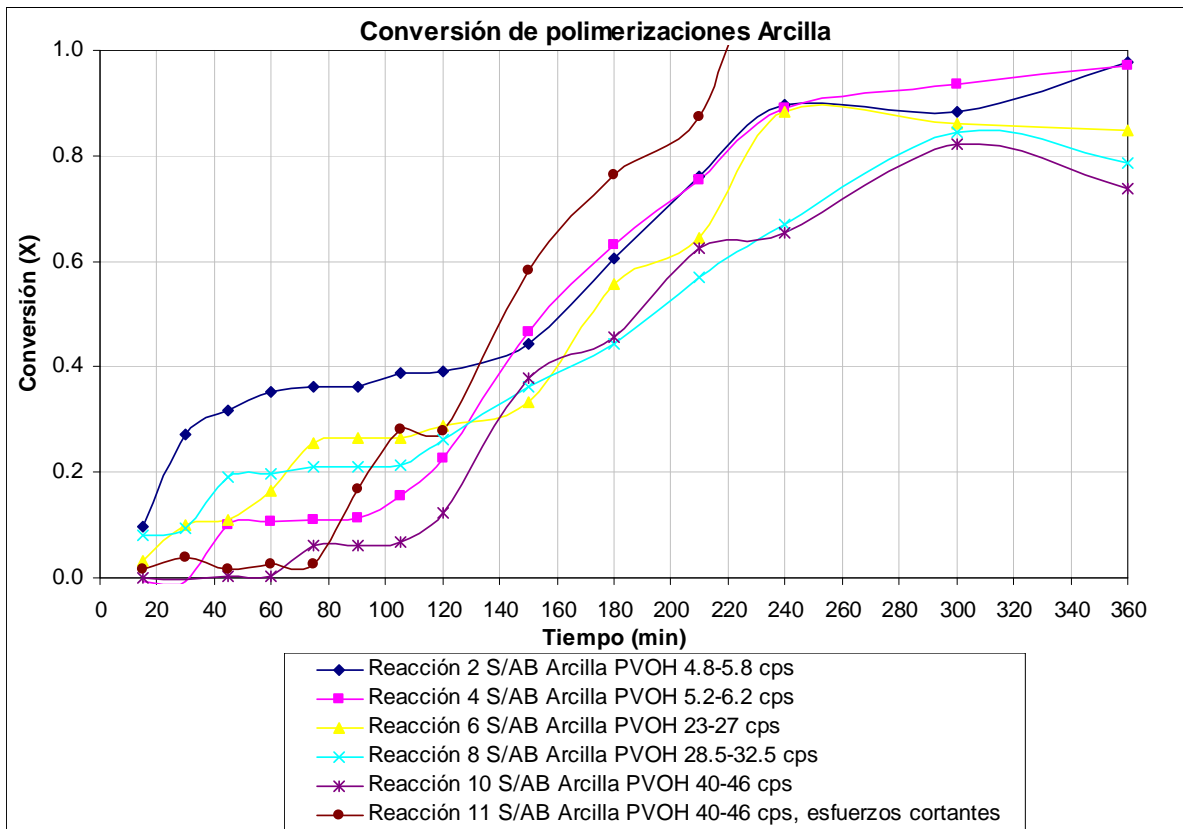
En promedio, la nucleación de las reacciones se desarrolla entre 70 a 240 minutos y con conversión de 20 a 80% que corresponde al periodo de la dosificación, comprobando, entonces, que la técnica de dosificación contribuye a la formación constante de las partículas en el medio y a mantener condiciones de reacción poco hambrientas.



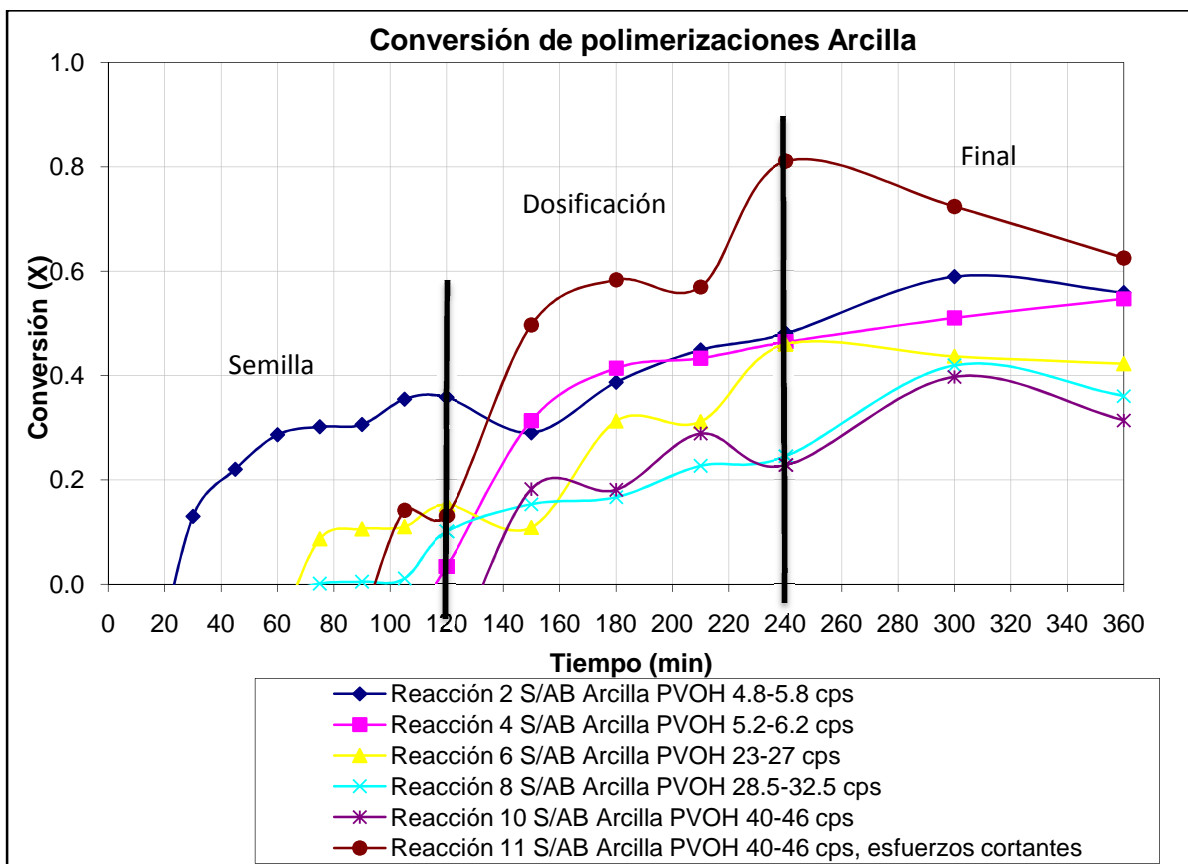
Gráfica 4.1a) Curvas de conversión instantánea de las reacciones blanco.



Gráfica 4.1b) Curvas de conversión global de las reacciones blanco.



Gráfica 4.2a) Curvas de conversión instantánea de las reacciones arcilla.



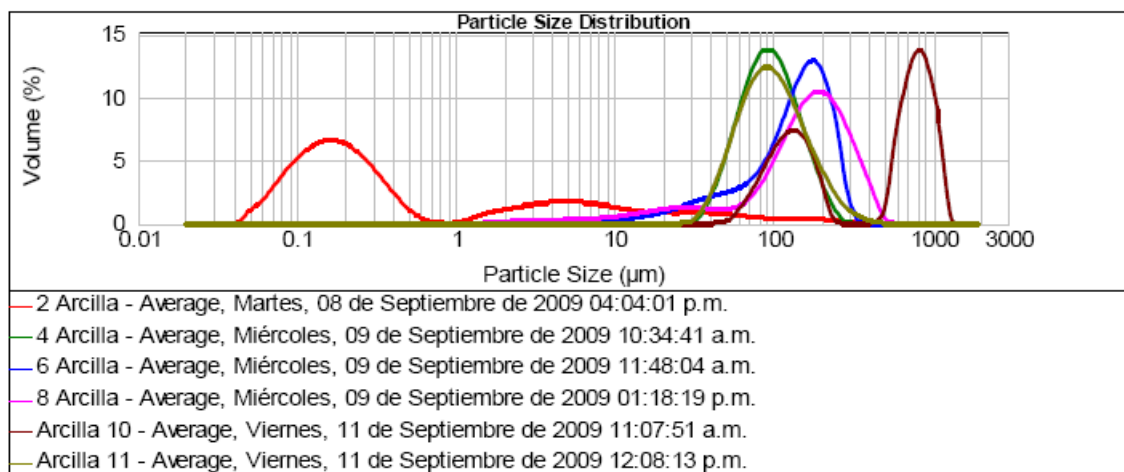
Gráfica 4.2b) Curvas de conversión global de las reacciones arcilla.

Distribución de tamaños de partícula

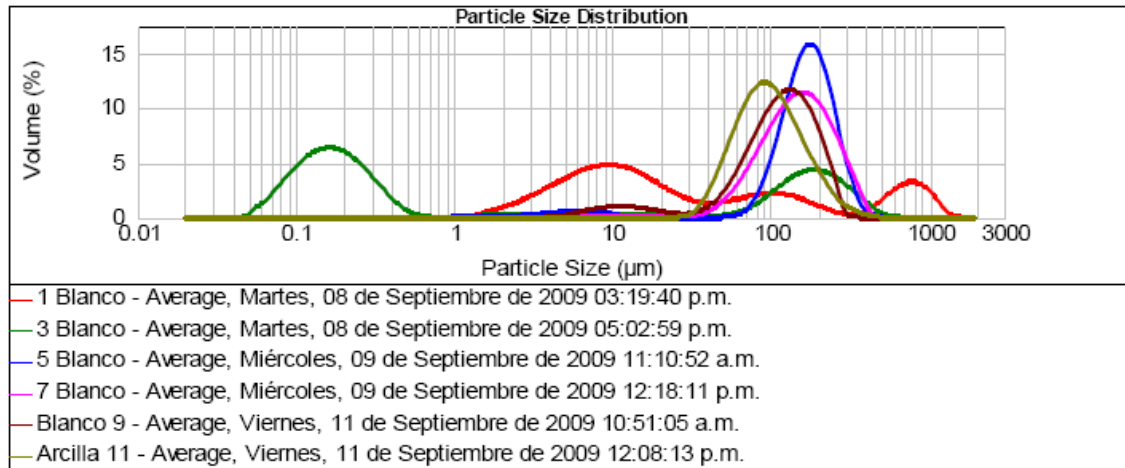
La determinación de distribución de tamaño de partícula se vió afectada por la falta de estabilidad de látex, es decir, se observaron más aglomeraciones sólidas en el producto de las reacciones 5, 6, 9 y 10 después de 24 horas de efectuada la polimerización. Por eso se observa amplia distribución de tamaños de partícula, desde 0.21 a 167.38 μm entre las reacciones blanco, y diámetros de partícula de 0.25 a 162.4 μm entre las reacciones arcilla. (Véase gráficas 4.3 y 4.4)

Lo anterior indica que al látex se le debe realizar dicha prueba de inmediato. Se propone por eso se propone alcohol polivinílico de 23 a 27 cps y aumento de concentración de surfactante para que las partículas de copolímero-arcilla se mantengan protegidas y conserven las fuerzas repulsivas entre éstas.

El 87 a 89 % de hidrólisis de Poli(alcohol vinílico) es idóneo para mantener la estabilidad de la reacción y el producto ya que consta de suficientes acetatos que protegen la partícula. El Poli(alcohol vinílico) de 98 a 98.8% de hidrólisis que fue ocupado en las reacciones 7 y 8 provocaron inestabilidad inmediata por la proporción baja de acetatos que complican la protección de partícula.



Gráfica 4.3 Distribución de tamaños de partícula de las reacciones arcilla (2 Arcilla significa número de reacción 2 S/AB Arcilla PV-OH 4.8-5.8 cps).



Gráfica 4.4 Distribución de tamaños de partícula de las reacciones arcilla.

Aún con la inestabilidad se observa una distribución uniforme de partículas que corresponde a reacciones que implican el uso de coloide protector de viscosidad mayor a los 5.2 cps.

Tabla 4.1 Distribución y tamaño de partícula de las reacciones efectuadas.

No. Reacción	Tamaño de partícula (µm)	Incremento de tamaño de partícula con respecto al Blanco (%)
1. S/AB Blanco PVOH 4.8-5.8 cps	17.17	
2. S/AB Arcilla PVOH 4.8-5.8 cps	0.25	-98.54
3. S/AB Blanco PVOH 5.2-6.2 cps	0.29	
4. S/AB Arcilla PVOH 5.2-6.2 cps	92.02	31631.03
5. S/AB Blanco PVOH 23-27 cps	167.38	
6. S/AB Arcilla PVOH 23-27 cps	138.46	-17.28
12. S/AB Blanco PVOH 23-27 cps (Réplica 5)	0.21	
6. S/AB Arcilla PVOH 23-27 cps	138.46	65833.33
7. S/AB Blanco PVOH 28.5-32.5 cps	147.33	
8. S/AB Arcilla PVOH 28.5-32.5 cps	162.4	10.23
9. S/AB Blanco PVOH 40-46 cps	114.35	
10. S/AB Arcilla PVOH 40-46 cps	18.26	-84.03
11. S/AB Arcilla PVOH 40-46 cps (arcilla: altos esfuerzos cortantes)	94.56	-17.31

Análisis térmico.

Los termogramas de las copolimerizaciones presentan el registro de temperatura de cada muestra que es sometida a un flujo de energía calorífica (Véase gráfica 4.5 y 4.6).

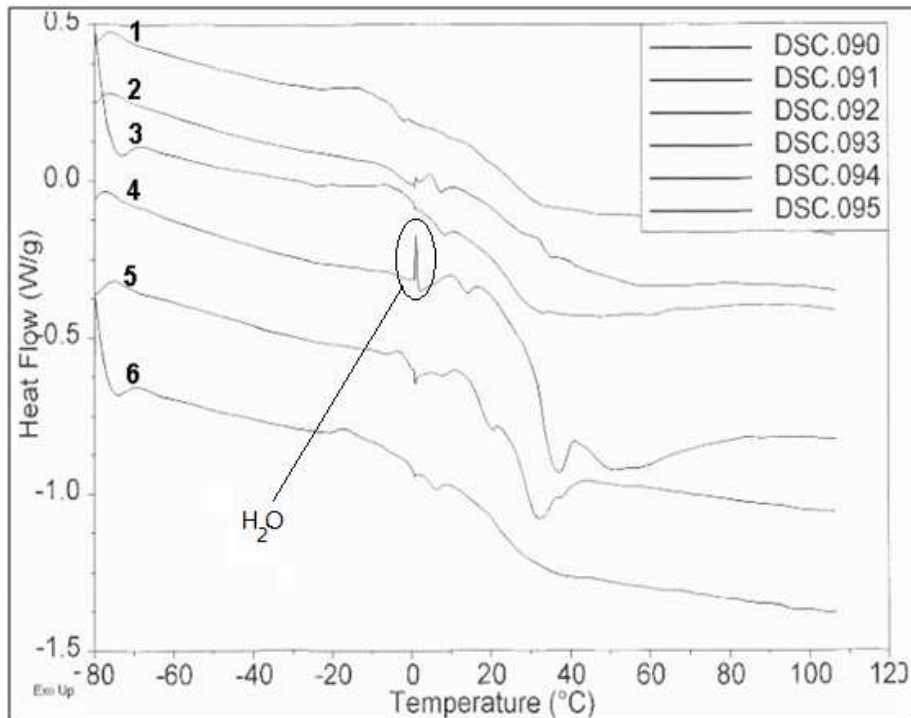
La temperatura de transición vítrea teórica del copolímero estireno-acrilato de butilo es 1.4°C. Las reacciones blanco superan este valor teórico porque se realizan por el proceso de polimerización en emulsión, cuya formulación implica variables como el tipo de Poli(alcohol vinílico), como sucede en este caso.

Se determina un notable aumento de Tg en las polimerizaciones con carga (Véase tabla 4.2). La reacción 2, Arcilla PVOH 4.8-5.8 cps tiene un destacable incremento de Tg, de 34.45% con respecto al blanco. El incremento también se observa en la reacción 4, Arcilla PVOH 5.2-6.2 cps y 6 Arcilla PVOH 23-27 cps. La reacción 8, Arcilla PVOH 28.5-32.5 cps, presenta una disminución de 8.6% respecto a la reacción blanco y aún así se elige como una de las mejores formulaciones presentadas porque la curva tiene menos irregularidades, además de que se ubica en el cambio de mayor a menor incremento porcentual de Tg con respecto al blanco.

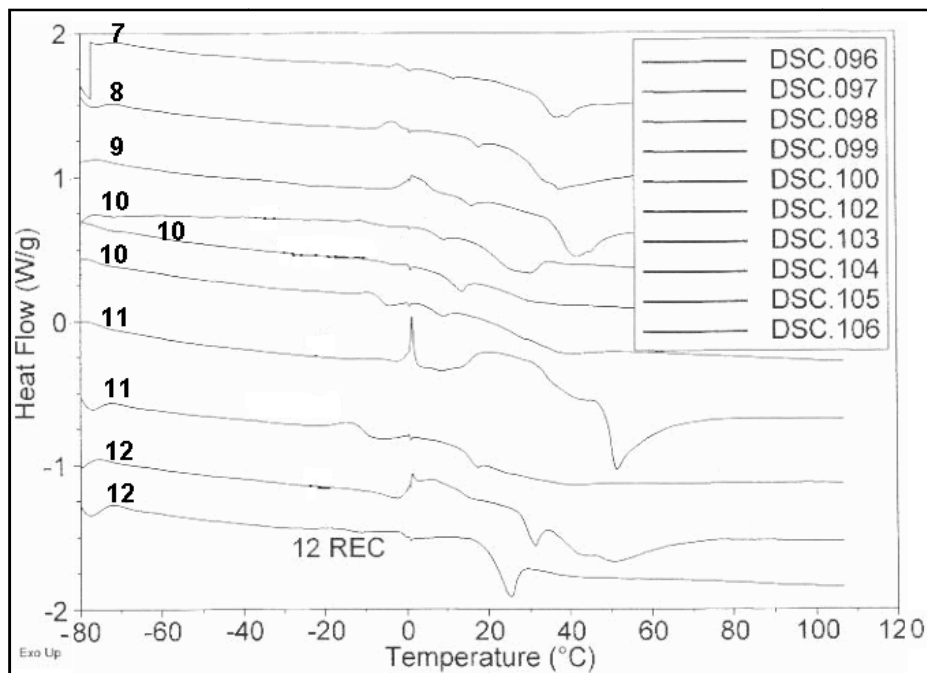
A partir de los termogramas de DSC se obtiene el siguiente análisis:

- 1) Existe una zona amplia de transición, de -20 a 40°C.
- 2) Las transiciones son variadas por lo que se puede determinar de 4 a 9 Tg's por cada curva. Entre más Tg's significa más deriva de composiciones de la partícula o, también puede deberse a que la muestra analizada se encontraba impura. Se considera el cambio de pendiente más pronunciado como Tg_{global} .
- 3) El Poli(alcohol vinílico) provoca retención de agua (humedad) por lo que los termogramas registraran un pico en la curva a 0°C, temperatura de fusión del agua. El flujo de calor del equipo no sólo es para la muestra del copolímero sino también para evaporar el agua, por eso los valores de Tg no son precisos.
- 4) La muestra se encuentra contaminada de agua, monómeros residuales, emulsificante y Poli(alcohol vinílico) lo cual se refleja en las transiciones de la DSC.

- 5) La inestabilidad del látex provocó la aglomeración de las partículas y, por lo tanto, la muestra no se pulverizó totalmente como lo requería el equipo de análisis.
- 6) El flujo de calor podría ser aumentado a más de 5°C/min para obtener mejores resultados.



Gráfica 4.5 Termograma de reacciones 1 a 6.



Gráfica 4.6 Termograma de reacciones 7 a 12.

Tabla 4.2 Tg principales de las reacciones efectuadas.

No. Reacción	Tg's presentadas durante la transición (°C)									Tg _{inicial}	Tg _{final}	ΔTg	Tg _{promedio}	Tg _{global}	Incremento de Tg con respecto al blanco (%)
	Tg ₁	Tg ₂	Tg ₃	Tg ₄	Tg ₅	Tg ₆	Tg ₇	Tg ₈	Tg ₉						
1. S/AB Blanco PVOH 4.8-5.8 cps	-23	-13	-2	15	32	35				-23	35	58	29	32	
2. S/AB Arcilla PVOH 4.8-5.8 cps	-6	6	27	35	41	43	52			-6	52	58	29	43	34.4
3. S/AB Blanco PVOH 5.2-6.2 cps	-24	-5	3	30	31	34				-24	34	58	29	34	
4. S/AB Arcilla PVOH 5.2-6.2 cps	4	11	14	17	28	36	41	51	66	4	66	62	31	36	5.9
5. S/AB Blanco PVOH 23-27 cps	-5	0	13	20	25	31	42			-5	42	47	23.5	25	
6. S/AB Arcilla PVOH 23-27 cps	-20	-1	7	10	28					-20	28	48	24	28	12.0
12. S/AB Blanco PVOH 23-27 cps (Réplica 5)	-11	2	20	25	28	32				-11	32	43	21.5	32	
6. S/AB Arcilla PVOH 23-27 cps	-20	-1	7	10	28					-20	28	48	24	28	-12.5
7. S/AB Blanco PVOH 28.5-32.5 cps	0	9	32	35	40	44				0	44	44	22	35	
8. S/AB Arcilla PVOH 28.5-32.5 cps	-7	1	11	19	32					-7	32	39	19.5	32	-8.6
9. S/AB Blanco PVOH 40-46 cps	-3	10	11	40						-3	40	43	21.5	40	
10. S/AB Arcilla PVOH 40-46 cps	-11	5	10	25	35					-11	35	46	23	25	-37.5
11. S/AB Arcilla PVOH 40-46 cps (arcilla altos esfuerzos cortantes)	-20	-12	-9	14	18	31	39			-20	39	59	29.5	31	-22.5

Prueba mecánica: módulo tensil

El módulo tensil es una prueba importante para determinar si se produjo un compuesto reforzado y cuál es la mejor formulación para su obtención, porque los resultados tensión-deformación fueron homogéneos y reproducibles para un mismo caso. Se pretende que el material sea primeramente resistente a la deformación, una vez logrado, las otras propiedades pueden ser mejoradas con aditivos que no necesariamente deben estar fijos en la matriz copolimérica.

El aumento de módulo indica mayor resistencia a la deformación, lo que se logra con las reacciones: 4, arcilla PVOH 5.2-6.2 cps; 6, arcilla PVOH 23-27 cps (comparada con la reacción 5); 8, Arcilla PVOH 28.5-32.5 cps; 10 arcilla PVOH 40-46 cps y 11. arcilla PVOH 40-46 cps, arcilla: altos esfuerzos cortantes (Véase tabla 4.3).

Tabla 4.3 Módulo tensil de los productos de las reacciones efectuadas.

No. Reacción	Módulo (MPa)	Incremento de módulo con respecto al blanco (%)
1. S/AB Blanco PVOH 4.8-5.8 cps	94.08	
2. S/AB Arcilla PVOH 4.8-5.8 cps	26.48	-71.85
3. S/AB Blanco PVOH 5.2-6.2 cps	55.52	
4. S/AB Arcilla PVOH 5.2-6.2 cps	115.30	107.66
5. S/AB Blanco PVOH 23-27 cps	11.93	
6. S/AB Arcilla PVOH 23-27 cps	32.56	172.88
12. S/AB Blanco PVOH 23-27 cps (Réplica 5)	53.40	
6. S/AB Arcilla PVOH 23-27 cps	32.56	-39.03
7. S/AB Blanco PVOH 28.5-32.5 cps	10.63	
8. S/AB Arcilla PVOH 28.5-32.5 cps	61.85	481.63
9. S/AB Blanco PVOH 40-46 cps	6.63	
10. S/AB Arcilla PVOH 40-46 cps	19.07	187.69
11. S/AB Arcilla PVOH 40-46 cps (arcilla: altos esfuerzos cortantes)	50.34	659.20

Se observa que la reacción 2 arcilla muestra disminución en el módulo tensil y Tg con respecto a la reacción blanco por lo que no se obtuvo un compuesto reforzado.

CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES

5.1 CONCLUSIONES

La síntesis y caracterización de copolímeros de estireno y acrilato de butilo con arcilla montmorillonita, vía polimerización en emulsión y modificación del tipo de Poli(alcohol vinílico) indican que se logró obtener un material reforzado ya que la prueba mecánica del módulo de tensión, la prueba más confiable en esta experimentación, indica un aumento considerable de hasta 4 veces con respecto a un material sin carga reforzante, arcilla.

La caracterización del material obtenido consistió en pruebas de tamaños de partícula; propiedades mecánicas, módulo de tensión; y temperatura de transición vítrea. Cabe mencionar que el módulo de tensión es una de las propiedades de más importancia para determinar qué formulaciones son las mejores de las presentadas ya que fue una de las pruebas más precisas y con menos errores procedimentales. Al comparar estas propiedades de un copolímero con arcilla con uno que no lo tiene se encontró que de las 6 parejas de reacciones efectuadas, blanco y arcilla, 4 mejoraron las propiedades, formando un material reforzado:

- Reacción 4. Estireno-acrilato de butilo con arcilla, alcohol polivinílico 5.2-6.2 cps; 5.9% de incremento de Tg y 107.6% de incremento de módulo de tensión con respecto a la reacción sin arcilla.
- Reacción 6 Estireno-acrilato de butilo con arcilla, alcohol polivinílico 23-27 cps; 12.0% de incremento de Tg y 172.8% de incremento de módulo de tensión con respecto a la reacción sin arcilla. Esta reacción produjo un látex inestable lo cual podría mejorarse aumentando la concentración micelar crítica del surfactante.
- Reacción 8 Estireno-acrilato de butilo con arcilla, alcohol polivinílico 28.5-32.5cps; 8.6% de disminución de Tg y 481.6% de incremento de módulo de tensión con respecto a la reacción sin arcilla.

La reacción 8 arcilla mostró una disminución de Tg con respecto a la que no tiene arcilla, lo cual se debe a las irregularidades y la obtención de las Tg de manera manual trazando líneas en la curva del termograma del DSC. Conviene realizar la prueba nuevamente.

Las mejores formulaciones de polimerización en emulsión para conseguir nanocompuestos variando el tipo de coloide protector son la reacción 6 que distribuyó en su matriz copolimérica la carga reforzante consiste en 100g de estireno y 100g de acrilato de butilo, 8.4g de surfactante, 80g de disolución al 5% de alcohol polivinílico 23 a 27 cps y 87 a 89% de hidrólisis, 2g de arcilla modificada con 0.5g de monómero catiónico, 0.8 g de iniciador y 608.3g de agua; y la reacción 8 consistente en la misma formulación de la 6 con excepción del alcohol polivinílico que es de 28.5 a 32.5 cps y 98 a 98.8% de hidrólisis.

Durante la experimentación se decidió el cambio de concentración del surfactante de 3 a 7 CMC (Concentración Micelar Crítica). Aunque contribuyó a la mejora de la estabilidad de la reacción, no fue suficiente.

La arcilla que se dispersa mejor en la matriz copolimérica es la modificada con capacidad de intercambio catiónico CIC=1, sometida a baño sónico por 1 h y sometida a altos esfuerzos cortantes, es decir, batida.

5.2 RECOMENDACIONES AL DISEÑO EXPERIMENTAL

- Mejorar la estabilidad de la reacción aumentando el emulsificante a más de 7 la concentración micelar crítica (CMC), cuidando no haya exceso de espuma en el reactor; si sucede, cambiar el emulsificante.
- Mantener la modificación de la arcilla. Efectuar más reacciones de copolimerización en que la carga reforzante sea modificada sometiéndola a altos esfuerzos cortantes.

- Que la agitación se mantenga constante para evitar la inestabilidad del látex.
- Mejorar condiciones de muestreo
- Mejorar pureza de los insumos
- Mantener constante una atmosfera de N₂ durante la polimerización
- Determinar la Tg mediante DSC, TGA y DTGA con el programa computacional correspondiente para evitar el error humano.
- Realizar pruebas de microscopia y Rx a las muestras para determinar si se produce un microcompuesto, nanocompuesto exfoliado o nanocompuesto intercalado y así determinar sus propiedades.

BILIOGRAFÍA

Libros

1. **Areizaga, Javier**, Cortázar, et al, *Polímeros*, España, Editorial Síntesis, 2007
2. **Billmeyer, Fred W**, *Polymer Science and Technology*. US New York, by John Wiley & Sons, 1984
3. **Domínguez J. M.**, Schiffer I., *Las arcillas: el barro noble*, México, Fondo de cultura económica, 2003, Vol. 109
4. **Odian, George**, *Principles of Polymerization*, US New York, by John Wiley & Sons, 3ª edición, 1991
5. **Rodríguez, Ferdinand**, *Principios de sistemas de polímeros*, México, El manual moderno, 1984

Tesis

1. **Chargoy, N.** *Copolimerización en emulsión acrilato de butilo-acetato de vinilo. Efecto del agente entrecruzante EGDMA*. México, Tesis de licenciatura para Ingeniería Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química, 2009
2. **Piña, S.** *Síntesis y caracterización de compuestos de poliestireno-arcilla vía polimerización en emulsión*. México, Tesis de licenciatura para Ingeniería Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química, 2005

Enciclopedias

1. **Mark, B**, et. al, *Enciclopedia of polymer science and engineerering*, United States of America, John Wiley & Sons Inc., 1985, Second edition, vol. 1, 6, 12
-

2. **Brandrup**, J., et al *Polymer Handbook*. Wiley-Interscience, 1999, vol. 1

Manuales

1. Aerosol OT, Complemix, Dioctyl Sodium Sulfosuccinate (DSS), N. F., Peral River, N.Y., American Cynamid Company, Fine Chemicals Departament

2. AIRVOL Polyvinyl Alcohol, USA, Air products and Chemicals, Inc. 1985

3. GOHSENL Polivinyly Alcohol, USA, The Nippon Synthetic Chemical Industry Co. Ltd

Páginas de Internet

1. <http://textoscientíficos.com/polimeros>

2. <http://www.textoscientíficos.com/polimeros/polimerizacion-emulsion/emulsionantes>

3. Molina, Mario I. *Nanotecnología de lo Diminuto*. Boletín Sociedad Chilena de Física. Abril 2002,
(<http://fisica.usach.cl/~sochi/boletin/Abril2002/molinaabril2002.pdf>)

4. <http://lpq.com.mx/dpolimeros.htm>

Normas

1. ASTM D 1708 - 02^a, *Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics By Use of Microtensile Specimens*. Annual Book of ATM Standards, 2006, volume 08.01

Artículos científicos

1. **Bok** Nam Jamg, Dongyan Wang, and Charles A. Wilkie, *Relationship between the Solubility Parameter of Polymers and the Clay Dispersión in*

Polymer/Clay Nanocomposites and the Role of the Surfactant. Macromolecules, Vol. 38, No. 15, (2005)

2. **Chai-jing Chou**, A. E Read, E. I. Garcia-Meitin, C. P. Bosnyak, *Polymer Nanocomposite*. 2002

3. **B. Chen**, *Polymer-clay nanocomposites: an overview with emphasis on interaction mechanisms*. British Ceramic Transactions, Vol. 103. No. 6 (2002)

4. **W. S. Chow**, Z. A. Mohd. Ishiak, U.S. Ishiaku, J. Karger-Kocsis, A. A. Apostolov, *The Effect of Organoclay on the Mechanical Properties and Morphology of Injection –Model Polyamide 6/Polypropylene Nanocomposites*. Journal of Applied Polymer Science, Vol. 91, 175-189 (2004) Wiley Periodicals, Inc.

5. **Chuzo Kato**, Kazuyuki Kuroda, and Hideyuki Takahara, *Preparation and Electrical Properties of Quaternary Ammonium Montmorillonite-Polyestylene Complexes*. Clays and Clay Minerals, Vol. 29, No. 4, 294-298, (1981)

6. **Gilman**, J.W.; Bourbigot, S.; Bellayer, S.; Stretz, H.; Paul, D. R. *Styrene-Acrylonitrile Copolymer Montmorillonite Nanocomposite: Processing, Characterization and Flammability*. Fire Retardancy of Polymers. New Applications of Mineral Fillers. Chapter 13, Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, 177-186 p., (2005)

7. **Harkins**, W. D., Journal. Polymers Scientist, 1962, 61, 113

8. **Jae Goo Doh**, Iwhan Cho, *Síntesis and properties of polystyrene-organoammonium montmorillonite hybrid*. Polymer Bulletin 41, 511-518 (1998)

9. **Luang T. Nguyen**, Donald G. Baird, *Preparation of Polymer-Clay Nanocomposites and Their Properties*. Advances in Polymer Technology, Vol. 25, No. 4, 270-285 (2006) Wiley Periodicals, Inc.

10. N. Salahuddin and A. Akelah, *Syntesis and Characterization of Poly(styrene-maleic Anhydride)-montmorillonite Nanocomposite*. *Polymer For Advancede Technologies*, 13, 339-345 (2002)

11. Steffen Kozempel, Klaus Tañer, Gudrun Rother, *Aqueous heterophase polymerization of styren-a study by means of multy-angle laser light scattering*. *Polymer* 46, 1169-1179 (2005)

ANEXOS

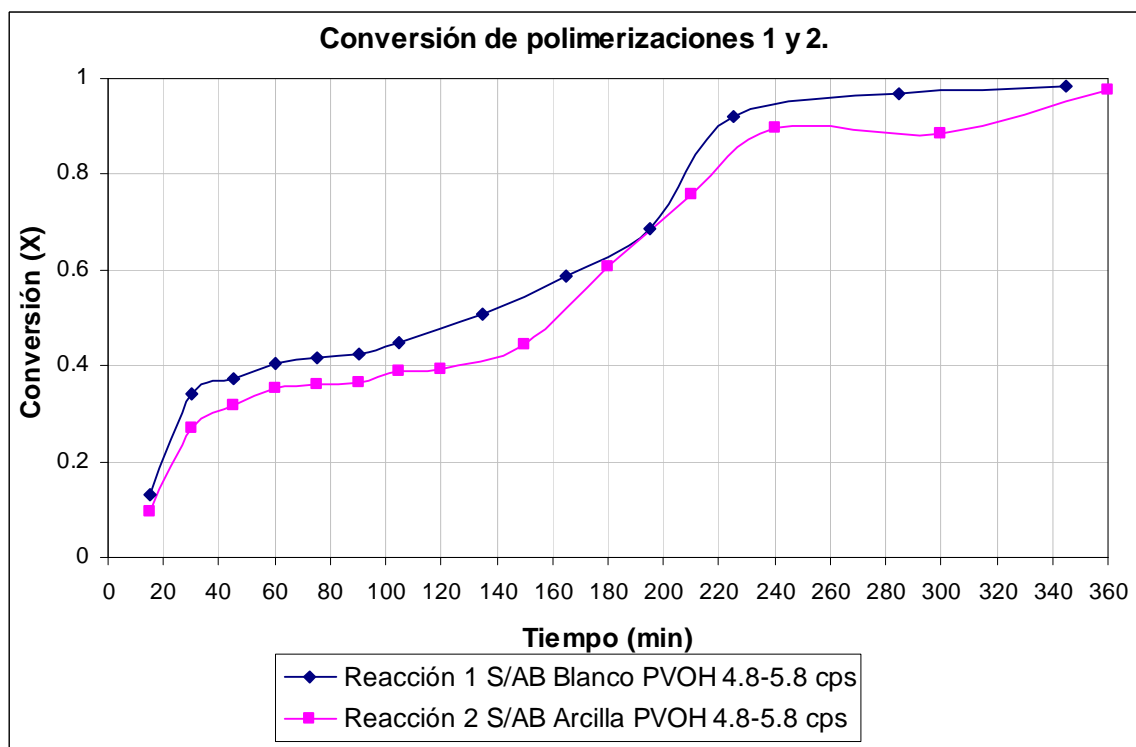
Anexo 1. Tablas y gráficas de conversiones de reacción

Tabla 3.1.1 Datos de la reacción 1.- S/BA Blanco PVOH 4.8-5.8 cps.

Muestra	Tiempo transcurrido (min)	Masa charola vacía (g)	Masa charola con muestra líquida (g)	Masa charola con muestra sólida seca (g)	Masa muestra líquida (g)	Masa sólido seco (g)	Sólidos (%)	Conversión instantánea, fracción mol (X)
1	15	0.50	3.46	0.66	2.97	0.16	5.46	0.13
2	30	0.53	3.52	0.89	2.99	0.36	12.16	0.34
3	45	0.43	3.49	0.83	3.06	0.40	13.15	0.37
4	60	0.50	3.48	0.93	2.98	0.43	14.24	0.41
5	75	0.42	3.38	0.85	2.96	0.43	14.53	0.42
6	90	0.40	3.37	0.84	2.97	0.44	14.82	0.42
7	105	0.50	3.38	0.95	2.89	0.45	15.63	0.45
8	135	0.50	3.45	0.97	2.95	0.46	15.71	0.51
9	165	0.49	3.42	0.97	2.93	0.48	16.47	0.59
10	195	0.52	3.50	1.04	2.98	0.52	17.50	0.69
11	225	0.55	3.37	1.15	2.82	0.60	21.32	0.92
12	285	0.55	3.42	1.19	2.87	0.64	22.40	0.97
13	345	0.51	3.25	1.14	2.74	0.62	22.79	0.99

Tabla 3.1.2 Datos de la reacción 2.- S/BA Arcilla PVOH 4.8-5.8 cps.

Muestra	Tiempo transcurrido (min)	Masa charola vacía (g)	Masa charola con muestra líquida (g)	Masa charola con muestra sólida seca (g)	Masa muestra líquida (g)	Masa sólido seco (g)	Sólidos (%)	Conversión instantánea, fracción mol (X)
1	15	0.44	3.20	0.60	2.76	0.16	5.76	0.10
2	30	0.56	3.41	0.93	2.85	0.37	13.09	0.27
3	45	0.51	3.41	0.95	2.91	0.44	15.10	0.32
4	60	0.56	3.42	1.03	2.86	0.47	16.56	0.35
5	75	0.45	3.33	0.94	2.88	0.49	16.90	0.36
6	90	0.56	3.56	1.07	3.01	0.51	16.99	0.36
7	105	0.49	3.36	1.01	2.87	0.52	18.08	0.39
8	120	0.55	3.47	1.08	2.92	0.53	18.15	0.39
9	150	0.58	3.57	1.08	2.99	0.50	16.64	0.44
10	180	0.59	3.38	1.12	2.78	0.52	18.79	0.61
11	210	0.51	3.40	1.09	2.89	0.58	20.18	0.76
12	240	0.54	3.48	1.15	2.94	0.61	20.87	0.90
13	300	0.52	3.33	1.18	2.81	0.66	23.29	0.88
14	360	0.50	3.52	1.18	3.02	0.68	22.62	0.98



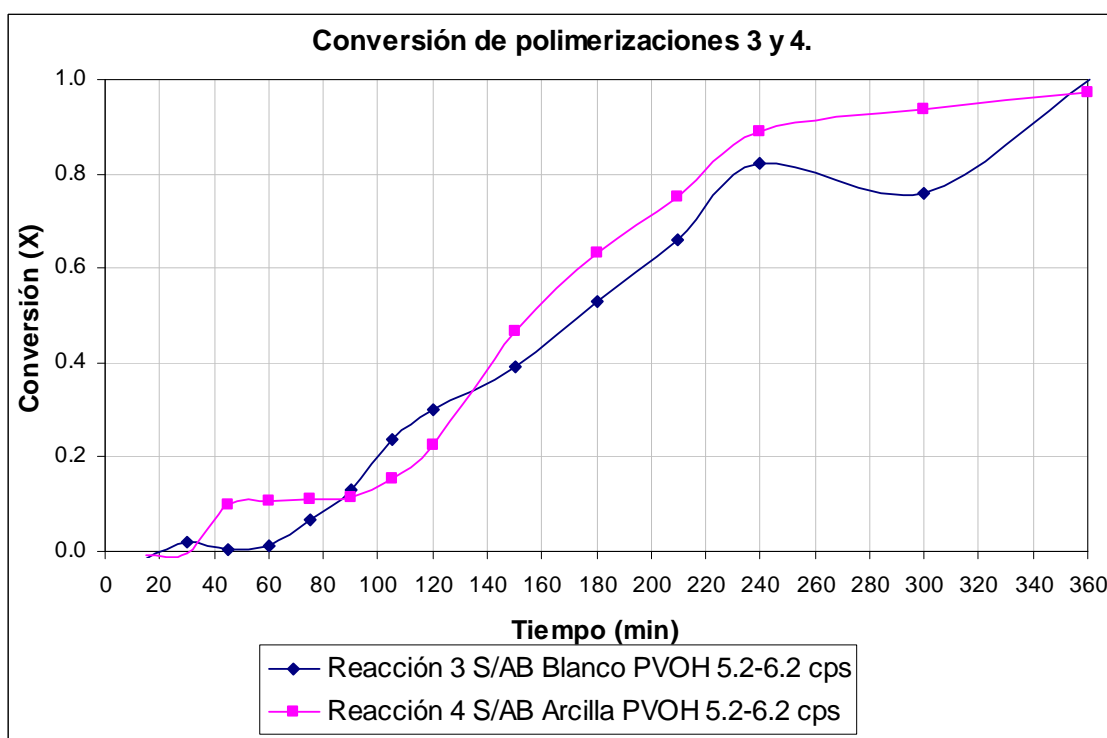
Gráfica 3.1.1 Conversiones de las reacciones 1 y 2.

Tabla 3.1.3 Datos de la reacción 3.- S/BA Blanco PVOH 5.2-6.2 cps.

Muestra	Tiempo transcurrido (min)	Masa charola vacía (g)	Masa charola con muestra líquida (g)	Masa charola con muestra sólida seca (g)	Masa muestra líquida (g)	Masa sólido seco (g)	Sólidos (%)	Conversión instantánea, fracción mol (X)
1	15	0.46	3.29	0.47	2.83	0.02	0.53	-0.02
2	30	0.53	3.39	0.58	2.86	0.05	1.71	0.02
3	45	0.51	3.41	0.55	2.89	0.04	1.24	0.01
4	60	0.47	3.11	0.50	2.65	0.04	1.44	0.01
5	75	0.62	3.45	0.71	2.84	0.09	3.21	0.07
6	90	0.66	3.58	0.81	2.92	0.15	5.21	0.13
7	105	0.57	3.30	0.81	2.72	0.24	8.70	0.24
8	120	0.54	3.29	0.83	2.75	0.29	10.66	0.30
9	150	0.49	3.44	0.85	2.96	0.36	12.22	0.39
10	180	0.43	3.18	0.83	2.76	0.41	14.73	0.53
11	210	0.47	3.33	0.95	2.86	0.48	16.67	0.66
12	240	0.56	3.09	1.04	2.53	0.48	19.04	0.82
13	300	0.48	3.42	1.00	2.94	0.52	17.60	0.76
14	360.7	0.40	3.19	1.04	2.79	0.64	23.01	1.00

Tabla 3.1.4 Datos de la reacción 4.- S/BA Arcilla PVOH 5.2-6.2 cps.

Muestra	Tiempo transcurrido (min)	Masa charola vacía (g)	Masa charola con muestra líquida (g)	Masa charola con muestra sólida seca (g)	Masa muestra líquida (g)	Masa sólido seco (g)	Sólidos (%)	Conversión instantánea, fracción mol (X)
1	15	0.51	3.31	0.54	2.80	0.03	1.18	-0.01
2	30	0.50	3.33	0.54	2.83	0.03	1.20	-0.01
3	45	0.54	3.44	0.71	2.90	0.16	5.66	0.10
4	60	0.50	3.21	0.66	2.71	0.16	5.98	0.11
5	75	0.45	3.18	0.62	2.73	0.17	6.09	0.11
6	90	0.54	3.37	0.72	2.83	0.18	6.23	0.11
7	105	0.40	3.24	0.63	2.84	0.23	7.98	0.16
8	120	0.50	3.39	0.82	2.89	0.32	10.93	0.23
9	150	0.55	3.17	1.00	2.62	0.45	17.16	0.46
10	180	0.43	3.19	0.97	2.76	0.54	19.39	0.63
11	210	0.49	3.27	1.04	2.79	0.55	19.82	0.75
12	240	0.52	3.41	1.11	2.90	0.59	20.50	0.89
13	300	0.49	3.31	1.10	2.81	0.61	21.53	0.94
14	360	0.48	3.27	1.10	2.80	0.63	22.36	0.97



Gráfica 3.1.3 Conversiones de las reacciones 3 y 4.

Tabla 3.1.5 Datos de la reacción 5.- S/BA Blanco PVOH 23-27 cps.

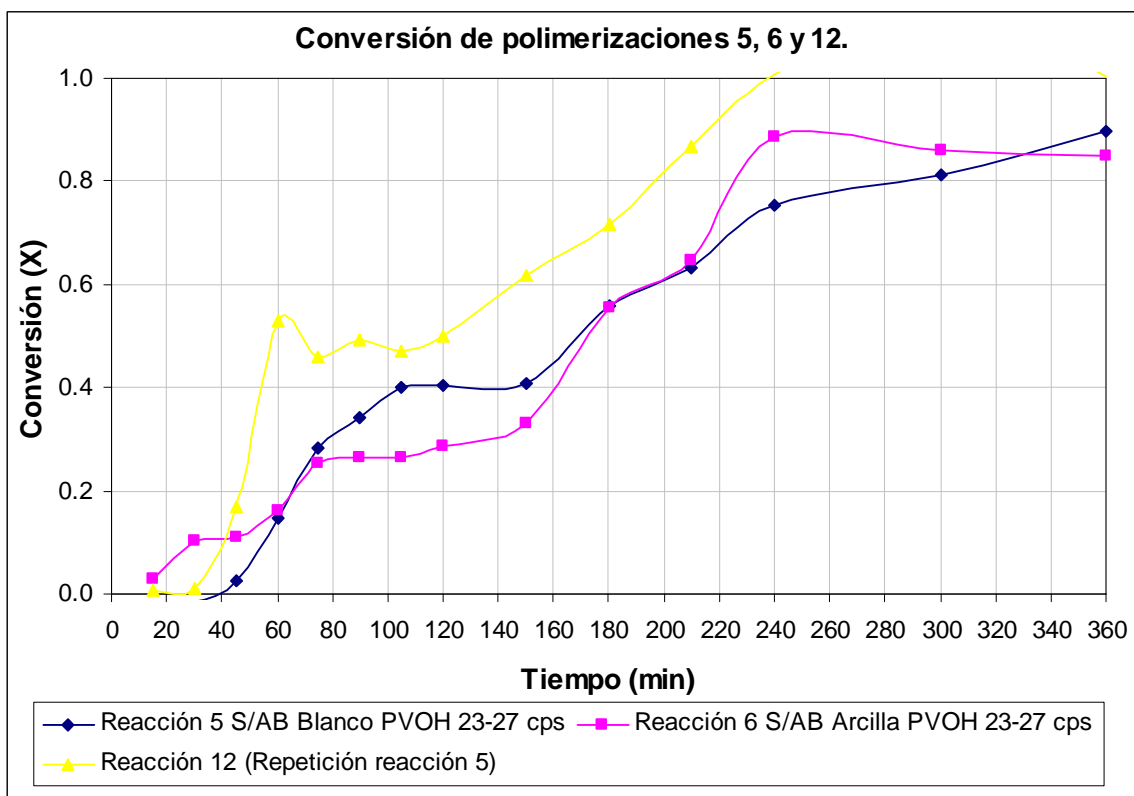
Muestra	Tiempo transcurrido (min)	Masa charola vacía (g)	Masa charola con muestra líquida (g)	Masa charola con muestra sólida seca (g)	Masa muestra líquida (g)	Masa sólido seco (g)	Sólidos (%)	Conversión instantánea, fracción mol (X)
1	15	0.43	3.05	0.45	2.62	0.02	0.57	-0.02
2	30	0.49	3.25	0.50	2.77	0.02	0.58	-0.02
3	45	0.42	3.30	0.48	2.88	0.05	1.88	0.02
4	60	0.45	3.15	0.61	2.69	0.16	5.79	0.15
5	75	0.52	3.43	0.81	2.91	0.29	10.06	0.28
6	90	0.45	3.38	0.80	2.93	0.35	11.93	0.34
7	105	0.38	3.01	0.74	2.63	0.37	13.89	0.40
8	120	0.47	3.24	0.86	2.77	0.39	13.96	0.40
9	150	0.50	3.40	0.87	2.90	0.37	12.75	0.41
10	180	0.50	2.87	0.86	2.37	0.37	15.53	0.56
11	210	0.40	2.78	0.79	2.38	0.38	16.06	0.63
12	240	0.53	2.96	0.96	2.43	0.43	17.51	0.75
13	300	0.46	3.22	0.98	2.76	0.52	18.82	0.81
14	360	0.57	2.82	1.03	2.25	0.46	20.65	0.90

Tabla 3.1.6 Datos de la reacción 6.- S/BA Arcilla PVOH 23-27 cps.

Muestra	Tiempo transcurrido (min)	Masa charola vacía (g)	Masa charola con muestra líquida (g)	Masa charola con muestra sólida seca (g)	Masa muestra líquida (g)	Masa sólido seco (g)	Sólidos (%)	Conversión instantánea, fracción mol (X)
1	15	0.51	3.14	0.58	2.63	0.07	2.74	0.03
2	30	0.50	3.05	0.65	2.55	0.15	5.69	0.10
3	45	0.56	3.30	0.72	2.75	0.17	6.00	0.11
4	60	0.54	3.25	0.77	2.71	0.23	8.32	0.16
5	75	0.42	3.17	0.75	2.75	0.33	12.13	0.25
6	90	0.54	3.34	0.89	2.80	0.35	12.55	0.26
7	105	0.52	3.03	0.84	2.51	0.32	12.65	0.27
8	120	0.56	3.15	0.91	2.59	0.35	13.58	0.29
9	150	0.53	3.57	0.91	3.05	0.38	12.61	0.33
10	180	0.47	3.24	0.94	2.77	0.48	17.14	0.56
11	210	0.55	2.76	0.93	2.21	0.38	17.12	0.65
12	240	0.50	2.75	0.96	2.25	0.46	20.41	0.88
13	300	0.58	3.10	1.08	2.52	0.50	19.90	0.86
14	360	0.51	3.09	1.02	2.58	0.51	19.59	0.85

Tabla 3.1.12 Datos de la reacción 12.- S/BA Blanco PVOH 23-27 cps. (Repetición reacción 5)

Muestra	Tiempo transcurrido (min)	Masa charola vacía (g)	Masa charola con muestra líquida (g)	Masa charola con muestra sólida seca (g)	Masa muestra líquida (g)	Masa sólido seco (g)	Sólidos (%)	Conversión instantánea, fracción mol (X)
1	15	0.56	3.41	0.60	2.84	0.04	1.30	0.01
2	30	0.56	3.07	0.59	2.51	0.03	1.39	0.01
3	45	0.54	3.08	0.70	2.54	0.17	6.53	0.17
4	60	0.50	3.44	1.03	2.94	0.53	17.92	0.53
5	75	0.59	3.56	1.06	2.97	0.47	15.67	0.46
6	90	0.53	3.39	1.01	2.86	0.48	16.81	0.49
7	105	0.58	3.51	1.05	2.94	0.47	16.12	0.47
8	120	0.50	3.65	1.04	3.15	0.54	16.96	0.50
9	150	0.49	3.01	0.96	2.52	0.47	18.73	0.62
10	180	0.48	3.34	1.04	2.86	0.56	19.66	0.72
11	210	0.56	3.45	1.18	2.89	0.63	21.65	0.87
12	240	0.52	3.42	1.19	2.90	0.67	23.16	1.01
13	300	0.57	3.13	1.25	2.56	0.68	26.43	1.16
14	360	0.54	3.49	1.22	2.96	0.68	23.08	1.00



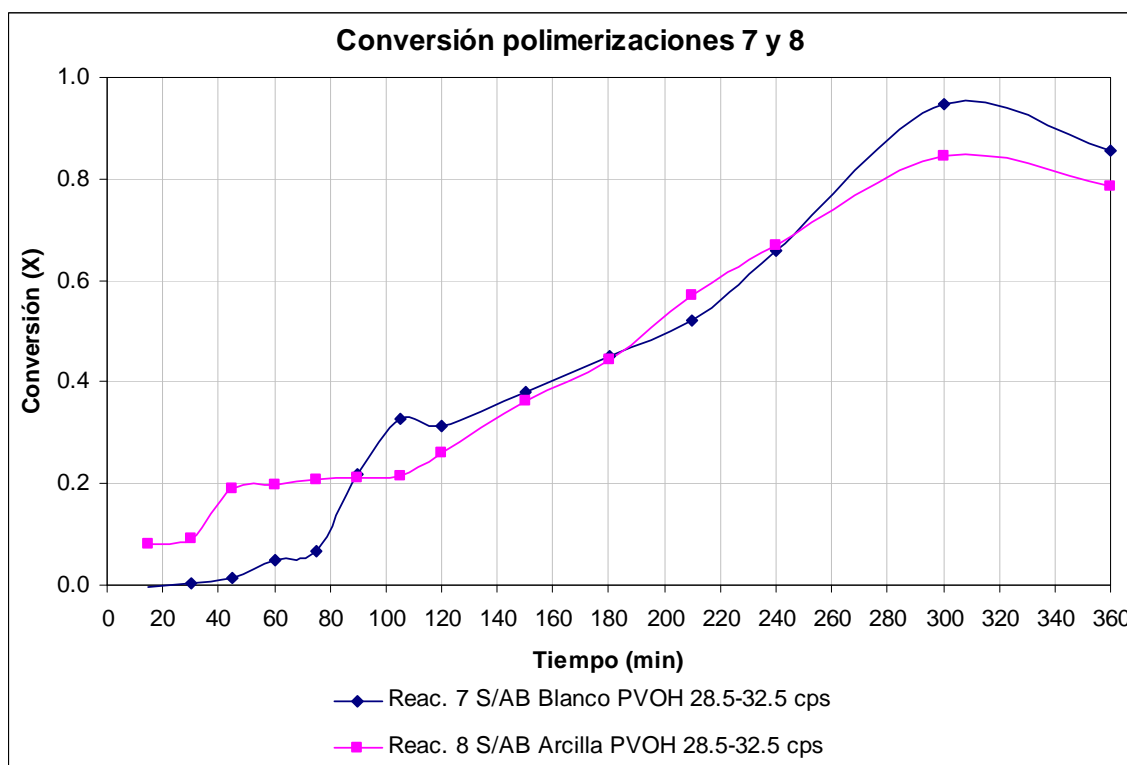
Gráfica 3.1.5 Conversiones de las reacciones 5, 6 y 12.

Tabla 3.1.7 Datos de la reacción 7.- S/BA Blanco PVOH 28.5-32.5 cps.

Muestra	Tiempo transcurrido (min)	Masa charola vacía (g)	Masa charola con muestra líquida (g)	Masa charola con muestra sólida seca (g)	Masa muestra líquida (g)	Masa sólido seco (g)	Sólidos (%)	Conversión instantánea, fracción mol (X)
1	15	0.53	3.35	0.55	2.82	0.03	0.99	0.00
2	30	0.59	3.28	0.62	2.69	0.03	1.23	0.00
3	45	0.53	3.36	0.57	2.83	0.04	1.52	0.01
4	60	0.48	3.29	0.55	2.81	0.07	2.64	0.05
5	75	0.49	3.37	0.59	2.88	0.09	3.26	0.07
6	90	0.52	3.16	0.73	2.65	0.21	8.02	0.22
7	105	0.57	3.26	0.88	2.70	0.31	11.47	0.33
8	120	0.54	3.30	0.85	2.75	0.31	11.12	0.31
9	150	0.57	3.08	0.87	2.51	0.30	11.93	0.38
10	180	0.58	3.24	0.91	2.66	0.34	12.70	0.45
11	210	0.51	3.35	0.89	2.84	0.38	13.32	0.52
12	240	0.55	3.49	1.00	2.94	0.45	15.36	0.66
13	300	0.55	3.07	1.10	2.52	0.55	21.83	0.95
14	360	0.58	3.43	1.14	2.86	0.56	19.75	0.85

Tabla 3.1.8 Datos de la reacción 8.- S/BA Arcilla PVOH 28.5-32.5 cps.

Muestra	Tiempo transcurrido (min)	Masa charola vacía (g)	Masa charola con muestra líquida (g)	Masa charola con muestra sólida seca (g)	Masa muestra líquida (g)	Masa sólido seco (g)	Sólidos (%)	Conversión instantánea, fracción mol (X)
1	15	0.44	2.61	0.54	2.17	0.10	4.79	0.08
2	30	0.59	3.17	0.73	2.58	0.14	5.36	0.09
3	45	0.52	3.30	0.78	2.79	0.26	9.44	0.19
4	60	0.54	3.35	0.81	2.82	0.28	9.77	0.20
5	75	0.62	3.16	0.88	2.54	0.26	10.22	0.21
6	90	0.56	3.11	0.82	2.54	0.26	10.30	0.21
7	105	0.56	3.31	0.85	2.74	0.29	10.43	0.21
8	120	0.47	3.26	0.82	2.79	0.35	12.43	0.26
9	150	0.53	2.81	0.84	2.28	0.31	13.61	0.36
10	180	0.55	2.97	0.89	2.43	0.34	13.90	0.44
11	210	0.51	3.04	0.90	2.53	0.39	15.24	0.57
12	240	0.54	3.24	0.96	2.71	0.42	15.64	0.67
13	300	0.50	3.14	1.02	2.64	0.52	19.51	0.84
14	360	0.48	3.28	0.99	2.81	0.51	18.22	0.79



Gráfica 3.1.7 Conversiones de las reacciones 7 y 8.

Tabla 3.1.9 Datos de la reacción 9.- S/BA Blanco PVOH 40-46 cps.

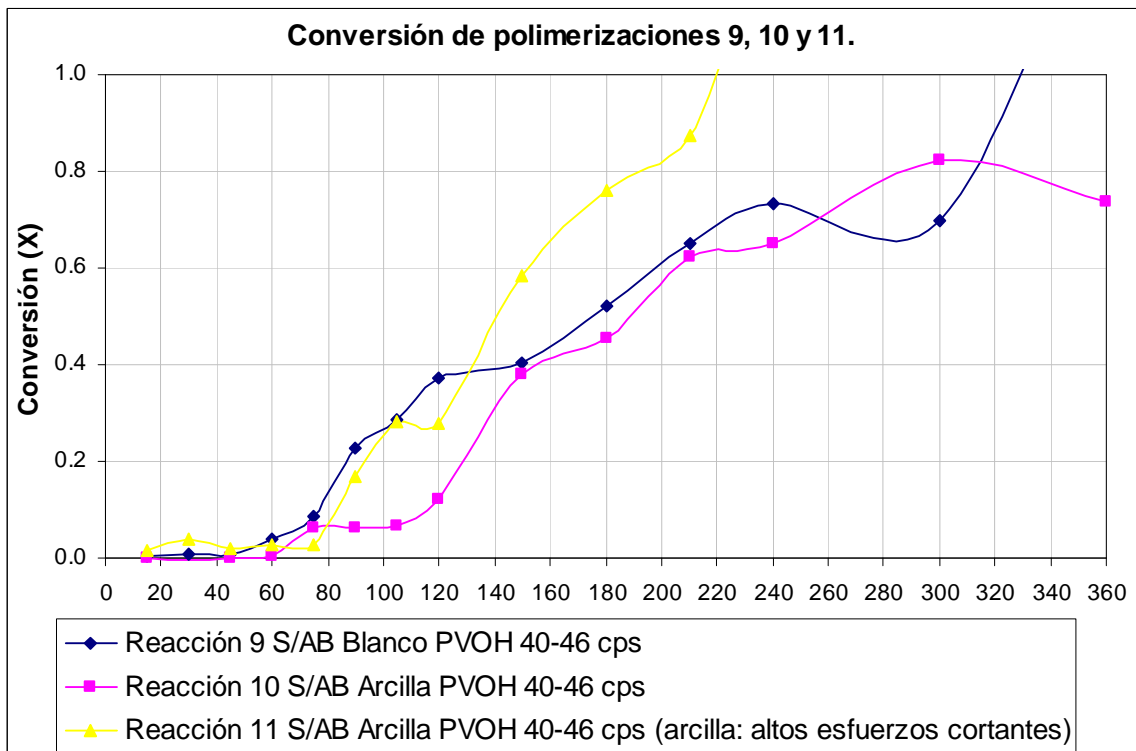
Muestra	Tiempo transcurrido (min)	Masa charola vacía (g)	Masa charola con muestra líquida (g)	Masa charola con muestra sólida seca (g)	Masa muestra líquida (g)	Masa sólido seco (g)	Sólidos (%)	Conversión instantánea, fracción mol (X)
1	15	0.54	3.29	0.58	2.74	0.03	1.17	0.00
2	30	0.54	3.36	0.58	2.82	0.04	1.35	0.01
3	45	0.50	3.40	0.54	2.90	0.04	1.31	0.01
4	60	0.55	3.13	0.61	2.58	0.06	2.37	0.04
5	75	0.52	3.26	0.63	2.74	0.11	3.87	0.09
6	90	0.54	3.37	0.78	2.83	0.24	8.39	0.23
7	105	0.50	3.45	0.80	2.95	0.30	10.24	0.29
8	120	0.50	3.07	0.84	2.57	0.33	13.00	0.37
9	150	0.50	3.21	0.84	2.72	0.34	12.55	0.40
10	180	0.52	3.47	0.95	2.95	0.43	14.54	0.52
11	210	0.51	3.03	0.92	2.53	0.42	16.51	0.65
12	240	0.53	2.58	0.88	2.04	0.35	17.03	0.73
13	300	0.51	2.64	0.86	2.13	0.35	16.31	0.70
14	360	0.55	1.93	0.99	1.39	0.45	32.20	1.42

Tabla 3.1.10 Datos de la reacción 10.- S/BA Arcilla PVOH 40-46 cps.

Muestra	Tiempo transcurrido (min)	Masa charola vacía (g)	Masa charola con muestra líquida (g)	Masa charola con muestra sólida seca (g)	Masa muestra líquida (g)	Masa sólido seco (g)	Sólidos (%)	Conversión instantánea, fracción mol (X)
1	15	0.44	2.88	0.47	2.44	0.04	1.43	0.00
2	30	0.50	3.20	0.53	2.70	0.04	1.33	0.00
3	45	0.52	3.17	0.56	2.65	0.04	1.51	0.00
4	60	0.48	3.36	0.52	2.88	0.05	1.63	0.00
5	75	0.49	2.84	0.58	2.35	0.09	4.01	0.06
6	90	0.50	2.96	0.60	2.46	0.10	4.03	0.06
7	105	0.55	3.13	0.66	2.58	0.11	4.30	0.07
8	120	0.51	3.30	0.69	2.80	0.18	6.58	0.12
9	150	0.57	2.90	0.91	2.32	0.33	14.24	0.38
10	180	0.48	2.82	0.81	2.34	0.33	14.22	0.45
11	210	0.50	2.60	0.84	2.10	0.35	16.61	0.63
12	240	0.46	2.69	0.80	2.23	0.34	15.25	0.65
13	300	0.52	1.82	0.77	1.30	0.25	19.03	0.82
14	360	0.53	2.44	0.86	1.92	0.33	17.18	0.74

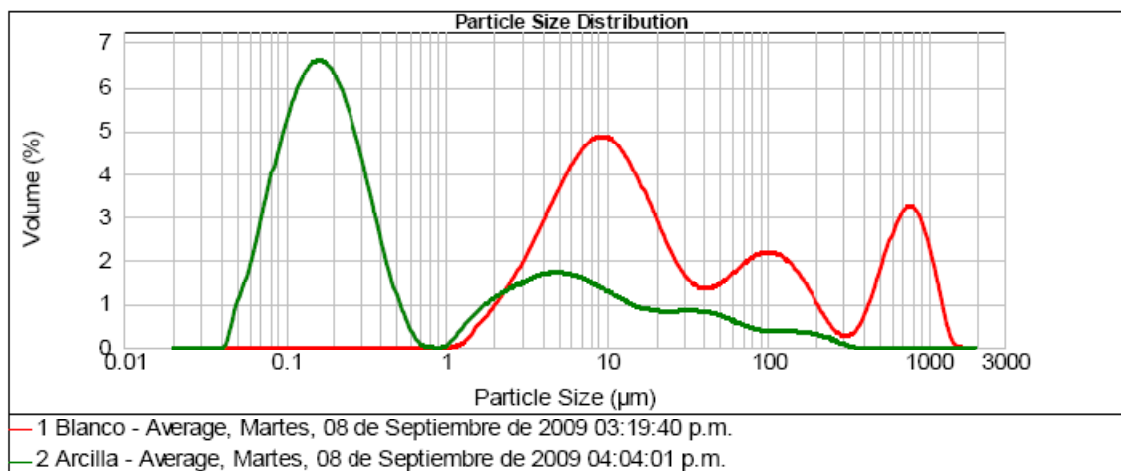
Tabla 3.1.11 Datos de la reacción 11.- S/BA Arcilla PVOH 40-46 cps (arcilla: altos esfuerzos cortantes).

Muestra	Tiempo transcurrido (min)	Masa charola vacía (g)	Masa charola con muestra líquida (g)	Masa charola con muestra sólida seca (g)	Masa muestra líquida (g)	Masa sólido seco (g)	Sólidos (%)	Conversión instantánea, fracción mol (X)
1	15	0.49	3.02	0.54	2.53	0.05	2.05	0.01
2	30	0.52	3.18	0.60	2.66	0.08	3.08	0.04
3	45	0.53	3.33	0.59	2.80	0.06	2.18	0.02
4	60	0.51	3.10	0.58	2.58	0.07	2.55	0.03
5	75	0.50	3.22	0.57	2.72	0.07	2.58	0.03
6	90	1.06	3.98	1.31	2.92	0.25	8.50	0.17
7	105	0.53	3.28	0.90	2.75	0.37	13.34	0.28
8	120	0.54	3.41	0.92	2.87	0.38	13.11	0.28
9	150	0.52	3.25	1.10	2.73	0.58	21.24	0.58
10	180	0.52	3.37	1.18	2.84	0.66	23.16	0.76
11	210	0.50	3.49	1.18	2.99	0.68	22.87	0.87
12	240	0.53	2.14	0.98	1.62	0.46	28.20	1.24
13	300	0.51	1.99	0.90	1.48	0.39	26.28	1.15
14	360	0.53	2.00	0.88	1.47	0.35	24.08	1.05

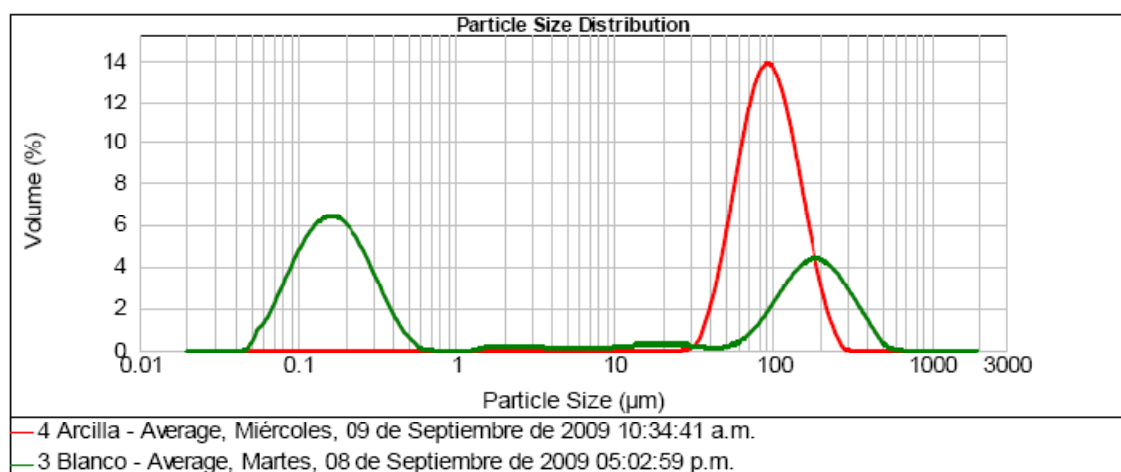


Gráfica 3.1.9 Conversiones de las reacciones 9, 10 y 11.

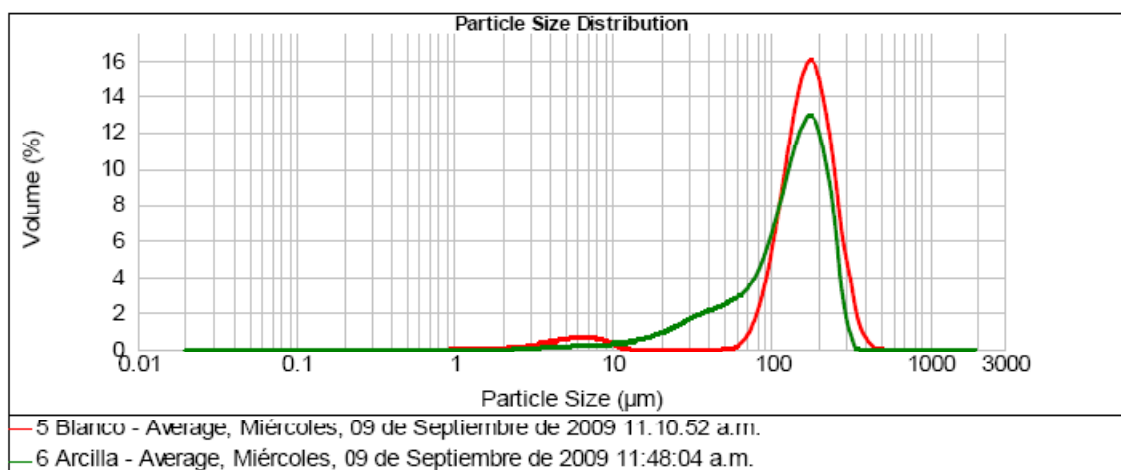
Anexo 2. Gráficas de distribución y tamaños de partícula



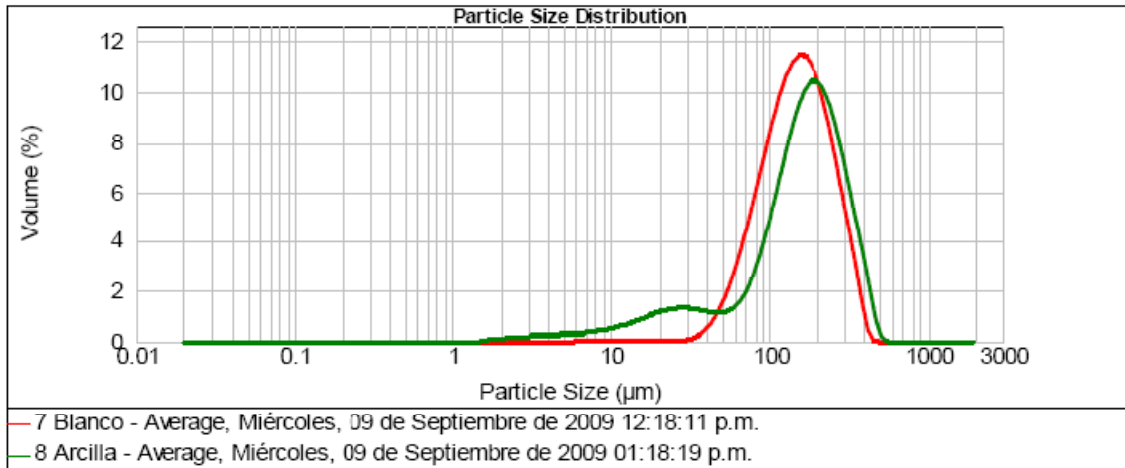
Gráfica 3.2.1 Distribución y tamaño de partículas de las reacciones 1 y 2.



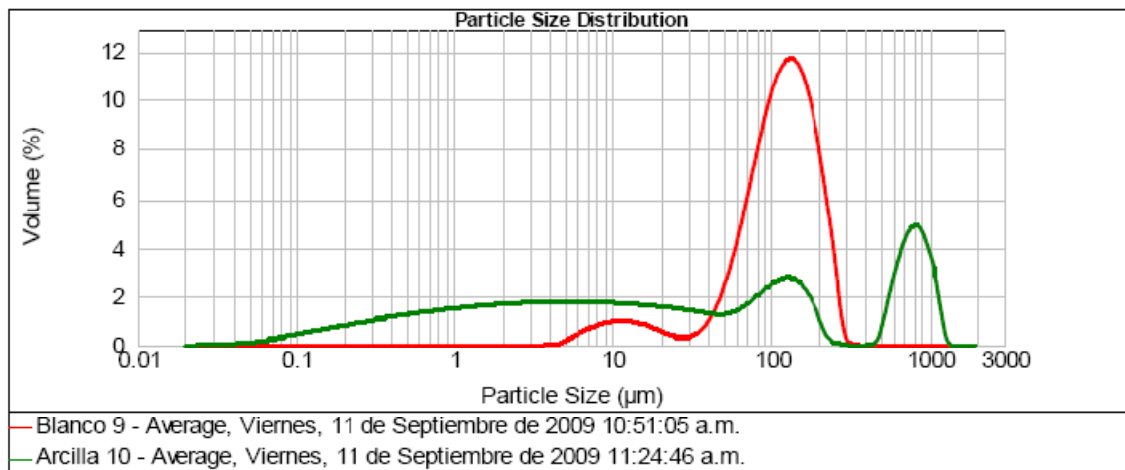
Gráfica 3.2.3 Distribución y tamaño de partículas de las reacciones 3 y 4.



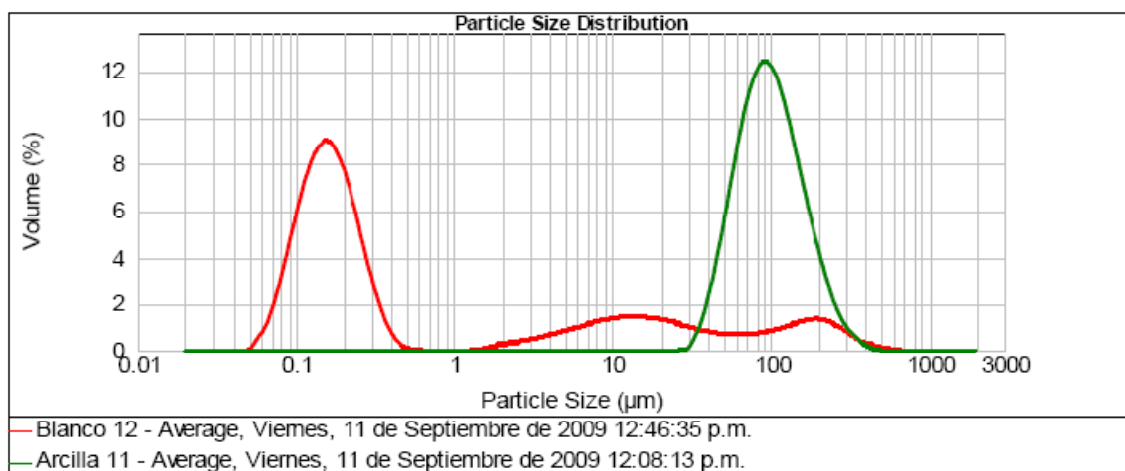
Gráfica 3.2.5 Distribución y tamaño de partículas de las reacciones 5 y 6.



Gráfica 3.2.7 Distribución y tamaño de partículas de las reacciones 7 y 8.



Gráfica 3.2.9 Distribución y tamaño de partículas de las reacciones 9 y 10.

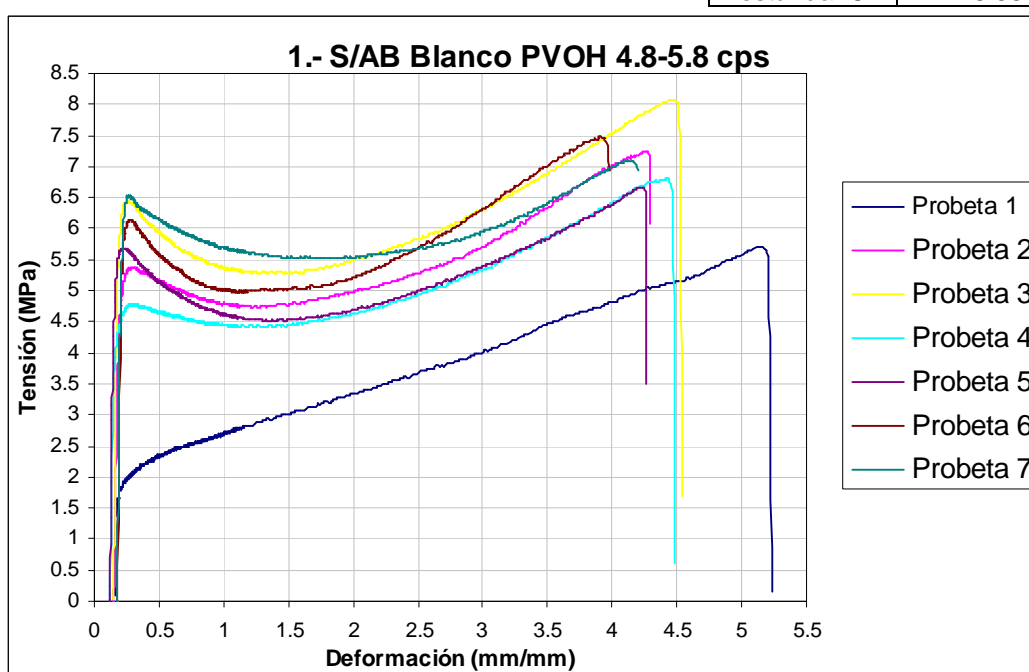


Gráfica 3.2.11 Distribución y tamaño de partículas de las reacciones 11 y 12.

Anexo 3. Tablas y gráficas de pruebas mecánicas: módulo tensil

Tabla 3.4.1 Valores para el cálculo del módulo de reacción 1.

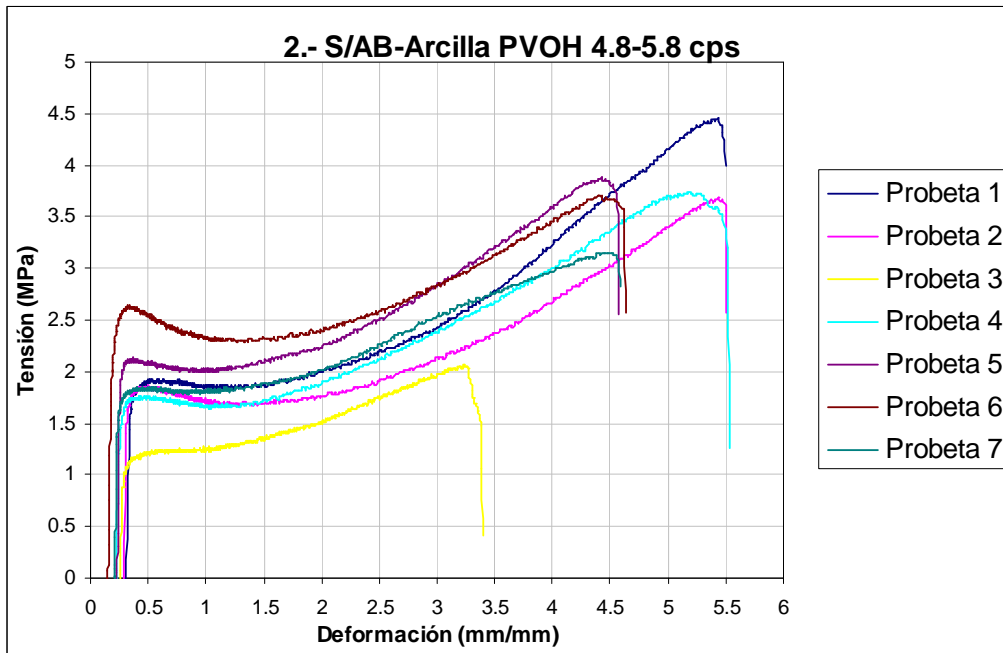
No. probeta	Deformación (mm/mm) x_1	Tensión (MPa) y_1	Deformación (mm/mm) x_2	Tensión (MPa) y_2	Módulo (pendiente, MPa)
1	0.16	0.74	0.18	1.52	44.42
2	0.16	0.69	0.20	4.55	100.70
3	0.15	0.73	0.20	6.04	106.01
4	0.15	3.44	0.17	4.02	32.89
5	0.12	0.50	0.16	5.00	114.44
6	0.21	4.80	0.22	5.59	55.17
7	0.18	0.52	0.22	6.03	121.49
promedio					94.08
desviación estándar σ					26.55



Gráfica 3.4.1 Curva tensión-deformación de reacción 1.

Tabla 3.4.2 Valores para el cálculo del módulo de reacción 2.

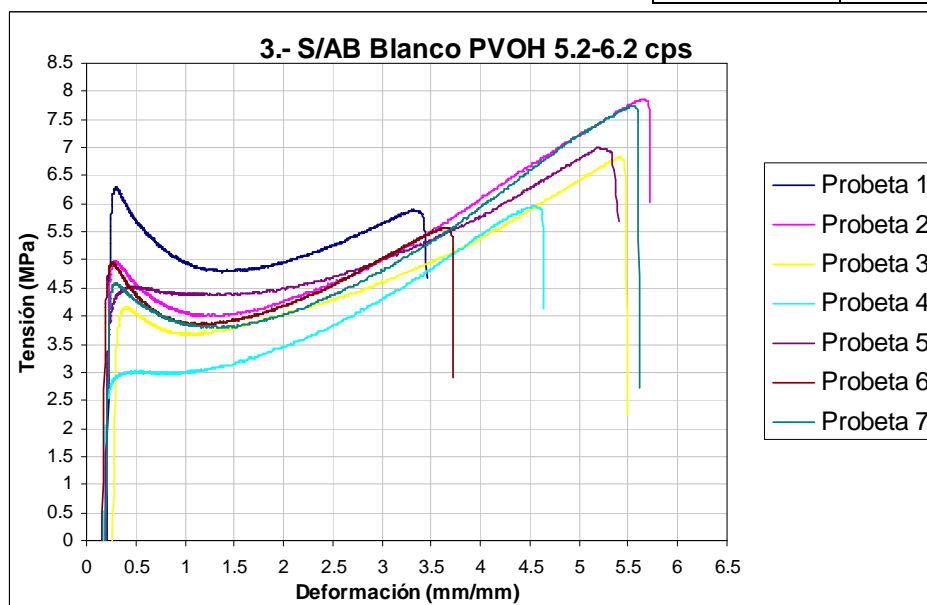
No. probeta	Deformación (mm/mm) x_1	Tensión (MPa) y_1	Deformación (mm/mm) x_2	Tensión (MPa) y_2	Módulo (pendiente, MPa)
1	0.33	1.44	0.34	1.55	18.42
2	0.31	1.41	0.32	1.51	18.71
3	0.27	0.50	0.29	1.01	19.84
4	0.23	0.38	0.27	1.54	27.82
5	0.23	0.30	0.25	1.60	79.73
6	0.16	0.33	0.17	1.67	73.08
7	0.22	0.40	0.25	1.60	39.55
promedio					26.48
desviación estándar σ					9.61



Gráfica 3.4.2 Curva tensión-deformación de reacción 2.

Tabla 3.4.3 Valores para el cálculo del módulo de reacción 3.

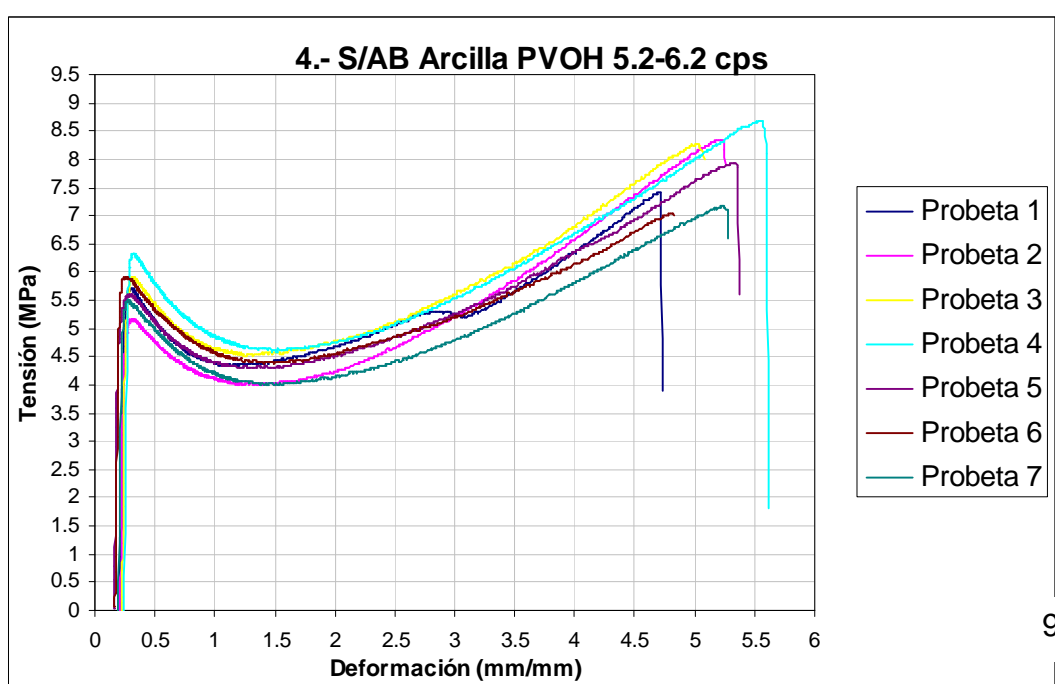
No. probeta	Deformación (mm/mm) x_1	Tensión (MPa) y_1	Deformación (mm/mm) x_2	Tensión (MPa) y_2	Módulo (pendiente, MPa)
1	0.23	4.50	0.25	5.59	70.98
2	0.22	3.99	1.33	4.31	0.29
3	0.30	3.07	0.72	3.74	1.57
4	0.18	0.62	0.22	2.51	58.06
5	0.19	0.75	0.22	3.56	94.88
6	0.19	3.87	0.21	4.49	41.66
7	0.22	3.66	0.23	4.02	51.39
promedio					55.52
desviación estándar s					12.31



Gráfica 3.4.3 Curva tensión-deformación de reacción 3.

Tabla 3.4.4 Valores para el cálculo del módulo de reacción 4.

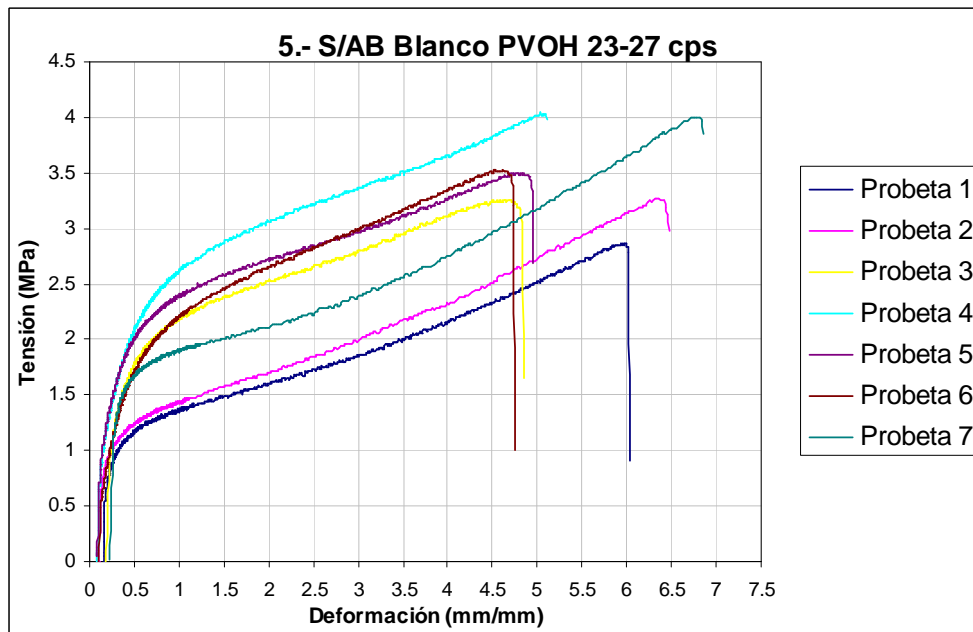
No. probeta	Deformación (mm/mm) x_1	Tensión (MPa) y_1	Deformación (mm/mm) x_2	Tensión (MPa) y_2	Módulo (pendiente, MPa)
1	0.21	0.67	0.25	5.08	125.76
2	0.22	0.87	0.25	4.47	122.53
3	0.23	0.70	0.26	5.04	143.80
4	0.27	5.20	0.28	5.59	72.12
5	0.16	0.53	0.21	5.04	89.75
6	0.17	0.69	0.21	5.47	123.17
7	0.23	4.63	0.24	5.06	53.74
promedio					115.30
desviación estándar s					17.09



Gráfica 3.4.4 Curva tensión-deformación de reacción 4.

Tabla 3.4.5 Valores para el cálculo del módulo de reacción 5.

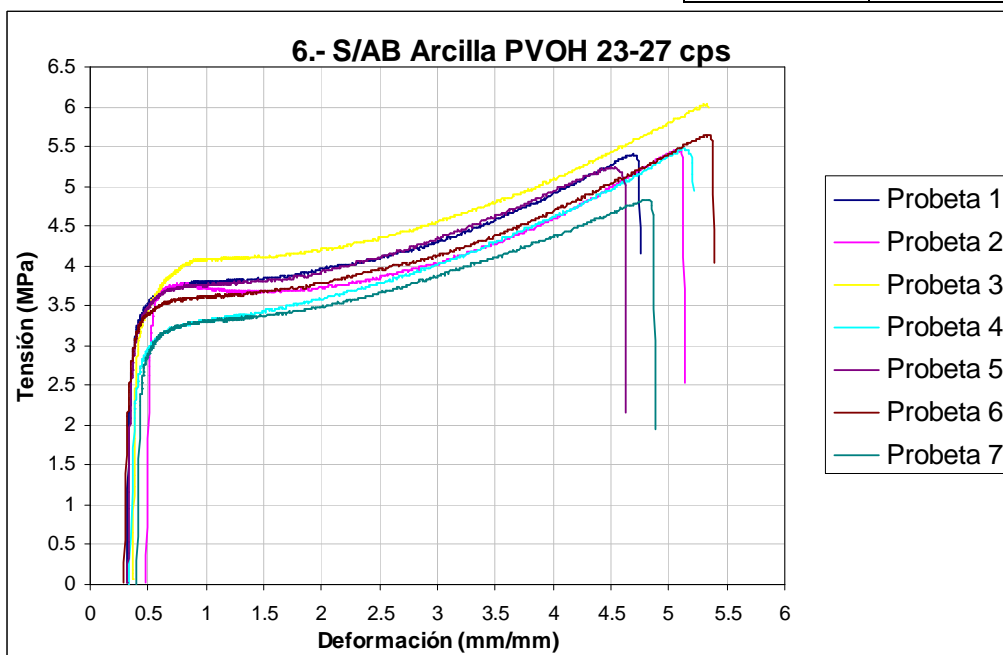
No. probeta	Deformación (mm/mm) x_1	Tensión (MPa) y_1	Deformación (mm/mm) x_2	Tensión (MPa) y_2	Módulo (pendiente, MPa)
1	0.16	0.27	0.22	0.81	9.06
2	0.11	0.25	0.16	0.80	11.00
3	0.22	0.91	0.24	1.02	6.33
4	0.10	0.27	0.15	1.01	12.61
5	0.09	0.22	0.15	1.02	15.06
6	0.13	0.49	0.23	1.01	4.94
7	0.25	0.93	0.26	1.03	15.43
promedio					11.93
desviación estándar σ					2.54



Gráfica 3.4.5 Curva tensión-deformación de reacción 5.

Tabla 3.4.6 Valores para el cálculo del módulo de reacción 6

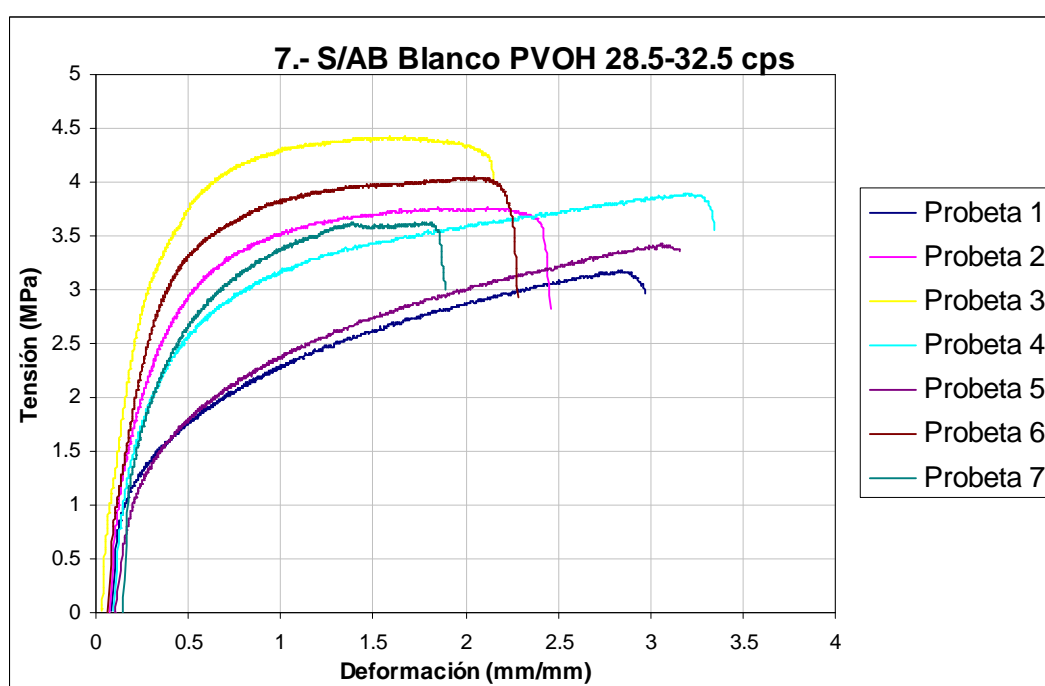
No. probeta	Deformación (mm/mm) x_1	Tensión (MPa) y_1	Deformación (mm/mm) x_2	Tensión (MPa) y_2	Módulo (pendiente, MPa)
1	0.34	2.15	0.35	2.50	37.90
2	0.51	2.63	0.52	2.96	34.79
3	0.37	0.53	0.39	2.57	79.47
4	0.38	2.09	0.38	2.15	27.26
5	0.33	0.53	0.40	2.61	30.30
6	0.32	1.99	0.36	2.76	19.97
7	0.43	2.25	0.45	2.52	19.55
promedio					32.56
desviación estándar s					4.72



Gráfica 3.4.6 Curva tensión-deformación de reacción 6.

Tabla 3.4.7 Valores para el cálculo del módulo de reacción 7.

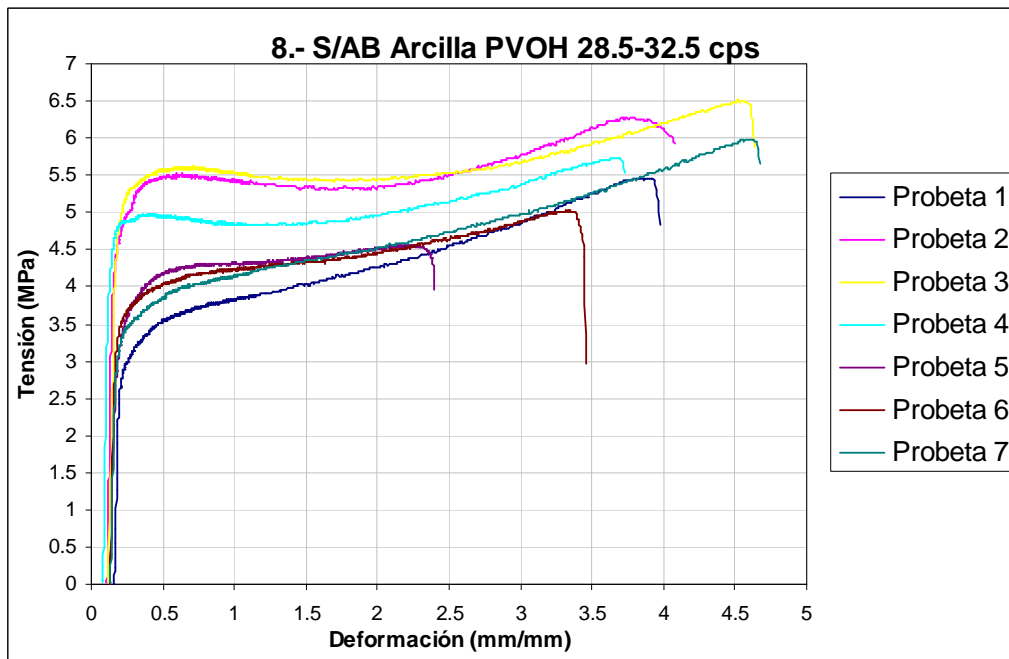
No. probeta	Deformación (mm/mm) x_1	Tensión (MPa) y_1	Deformación (mm/mm) x_2	Tensión (MPa) y_2	Módulo (pendiente, MPa)
1	0.11	0.71	0.12	0.80	9.18
2	0.11	0.76	0.19	1.62	10.09
3	0.04	0.36	0.22	2.62	12.61
4	0.13	0.69	0.16	1.11	13.10
5	0.14	0.59	0.17	0.81	7.91
6	0.09	0.80	0.20	1.91	10.14
7	0.18	1.12	0.21	1.39	9.69
promedio					10.63
desviación estándar s					1.33



Gráfica 3.4.7 Curva tensión-deformación de reacción 7.

Tabla 3.4.8 Valores para el cálculo del módulo de reacción 8.

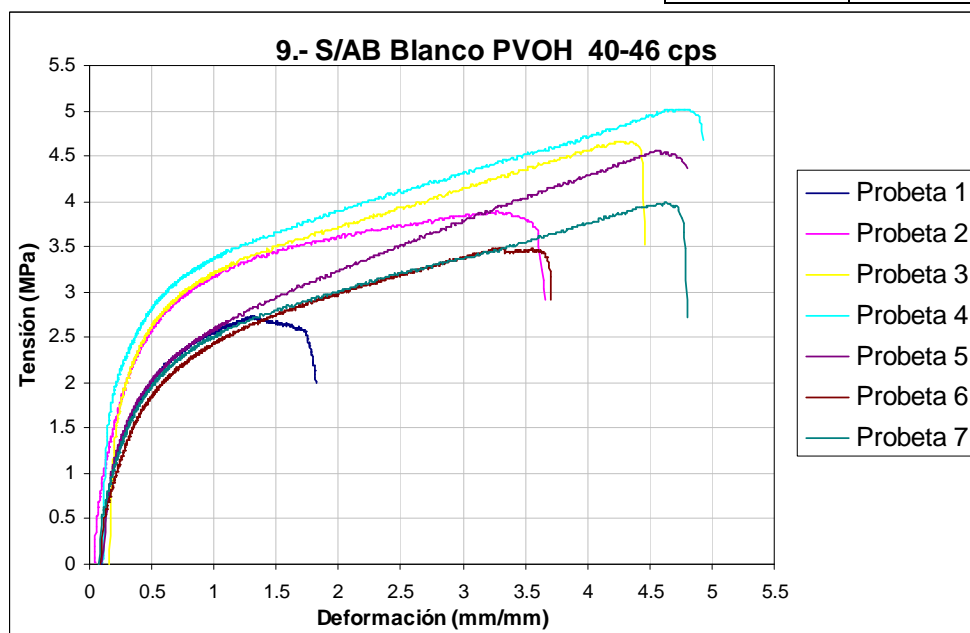
No. probeta	Deformación (mm/mm) x_1	Tensión (MPa) y_1	Deformación (mm/mm) x_2	Tensión (MPa) y_2	Módulo (pendiente, MPa)
1	0.17	0.54	0.20	2.55	71.49
2	0.12	0.48	0.17	4.30	74.61
3	0.15	3.16	0.18	4.52	43.19
4	0.09	0.57	0.14	4.27	76.38
5	0.16	2.26	0.20	3.25	22.27
6	0.16	2.44	0.17	3.06	44.38
7	0.14	0.51	0.19	3.05	56.93
promedio					61.85
desviación estándar s					13.97



Gráfica 3.4.8 Curva tensión-deformación de reacción 8.

Tabla 3.4.9 Valores para el cálculo del módulo de reacción 9.

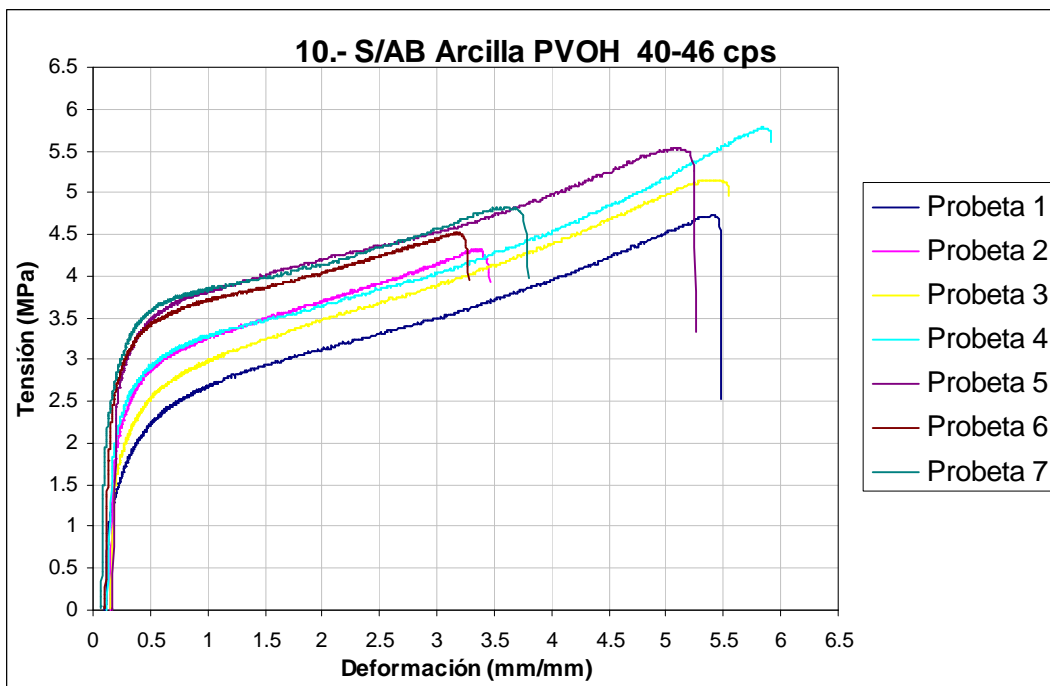
No. probeta	Deformación (mm/mm) x_1	Tensión (MPa) y_1	Deformación (mm/mm) x_2	Tensión (MPa) y_2	Módulo (pendiente, MPa)
1	0.13	0.61	0.49	2.01	3.85
2	0.05	0.41	0.29	2.00	6.64
3	0.19	1.13	0.32	2.11	7.52
4	0.11	0.39	0.22	2.01	15.66
5	0.14	0.63	0.23	1.31	7.51
6	0.12	0.50	0.35	1.51	4.42
7	0.10	0.52	0.30	1.50	4.86
promedio					6.63
desviación estándar s					1.25



Gráfica 3.4.9 Curva tensión-deformación de reacción 9.

Tabla 3.4.10 Valores para el cálculo del módulo de reacción 10.

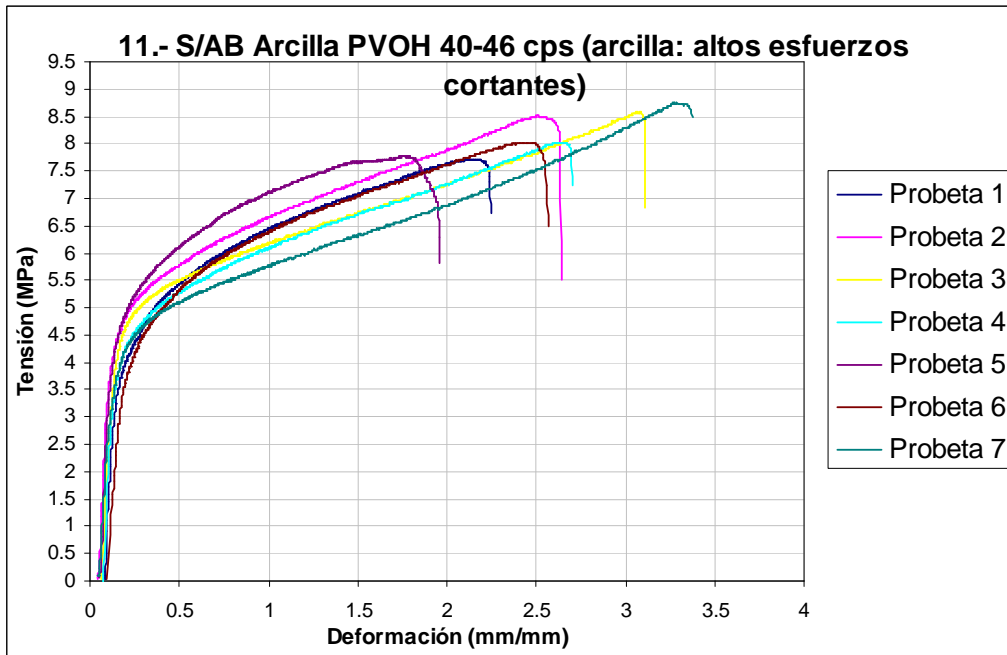
No. probeta	Deformación (mm/mm) x_1	Tensión (MPa) y_1	Deformación (mm/mm) x_2	Tensión (MPa) y_2	Módulo (pendiente, MPa)
1	0.12	0.35	0.22	1.50	10.74
2	0.15	0.44	0.25	2.20	18.80
3	0.18	1.35	0.28	2.01	6.81
4	0.16	1.60	0.21	2.11	10.81
5	0.20	2.20	0.20	2.38	21.50
6	0.11	0.50	0.15	2.03	42.92
7	0.08	0.47	0.16	2.49	25.18
promedio					19.07
desviación estándar s					6.10



Gráfica 3.4.10 Curva tensión-deformación de reacción 10.

Tabla 3.4.11 Valores para el cálculo del módulo de reacción 11.

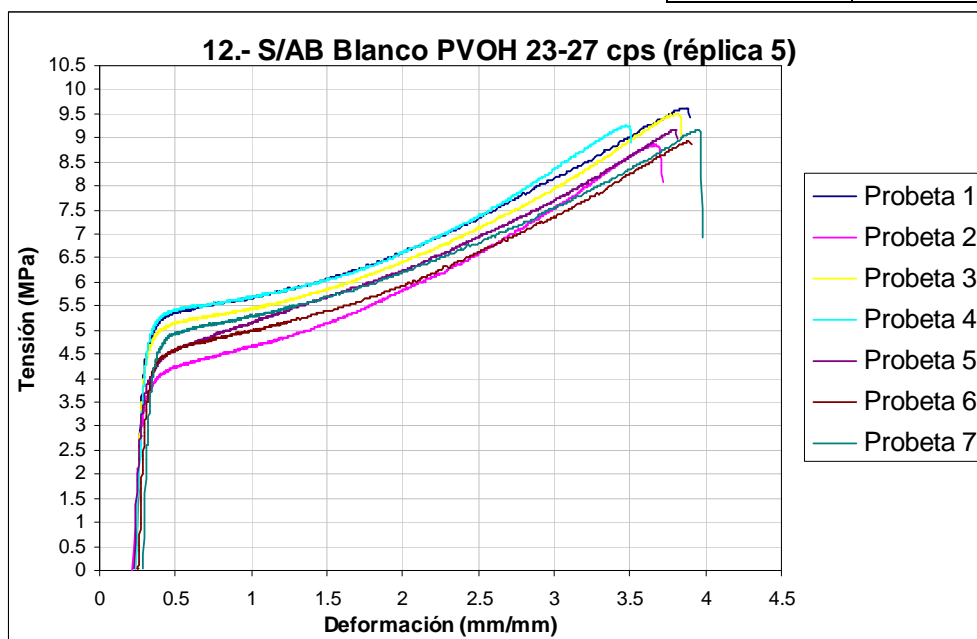
No. probeta	Deformación (mm/mm) x_1	Tensión (MPa) y_1	Deformación (mm/mm) x_2	Tensión (MPa) y_2	Módulo (pendiente, MPa)
1	0.09	0.41	0.14	3.03	54.41
2	0.06	0.37	0.11	3.64	60.32
3	0.09	1.94	0.14	3.90	39.94
4	0.10	2.14	0.14	3.52	37.32
5	0.07	0.48	0.11	3.58	67.03
6	0.13	1.49	0.17	3.09	37.37
7	0.06	0.49	0.12	3.05	46.66
promedio					50.34
desviación estándar s					8.90



Gráfica 3.4.11 Curva tensión-deformación de reacción 11.

Tabla 3.4.12 Valores para el cálculo del módulo de reacción 12.

No. probeta	Deformación (mm/mm) x_1	Tensión (MPa) y_1	Deformación (mm/mm) x_2	Tensión (MPa) y_2	Módulo (pendiente, MPa)
1	0.272	3.37	0.274	3.51	55.07
2	0.25	1.68	0.30	3.51	32.62
3	0.25	0.47	0.30	4.18	70.11
4	0.26	2.15	0.30	4.14	55.85
5	0.25	2.00	0.31	3.81	31.95
6	0.26	0.41	0.31	3.51	60.15
7	0.31	2.31	0.35	4.01	42.55
promedio					53.40
desviación estándar s					7.57



Gráfica 3.4.12 Curva tensión-deformación de reacción 12.