



# **UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

---

---

FACULTAD DE QUIMICA

“CORRELACION DE SÍNTESIS CON PROPIEDADES  
MECANICAS DE COPOLÍMERO VAM-ABM  
Y EL ENTRECruzANTE EGDMA”.

T E S I S  
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
INGENIERO QUÍMICO  
P R E S E N T A

**WILLIAM QUELY LIMA MARTINEZ**



INGENIERIA QUIMICA

**MEXICO, D.F.**

**2005**



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	Prof.	MARCO ANTONIO URESTI MALDONADO	_____
VOCAL	Prof.	CARLOS GUZMÁN DE LAS CASAS	_____
SECRETARIO	Prof.	MINERVA ESTELA TÉLLEZ ORTIZ	_____
1er SUPLENTE	Prof.	MA. DE LOS ANGELES VARGAS HERNÁNDEZ	_____
2do. SUPLENTE	Prof.	EDUARDO VIVALDO LIMA	_____

**Sitio donde se desarrollo el tema:** La parte experimental se llevó a cabo en el laboratorio de polímeros en el edificio “D” en la facultad de Química y las pruebas mecánicas en el Instituto de Materiales.

---

M. en C. Carlos Guzmán De las Casas  
Asesor del tema

---

William Quely Lima Martínez  
Sustentante

## ***Agradecimientos***

Este trabajo lo dedico en especial a mi esposa Rocío Crisantos por ser la mujer mas agradable, sincera, inteligente y un sinfín de virtudes que no acabaría por enumerar. Te Amo.

Agradezco a mi madre Edith que me dio la vida, consejos y enseñanzas así como regaños, también a mi padre, mi tío, mi abuelo y Arturo que me ven desde algún lugar en el cielo. A mis hermanos Alma, Antonio, Adriana, Arturo, Sandra, Cristian, Ignacio y Dulce. A toda mi familia no presente que de alguna u otra manera influyeron en mi vida y en mi formación.

A Dios que es el creador de todas las cosas y nos da salud y amor que son el alimento del alma. Me presto este cuerpo y la mente así como la razón para lograr todo lo que me proponga.

A la UNAM que ha sido mi segunda casa desde que llegue y por haberme dado tantas satisfacciones y logros a través de sus profesores y programas de apoyo a los estudiantes.

Gracias al M. en C. Carlos Guzmán De las Casas quien fungió como mi asesor durante todo el transcurso del proyecto dándome consejos, apoyo y un sinfín de satisfacciones a través de sus cursos y platicas.

Gracias al Dr. Vivaldo Lima, al Dr. Marco Antonio Uresti y la profesora Minerva Téllez Ortiz por el apoyo brindado y por ser miembros del gran equipo de polímeros.

A la DEGAPA por darnos la oportunidad de participar en el proyecto presentado.

Al C. Miguel Ángel Canseco del Instituto de investigaciones en Materiales.

Al C. Antonio Sánchez Solís. del Instituto de investigaciones en Materiales

Agradezco a todas aquellas personas que no se mencionan a lo largo de mi andar, por lo bien o mal que se portaron, sirvió para darme mas fuerza y no caer aunque a veces pereciera que si.

Por ultimo doy un consejo a todos los que len este humilde trabajo que significa la culminación de cinco años de arduo trabajo.

**“Por nada del mundo dejen aun lado sus sueños y en la medida de lo posible hagan lo imposible por lograrlos”.**

# ÍNDICE

## I Datos Generales de la Tesis

1.1	Resumen.....	3
1.2	Introducción .....	3
1.3	Objetivos e hipótesis.....	4

## II Marco Teórico

2.1	Antecedentes .....	6
2.2	Definiciones .....	6
2.3	Teoría de la polimerización.....	7
2.4	Teoría de la Copolimerización.....	7
2.5	Copolimerización en emulsión acuosa.....	14
	2.5.1 Utilidad.....	15
	2.5.2 Sitio de la polimerización.....	18
	2.5.3 Progreso de la polimerización.....	19
	2.5.4 Iniciadores y surfactantes.....	22
	2.5.5 Rapidez de polimerización .....	23
2.6	Polimerización en emulsión no acuosa.....	24
2.7	Variación de la composición del copolímero .....	25
2.8	Efecto de la temperatura en la copolimerización.....	26
2.9	Propiedades Mecánicas de los polímeros.....	26
2.10	Correlación de falla a variable reducida.....	27
2.11	Estructura química y Tg.....	28
2.12	Calorimetría diferencial de barrido.....	31

## III Parte experimental

3.1	Análisis de variables .....	33
3.2	Diseño de experimentos .....	34
3.3	Características de los equipos utilizados .....	36
3.4	Procedimiento experimental .....	36
3.5	Técnicas utilizadas .....	38
3.6	Temperatura de transición vítrea .....	40
3.7	Análisis Esfuerzo Deformación .....	42

#### IV Resultados, análisis y conclusiones

4.1	Esquema de la Reacción .....	44
4.2	Conversión .....	46
4.3	Entrecruzamiento .....	54
4.4	Temperatura de transición vítrea .....	56
4.5	Propiedades mecánicas .....	61
4.6	Análisis de Resultados, discusión y conclusiones.....	68
4.6.1	Análisis de la Conversión.....	68
4.6.2	Análisis del Entrecruzamiento.....	69
4.6.3	Análisis Térmico DSC para determinar Tg.....	69
4.6.4	Análisis de Propiedades mecánicas.....	70
4.6.5	Conclusiones.....	71
	Bibliografía.....	72
	V Apéndice	
	<i>Anexo A</i> Normas ASTM.....	75
	<i>Anexo B</i> Hojas de seguridad .....	79
	<i>Anexo C</i> Graficas DSC .....	95
	<i>Anexo D</i> Graficas Propiedades Mecánicas .....	100

## 1.2 INTRODUCCIÓN

La síntesis, caracterización y estudio de los polímeros y copolímeros lineales, ramificados y entrecruzados es de gran importancia industrial y comercial ya que muchos de los artículos de consumo cotidiano son de origen sintético, sin olvidar claro el aspecto social y el impacto ambiental que conlleva el abuso de estos productos. Los lineales y ramificados tienen gran resistencia física y química así como los entrecruzados, pero los entrecruzados además tienen gran capacidad de absorber solventes.

Entre las aplicaciones más importantes podemos mencionar mecanismos de curado de resinas para tintas base agua y solvente así como ultravioleta, pinturas, adhesivos y recubrimientos. Hidrosoles para uso médico y biológico, aplicaciones cromatográficas, piezas dentales, lentes de contacto, materiales resistentes a ruidos y vibraciones extremas etc

Las propiedades especiales de los látex elaborados a base de VAM son de gran importancia industrial como el copolímero Acetato de vinilo con acrilato de butilo, que es muy utilizado en recubrimientos arquitectónicos. La relación de las mezclas de monómero tiene gran influencia sobre las propiedades finales del látex debido a una deriva de composición.

Esto se ve reflejado en el copolímero acetato de vinilo-acrilato de vinilo por que sus coeficientes de reactividad son de 0.04 para el VAM y 5.5 para el ABM que son muy diferentes. Al final de la reacción se da un entrecruzamiento espontáneo en el acetato de vinilo aún sin entrecruzante. En la polimerización por semi-lotes se tiene un mejor control en la composición que en la polimerización por lotes. El tamaño de partícula y la distribución del tamaño de partícula varía con la composición y el método empleado.

Se ha sugerido que el comonómero más hidrofóbico es el responsable de la reducción en el tamaño de partícula. La estabilidad en los coloides monoméricos ha sido objeto de muchas teorías y experimentos en las décadas pasadas. En general la estabilización de los coloides involucra un desarrollo de suficiente repulsión electrostática o estérica bajo las condiciones de interés.

Hasta la fecha no se ha desarrollado un modelo cinético satisfactorio para la copolimerización en emulsión con entrecruzamiento. En algunos casos se ignora completamente el fenómeno de segregación de radicales crecientes en las partículas de polímero. Arizamendi (1992) desarrolló un modelo en el cual se consideran diferentes velocidades de reacción, pero falla al no describir la longitud de las cadenas producidas a través de terminación bimolecular por combinación. (Ghiemini A.S 1997).

En esta tesis se estudiaron las reacciones de un terpolímero sintetizado a partir de los monómeros Acrilato de butilo, Acetato de vinilo y Etilen Glicol Dimetacrilato. Para lo cual se establecieron los siguientes objetivos.



# “CORRELACION DE SÍNTESIS CON PROPIEDADES MECANICAS DE COPOLÍMERO VAM-ABM Y EL ENTRECruzANTE EGDMA”.

## 1.1 RESUMEN

El copolímero acetato de vinilo-acrilato de butilo fue sintetizado mediante una reacción de copolimerización en emulsión a través de un proceso isotérmico en semi-lotes, usando Lauril sulfato de sodio como emulsificante, Persulfato de potasio como iniciador y etilén-glicol-di metacrilato como agente de entrecruzamiento en un sistema semicerrado con salida a un condensador y atmósfera inerte de nitrógeno.

Se mostrará la importancia de una reacción de copolimerización a nivel laboratorio con entrecruzamiento donde ocurre una deriva de composición debida a la variación de los llamados coeficientes de reactividad. Se verá el avance de las reacciones basadas en un diseño de experimentos de acuerdo al análisis de variables.

Se obtendrán datos experimentales como el porcentaje de sólidos, la conversión, porcentaje de entrecruzamiento, temperatura de transición vítrea por métodos usuales de caracterización de polímeros como gravimetría, extracción líquido-sólido y calorimetría diferencial de Barrido. Se relacionarán la síntesis del polímero con las propiedades mecánicas y de entrecruzamiento y se presentarán los resultados gráficamente. Las variables manipuladas fueron:

1. Persulfato de potasio como iniciador con niveles de 0.5 a 1.
2. Etilén-glicol-Di metacrilato como agente de entrecruzamiento con niveles de 0.0, 0.5 y 1.0.
3. Monómeros Acetato de vinilo y acrilato de butilo en tres diferentes proporciones 40%-60%, 50%-50%, 60%-40% respectivamente.

El estudio de las propiedades mecánicas y DSC se llevó a cabo en el Instituto de Investigación en Materiales.

## 1.3 OBJETIVOS

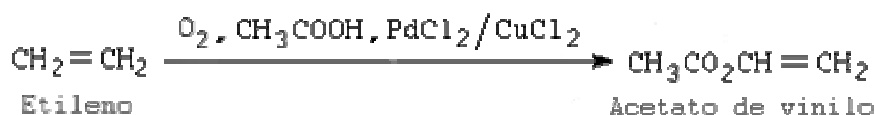
- ✦ Aprender que la investigación es la base de la generación de conocimientos.
- ✦ Estudiar la reacción de copolimerización de VAM, ABM y EGDMA en reactores intermitentes bajo condiciones específicas.
- ✦ Estudiar las correlaciones de entrecruzamiento controlado con propiedades térmicas, cinéticas y mecánicas.
- ✦ Aplicar las técnicas de caracterización de polímeros para evaluar propiedades físicas tales como: % Sólidos, conversión, grado de entrecruzamiento, Temperatura de transición vítrea y Modulo de Young.

## HIPÓTESIS.

**“Al variar las proporciones de monómeros debido a las derivas de composición y el grado de entrecruzamiento se modificará la cinética de copolimerización esperando un aumento en propiedades térmicas y mecánicas.”**

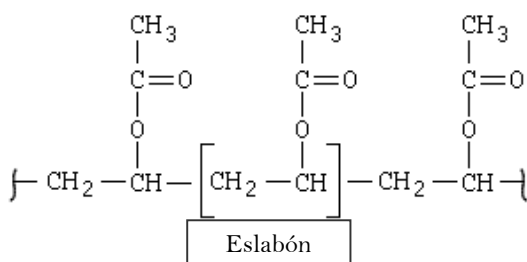
## 2.1 Antecedentes

**Obtención de Acetato de Vinilo.** La mayor parte de la producción de acetato de vinilo se obtiene mediante el llamado proceso **Wacker**, haciendo reaccionar etileno, oxígeno y ácido acético en presencia de un catalizador de paladio:



.....Ec. No 1

El acetato de vinilo es un líquido incoloro, muy inflamable, soluble en la mayoría de los disolventes orgánicos e insoluble en agua. Se polimeriza espontáneamente dando lugar al poli acetato de vinilo o acetato de polivinilo (PVA) cuya fórmula es la siguiente:



.....Ec. No.2

De este polímero se derivan otros como el alcohol polivinílico y el copolímero acetato de polivinilo-alcohol polivinílico. Estos productos constituyen la base de muchos adhesivos y pinturas de emulsión en agua.

## 2.2 Definiciones

**Polímero:** “El vocablo polímero significa una molécula constituida por la repetición de una unidad más simple: el mero o monómero.” Es un compuesto macromolecular natural o sintético, con estructura molecular lineal o ramificada.

Son macromoléculas originadas por reacción de moléculas mucho más pequeñas llamadas monómeros. Las moléculas pequeñas se combinan para formar las moléculas del polímero y las reacciones por las cuales se combinan se llaman polimerizaciones. Puede haber centenares, millares, decenas de millares, o más moléculas de estructuras similares a los monómeros ligadas en una molécula de polímero.

## Composición y estructura del polímero

Los polímeros se clasificaron originalmente por Carothers (1929), en polímeros de condensación y de adición en base a la diferencia en composición el polímero y el monómero del cual fue sintetizado. Los polímeros de condensación se originaron de monómeros por reacciones de condensación con eliminación de pequeñas moléculas de agua.

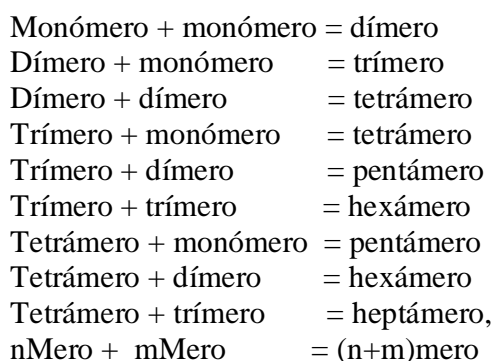
### Copolímero

Es la polimerización en la cual dos monómeros se polimerizan simultáneamente. Es importante mencionar que el copolímero no es una aleación de dos homopolímeros, pero contiene unidades provenientes de ambos monómeros en cada molécula de copolímero. La copolimerización es muy importante ya que aumenta la capacidad de síntesis del polímero con las características específicas que se desean.

## 2.3 Teoría de la polimerización

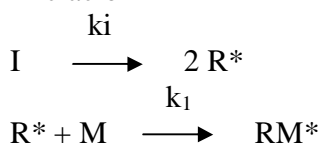
Además de las diferencias estructurales y de composición entre los monómeros se menciona la diferencia entre el mecanismo por el cual las moléculas de polímero son acumuladas. Las polimerizaciones se clasifican en etapas y de cadena, se diferencian básicamente en términos de tiempos de reacción, esto es el tiempo requerido para el crecimiento completo de moléculas del mismo tamaño del polímero.

La polimerización en etapas se produce por la reacción entre los grupos funcionales de los reactivos. El tamaño de las moléculas del polímero aumenta en forma lenta de monómero a dímero, trímero etc.

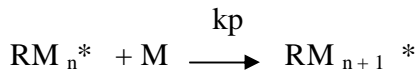
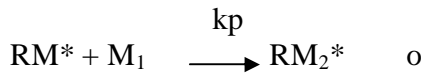


Hay tres pasos principales del mecanismo de polimerización en cadena:

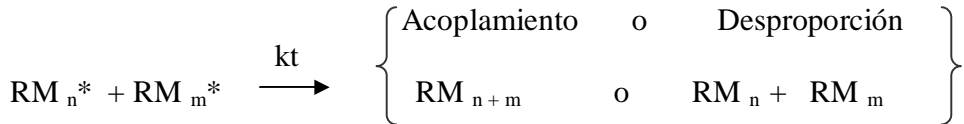
Iniciación



Propagación



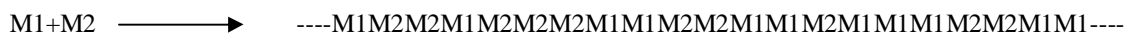
Y terminación



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

## 2.4 Teoría de la copolimerización

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

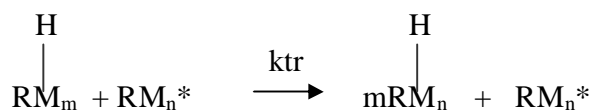


Los dos monómeros entran en el copolímero en las cantidades determinadas por sus concentraciones y reactividades relativas. La polimerización en cadena de diversos monómeros se puede realizar también con la mezcla de tres o más monómeros. Tales polimerizaciones se llaman copolimerizaciones multicomponentes,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

La polimerización de un solo monómero es limitada en cuanto al número de productos posibles. Cuando más de un monómero se polimeriza al mismo tiempo, pueden resultar una gran variedad de estructuras. En el caso simple de dos monómeros A y B en una polimerización en cadena, bajo diferentes condiciones como la deriva de composición y la interacción de dos monómeros que nunca se han polimerizado se han introducido teorías que se acercan al comportamiento en los dos diferentes casos mencionados. Se han introducido las reactividades relativas para explicar la deriva de composición y con el esquema de Alfrey-Price "Q-e" se explica la interacción de dos polímeros que nunca se han polimerizado.

Para expresar la relación de la composición del polímero a la del monómero a partir del cual se está formando se ha propuesto el modelo "terminal". Se supone que se alcanza un estado estacionario de población de radicales de cadena que crecen a un peso molecular alto, así que el balance de materia es simple para un sistema binario.

La copolimerización sigue los mismos pasos que una polimerización, iniciación, propagación y terminación pero en el caso particular de copolimerización de acetato de vinilo con acrilato de butilo en el paso de terminación sucede una reacción en la cual se acaban los radicales libres y empieza a reaccionar el acetato de vinilo por tener un hidrógeno muy lábil con otras cadenas de polímero dándose la ramificación y el consiguiente aumento en el entrecruzamiento al final de la reacción, esto es:



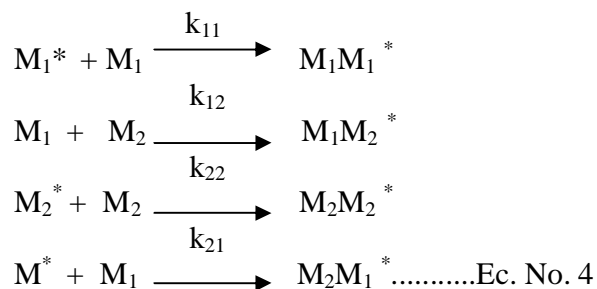
Donde R = radical M = monómero ktr = constante de transferencia

#### Suposiciones

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

$$d [\text{radicales}]/dt = 0 \dots \dots \dots \text{Ec. No. 3}$$

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:



M<sub>1</sub> y M<sub>2</sub> = monómero 1 y 2  
M<sub>1</sub><sup>\*</sup>, M<sub>2</sub><sup>\*</sup> = cadenas en crecimiento con grupos terminales 1 y 2.  
K<sub>ij</sub> = Constantes de velocidad de propagación.

Aquí se consideran las cuatro reacciones de extensión de cadena posibles 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.

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

Balances de Materia:

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

$$d[M_1]/dt = k_{21}[M_2^*][M_1] - k_{12}[M_1^*][B] = 0 \dots\dots\dots\text{Ec. No 5}$$

o

$$[M_1^*] / [M_2^*] = k_{21} [M_1] / k_{12}[M_2] \dots\dots\dots\text{Ec. No. 6}$$

Rapidez de consumo o desaparición de los monómeros 1 y 2.

$$-(d[M_1]/dt) = k_{11}[M_1^*][M_1] + k_{21}[M_2^*][M_1]$$

$$-(d[M_2]/dt) = k_{22}[M_2^*][M_2] + k_{12}[M_1^*][M_2] \dots\dots\dots\text{Ec. No. 7 y 8}$$

Las reactividades relativas se definen como:

$$r_1 = k_{11} / k_{12} \quad \text{La relación de reactividad de } M_1 \text{ consigo mismo a la reactividad de } M_1 \text{ con } M_2.$$

$$r_2 = k_{22} / k_{21} \dots\dots\dots\text{Ec. No. 9 y 10}$$

Ahora en el instante en que las concentraciones de monómero son  $[M_1]$  y  $[M_2]$  (moles por litro), la rapidez con la que el monómero entra a una cadena de polímero en crecimiento es  $(-d[M_1]/dt)$  y  $(-d[M_2]/dt)$ .

La fracción mol del monómero  $M_1$  que se está adicionando al polímero en crecimiento en este instante,  $F_1$ , es entonces:

$$F_1 = \frac{d[M_1]/dt}{d[M_1]/dt + d[M_2]/dt}$$

$$\frac{F_1}{F_2} = \frac{d[M_1]}{d[M_2]} \dots\dots\dots\text{Ec. No. 12}$$

Ahora:

$$f_1 = \frac{[M_1]}{[M_2] + [M_1]} \quad \text{y} \quad \frac{f_1}{f_2} = \frac{[M_1]}{[M_2]}$$

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

o

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

$$F_1 = \frac{r_1 f_1^2 + f_1 f_2}{r_1 f_1^2 + 2 f_1 f_2 + r_2 f_2^2} \quad \dots\dots\dots \text{Ec. No. 13}$$

Así se ha relacionado la composición instantánea del copolímero  $F_1$  a la composición  $f_1$  instantánea del monómero con dos parámetros  $r_1$  y  $r_2$ . Se dice que es instantánea por que si  $M_1$  y  $M_2$  se consumen con velocidades diferentes de manera que  $F_1 = f_1$ . El valor de  $f_1$  cambiará a medida que el monómero se convierta en polímero en una operación por cargas.

La Ec. 13 se simplifica para varios casos. Si  $k_{12}$  y  $k_{21}$  son despreciables, no se forma copolímero, solamente una mezcla de homopolímeros. Si  $k_{11}$  y  $k_{22}$  son despreciables, se formará un copolímero perfectamente alternado ( $F_1 = F_2 = 0.5$ ). Si  $r_1 = r_2 = 1$ , entonces  $F_1 = r_1$  como se ve en la figura 2. Un caso especialmente interesante es cuando  $r_1 = r_2 = 1$ , entonces la ecuación 13 queda como sigue

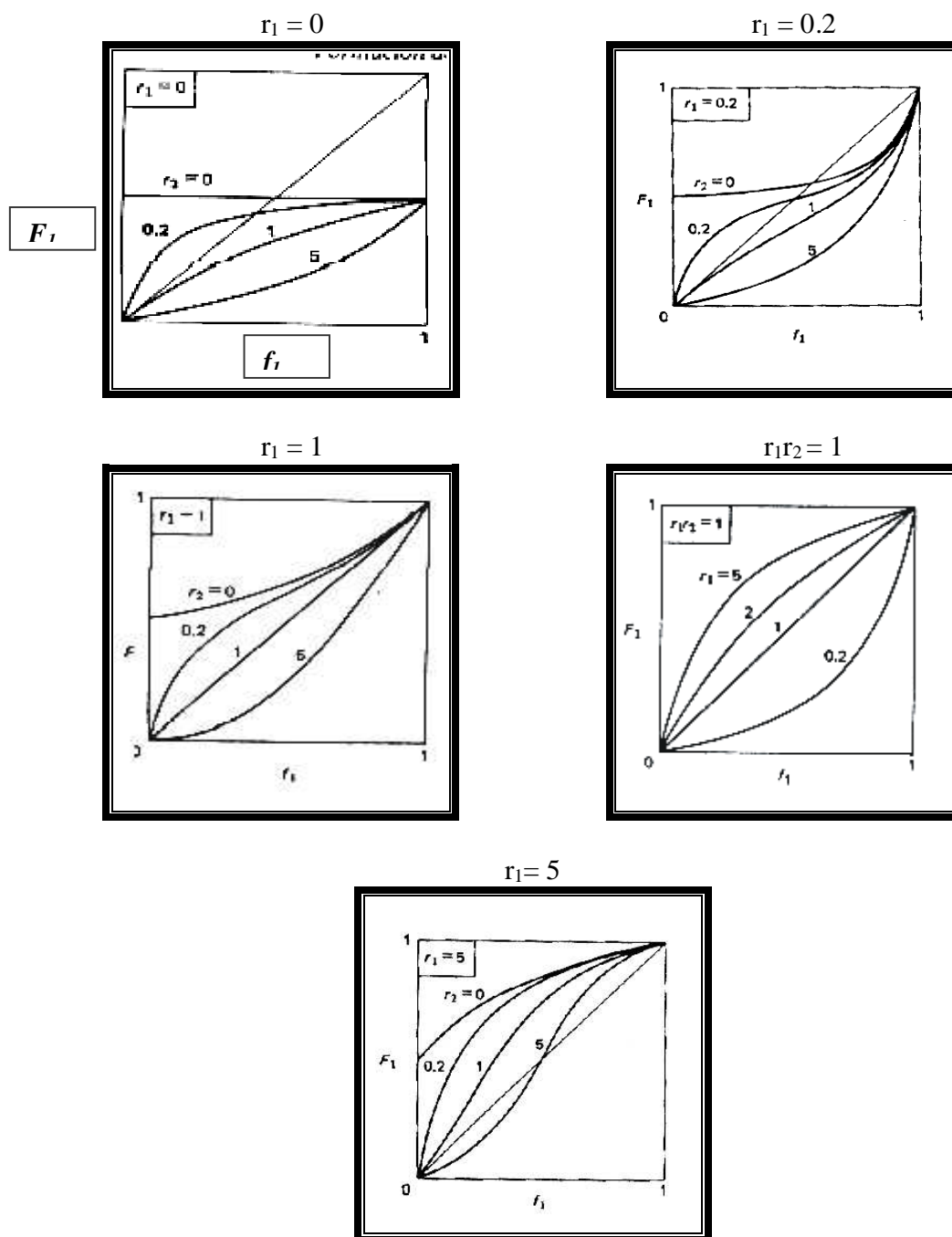
$$\frac{F_1}{1 - F_1} = \frac{r_1 f_1}{1 - f_1} \quad \dots\dots\dots \text{Ec. No. 14}$$

Esta ecuación se asemeja a la curva de composición Líquido- Vapor con volatilidad relativa  $\alpha_r$ , con diferentes valores como una llamada fracción de polímeros y se muestra gráficamente en la figura 2 :

$$\frac{Y}{1 - y} = \frac{\alpha_r x}{1 - x} \quad \dots\dots\dots \text{Ec. No. 15}$$



**Figura.2** . $F_1$  es la Fracción del monómero 1 en el polímero que se formó cuando  $f_1$  es la fracción mol del monómero 1 en la alimentación para varias combinaciones de relaciones o cocientes de reactividad relativa.



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

$$Y = r_1 * X \frac{1 + r_1 * X}{r_1 r_2 + r_1 * X} \dots\dots\dots \text{Ec. No. 16}$$

Donde  $Y = F_1/(1 - F_1)$ ,  $x = f_1/(1 - f_1)$  y  $r_1$  y  $r_2$  son las reactividades relativas. Los terpolímeros (tres monómeros) requieren seis reactividades relativas y solamente en casos especiales pueden manejarse por métodos computacionales. Para el caso simple de solamente dos monómeros, el problema de calcular  $F_1$  como una función del grado de conversión y de la composición inicial del monómero es análogo a la situación en destilación diferencial de una mezcla binaria. El monómero se convierte a polímero irreversiblemente tal y como los líquidos volátiles salen, por la destilación, de la olla irreversiblemente.

Un balance de material da la ecuación de Rayleigh :

$$\ln \frac{N}{N_0} = \int \frac{f_1 df_1}{(f_1)_0 (F_1 - f_1)} \dots\dots\dots \text{Ec. No. 17}$$

Donde  $N/N_0$  es la fracción mol de todo el monómero presente inicialmente que aún no ha reaccionado y  $(f_1)_0$ ,  $f_1$  son las fracciones mol iniciales del componente  $M_1$ . Esta ecuación puede integrarse gráficamente o analíticamente, aunque el resultado analítico no es directo excepto cuando  $r_1 r_2 = 1$ . Para ese caso:

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

$$\frac{N_1}{(N_1)_0} = \left[\frac{N_2}{(N_2)_0}\right]^{r_1} \dots\dots\dots \text{Ec. No. 18}$$

Donde  $N_1$  y  $N_2$  son el número de moles de los monómeros  $M_1$  y  $M_2$  que están en la fase del monómero en cualquier tiempo.

En el caso general:

$$\frac{N}{N_0} = \left[ \frac{f_1}{(f_1)_0} \right]^\alpha \left[ \frac{f_2}{(f_2)_0} \right]^\beta \left[ \frac{(f_1)_0 - \delta}{f_1 - \delta} \right]^\gamma \dots\dots\dots \text{Ec. No. 19}$$

donde  $\alpha = r_2 / (1 - r_2)$

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

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

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

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

## 2.5 Copolimerización en emulsión acuosa

La polimerización en emulsión es una polimerización heterogénea, por radicales libres, en el que un monómero poco soluble en agua es emulsificado en una fase continua (agua) utilizando un emulsificante. La polimerización en emulsión se refiere a un proceso único empleado para algunas polimerizaciones de cadena por radicales libres. Implica la polimerización de los monómeros que están en forma de emulsiones.

La polimerización en emulsión se diferencia de la polimerización en suspensión en el tipo y tamaño de partícula en el que ocurre la polimerización y en la clase de iniciador empleado. Además de implicar una dispersión coloidal en la polimerización en emulsión.

Hasta la fecha no se ha desarrollado un modelo cinético satisfactorio para la copolimerización en emulsión con entrecruzamiento. En algunos casos se ignora completamente el fenómeno de segregación de radicales crecientes en las partículas de polímero. Arzamendi (1992) desarrolló un modelo que considera diferentes velocidades de reacción en partículas con diferente número de radicales, pero falla al no describir correctamente la longitud de las cadenas producidas a través de la terminación bimolecular por combinación. Tobita (1995) propuso una estrategia alterna para evaluar la distribución de pesos moleculares (DPM) de polímeros producidos en emulsión, basada en el Método de Monte Carlo.

Como es típico en los modelos basados en este método, esta estrategia permite manejar procesos muy complejos tales como polimerización en emulsión de cadenas no lineales, con coeficientes dependientes de la longitud de cadena y en condiciones no estacionarias a expensas de un esfuerzo computacional costoso, aún cuando sólo se evaluaran propiedades instantáneas.

Tobita (1995) presentó un análisis que le lleva a concluir que un buen modelo de copolimerización en emulsión con entrecruzamiento debe considerar el efecto del espacio físico limitado al interior de las partículas que hacen que no se pueda obtener un peso molecular infinito.

Desde esa óptica, considera que es correcto para desarrollar un buen modelo:

1. Considerar el tamaño de partícula, ya que éste tiene un efecto importante sobre la Distribución de Pesos Moleculares (DPM) y

2. Asumir que las velocidades de reacción para transferencia o entrecruzamiento son simplemente proporcionales al tamaño de su cadena; esta suposición predice valores sobreestimados del peso molecular. Por lo tanto, no se pueden aplicar directamente a los modelos de entrecruzamiento para sistemas homogéneos a polimerizaciones en emulsión.

Ghieími (Ghieími A. S, Fiorentino G. Stori y M. Morbidelli, 1998) desarrolló un modelo cinético para evaluar la distribución de tamaños de cadena en polímeros ramificados o entrecruzados. Su modelo considera la segregación de cadenas activas y permite evaluar las propiedades acumuladas del polímero producido, tanto en el pre-gel como en el post-gel, siempre que se le acople con un modelo adecuado para describir la evolución del sistema de polimerización. Para resolver el modelo y evitar problemas numéricos de divergencia de momentos de orden 2 o superior de la DPM, se hace uso de la "técnica de fraccionación numérica", propuesta por Teymour y Campbell. Los autores reportan diferencias significativas en pesos moleculares entre sistemas homogéneos y heterogéneos.

### **2.5.1 Utilidad**

La polimerización en emulsión del estireno-butadieno durante los años 40 fue empleada primero a gran escala en los Estados Unidos para la producción del caucho sintético en las que fuentes de caucho natural fueron cerradas durante la segunda guerra mundial. La polimerización en emulsión es actualmente el proceso predominante de las polimerizaciones comerciales de acetato de vinilo, de cloropreno, de varios acrilatos, y de las copolimerizaciones de butadieno-estireno y acrilonitrilo.

Aunque no es el proceso predominante, también se utiliza para el metacrilato, el cloruro de vinilo y el estireno. El producto final de una polimerización en emulsión, designado látex, es a menudo directamente usado como emulsión sin la separación del polímero del agua o de los otros componentes.

El estudio de los procesos de producción de polímeros ramificados y entrecruzados es de gran importancia e interés, dadas sus propiedades especiales y múltiples aplicaciones. Los polímeros entrecruzados tienen una estructura no lineal debida a la presencia de monómeros con más de una doble ligadura y reacciones de transferencia que permiten la formación de ramificaciones y formación de redes tridimensionales, o a la presencia de monómeros con más de dos grupos funcionales susceptibles de reaccionar por un mecanismo de crecimiento en etapas.

Estos materiales tienen una gran resistencia mecánica y química, así como una gran capacidad de absorción de solventes. Entre las muchas aplicaciones de este tipo de materiales podemos mencionar: mecanismo de curado de resinas para recubrimientos, adhesivos, hidrogeles para uso biomédico y farmacéutico, hidrogeles polielectrolíticos (súper absorbentes), aplicaciones cromatográficas, piezas dentales "postizas", lentes de contacto, materiales para separación y ultra filtración, materiales resistentes a ruido y vibraciones extremas, etc. La importancia de este tipo de materiales, cuyo estudio sistemático comienza en la década de los treinta, es tal, que se han escrito varios artículos de revisión en los últimos 20 años. Entre los más recientes, podemos mencionar los de Hild, Kavanagh y Ross-Murphy, Capek, Zhu, Tobita y el del grupo de Dusek. (Kavanagh 1998).

La polimerización en emulsión es muy utilizada en la industria de las pinturas y resinas para flexografía, que es un sistema de impresión sobre papel y cartón con resinas base agua.

Un método importante para la producción de polímeros entrecruzados desde el punto de vista comercial y con aplicaciones importantes en producción de recubrimientos y adhesivos es la copolimerización en emulsión (sin considerar entrecruzamiento). Los procesos de polimerización en emulsión tienen ventajas importantes sobre los procesos en masa y solución, tales como la posibilidad de producir polímeros de alto peso molecular con alta rapidez de polimerización y mayor facilidad de control de temperatura, debido a la baja viscosidad

El proceso de polimerización en emulsión tiene varias ventajas. El estado físico del sistema (coloidal) de la emulsión hace fácil controlar el proceso. Los problemas de temperatura y de viscosidad son mucho menos significativos que en la polimerización a granel. Aparte de la diferencia física entre la emulsión y otros procesos de polimerización, hay una diferencia muy significativa en la cinética de reacción. Para los otros procesos hay una relación inversa entre la rapidez de la polimerización y el peso molecular del polímero, y esto limita drásticamente la capacidad de realizar grandes cambios en el peso molecular de un polímero.

La variación del peso molecular de un polímero puede ser controlada sin alterar la rapidez de polimerización usando agentes de transferencia de cadena. Sin embargo, un gran aumento del peso molecular se puede alcanzar solamente disminuyendo la rapidez de polimerización, bajando la concentración del iniciador o bajando la temperatura de reacción. La polimerización en emulsión es el único proceso por el cual se puede aumentar el peso molecular del polímero sin disminuir la rapidez de polimerización. Debido a diversos mecanismos de reacción, la polimerización en emulsión tiene la ventaja de lograr simultáneamente alto peso molecular y alta rapidez de reacción.

## Principales componentes

Los principales componentes de la polimerización en emulsión son:

- A. Monómeros: la proporción en peso de monómeros aproximadamente es de 70/30 a 60/40 en peso.
- B. Dispersantes: usualmente líquidos como el agua.
- C. Emulsificantes conocidos como surfactantes, tensoactivos o jabones que constan de dos segmentos, uno hidrofílico y uno hidrofóbico que pueden ser polares y no polares.
- D. Iniciadores solubles en agua como Persulfato de potasio.
- E. Agentes de transferencia de cadena como los mercaptanos para controlar el peso molecular del polímero.

Cuando la concentración de surfactante excede la CMC, el exceso de surfactante forma agregados coloidales llamados micelas y esto ocurre para minimizar la energía libre de la solución.

Con el 2-3 % de surfactante las micelas son pequeñas y esféricas de aproximadamente 20-100 Å, cada micela contiene cerca de 150 moléculas de surfactante y el 50 % es monómero. Cantidades grandes de emulsificante producen muchas partículas. Sólo una pequeña cantidad de monómero se disuelve en agua como se muestra en los ejemplos de la figura 3.

**Figura 3** Solubilidades de algunos monómeros en agua.

Sustancia	Solubilidad en agua g / L (a Temperatura ambiente)
Estireno	0.007
Cloruro de Vinilo	0.080
Metil-Metacrilato	7.000
Acetato de vinilo	25.00

El monómero está dentro de las micelas y disuelto un poco en la solución. La concentración micelar es de alrededor  $10^{17}$ -  $10^{18}$  partículas por mililitro y la del monómero libre típicamente es de  $10^{10}$ -  $10^{11}$  partículas por mililitro. El tamaño y la concentración de cada componente se obtienen por microscopía electrónica, ultracentrifugación, espectroscopía fotónica y otras técnicas.

## 2.5.2 Sitio de la polimerización

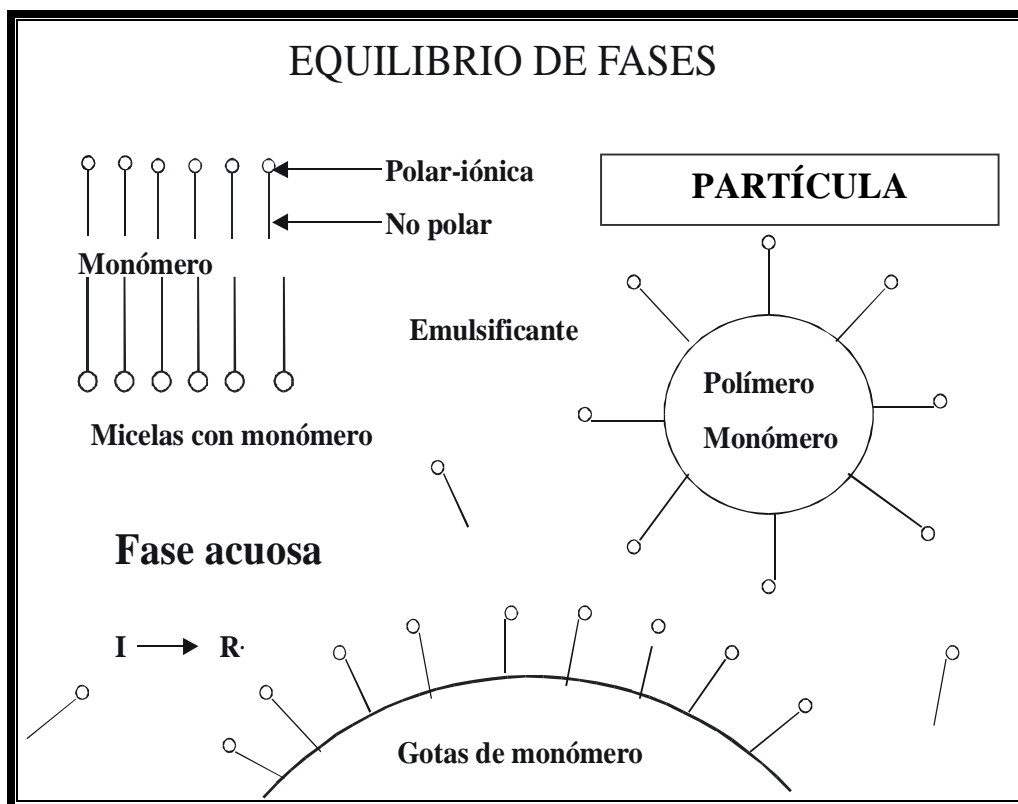
El iniciador está presente en la fase acuosa y aquí es donde se producen los radicales que inician la reacción. La rapidez de formación de radicales  $R_i$  está típicamente del orden de  $10^{13}$  radicales por mililitro por segundo.

El sitio de polimerización no es en las gotas del monómero puesto que los iniciadores empleados son insolubles en el monómero orgánico si no que ocurre en las micelas .

Los iniciadores solubles en aceite se utilizan en la polimerización en suspensión y la reacción ocurre en las gotas del monómero como lo demuestran pruebas experimentales. Una cantidad insignificante (aproximadamente  $< 0.1\%$ ) del polímero se encuentra fuera en las gotas del monómero en tales experimentos. La polimerización del monómero en la solución ocurre pero no contribuye perceptiblemente, puesto que la concentración del monómero es baja.

La polimerización puede ocurrir exclusivamente en el interior de las micelas. Las micelas actúan como lugar de reunión para el monómero orgánico soluble en el aceite y el iniciador soluble en agua. Una representación esquemática simplificada de un sistema de polimerización en emulsión se demuestra en la Fig. 4.

**Figura 4.-** Esquema simplificado de una polimerización en emulsión.



Las micelas también se favorecen como el sitio de la reacción debido a la alta concentración de monómero comparada al monómero en la solución y su alto coeficiente de superficie-volumen comparados con las gotas de monómero.

Las micelas crecen por la adición de monómero proveniente de la solución acuosa, mientras que la concentración de monómero en la misma solución aumenta por la disolución de monómero de las micelas y se establece un equilibrio.

El sistema se forma por tres tipos de partículas: gotas de monómero, micelas inactivas en las cuales la polimerización no está ocurriendo, y micelas activas en las cuales la polimerización está ocurriendo. Una molécula típica de emulsificante consta de dos partes, una que es polar (o) o iónica y el otro extremo no polar (-).

### **Descripción del proceso**

El mecanismo para la nucleación de la partícula (formación de las partículas del polímero) se describe muy bien como dos procesos simultáneos: uno es la *nucleación micelar*, donde entran los radicales oligoméricos formados en la solución o fase acuosa y se polimerizan dentro de las micelas y el otro llamado *nucleación homogénea*, que es polímero insoluble que se aglomera y se precipita consigo mismo además de estabilizarse absorbiendo el surfactante.

La nucleación micelar es favorecida por la baja solubilidad del agua y alta concentración del surfactante y la nucleación homogénea es evidenciada por la polimerización en emulsión de sistemas donde la concentración del surfactante está por debajo de la CMC.

La nucleación homogénea puede ser el mecanismo primario de formación de la partícula para un monómero relativamente soluble en agua tal como acetato del vinilo, mientras que la nucleación micelar es el mecanismo predominante para un monómero altamente insoluble en agua tal como estireno.

## **2.5.3 Progreso de la polimerización**

Una gran variedad de comportamientos se observan al graficar la rapidez de polimerización contra la conversión, dependiendo de las constantes relativas de iniciación, de propagación y de terminación que son alternadamente dependientes del monómero y de las condiciones de la reacción como se muestra en la figura 5.

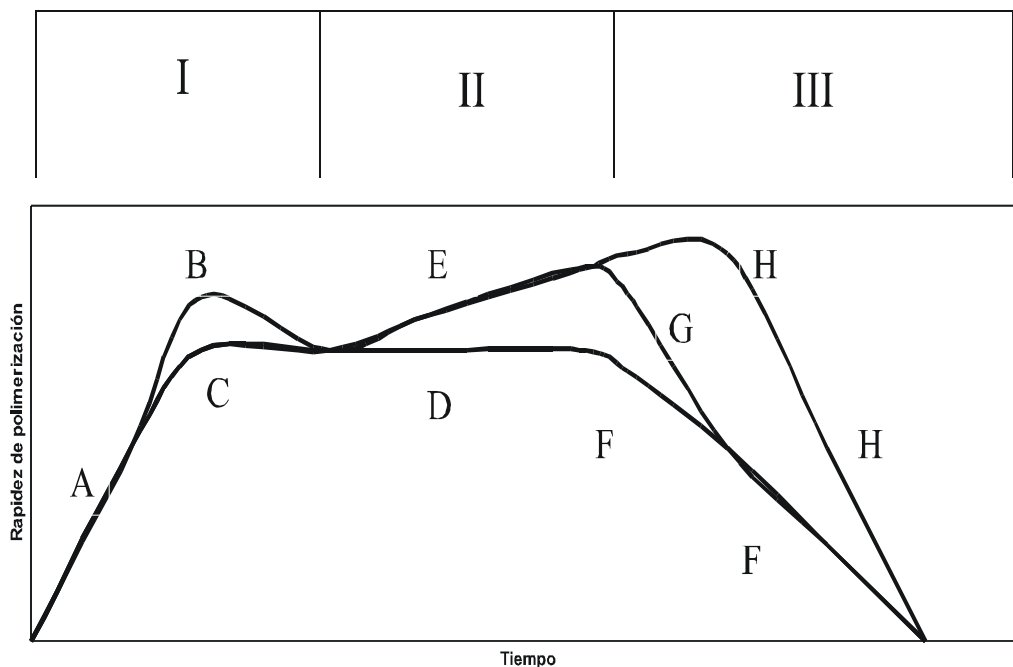
Independiente del comportamiento particular observado, tres intervalos (I, II, III) se pueden discernir en todas las polimerizaciones en emulsión basadas en el número N (la concentración de las partículas del polímero por mililitro) y la existencia de la partícula de una fase separada del monómero (es decir, gotitas del monómero).



Hay una separación de fases en los intervalos I y II pero no en III. El número de partícula aumenta con tiempo en el intervalo I y después sigue siendo constante durante los intervalos II y III. La nucleación de la partícula ocurre en el intervalo I con la rapidez de polimerización que aumenta con el tiempo, mientras que el número de partículas aumenta.

El monómero difunde en las partículas de polímero para sustituir el que ha reaccionado. El sistema experimenta un cambio muy significativo durante el intervalo I. El número de partículas se estabiliza en un cierto valor que es solamente una fracción pequeña, típicamente cerca de 0.1 % de la concentración de las micelas inicialmente presentes ( $N$  es del orden de  $10^{13}$ - $10^{15}$  partículas / ml). Mientras que las partículas del polímero crecen de tamaño y contienen el polímero así como el monómero, absorben más y más surfactante del que esté en la solución para mantener estabilidad.

**Figura 5.** Diferentes valores de rapidez observados en la polimerización en emulsión.



El monómero difunde en las partículas de polímero para sustituir el que ha reaccionado. El sistema experimenta un cambio muy significativo durante el intervalo I. El número de partículas se estabiliza en un cierto valor que es solamente una fracción pequeña, típicamente cerca de 0.1 % de la concentración de las micelas inicialmente presentes ( $N$  es del orden de  $10^{13}$ - $10^{15}$  partículas/ml). Mientras que las partículas del polímero crecen de tamaño y contienen el polímero así como el monómero, absorben más y más surfactante del que esté en la solución para mantener estabilidad.

El punto x se alcanza rápidamente cuando baja la concentración del surfactante en la solución debajo de su CMC, las micelas inactivas llegan a ser inestables y desaparecen con la disolución del surfactante micelar. Para el final del intervalo I o muy cerca del intervalo II todo o casi todo el surfactante en el sistema ha sido absorbido por las partículas del polímero. Por consiguiente las gotitas del monómero son relativamente inestables y se unirán entre si hasta coagularse.

El intervalo I es generalmente el más corto de los tres intervalos, su duración varía con la conversión, alrededor del 2 al 15 %. El intervalo I es más grande para rapidezces bajas de iniciación pues es necesario más tiempo para lograr el estado estacionario del número de partícula. Los monómeros más solubles en agua tales como acetato de vinilo tienden a terminar el intervalo I más rápidamente que los monómero menos solubles en agua.

Ésta es probablemente una consecuencia del grado significativo de la nucleación homogénea que ocurre simultáneamente con la nucleación micelar, dando por resultado la aproximación del estado estacionario. El máximo predicho en la figura 5 ( línea CA de la curva).

Al presentarse un alto número transitorio de partícula y/o de una parte elevada de partículas que propagan radicales, no es a menudo distinguible experimentalmente, puesto que no es un máximo. El máximo se observa para muchos monómeros cuando la rapidez de iniciación es suficientemente alta.

La polimerización inicia en las partículas del polímero, mientras que la concentración del monómero en las partículas se mantiene en equilibrio por difusión de monómero en solución, que está en el mismo nivel de saturación por la disolución del monómero proveniente de las gotas de monómero. La concentración del monómero en las partículas del polímero es alta; la fracción del volumen del monómero es 0,2, 0,3, .5, .6, .71, y .85 para el etileno, el cloruro de vinilo, el butadieno, el estireno, el metil metacrilato, y acetato del vinilo, respectivamente. La rapidez de polimerización es constante (comportamiento D) o aumenta levemente con el tiempo (e) durante el intervalo II.

El último comportamiento, puede comenzar inmediatamente según lo demostrado en la figura 5 o después de un período constante de rapidez, que es una consecuencia del efecto de Trommsdorff ( lo que es llamada una auto-aceleración).

Las partículas del polímero aumentan de tamaño mientras que las gotitas del monómero disminuyen. El intervalo II termina cuando desaparecen las gotitas del monómero. La transición del intervalo II a III ocurre en conversiones más bajas mientras que la solubilidad del agua del monómero aumenta y el grado de la hinchazón de las partículas del polímero por el monómero aumenta . Para los monómeros como el cloruro de vinilo con solubilidad baja, la transición ocurre en la conversión cerca de 70-80%.

El número de partícula sigue siendo igual en el intervalo III que en el intervalo II pero la concentración del monómero disminuye con el tiempo.

La presencia de un efecto de gel continúa en el intervalo III. La interacción cuantitativa de una concentración de monómero que disminuye con el efecto de gel determina el comportamiento exacto observado en este intervalo (GF o H).

La polimerización continúa mientras que la concentración del monómero disminuye en las partículas del polímero. Esencialmente las conversiones finales del 100% se pueden lograr. Las partículas finales de polímero tienen diámetros del orden de 500 Å a 2000 Å y son de tamaño intermedia del tamaño de las micelas iniciales y las gotitas iniciales del monómero.

### **2.5.4 Iniciadores y surfactantes**

Los iniciadores típicamente usados en la polimerización en emulsión son iniciadores solubles en agua tales como peróxido de potasio o Persulfato de sodio, peróxidos parcialmente solubles en agua como hidroxiperóxido de ter-butilo y compuestos azo, así como también peróxidos de ácido succínico. Los iniciadores comunes usados son los sistemas rédox como por ejemplo el Persulfato con ión ferroso, a menudo con un segundo agente de reducción (glucosa, fructosa) para de nuevo reciclar el ión férrico a ferroso.

Los sistemas rédox son ventajosos en rendimiento por sus altas rapidezces de iniciación a bajas temperaturas (-50 a 50°C). Otros sistemas rédox útiles incluyen al hidroperóxido de cumilo o peróxido de hidrógeno con ión ferroso, sulfitos y bisulfitos.

Los surfactantes aniónicos son comúnmente los más usados en la copolimerización en emulsión. Éstos incluyen jabones de ácido graso como estearato de sodio o de potasio, laurato, palmitato. Sulfatos como sulfato de sodio, sulfonatos como dodecil benden slfonato de sodio. Los sulfatos y los sulfonales son útiles para polimerizar en medio ácido donde son inestables los jabones de ácido graso o donde el producto final debe ser estable con los iones del metal.

Los surfactantes no iónicos tales como óxido de polietileno, alcohol polivinílico y la celulosa hidroxietílica se utilizan a veces en la adición con los surfactantes aniónicos para mejorar la estabilidad o controlar el tamaño de partícula y la distribución de tamaño. Los surfactantes no iónicos se utilizan menos a menudo, puesto que su eficacia en producir emulsiones estables es menos que el de los surfactantes aniónicos. Los surfactantes aniónicos se utilizan generalmente en un nivel de 0,2-2% basado en la cantidad de agua; los surfactantes no iónicos se utilizan en un nivel de 2-10%. Los surfactantes no iónicos que se usan en la copolimerización no deben ser muy sensibles a los cambios de pH.

Los surfactantes catiónicos tales como el cloruro de dodecil-amonio y el bromuro de cetiltrimetilamonio no son frecuentemente usados debido a su acción ineficaz de emulsionar o efectos que provocan la descomposición del iniciador. Su uso principal sería para producir un látex que lleva cargas positivas.

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

Algunos resultados anómalos se han observado en polimerizaciones en emulsión, como dependencias inversas de  $R_p$ ,  $N$ , y  $X_n$ , en la concentración del surfactante. Algunos surfactantes actúan como inhibidores o retardadores de la polimerización, especialmente los radicales más altamente reactivos *como el acetato de vinilo* y el etileno. Esto es más evidente con los surfactantes no saturados como ciertos jabones de ácido graso.

### Otros Componentes

La calidad del agua usada en la polimerización en emulsión es de mucha importancia. Se debe utilizar agua desionizada puesto que la presencia de iones en concentraciones no controladas puede interferir con el proceso de iniciación y la acción del emulsificante. Los aditivos como los anticongelantes se utilizan para permitir la polimerización a temperaturas por debajo de 0°C. Éstos incluyen electrólitos orgánicos e inorgánicos tales como etilenglicol, glicerol, metanol, y éteres de etilenglicol.

La adición de electrólitos inorgánicos afecta a menudo la rapidez de polimerización y la estabilidad de la emulsión. Secuestrantes de partículas tales como ácido etilendiaminotetraacético se pueden agregar para ayudar a solubilizar un componente del sistema del iniciador o desactivar rastros de los iones de calcio y de magnesio presentes en el agua.

## 2.5.5 Rapidez de polimerización

Se puede considerar una partícula de polímero que esta en la etapa de propagación para obtener una expresión de la rapidez de polimerización. Una vez formada la micela, la polimerización en emulsión se inicia y los radicales se propagan a una rapidez  $r_p$  que depende de la constante de rapidez de propagación  $k_p$  y la concentración del monómero  $[M]$ .

$$r_p = k_p [M] \dots\dots\dots \text{Ec. No. 20}$$

La rapidez de polimerización  $R_p$  en cualquier instante esta dada por el producto de la concentración de las partículas activas  $[P^*]$  y la rapidez de propagación en una partícula.

$$R_p = k_p [M] [P^*] \dots\dots\dots \text{Ec. No. 21}$$

$$\text{Donde } [P^*] = \frac{10^3 N' \bar{n}}{N_A} \dots\dots\dots \text{Ec. No. 22}$$

$N'$  es la concentración de micelas/ partícula,  $\bar{n}$  es el número promedio de radicales por micela y  $N_A$  es el numero de Abogadro.

Combinando las ecuaciones 21 y 22, la rapidez de polimerización queda definida por la siguiente expresión algebraica:

$$R_p = \frac{10^3 N' \bar{n} k_p [M]}{N_A} \quad (n = 0.5) \quad \dots\dots\dots \text{Ec. No. 23}$$

El valor de  $\bar{n}$  durante los intervalos I y II es crítico y ha sido objeto de muchas teorías y trabajo experimental. Hay tres casos de este valor para el calculo de  $R_p$ :

- ✦ *Caso 1. Cuando  $\bar{n}$  es menor a 0.5.* El número promedio de radicales activos por partícula puede caer debajo de 0.5 si la desorción de radicales de las partículas y la terminación en la fase acuosa no son despreciables. El decremento en  $\bar{n}$  es grande para las partículas pequeñas y bajas rapidezces de iniciación.
- ✦ *Caso 2. Cuando  $\bar{n}$  es igual a 0.5 .* Este es el caso más aplicado en la literatura para la polimerización en emulsión, y ocurre cuando la desorción de radicales no se lleva acabo o es insignificante comparada con la absorción de los radicales en la partícula. Esto quiere decir que en cualquier momento la mitad de las partículas poliméricas contienen al menos un radical activo y la otra mitad esta inactiva.
- ✦ *Caso 3. Cuando  $\bar{n}$  es mayor a 0.5.* Algunos Algunas fracciones de partículas del polímero contienen a dos o más radicales por partícula para que  $\bar{n}$  sea más grande que 0.5, pero siempre quedará una fracción muy pequeña que contiene cero radicales por partícula.

Se puede comprobar que el comportamiento del caso 2 está presente observando si la rapidez de polimerización es insensible a los cambios en la rapidez de iniciación. La constante de rapidez de propagación se encuentra generalmente para tener el mismo valor en la polimerización en emulsión que en la polimerización en masa correspondiente a una alta conversión.

Las consideraciones similares se aplican a la constante de la rapidez de terminación aunque la determinación de  $k_t$  es mucho más difícil en la polimerización en emulsión .

## **2.6 Polimerización en emulsión no acuosa.**

En la polimerización en emulsión, un monómero hidrofóbico(insoluble o muy poco soluble en agua) se emulsiona en agua con un emulsificante que emulsiona aceite en agua y entonces la polimerización generalmente se lleva a cabo con un iniciador soluble en agua. La polimerización en emulsión se puede también realizar como polimerización inversa donde se emulsiona agua en aceite.

En la polimerización inversa, una solución acuosa de un monómero hidrofílico( muy soluble en agua) tal como ácido acrílico o la acrilamida se emulsiona en una fase hidrofóbica de aceite con un emulsor de agua en aceite . La polimerización se puede iniciar con aceite o iniciadores solubles en agua (se utiliza un peróxido).

Una diferencia importante es que la estabilidad de las partículas en las emulsiones inversas es en muchos casos menor que el de los sistemas convencionales debido a las fuerzas electrostáticas involucradas y se tiene que utilizar un dispersante. La polimerización en dispersión implica la polimerización de un monómero disuelto en un líquido orgánico que sea un solvente para el monómero pero un no-solvente para el polímero y se utiliza un iniciador soluble en aceite. Éste es un caso especial de polimerización en el que un dispersor está agregado para prevenir la floculación del polímero y para controlar su tamaño de partícula. La técnica ha encontrado utilidad comercial en la fabricación de pinturas.

## **2.7 Variación de la composición del copolímero**

**( Derivas de composición)**

La forma de la ecuación de copolimerización(ecuación 19) da la composición instantánea del copolímero formado en la composición de alimentación en grados muy bajos de conversión (aproximadamente  $< 5\%$ ) tal que la composición de alimentación del monómero es relativamente igual que su valor inicial. Para todas las copolimerizaciones excepto en la azeotrópica, las composiciones de alimentación del copolímero y el monómero son diferentes.

La alimentación del monómero cambia en la composición mientras que otro de los monómeros entra en el copolímero. Así hay una deriva en la composición de uno de los monómeros hacia el monómero menos reactivo pues el grado de la conversión aumenta. Esto da lugar a una variación similar de composición del copolímero con la conversión. Para determinar la composición instantánea del copolímero en función de la conversión para cualquier alimentación dada del monómero, se debe recurrir a una forma integrada de la ecuación de copolimerización.

La copolimerización catiónica del acetaldehído con formaldehído y un sinnúmero de otros aldehídos alifáticos se ha podido realizar así como las copolimerizaciones aniónicas con el formaldehído y el acetaldehído. Muchos de estos estudios no son bastante exactos para dar un cuadro claro de la reacción. En algunos casos no está claro si los polímeros obtenidos son de bloque o al azar.

La identidad del catalizador específico parecía ser importante en unos casos, dependiendo del catalizador usado, un par de monómeros pudieron dar un homopolímero, un copolímero de bloque, o un copolímero al azar. La tendencia general en la copolimerización de los monómeros está dirigida hacia un comportamiento ideal. Sin embargo, hay una tendencia muy definida hacia la alternación para los pares de monómeros en los cuales uno de los monómeros tiene un sustituyente de gran tamaño.

Así la copolimerización aniónica del acetaldehído a 780°C muestra unos valores de coeficientes de reactividad que alternan entre  $r_1 = 0.18$  y  $r_2 = 0.2$ . La reacción parece proceder vía propagación catiónica según el hecho de que la rapidez de copolimerización del formaldehído con varios alcanos disminuyó en el siguiente orden:

estireno > metacrilato > acrilonitrilo y estirenos metílicos.

El sistema formaldehído-estireno demostró comportamiento ideal con  $r_1 = 52$ ,  $r_2 = 0$  para la reacción a 780°C. Los coeficientes de reactividad de los monómeros acrilato de butilo y acetato de vinilo son respectivamente  $r_1 = 3.42$  y  $r_2 = 0.018$ , por esta gran diferencia en los coeficientes de reactividades se espera una gran deriva de composición.

## 2.8 Efecto de la temperatura

El efecto de la temperatura en la polimerización en emulsión, aunque no está estudiado profundamente, es similar al de polimerización homogénea con algunas modificaciones. La conversión aumenta con un aumento en temperatura, esto significa que son directamente proporcionales. La temperatura aumenta la conversión, aumentando la  $k_p$  y el  $\Delta H$  esto debido a la rapidez de generación de radicales a temperaturas más altas.

La energía total de activación para la polimerización en emulsión es una combinación de las energías de activación para la propagación, producción de radicales libres, y la concentración de monómero  $[M]$ . Para los pocos sistemas estudiados, las energías totales de activación para la polimerización en emulsión son aproximadamente iguales o inferiores que los de la polimerización homogénea correspondiente.

## 2.9 Propiedades mecánicas de los polímeros.

Muchos plásticos y hules tanto naturales como sintéticos son utilizados por que tienen propiedades mecánicas deseables y un bajo costo. Por esta razón una de las propiedades fisicoquímicas más importantes son las propiedades mecánicas de los polímeros de alto peso molecular. Existe una gran variedad en las propiedades por la diversidad de polímeros que van desde líquidos y hules suaves hasta los muy duros y rígidos.

Hay muchos factores estructurales que determinan la medida de las propiedades mecánicas de cada material.

- ✦ Peso molecular
- ✦ Entrecruzamiento
- ✦ Cristalización
- ✦ Copolimerización ( al azar, en bloques)
- ✦ Plasticidad
- ✦ orientación molecular

Algunos factores externos que afectan las propiedades de los polímeros son:

- ✦ Temperatura
- ✦ Tiempo y frecuencia
- ✦ Amplitud de esfuerzo deformación
- ✦ Tipo de deformación ( tensión, compresión, biaxial).
- ✦ Tratamientos caloríficos e historia térmica

La mayoría de las pruebas industriales para medir propiedades mecánicas como la resistencia a la tensión, resistencia a la compresión, resistencia a la flexión, resistencia al corte, resistencia al impacto, tenacidad, rigidez, deslizamiento, flujo en frío, fatiga, estabilidad dimensional y durabilidad, se llevan hasta su punto de ruptura o cedencia y se miden en base a las normas ASTM aceptadas internacionalmente.<sup>1</sup>

### Energía de ruptura

Si se aplica más de la energía necesaria para romper una muestra, se puede medir la energía de ruptura o la tenacidad, que es el área bajo la curva de la gráfica esfuerzo-deformación. Un péndulo de torsión es un artefacto particularmente útil para examinar el módulo y la fricción interna de los polímeros. La geometría de la muestra tiene la forma de cono y placa o de cilindros concéntricos.

## 2.10 Correlaciones de falla a variable reducida

El esfuerzo  $\sigma$  tiene medidas de presión (Psi, Pascales, Atmosferas, etc) y la deformación  $\epsilon$  ( $\Delta L/L_0$ ) es adimensional generalmente reportado en porcentajes por lo que no se incluyen unidades en los ejemplos de las graficas de las figuras 6 a al 10.

Para pruebas mecánicas  $\sigma = \frac{\text{Fuerza aplicada } ( F )}{\text{Área de aplicación } ( A )} \dots\dots\dots\text{Ec. No 24}$

$$\epsilon = \frac{L - L_0}{L} = \frac{\Delta L}{L_0} \dots\dots\dots\text{Ec. No 25}$$

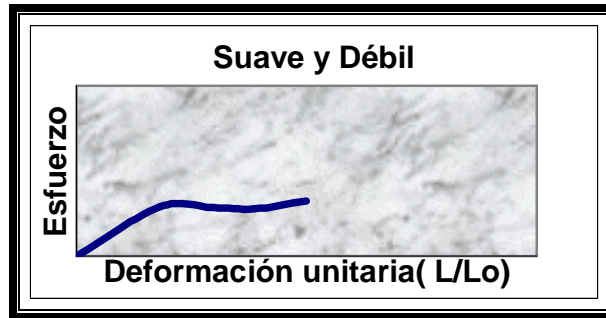
---

<sup>1</sup> Ver Anexo A Normas ASTM.



Un material suave y débil tendrá un módulo bajo, un esfuerzo bajo en el punto de ruptura y una elongación de moderada a alta en el punto de ruptura como se muestra en la figura 6.

**Fig. 6**



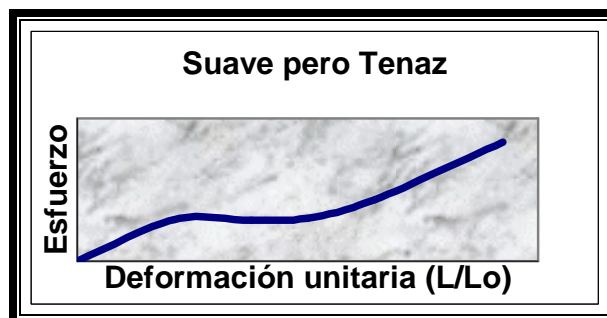
Un material duro y quebradizo tendrá un módulo alto y una elongación baja en el punto de ruptura. Puede ser que el material no ceda antes de romperse como se muestra en la figura 7.

**Fig.7**



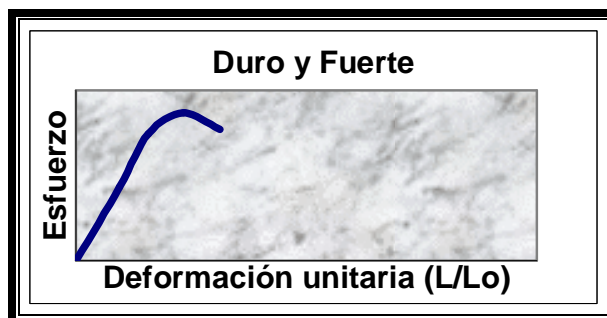
Un material suave, pero tenaz, tiene un módulo bajo, con elongación y esfuerzo altos en el punto de ruptura. Puede tener un punto de ruptura bajo como se muestra en la figura 8.

**Fig. 8**



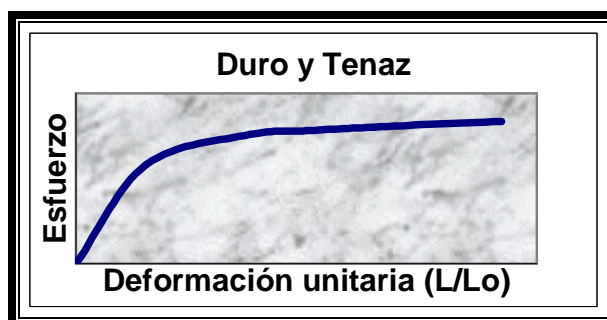
El material duro y fuerte tiene un módulo alto, alto punto de ruptura, requiere un esfuerzo alto para romperse y probablemente una elongación moderada en el punto de ruptura como se muestra en la figura 9.

**Fig. 9**



El material duro y tenaz tiene un módulo alto, alta elongación y alta resistencia al esfuerzo en el punto de ruptura como se muestra en la figura 10.

**Fig. 10**



Cualquier polímero amorfo sufre alguna orientación de sus segmentos al ser sometido a un esfuerzo a la tensión, a la compresión o al impacto. En ese estado orientado puede ocurrir la cristalización, lo que aumentará el número de enlaces.

## 2.11 Estructura química y Tg

Muchos polímeros amorfos son cristalinos pero pueden ser rígidos, blandos o elásticos y se ha definido una propiedad en unidades de temperatura llamada **Temperatura de Transición vítrea** o Tg, la cual se define como aquella temperatura en la que ocurre un cambio físico y el polímero pasa de ser un material sólido a un material flexible. Por arriba de esta temperatura el polímero es flexible y suave, dándole características plásticas.

Las propiedades mecánicas sufren cambios drásticos cerca de la Tg. Por ejemplo el módulo elástico puede decrecer en un factor de 1000 en la región de transición. Por esta razón la Tg es considerada la mas importante de las propiedades mecánicas en la caracterización de un polímero termoplástico, ya que los polímeros termofijos no tienen Tg debido a que son estructuras tridimensionales entrelazadas y no permiten el libre movimiento.

Hay tres factores que son determinantes en el valor de Tg. El primero es la rigidez de la cadena o la flexibilidad del polímero. Al aumentar el número de grupos funcionales y la longitud de la cadena aumenta la Tg. Por ejemplo para la serie acrílica con un aumento en el tamaño del grupo funcional aumenta la Tg como se muestra en la tabla 11.

**Tabla 11.** La Tg aumenta proporcionalmente con el grupo funcional en una serie acrílica.

<b>Grupo funcional unido al acrilato</b>	<b>Tg ( ° C )</b>
Metilo	105
n-propilo	35
n-butilo	21
n-hexilo	-5
n-octilo	-20
n-dodecilo	-65

El segundo factor determinante del valor de Tg es la polaridad molecular o la densidad de energía cohesiva del polímero. Al aumentar la polaridad aumenta la Tg como se muestra en la tabla 12.

**Tabla 12.** Ejemplos de cómo se ve afectada la Tg con la polaridad. Se muestran polímeros que van del menos polar al más polar en la tabla.

<b>Polímeros</b>	<b>Tg ( ° C )</b>
Polipropileno	-10
Cloruro de polivinilo	85
Poliacrilonitrilo	101

El tercer factor que ejerce una influencia sobre la Tg es la simetría que afecta la libre rotación del polímero. Este efecto se ve claramente con los pares de polímeros que se muestra en la tabla 13. Los polímeros simétricos tienen más baja Tg que los asimétricos pero el poliestireno y el  $\alpha$ -metilestireno son las excepciones.

**Tabla 13.** Ejemplos de cómo se ve afectada la Tg por la diferencia simétrica de los pares de polímeros

<b>Polímeros</b>	<b>Tg ( ° C )</b>
Polipropileno-Poliisobutileno	-10 , -70
Cloruro de polivinilo-Cloruro de polivinilideno	85 , -19

## 2.12 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Esta técnica es utilizada para medir el valor experimental de la Tg presente en el copolímero sintetizado en este trabajo y proviene de un grupo de técnicas en las cuales una propiedad física es medida como función de la temperatura, controlada mediante un programa numérico que incluye todo un análisis térmico de la muestra. Un equipo completo de análisis térmico mide temperaturas de transición, pérdida de peso en materiales, energías de transición, cambios dimensionales, módulos, y propiedades viscoelásticas.

En el método DSC la muestra y el material de referencia (inerte) se someten a un tratamiento térmico. En el caso que una transición ocurra en la muestra, la energía térmica se suma o se resta de la energía de la muestra para mantener la misma temperatura. Esta entrada de energía térmica es equivalente en magnitud a la energía absorbida o desarrollada en la transición, una grabación de esta energía proporciona una medida calorimétrica directa de la energía de la transición. La información obtenida de la técnica DSC y el análisis químico de residuos, proporciona una valoración cuantitativa y cualitativa de reacciones del estado sólido.<sup>2</sup>

---

<sup>2</sup> Se muestran los resultados de las pruebas realizadas en el anexo C para obtener los valores experimentales de la Tg.

## 1.3 OBJETIVOS

- ✦ Aprender que la investigación es la base de la generación de conocimientos.
- ✦ Estudiar la reacción de copolimerización de VAM, ABM y EGDMA en reactores intermitentes bajo condiciones específicas.
- ✦ Estudiar las correlaciones de entrecruzamiento controlado con propiedades térmicas, cinéticas y mecánicas.
- ✦ Aplicar las técnicas de caracterización de polímeros para evaluar propiedades físicas tales como: % Sólidos, conversión, grado de entrecruzamiento, Temperatura de transición vítrea y Modulo de Young.

## HIPÓTESIS.

**“Al variar las proporciones de monómeros debido a las derivas de composición y el grado de entrecruzamiento se modificará la cinética de copolimerización esperando un aumento en propiedades térmicas y mecánicas.”**

# Introducción

La parte experimental consta de varias etapas que se describirán a lo largo de este capítulo, empezando con el análisis de las variables involucradas, el diseño de experimentos, los equipos utilizados así como sus características y usos principales. También se detallarán los materiales empleados en la síntesis y caracterización del copolímero, hasta llevarnos a la parte descriptiva del proceso y el método experimental empleado en la síntesis del copolímero y la recolección de datos para su posterior análisis en el siguiente capítulo.

## 3.1 Análisis de variables.

Se enlistarán todas las variables que afectan el proceso así como las constantes que se consideran para el diseño de experimentos.

- Presión atmosférica : constante
- Temperatura ambiente : constante
- Sistema semicerrado, salida a un condensador y atmósfera inerte de Nitrógeno.
- Reacción en Emulsión
- Temperatura de reacción: constante e igual a 60°C
- Volumen del reactor : constante.
- Carga al reactor: constante
- Iniciador (PSP): variable de 0.5 y 1.
- Emulsificante(LSS): constante.
- Entrecruzante(EGDMA): variable de 0.0, 0.5 y 1
- % monómeros variable: 50%-50%,60%-40% y 40%-60% en peso
- Agua : constante.
- Atmósfera inerte: constante.
- Agitación: 400 rev/min.

Basándose en este análisis de variables se procedió a elaborar el diseño de experimentos con las variables involucradas para obtener el copolímero, como se muestra en las figuras 14 y 15 de las siguientes páginas.



## 3.2 Diseño de Experimentos

*Figura 14.* Se hicieron 12 reacciones de copolimerización en emulsión basándonos en el siguiente diseño de experimentos de acuerdo al análisis de variables. Este cuadro muestra las proporciones en mililitros y gramos como se agregó al reactor en cada serie de experimentos.

SERIES	Reacción	Agua H <sub>2</sub> O (ml)	VAM (ml)	ABM (ml)	EGDMA (ml)	PSP K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> (g)	LSS C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> SO <sub>4</sub> Na <sup>+</sup> (g)	N <sub>2</sub> 2 ml/s
SERIE 1	1	627.0	84.0	89.0	0.0	1	8.0	Sí
	2	627.0	83.3	88.5	0.76	1	8.0	Sí
	2B	627.4	83.3	88.5	0.76	0.5	8.0	Sí
	3	627.5	82.85	88.1	1.52	0.5	8.0	No
	3B	627.2	82.85	88.1	1.52	0.5	8.0	Sí
SERIE 2	4	628.38	100.42	71.2	0.0	0.5	8.0	Sí
	5	628.5	100.0	70-75	0.76	1	8.0	Sí
	6	630.12	99.58	70.3	1.52	1	8.0	Sí
SERIE 3	7	626.26	66.95	106-79	0.0	0.5	8.0	Sí
	8	626.74	66.50	106.0	0.76	0.5	8.0	Sí
	9	624.48	68.0	106.0	1.52	0.5	8.0	Sí
	9B	624.5	68.0	106.0	1.52	0.5	8.0	Sí



*Figura 15.* diseño de experimentos elaborado en porcentajes.

SERIES DE EXPERIMENTOS	Reacción	Agua H <sub>2</sub> O (ml) %	VAM (ml) %	ABM (ml) %	EGDMA (ml) %	PSP K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> (g) %	LSS C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> SO <sub>4</sub> Na <sup>+</sup> (g) %
SERIE 1	1	0.8	50	50	0.0	1.3E-03	1.0E-02
	2	0.8	50	50	0.5	1.3E-03	1.0E-02
	2B	0.8	50	50	0.5	6.3E-04	1.0E-02
	3	0.8	50	50	1.0	6.3E-04	1.0E-02
	3B	0.8	50	50	1.0	6.3E-04	1.0E-02
SERIE 2	4	0.8	60	40	0.0	6.3E-04	1.0E-02
	5	0.8	60	40	0.5	1.3E-03	1.0E-02
	6	0.8	60	40	1.0	1.3E-03	1.0E-02
SERIE 3	7	0.8	40	60	0.0	6.3E-04	1.0E-02
	8	0.8	40	60	0.5	6.3E-04	1.0E-02
	9	0.8	40	60	1.0	6.3E-04	1.0E-02
	9B	0.8	40	60	1.0	6.3E-04	1.0E-02

El porcentaje de monómeros es respecto al 20 % del total de la carga al reactor. El cálculo se realizó como se describe a continuación:

Carga al reactor 800 g

Carga de monómeros =  $800 \cdot 0.2 = 160$  g

Se hicieron tres series de reacciones con diferentes porcentajes de monómeros

1.50 % VAM-50 % ABM

2.60 % VAM-40 % ABM

3.40 % VAM-60 % ABM





### 3.3 Características de los equipos utilizados.

1. Prensa CARVER Modelo 2697 No. De Serie 2697 – 208. Equipo utilizado para la elaboración de las probetas poliméricas diseñadas según la norma ASTM D-638<sup>3</sup>
2. Inyector CSI Custom Scientific Instrumente, Inc. Modelo CS - 183 MMX Mini Max Holder. Equipo para extrusión de muestras de polímero.( En este trabajo no se pudieron realizar las probetas por este medio ya que se quemaban las muestras)
3. Extractor Soxlet Marca Kimax . Equipo utilizado para determinar el grado de entrecruzamiento por la técnica de extracción de solventes como se muestra en la figura 18.
4. Reactor agitado de vidrio Pyrex. (1 Litro) Marca Kontes , con sistema de calentamiento Eléctrico para baño de temperatura constante marca Polyscience. Donde se lleva a cabo la reacción de polimerización. Ver figura 16.
5. Máquina Instron para las pruebas mecánicas, Modelo 1125. Equipo utilizado para realizar las pruebas mecánicas de tensión, elongación etc. Este equipo se encuentra en el Instituto de Investigación en Materiales de la UNAM.

### 3.4 Procedimiento experimental

#### Materiales

Bata de laboratorio  
Lentes de protección o goggles  
1 Reactor de 1000 ml con equipo de recirculación.  
1 Pipeta de 10 ml graduada  
1 pipeta de 50 volumétrica.  
1 perilla de succión o jeringa con tubo de plástico.  
10 charolas de aluminio  
10 frascos pequeños  
12 frascos grandes  
2 Vasos de precipitados de 500 ml  
Bascula digital  
Agitador magnético  
Equipo de agitación  
Equipo de temperatura constante.  
Equipo de vacío  
Papel filtro

---

<sup>3</sup> Véase Anexo A. Normas ASTM.



2 matraces aforados de 500 ml  
2 espátulas  
1 termómetro de -15 a 150 C  
Cartuchos Soxlet  
Estufa o mufla para secar las muestras.

### Reactivos y sustancias utilizadas

1. Agua destilada y desionizada (H<sub>0</sub>)
2. Emulsificante: Lauril sulfato de sodio en polvo (LSS)
3. Iniciador: Persulfato de potasio en forma cristalina (PPS)
4. Acetato de Vinilo (AVM)
5. Acrilato de butilo (ABM)
6. Entrecruzante: Etilénglicol-di-metacrilato (EGDMA).
7. Cloruro de calcio para precipitar las emulsiones.
8. Hidroquinona como agente inhibidor de la reacción.
9. Cloroformo para disolver al polímero
10. Acetona para disolver al polímero y limpiar probetas.<sup>4</sup>

Con las variables definidas y basándose en el diseño de experimentos se procede a realizar la síntesis del copolímero en el reactor de 1000 ml previamente montado todo el equipo de recirculación y baño de temperatura constante ( 60 C ) como se puede ver en la figura 16. Se agregan los reactivos como se describe a continuación:

### Metodología y orden de adición de los reactivos

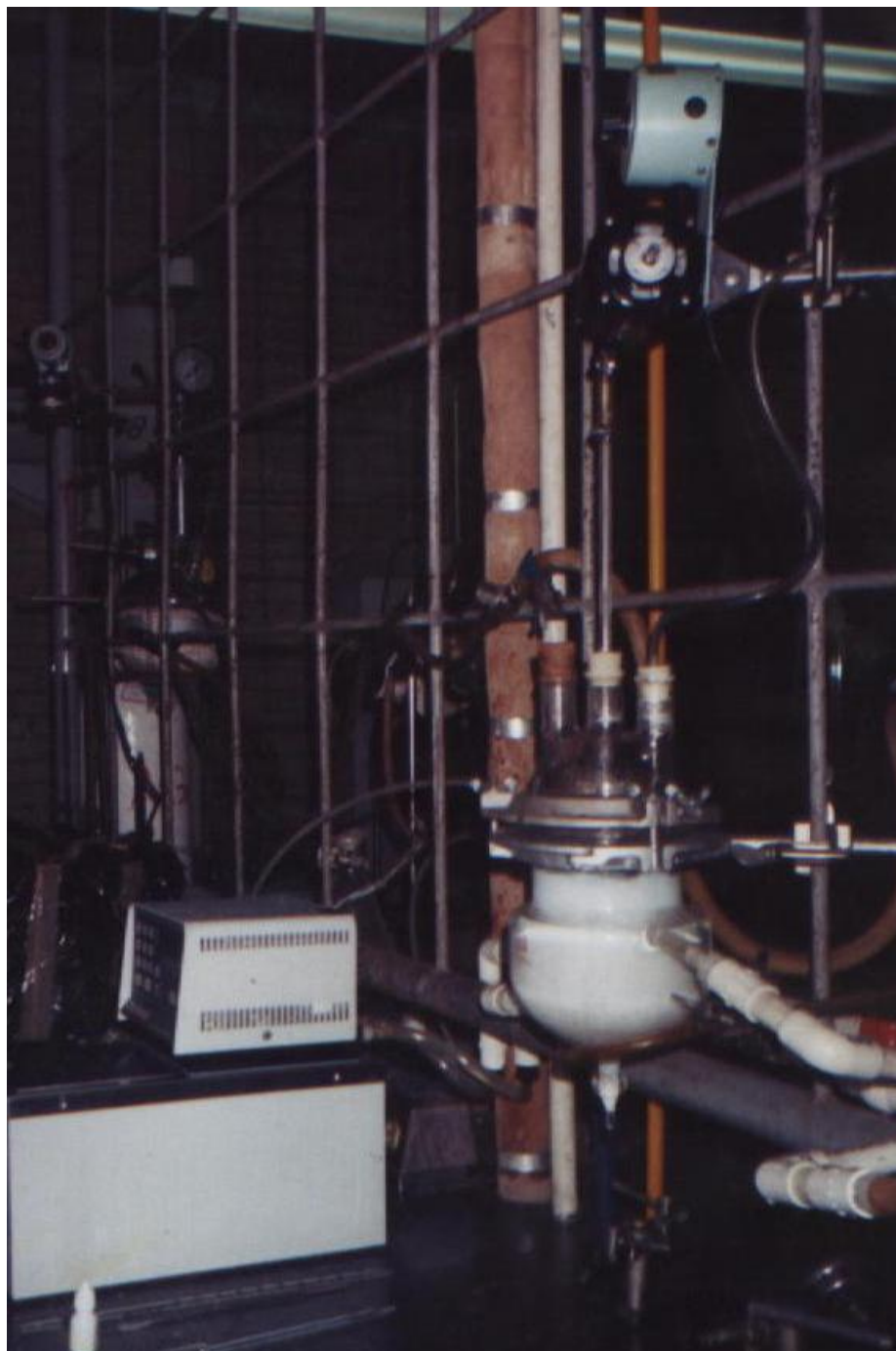
1. Carga total del reactor de 800 ml
2. 631 ml de agua en el reactor seguido de:
3. 8g de emulsificante
4. 20% peso Monómeros referidos a la carga del reactor y según el experimento correspondiente, todo en agitación y BTC.
5. El Iniciador de acuerdo al diseño de experimentos.
6. Cada 30 minutos se toma muestra de 10 ml con una pipeta graduada, se colocan en charolas de aluminio, se secan en una estufa y al vacío para medir el porcentaje de sólidos y la conversión por medio de la técnica gravimétrica. Todas las muestras deben ser inhibidas con unas gotas de Hidroquinona al 1% para detener el avance de la reacción.
7. Cada 2h tomar una muestra de 50ml para determinar entrecruzamiento con la técnica de extracción soxlet.
8. La reacción se sigue durante 4 a 6 horas.

---

<sup>4</sup> Para ver las propiedades y características de los reactivos utilizados véase el Anexo B y sus respectivas hojas de seguridad.



**Figura 16** Fotografía del reactor utilizado en la copolimerización de acetato de vinilo con acrilato de butilo. Este equipo se encuentra en el Laboratorio 325 de Polímeros edificio D, Facultad de Química ,UNAM. Consta de un sistema de calentamiento uniforme, una red de tuberías para recirculación y un sistema de agitación constante.



### 3.5 Técnicas Utilizadas

**Gravimetría.** Esta técnica se utilizo para determinar el avance de la reacción como se ve en la figura 17. Consiste en medir la diferencia de los pesos húmedo y seco de la muestra analizada cada media hora determinando el % sólidos y obtener el grado de conversión en cada punto de la reacción de acuerdo a las ecuaciones 23 y 24 que involucran los pesos húmedo y seco de las muestras. Para esto se utilizo una estufa a temperatura constante para secar más rápido el polímero.

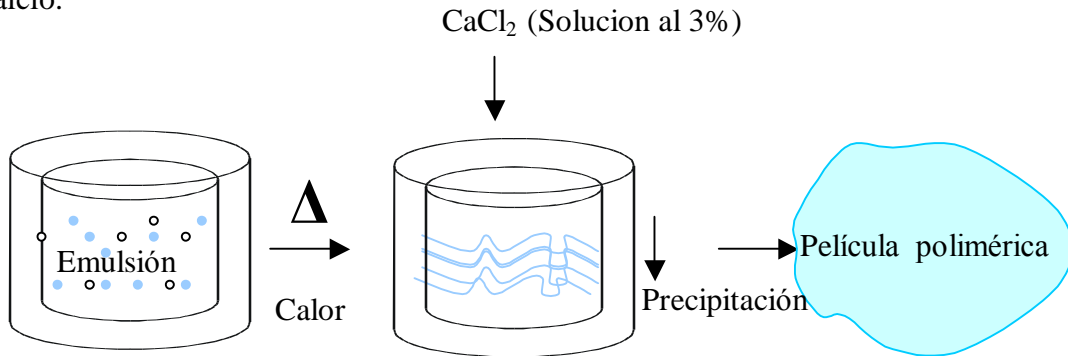
$$\% \text{ sol} = W_s / W_h \dots\dots\dots\text{Ec. No 26}$$

Ws es el peso seco de la muestra  
Wh es el peso húmedo de la muestra.

$$\% \text{ Conversión} = \frac{(W_s - \text{Peso Hidroquinona} - W_h) * (\text{Fracción de LSS} + \text{Fracción PSP})}{(W_h * \text{Fracción de monómeros})} \dots\dots\dots\text{Ec. No 27}$$

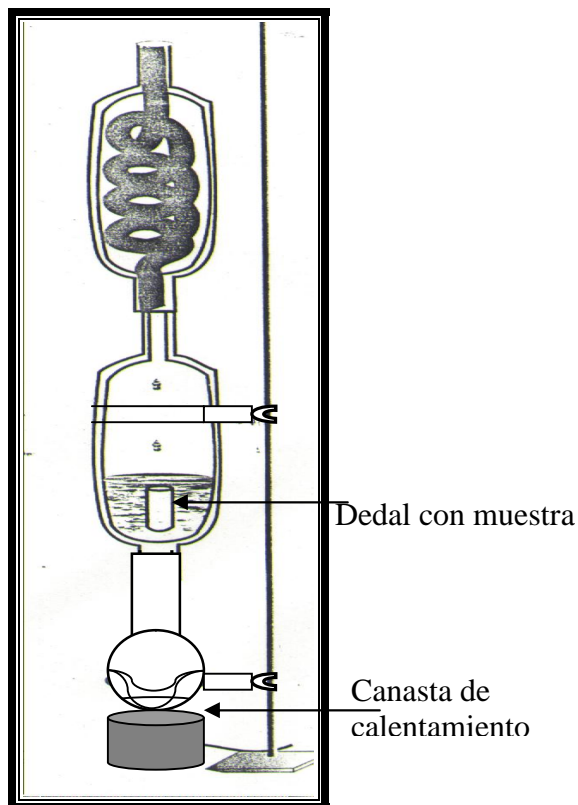
LSS es el emulsificante, PSP es el iniciador.

**Figura 17.** Esquema de toma de muestras de la emulsión y como se precipita con cloruro de calcio.



**Grado de Entrecruzamiento.** Se utiliza la técnica de extracción por solventes con un equipo Soxlet como se muestra en la figura 18. Esta técnica sencilla se apoya en la gravimetría para obtener el entrecruzamiento por diferencia de pesos inicial y final, de las muestra tomadas durante la reacción y al finalizar la reacción. Se obtuvieron tres datos de entrecruzamiento a los tiempos cero , 2 y 4 horas. Se adiciono cloruro de calcio al 3% en solución como precipitante para obtener el látex, formar la película polimérica y realizar las pruebas mecánicas.

**Figura 18.** Esquema simplificado de un equipo Soxlet que consta de una resistencia en la base para calentar el solvente y recircularlo en un sistema de tubos donde se evapora el líquido y se condensa. Hinchando el polímero y separando la parte entrecruzada de polímero de la parte soluble, con unos cartuchos especiales donde se coloca el espécimen.



### 3.6 Temperatura De Transición vítrea (DSC)

Se adicionó cloruro de calcio diluido al 3% en peso para coagular y analizar al copolímero por medio de la técnica DSC (calorimetría diferencial de barrido). Con esta técnica se obtuvo la temperatura de transición vítrea. El polímero se secó algunas veces a temperatura ambiente y otras en la estufa para comparar la eficiencia de los dos sistemas de secado.

Se seleccionaron muestras de aproximadamente 0.5 gramos del copolímero ya coagulado y seco de cada experimento y se llevaron al Instituto de Investigación en Materiales para que se les realizara el tratamiento térmico correspondiente y poder determinar los valores experimentales de la Tg.<sup>3</sup>

<sup>3</sup> Los resultados se muestran en el Anexo C.

Cuando se llevaron a cabo las pruebas mecánicas se midieron las condiciones del equipo utilizado y las condiciones del medio en el que se desarrollaron las pruebas.

### Condiciones del equipo utilizado

Máquina de pruebas Mecánicas	Instron
Tipo de interfase:	5500
Velocidad de la cruceta:	500 mm / min.
Frecuencia de Muestreo: ( punto / s )	10

### Condiciones del medio

Temperatura Ambiente Laboratorio:	73 ° F = 22 ° C
Humedad Relativa:	50 %

### Muestra

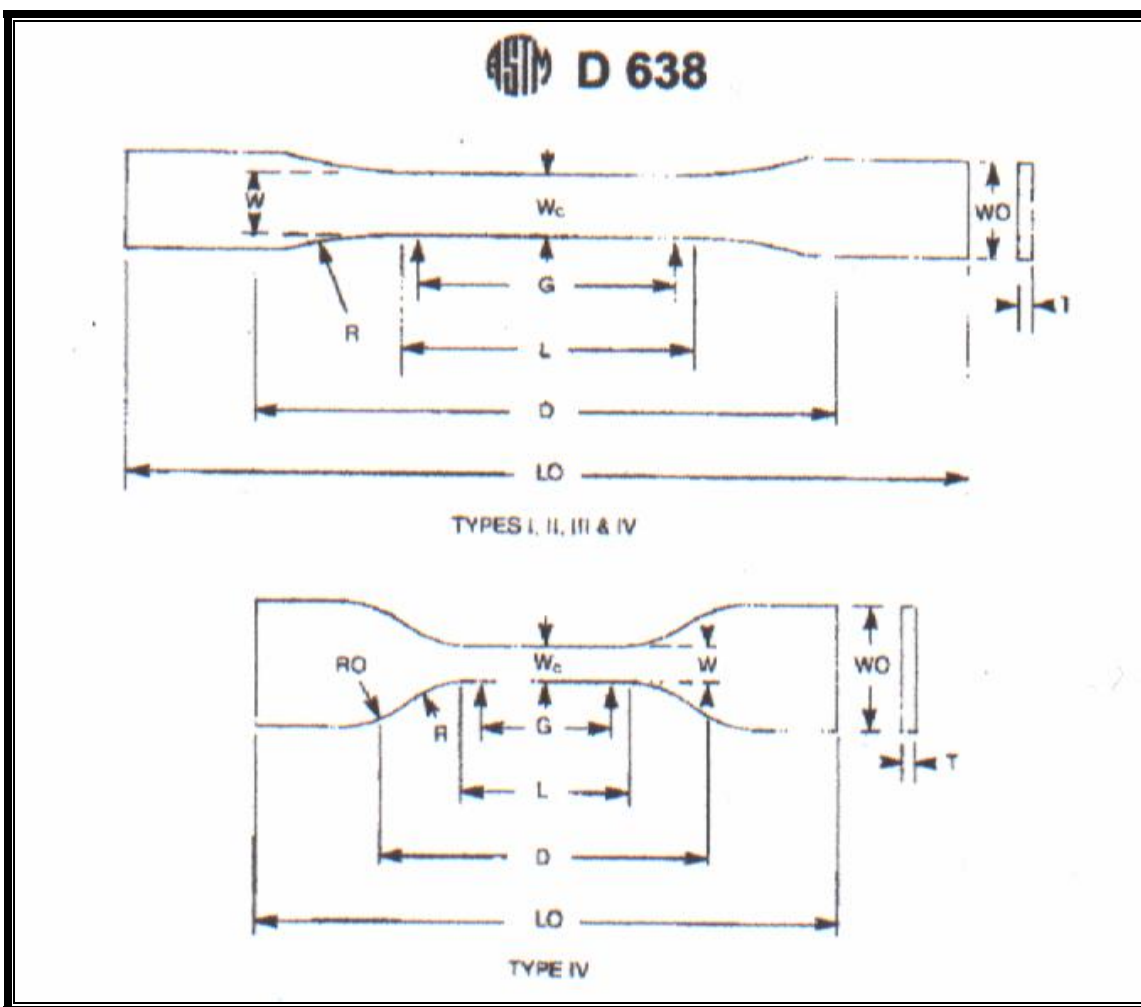
Distancia entre Mordazas de la muestra:	25.5 mm
D . I probeta	17 mm



### 3.7 Análisis esfuerzo Vs. Deformación

Para realizar las pruebas mecánicas se hicieron 5 probetas de cada experimento en la prensa CARVER a una temperatura de 110 a 120 C, con cada muestra de copolímero obtenido en las 9 reacciones de copolimerización mas 2 repeticiones en los experimentos 2 y 9 (ver figura 14 "Diseño de experimentos"). Las probetas se elaboraron con las siguientes dimensiones de acuerdo a la norma ASTM D-638, ya que aplica para materiales plásticos y se muestra en la figura 19.

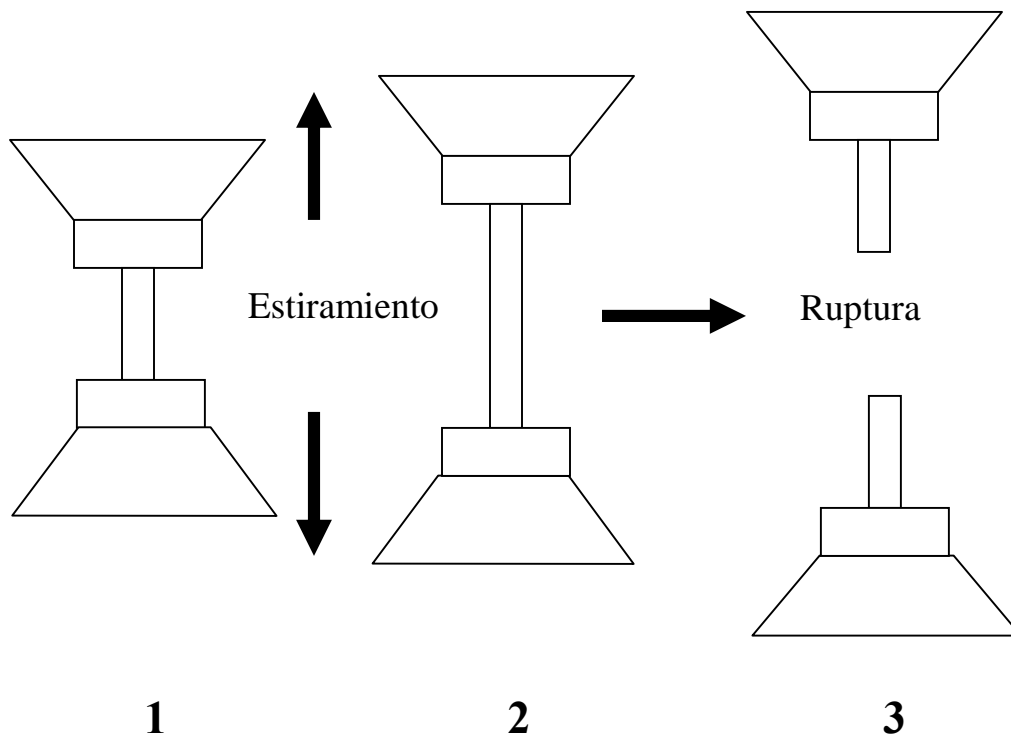
**Figura 19.** Forma y dimensiones de las probetas para realizar propiedades mecánicas según la clasificación de la norma por el tipo de material



A estas placas se les hace un análisis de esfuerzo-deformación (stress-strain) en una máquina INSTRON siguiendo la secuencia que se muestra en la figura 20.

**Figura 20** .Secuencia de análisis de las placas o probetas en la máquina Instron.

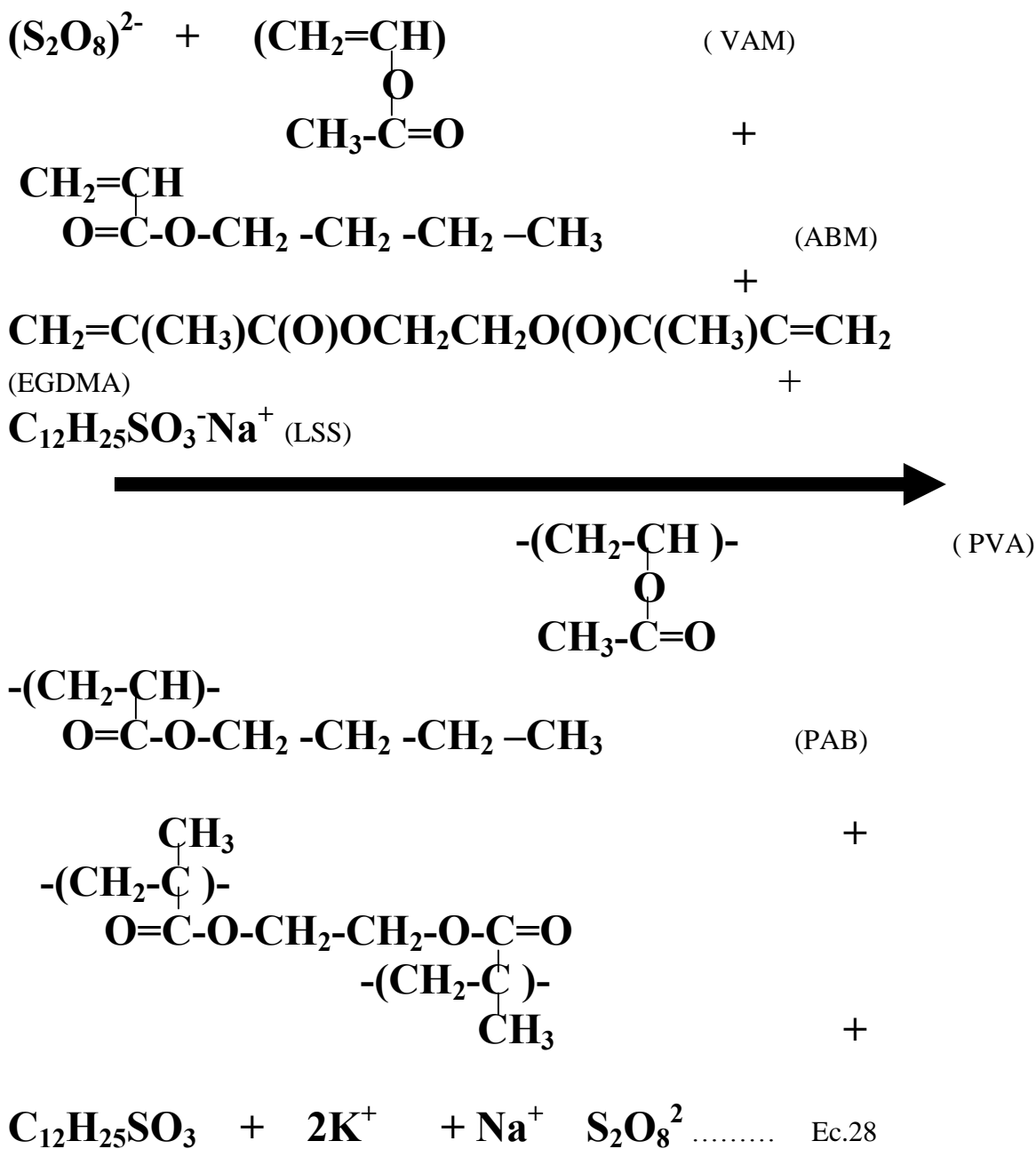
1.- Se coloca el espécimen en las pinzas del Instron. 2.- Comienza la fuerza de estiramiento sobre la muestra y se toman lecturas. 3.-Se llega al punto de ruptura y se toman las lecturas.





En el presente capítulo se darán a conocer los resultados de las pruebas realizadas al copolímero desde la síntesis, así como el esquema de reacción, la conversión, el entrecruzamiento, las propiedades mecánicas y la temperatura de transición vítrea. Se mostrarán los resultados en forma gráfica.

### 4.1 Esquema de la reacción



## 4.2 Conversión

De acuerdo a los datos obtenidos de los experimentos, se presentan los resultados de conversión calculada con la ecuación 27. Se resumen los resultados en la figura 21 y gráficamente en las figuras 22 a la 32 y en la figura 33 una gráfica donde se verán todos los experimentos juntos.

*Figura 21.* Resultados de la conversión según el diseño de experimentos.

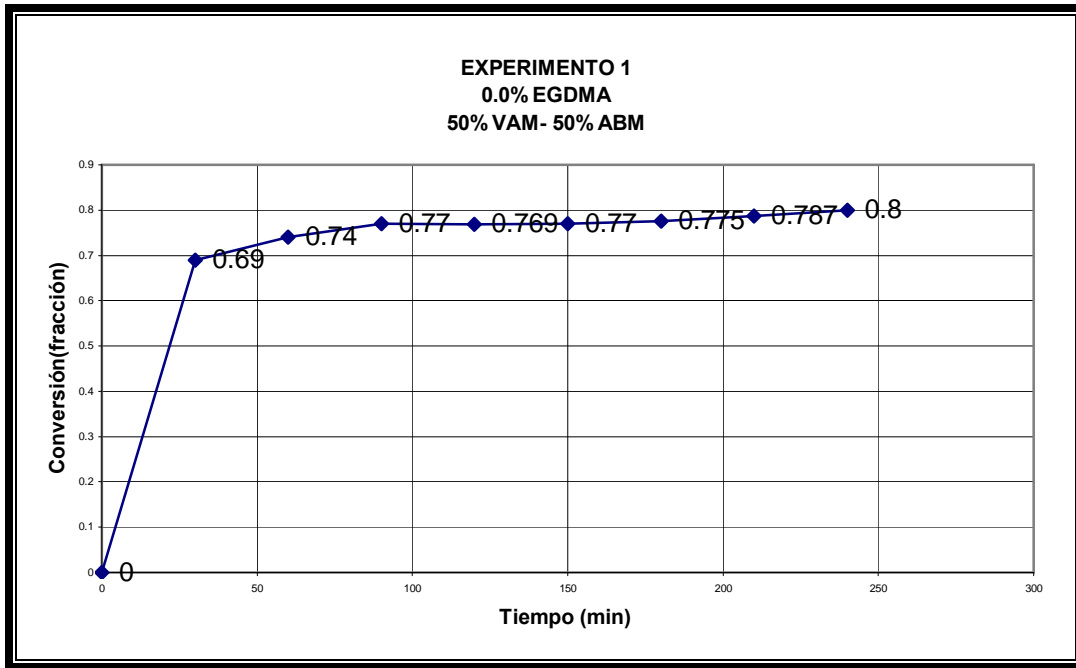
Resultados de la conversión											
% Entrecruzante (EGDMA)	0.0	0.5	1.0	1.0	0.0	0.5	1.0	0.0	0.5	1.0	1.0
% Monómeros VAM - ABM	50/50	50/50	50/50	50/50	40/60	40/60	40/60	60/40	60/40	60/40	60/40
% de Conversión											
Tiempo ( min )	Exp 1	Exp2b	Exp3	Exp3b	Exp 4	Exp 5	Exp 6	Exp 7	Exp 8	Exp 9	Exp 9b
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
30	0.69	0.7	0.02	0.67	0.58	0.65	0.81	0.7497	0.721	0.73	0.73
60	0.74	0.76	0.024	0.72	0.661	0.74	0.94	0.7322	0.74	0.835	0.81
90	0.77	0.74	0.04	0.716	0.69	0.65	0.82	0.7457	0.771	0.85	0.85
120	0.74	0.77	0.091	0.73	0.704	0.68	0.83	0.7851	0.777	0.87	0.87
150	0.77	0.832	0.115	0.81	0.707	0.68	0.82	0.8072	0.783	0.871	0.89
180	0.7	0.838	0.118	0.84	0.713	0.69	0.83	0.8192	0.79	0.871	0.88
210	0.72	0.836	0.143	0.844	0.712	0.69	0.82	0.8172	0.789	0.872	0.94
240	0.8	0.838	0.167	0.85	0.724	0.7	0.82	0.8141	0.796	0.873	0.95

Los experimentos 1,3 y 9 se repitieron con los siguientes argumentos experimentales. Repetición del experimento 1 para ver la reproducibilidad de los experimentos. Repetición del experimento 3 para ver la influencia una Atmósfera sin nitrógeno pero con oxígeno. Repetición del experimento 9 por que se utilizo el emulsificante en fase líquida y el copolímero se precipito repentinamente dando otros resultados diferentes que se mencionan en las conclusiones, formándose una especie de espuma.

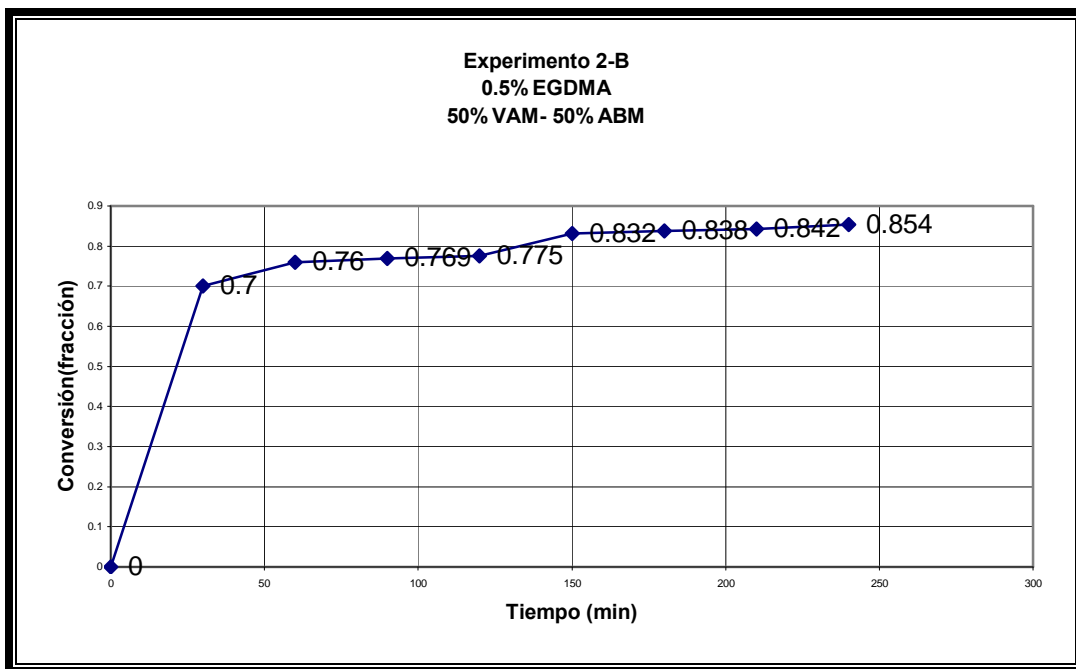
Ahora se mostrarán los resultados en forma gráfica en las figuras 22 a la 33. En el eje de las abcisas se representa el tiempo en minutos desde  $t = 0$  y en el de las ordenadas se presenta la conversión en fracción.

En cada experimento se muestra el porcentaje utilizado de monómeros primero referida al acetato de vinilo y acrilato de butilo en ese orden.

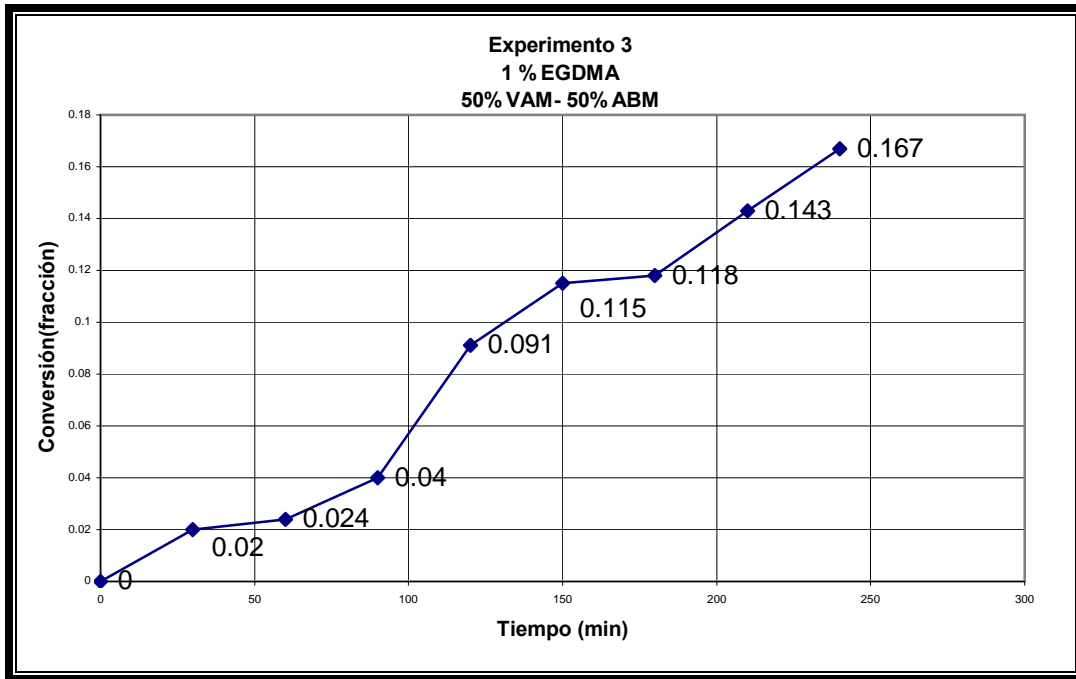
**Figura 22.** Grafica de conversión al 50%-50% de monómeros y 0 % de entrecruzante.



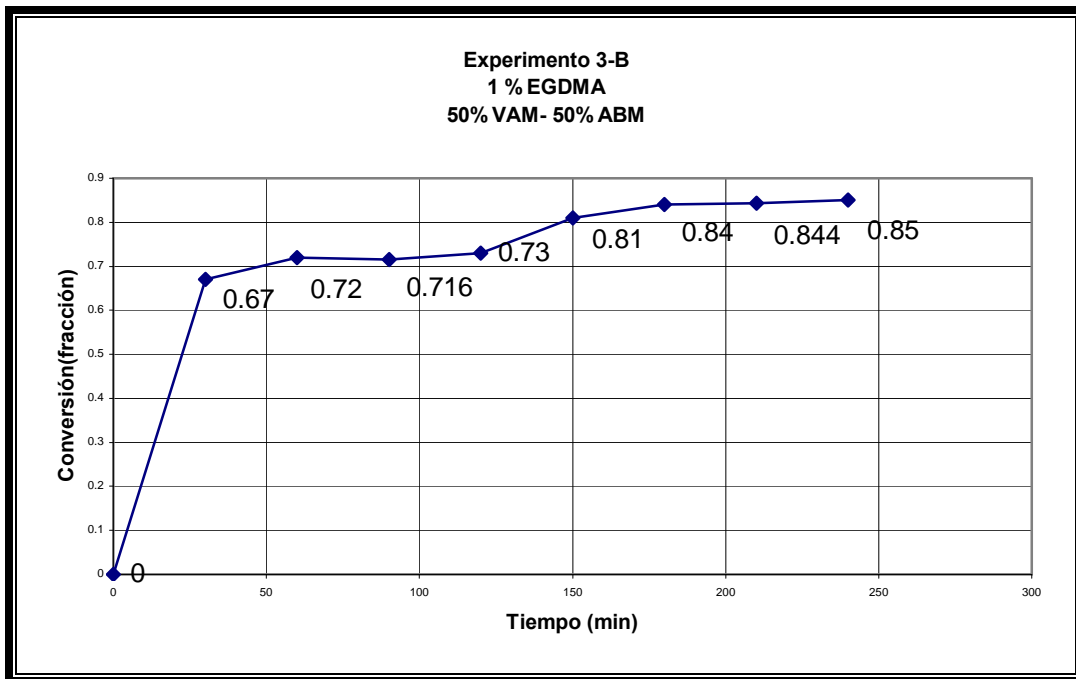
**Figura 23.** Grafica de conversión al 50%-50% de monómeros y 0.5 % de entrecruzante.



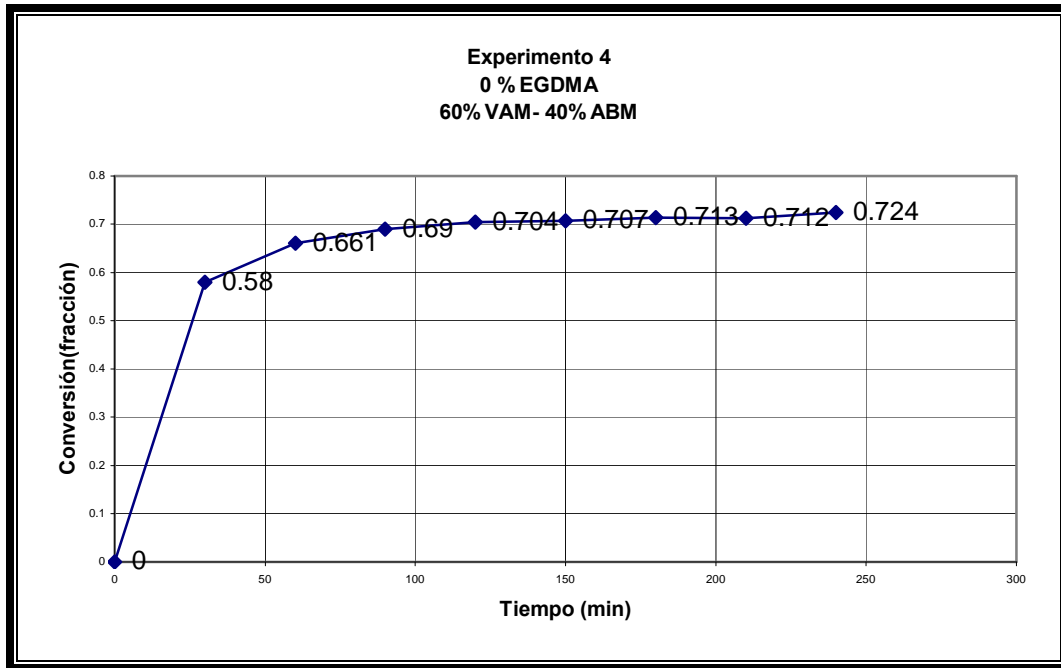
**Figura 24.** Grafica de conversión al 50%-50% de monómeros y 1 % de entrecruzante sin atmósfera de nitrógeno.



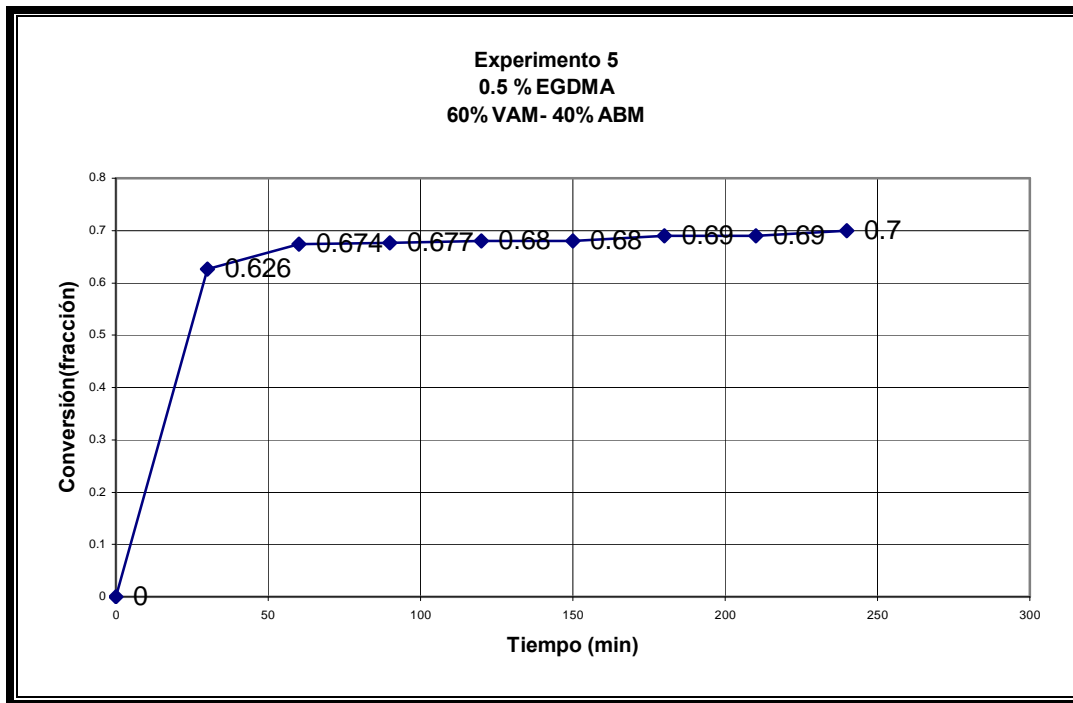
**Figura 25.** Grafica de conversión al 50%-50% de monómeros y 1% entrecruzante con atmósfera de nitrógeno. Repetición del experimento 3.



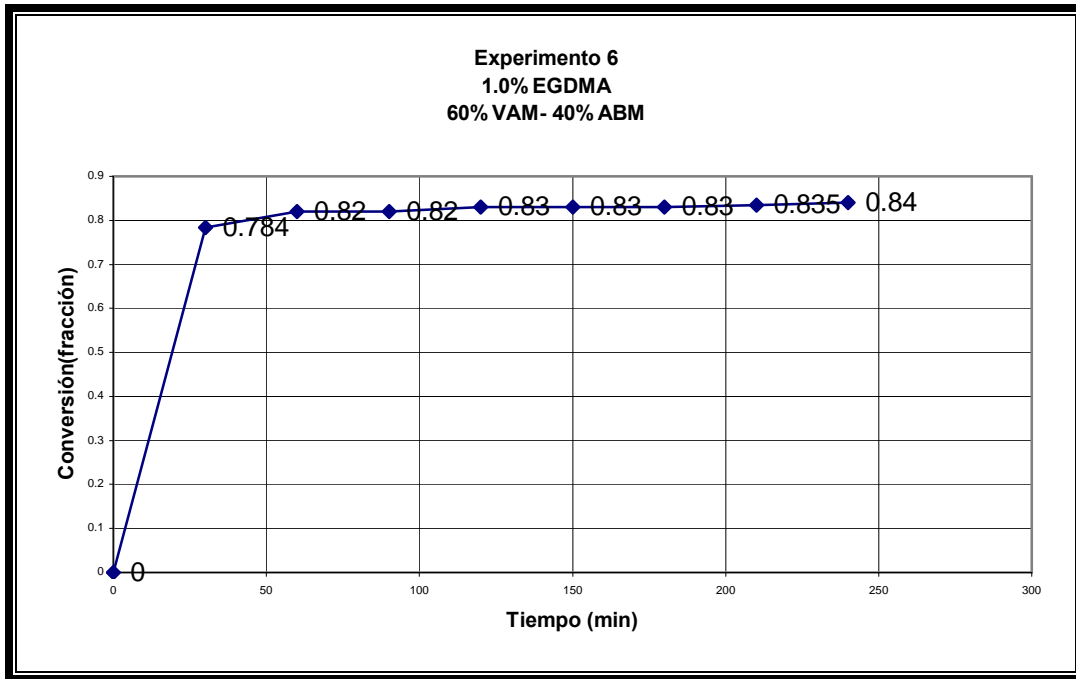
**Figura 26.** Grafica de conversión al 60%-40% de monómeros y 0 % de entrecruzante.



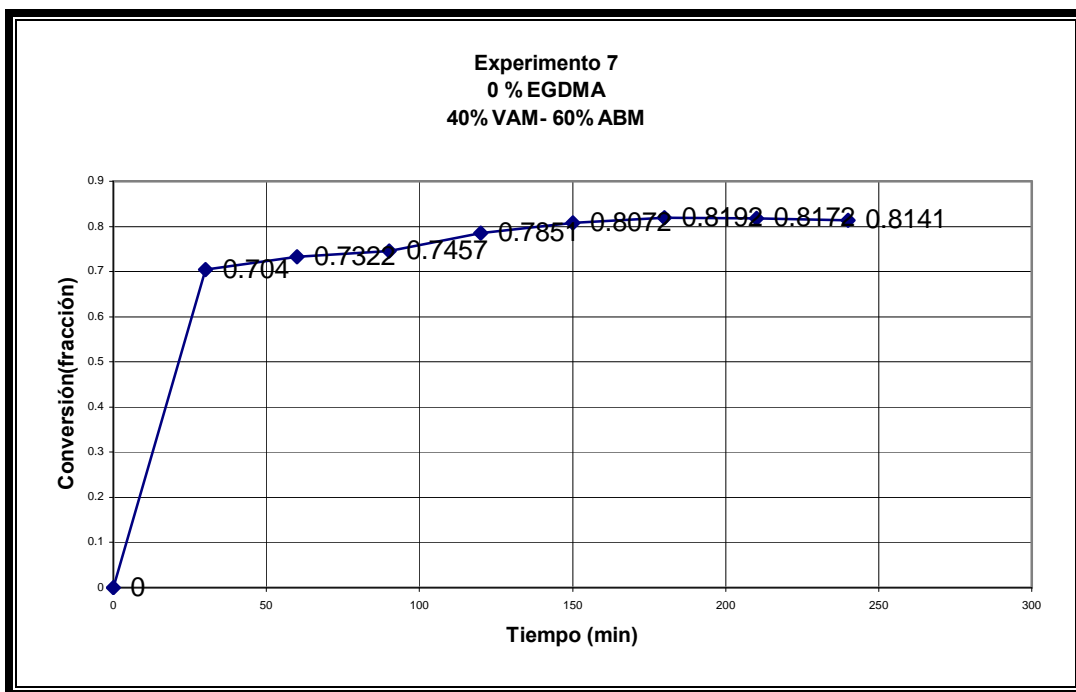
**Figura 27.** Grafica de conversión al 60%-40% de monómeros y 0.5 % de entrecruzante.



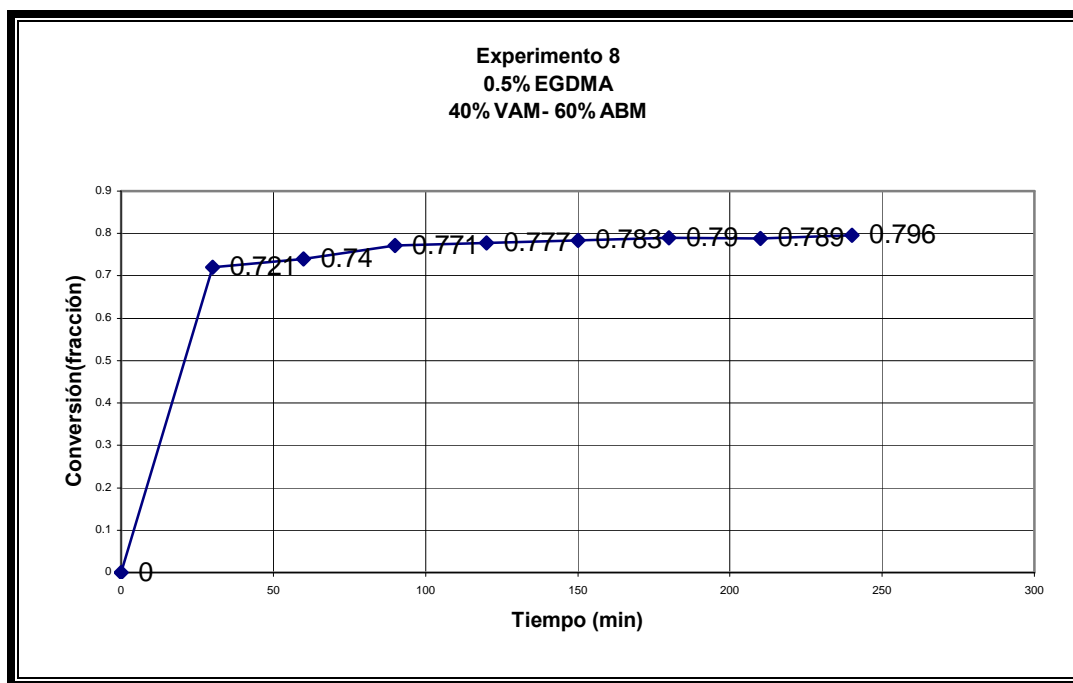
**Figura 28.** Grafica de conversión al 60%-40% de monómeros y 1 % de entrecruzante.



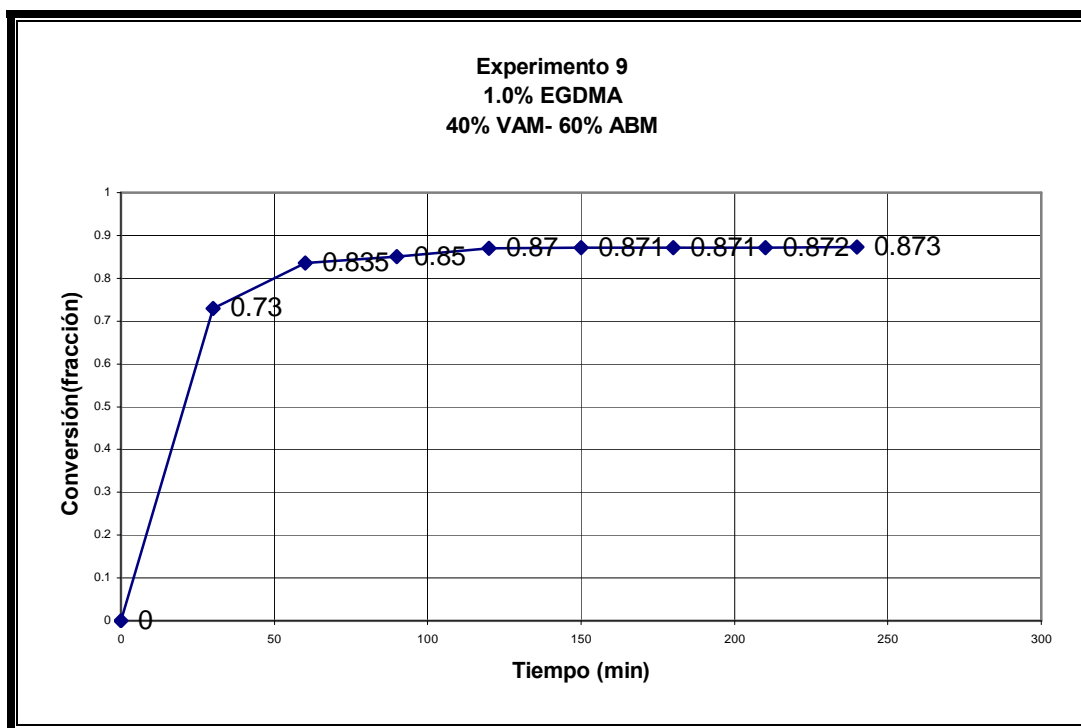
**Figura 29.** Grafica de conversión al 40%-60% de monómeros y 0 % de entrecruzante



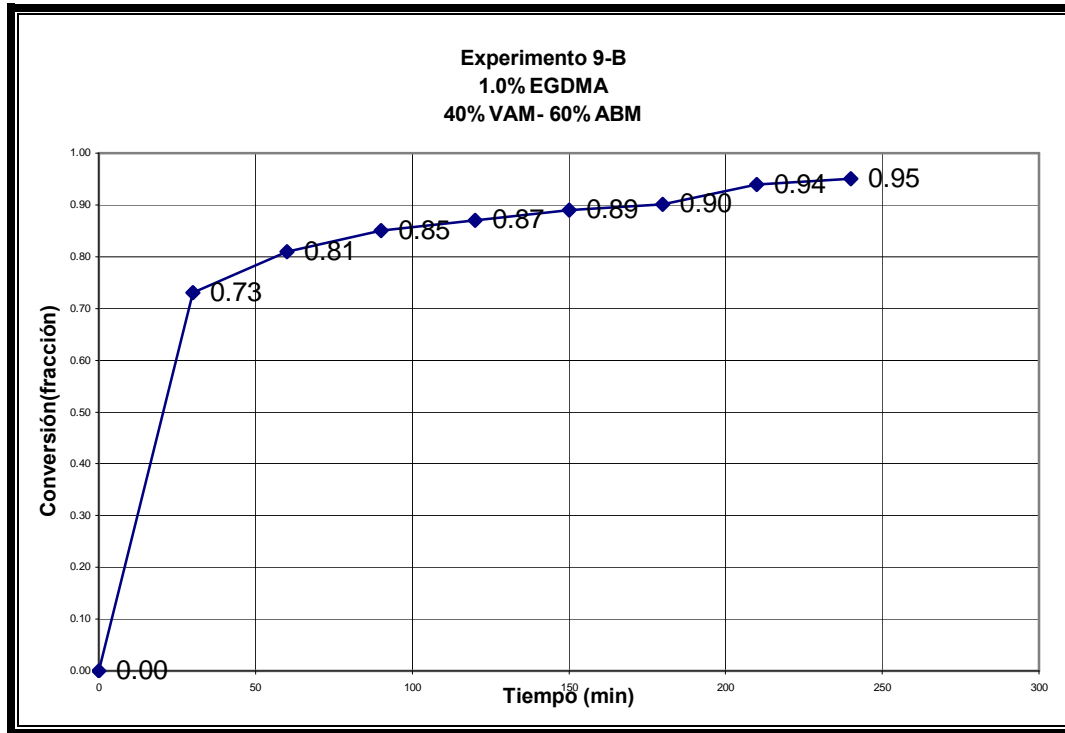
**Figura 30.** Grafica de conversión al 40%-60% de monómeros y 0.5 % de entrecruzante



**Figura 31.** Grafica de conversión al 40%-60% de monómeros y 1 % de entrecruzante

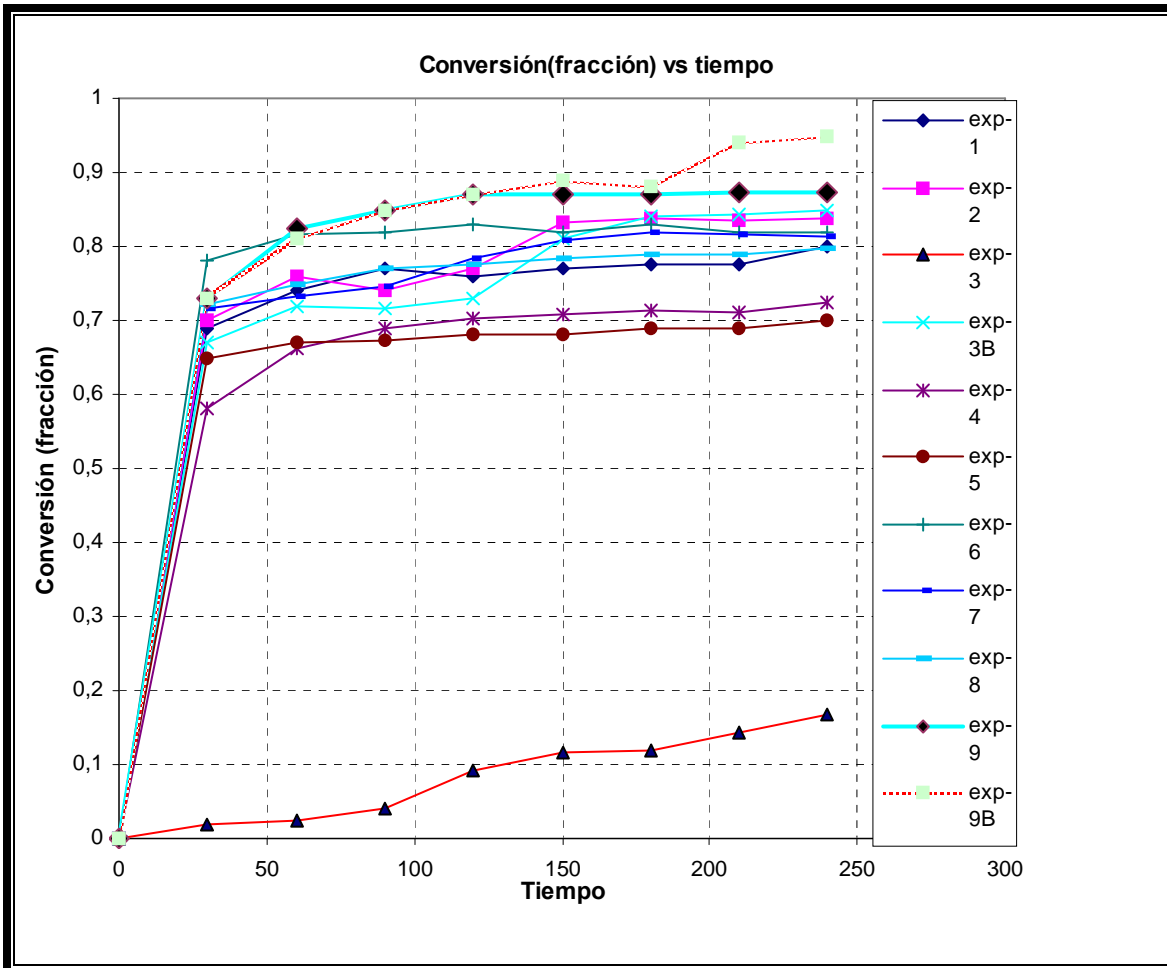


**Figura 32.** Grafica de conversión al 40%-60% de monómeros y 1 % de entrecruzante, repetición del experimento 9. Aquí es donde se encuentra el máximo porcentaje de conversión de todos los experimentos alcanzando el 95 %.





**Figura 33.** Gráfica comparativa de todos los experimentos de conversión contra tiempo donde se aprecia la rapidez de iniciación.



## 4.3 Entrecruzamiento

Ahora se mostrarán los resultados en forma tabulada de los experimentos 1 al 9, pero no se incluyen el número 2 y 3 ya que estos fueron los que se desviaron del diseño de experimentos y se encontraron aspectos interesantes que se describen posteriormente en el análisis de resultados.

Se tomaron en cuenta las siguientes variables para el calculo del porcentaje de entrecruzamiento :

1. Se tomo el peso inicial de la muestra contenida en el cartucho.

$$\text{Peso húmedo} = W_{xe}$$

2. Después de 48 horas se procedió a secar la muestra final en la estufa y se pesó el sólido seco.

$$\text{Peso seco} = W_{xf}$$

El porcentaje de entrecruzamiento se calculó con la siguiente ecuación :

$$\text{Entrecruzamiento} = \frac{W_{xe}}{W_{xf}} * 100 \dots\dots\dots\text{Ecuación 29}$$

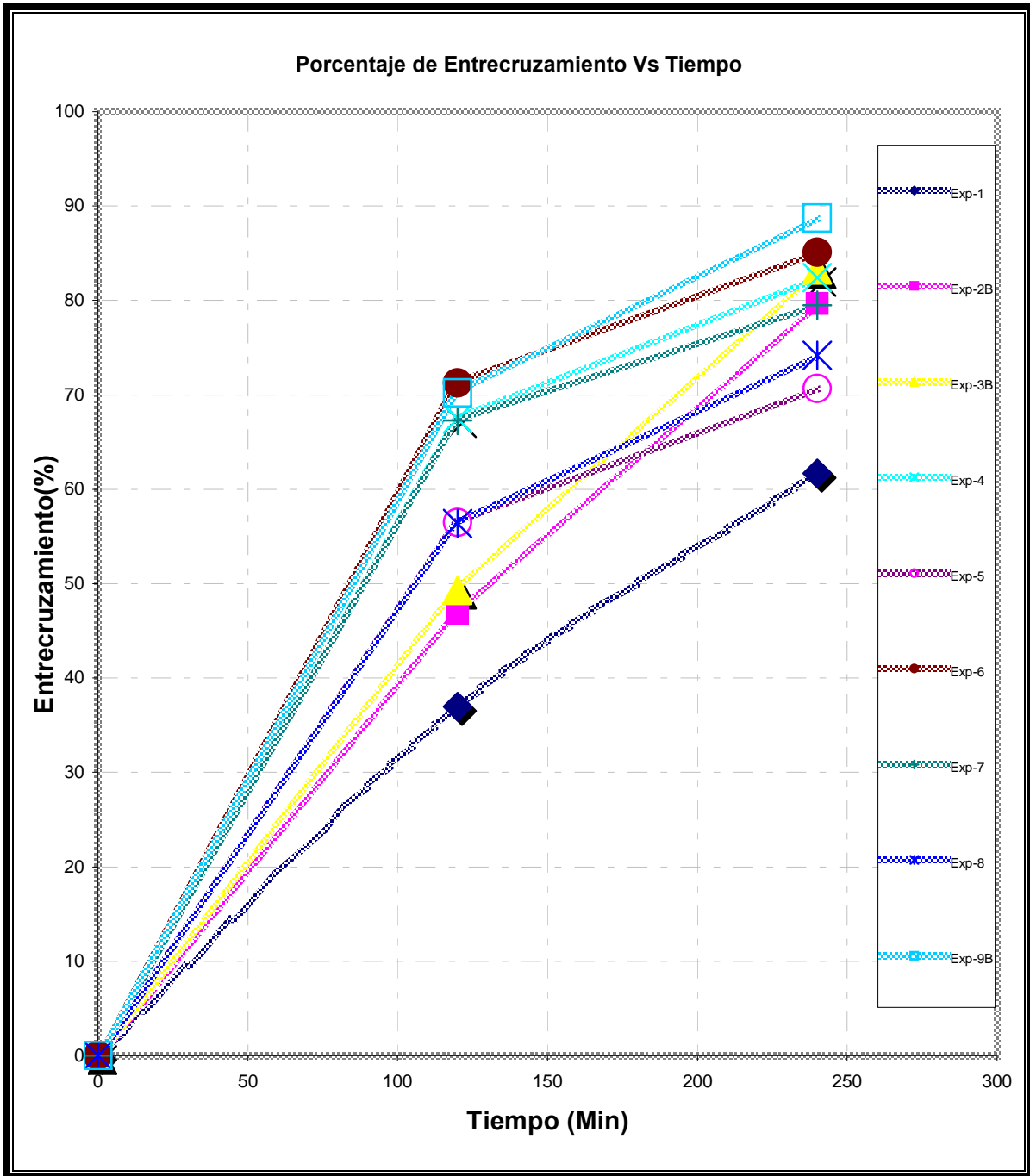
Obteniéndose los siguientes resultados que se muestran en la figura 34.

**Figura 34.** Resultados del entrecruzamiento con la ecuación 28 al inicio de la reacción  $t = 0$ , a los 120 minutos que se tomaron como la mitad de la reacción  $t = 2$  horas y a los 240 minutos cuando termino la reacción  $t = 4$  horas.

Entrecruzamiento									
Tiempo( min )	Exp 1	Exp 2	Exp 3-B	Exp 4	Exp 5	Exp6	Exp7	Exp8	Exp 9-b
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
120	37	46.8	49.3	67.47	56.475	71.25	67.3	56.34	70.2
240	61.7	79.9	82.4	74.2	70.7	85.1	82.4	82.1	88.7

Ahora se verá en forma gráfica el comportamiento del polímero cuando se agrega el agente de entrecruzamiento en los experimentos del 1 al 9. En el eje  $x$  se encuentra el tiempo en minutos y en el eje  $y$  el porcentaje de entrecruzamiento calculado con la ecuación 28 como se muestra en la figura 35.

**Figura 35.** Se grafica el porcentaje de entrecruzamiento obtenido en la técnica de extracción contra el tiempo.



## 4.4 Temperatura de transición vítrea

Se calcularon los valores de la Tg teórica con la ecuación de Fox para reportada en la literatura para un copolímero.

$$\frac{1}{T_g} = \frac{W_i}{T_{g_i}} + \frac{W_j}{T_{g_j}} \dots\dots\dots \text{Ecuación 30}$$

Donde

- Wi es la fracción peso de monómero en la reacción.
- Wj es la fracción peso del otro monómero en la reacción
- Tg es la temperatura de transición vítrea para el polímero i, j.

Los datos de las temperaturas de transición vítrea para el poliacetato de vinilo y poliacrilato de butilo puros son:

Tg ABM = 219 ° K  
Tg AVM = 305 ° K.

Con estos datos se procedió a calcular la Tg del copolímero aplicando la ecuación 30 en las tres diferentes series de experimentos de composición 40%-60%,50%-50% y 60%-40% de monómeros en la reacción.

### 3.1 Serie 2

$$\frac{1}{T_{g(40/60)}} = \frac{0.4}{219} + \frac{0.6}{305} = 3.8 \exp^{-3} \text{ y } T_g = 264 \text{ ° K} = -9.4 \text{ ° C}$$

### 3.2 Serie 1

$$\frac{1}{T_{g(50/50)}} = \frac{0.50}{219} + \frac{0.50}{305} = 3.9 \exp^{-3} \text{ y } T_g = 256 \text{ ° K} = -18.0 \text{ ° C}$$

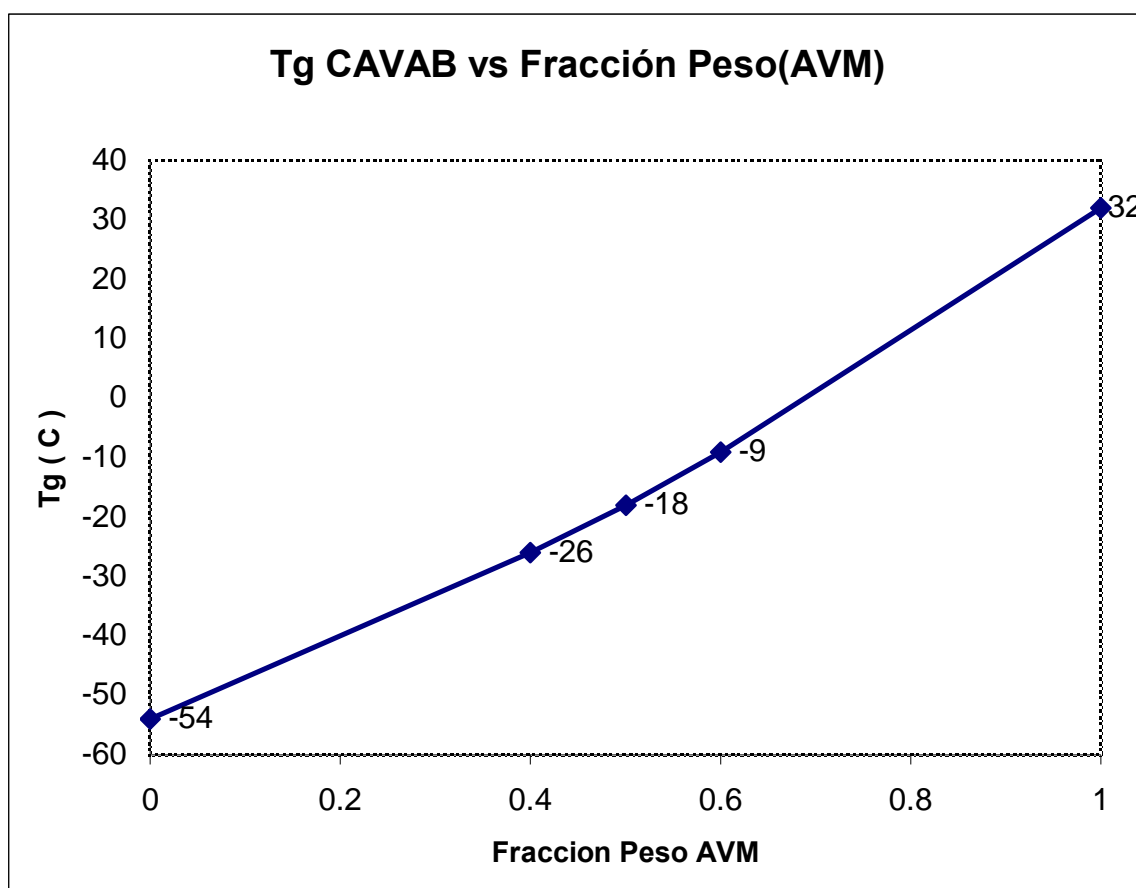
### Serie 3

$$\frac{1}{T_{g(60/40)}} = \frac{0.60}{219} + \frac{0.40}{305} = 4.0 \exp^{-3} \text{ y } T_g = 247 \text{ ° K} = -26.0 \text{ ° C}$$



Se graficó la Tg del copolímero en sus tres diferentes composiciones diseñadas (series 1,2 y 3) y la Tg de cada uno de los componentes, con la que se podría predecir la Tg a cualquier composición en la figura 36.

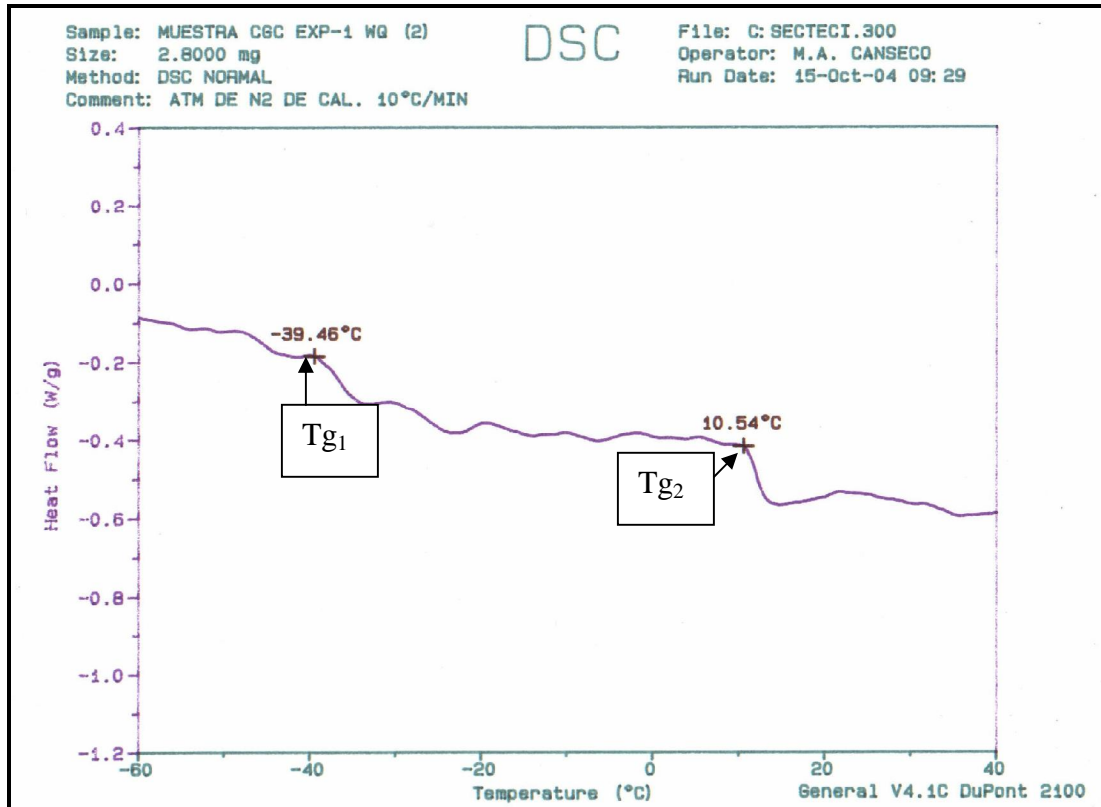
**Figura 36.** Gráfica de Tg teórica contra la fracción peso del copolímero. Se tomaron las Tg de los componentes puros y las Tg de las series 1,2 y 3 calculadas con la ecuación de Fox ( ecuación 30) .



## Efecto Del Entrecruzante Sobre La Tg

Se calculan los valores experimentales de la Tg como el promedio de los valores Tg<sub>1</sub> y Tg<sub>2</sub> encontrados en las graficas DSC del anexo C para cada uno de los experimentos (ver figura 37) y se tabulan estos valores promedio en la figura 38.

**Figura 37.** Grafica DSC del experimento 1 con valor de Tg<sub>1</sub> = -39.46 C y Tg<sub>2</sub> = 10.54 C, Tg promedio = -14.5 C.



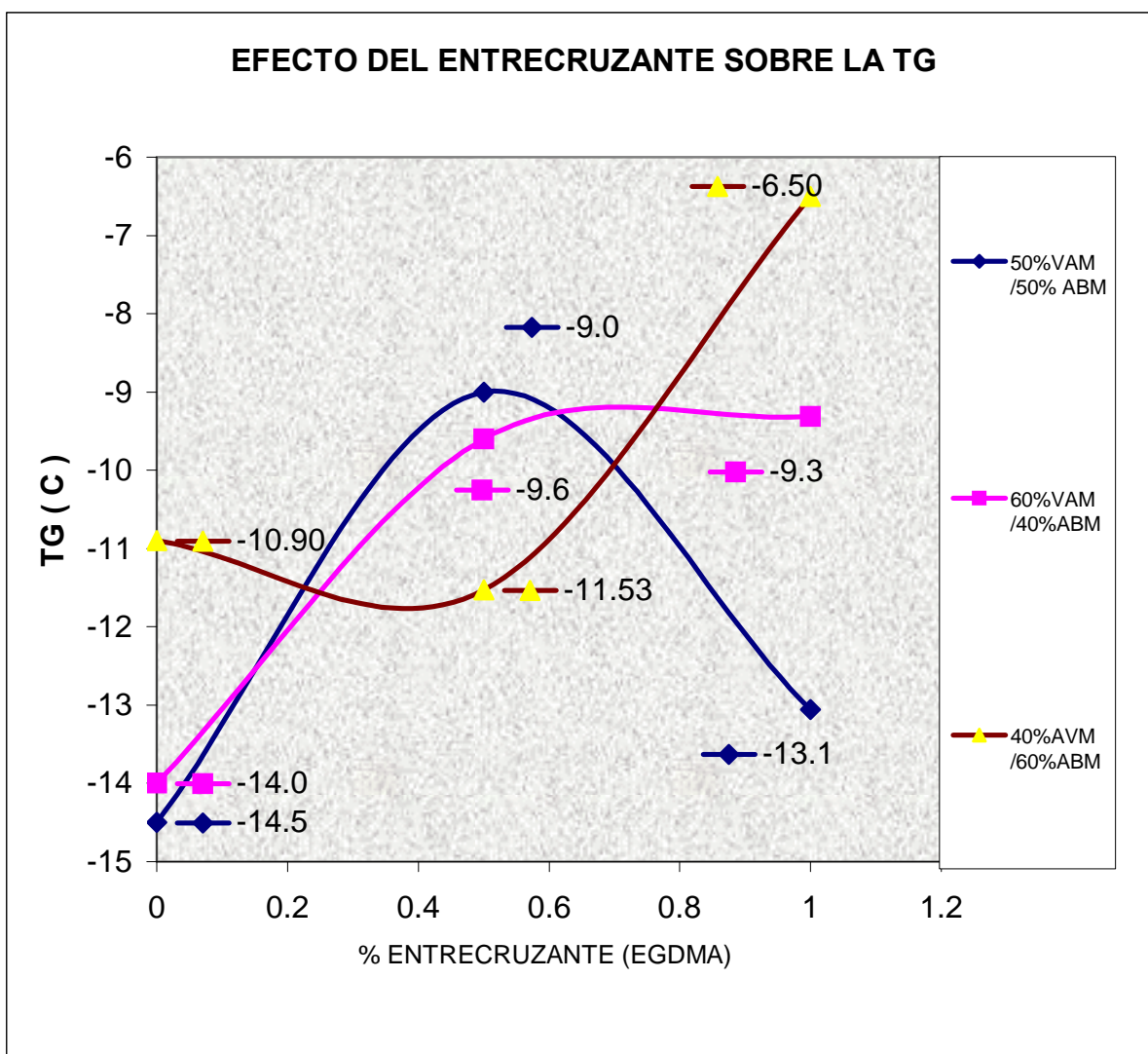
**Figura 38.** Valores experimentales de la Tg encontrados por la técnica DSC y calculo de las Tg promedio de cada experimento.

3.2.1 Experimentos	3.2.2 Y % EGDMA	Tg <sub>1</sub> (anexo C) °C	Tg <sub>2</sub> (anexo C) °C	Tg Media °C
4	Serie 1			
	1 (0%)	-39.5	10.5	-14.5
	2b (0.5%)	-28.1	10.1	-9.0
	3b (1%)	-35.7	9.4	-13.1
5	Serie 2			
	4 (0%)	-40.0	12.1	-14.0
	5 (0.5%)	-28.8	9.6	-9.6
	6 (1%)	-27.2	8.5	-9.3
6	Serie 3			
	7 (0%)	-29.4	7.7	-10.9
	8 (0.5%)	-30	7	-11.5
	9b (1%)	-21.6	8.5	-6.5
			7	

Ahora se mostrarán gráficamente los valores experimentales de la Tg contra el porcentaje de entrecruzante en relación al peso de monómeros utilizados en la figura 39 y el resumen de valores para la grafica de la tabla siguiente.

Eje X	%EGDMA	Serie 1 Tg (°C)	Serie 2 Tg (°C)	Serie 3 Tg (°C)
	0.0 %	-14.5	-14.0	-10.9
	0.5 %	-9.0	-9.6	-14.5
	1.0 %	-13.1	-9.3	-6.5

**Figura 39** . En el eje x se localiza el porcentaje de EGDMA y en el eje y los valores de la Tg por series de experimentos.





## 4.5 Propiedades Mecánicas

En este capítulo se mostrarán los resultados experimentales de las pruebas mecánicas y la correlación del agente de entrecruzamiento con cada una de las variables más importantes del análisis mecánico como el Módulo de Young, Tensión a la carga y la deformación unitaria.

Los resultados experimentales de estas pruebas se llevaron a cabo en el Instron. Para el primer experimento solo se hicieron dos 2 probetas ya que la mayor parte del copolímero se quemó y no se pudieron hacer las 5 probetas que se habían planteado<sup>4</sup>. Los resultados del experimento 1 se muestran en la figura 40 donde se muestran los valores de Tensión, módulo y deformación.

Los resultados en forma gráfica se muestran en la figura 41. En el eje x se localiza la deformación (%) y en el eje y la tensión aplicada a las 2 probetas del experimento 1, serie 1 en Mega Pascales (MPa) donde se utilizó el 50%-50% de los monómeros.

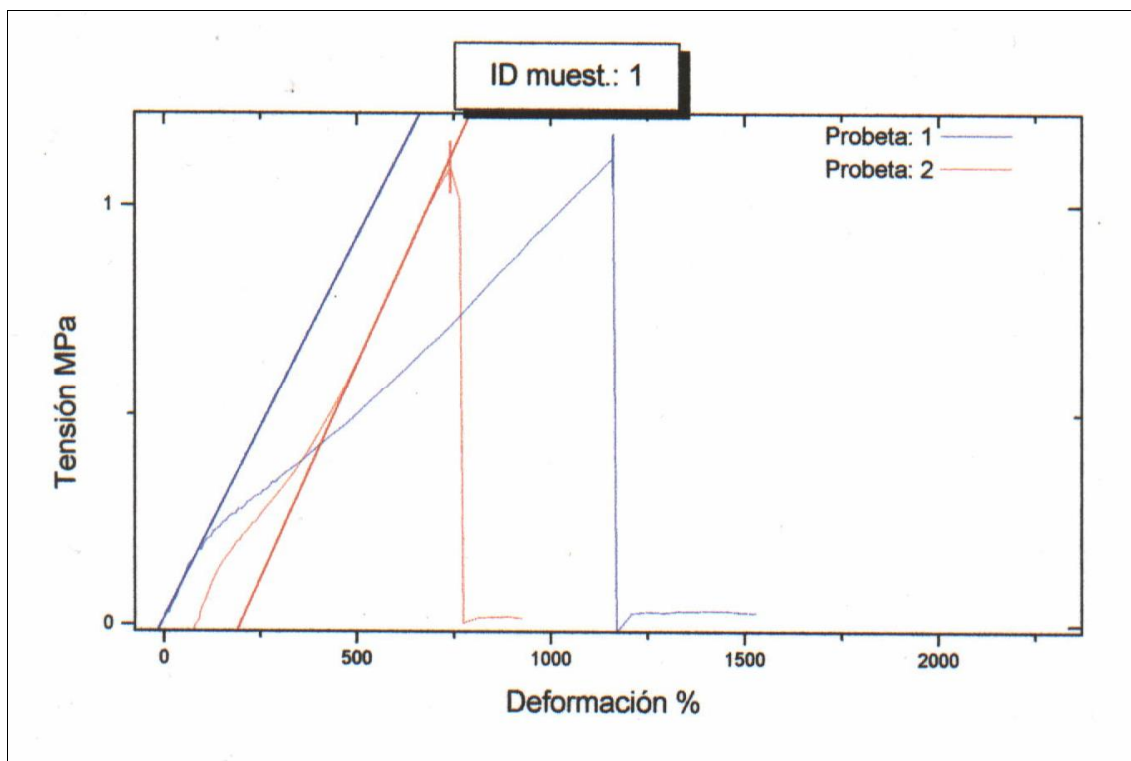
**Figura 40.** Resultados de las pruebas mecánicas. Módulo de Young, Tensión y deformación para el experimento 1.

Experimento 1 Probetas 2	Módulo Young (Mpa)	Tensión carga máxima (Mpa)	Deform. punto de ruptura (%)	Deform. en punto ruptura (mm/mm)	Tensión punto ruptura (MPa)	Tensión carga última (MPa)	Deform. carga última (%)
1	0.182	1.108	1160.739	11.607	1.108	1.108	1160.739
2	0.204	1.090	664.430	6.644	1.090	1.090	664.430
Media	0.193	1.099	912.585	9.126	1.099	1.099	912.585
D.E.	0.016	0.013	350.943	3.509	0.013	0.013	350.943
C.V.	8.384	1.166	38.456	38.456	1.166	1.166	38.456
Mediana	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Media +2.00	0.225	1.125	1614.471	16.145	1.125	1.125	1614.471
DE	0.161	1.074	210.698	2.107	1.074	1.074	210.698
Media -2.00	0.182	1.090	664.430	6.644	1.090	1.090	664.430
DE	0.204	1.108	1160.739	11.607	1.108	1.108	1160.739
Mínimo							
Máximo							

<sup>4</sup> Los resultados correspondientes a los experimentos 2 al 9 se encuentran en el Anexo D Propiedades Mecánicas.



**Figura 41.** Gráfica del experimento 1 sometido a las pruebas mecánicas de Tensión en la máquina Instron ubicada en el Instituto de Investigación en Materiales de la UNAM. El valor promedio del Modulo de young es de 0.2 MPa, la deformación es de 912 % y la tensión de 1.1 MPa.



Correlación de las propiedades mecánicas.

Se promediaron los valores encontrados para el Módulo de Young, Tensión y Deformación de los resultados localizados en las graficas del Anexo D, para correlacionar la síntesis del copolímero y la acción del agente de entrecruzamiento como posible modificador de las propiedades mecánicas del copolímero CAVAB como se muestra en la figura 42.

Se muestra la gráfica del Módulo de Young contra el agente de entrecruzamiento en la figura 44, basada en los datos de la figura 43. Donde se observa que al aumentar el porcentaje de entrecruzante aumenta el Módulo de Young considerablemente desde 0.193 MPa en ausencia del agente de entrecruzamiento hasta 0.368 MPa cuando se utiliza el 1% del agente para los experimentos de la serie 1. Lo que significa un incremento de 90%, 361% y 207% en las series 1,2,3 respectivamente en el Modulo de Young.

**Figura 42.** Resumen de los valores encontrados para el Módulo de Young, tensión y Deformación de los experimentos 1 al 9.

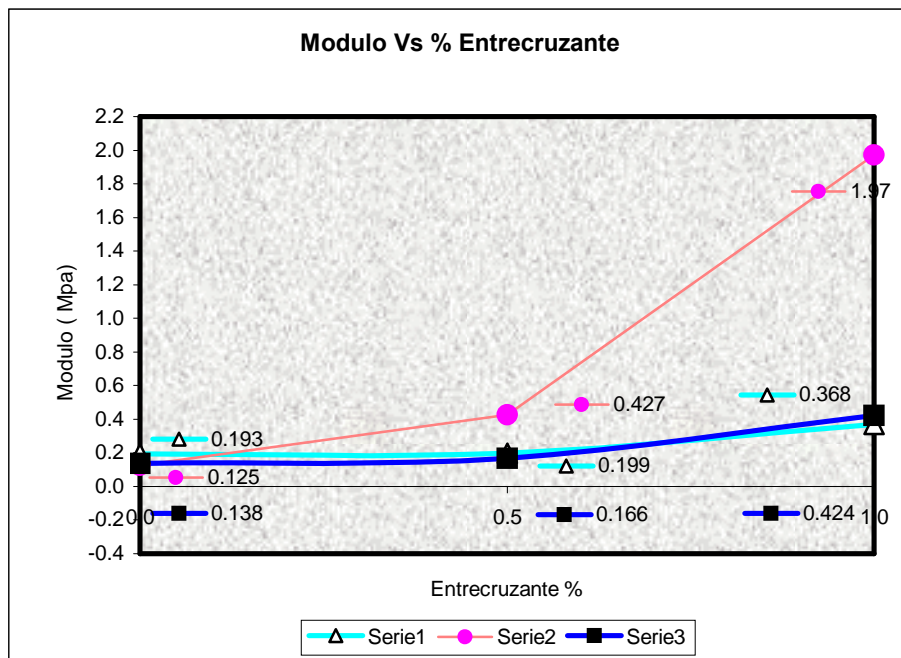
	EGDMA (%)	Modulo De Young (MPa)	Tensión Carga Máxima (MPa)	Deformación (%)	Deformación Punto Ruptura (%)	Tensión Punto Ruptura (MPa)	Tensión Carga Ultima (MPa)	Deformación Carga Ultima (%)
Exp. 1	0.0	0.193	1.1	913	9.1	1.1	1.1	913
Exp. 2	0.5	0.199	1.0	818	8.3	0.9	1.0	827.2
Exp. 3b	1.0	0.368	2.0	747	8.7	2.0	1.6	867.2
Exp. 4 <sup>5</sup>	0.0	---	---	---	---	---	---	---
Exp. 5	0.5	0.427	1.65	480	4.8	1.6	1.2	480.3
Exp. 6	1.0	1.970	4.2	368	2.7	5.5	5.5	272.2
Exp. 7	0.0	0.138	0.9	1529	15.3	0.9	0.9	1529.0
Exp. 8	0.5	0.166	1.1	873	8.7	1.1	0.8	872.6
Exp. 9b	1.0	0.424	3.3	534	10.7	3.3	3.3	1068.7

**Figura 43.** Tabla de valores encontrados para el Módulo de Young (tercera columna de la figura 42) correlacionados con los tres niveles de entrecruzante utilizados en el diseño de experimentos.

EGDMA (%)	MÓDULO YOUNG (Mpa)		
	SERIE 1	SERIE 2	SERIE 3
Nivel 1      0.0 %	Exp. 1 = 0.193	Exp. 4 <sup>5</sup> = ---	Exp. 7 = 0.138
Nivel 2      0.5 %	Exp. 2 = 0.199	Exp. 5 = 0.427	Exp. 8 = 0.166
Nivel 3      1.0 %	Exp. 3 = 0.368	Exp.6 = 1.970	Exp. 9 = 0.424

<sup>5</sup> No se obtuvieron las probetas de este experimento debido a que se quemaron las muestras de copolímero y no se realizaron las pruebas mecánicas.

**Figura 44.** Gráfica donde se aprecia la relación entre el Módulo de Young y el agente de entrecruzamiento.

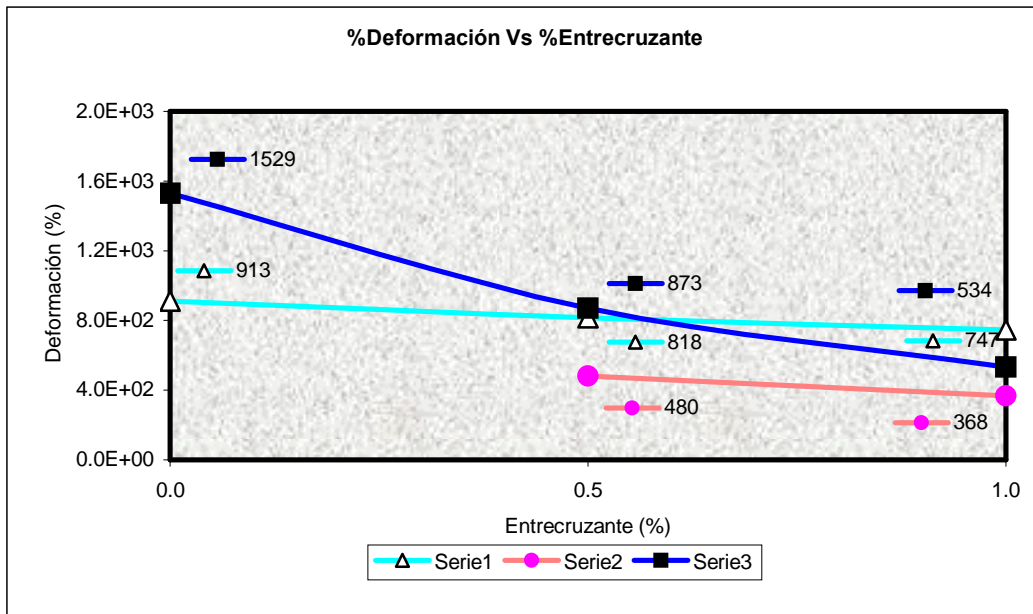


Se muestran ahora los valores del porcentaje de la deformación unitaria contra el porcentaje de entrecruzamiento en la figura 45. Donde se ven incrementos directamente proporcionales de la Deformación para las tres series de experimentos. En la figura 46 se muestra la grafica y la tendencia del polímero hacia una mayor resistencia a la deformación conforme aumenta el porcentaje de entrecruzante como se planteó en la hipótesis.

**Figura 45.** Tabla de valores encontrados para la Deformación unitaria (quinta columna de la figura 42) correlacionados con los tres niveles de entrecruzante utilizados en el diseño de experimentos.

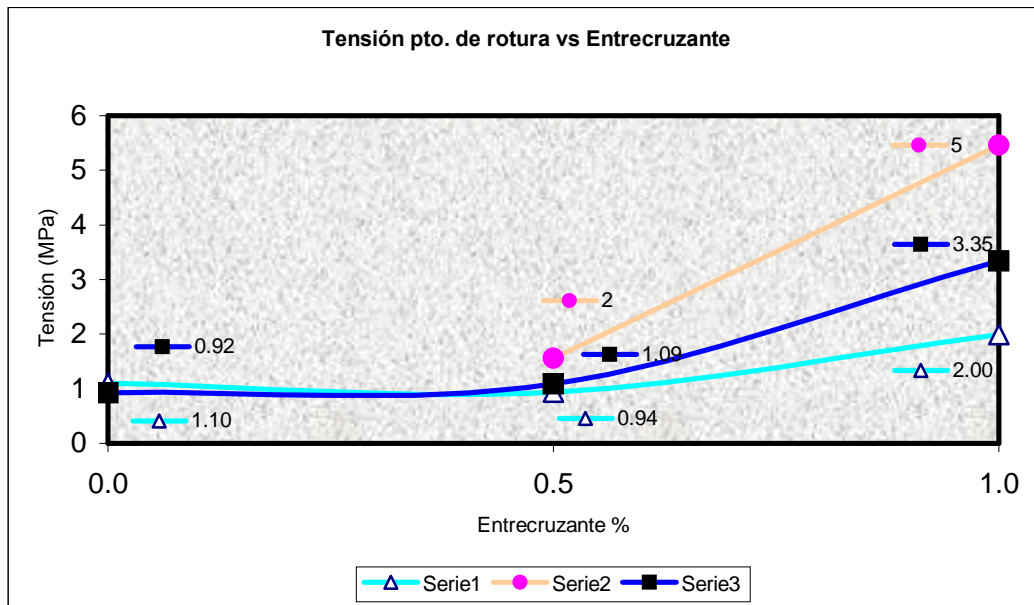
EGDMA (%)		DEFORMACIÓN (%)		
		SERIE 1	SERIE 2	SERIE 3
Nivel 1	0.0 %	Exp. 1 = 913	Exp. 4 = ---	Exp. 7 = 1529
Nivel 2	0.5 %	Exp. 2 = 818	Exp. 5 = 480	Exp. 8 = 873
Nivel 3	1.0 %	Exp. 3 = 747	Exp.6 = 368	Exp. 9 = 534

**Figura 46.** Gráfica donde se aprecia la relación entre la Deformación unitaria y el agente de entrecruzamiento.

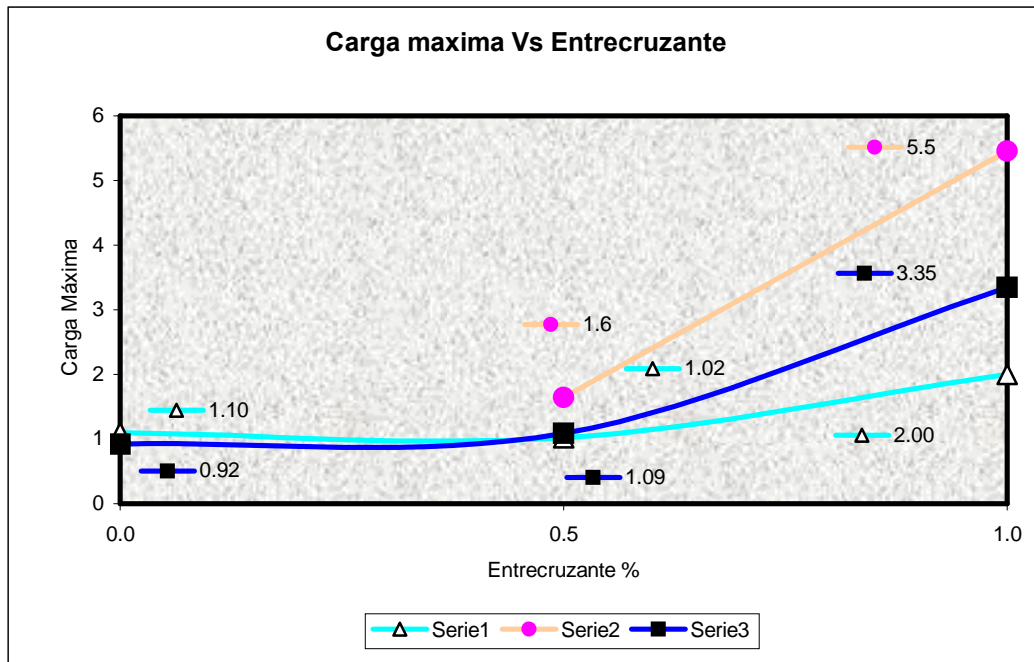


Se presentan ahora todas las graficas que faltan en el análisis de las propiedades mecánicas siguiendo un procedimiento similar al del Módulo de Young y la Deformación unitaria graficados contra el agente de entrecruzamiento en las figuras 47 a la 50. Todos los datos fueron tomados de los promedios encontrados en el anexo D.

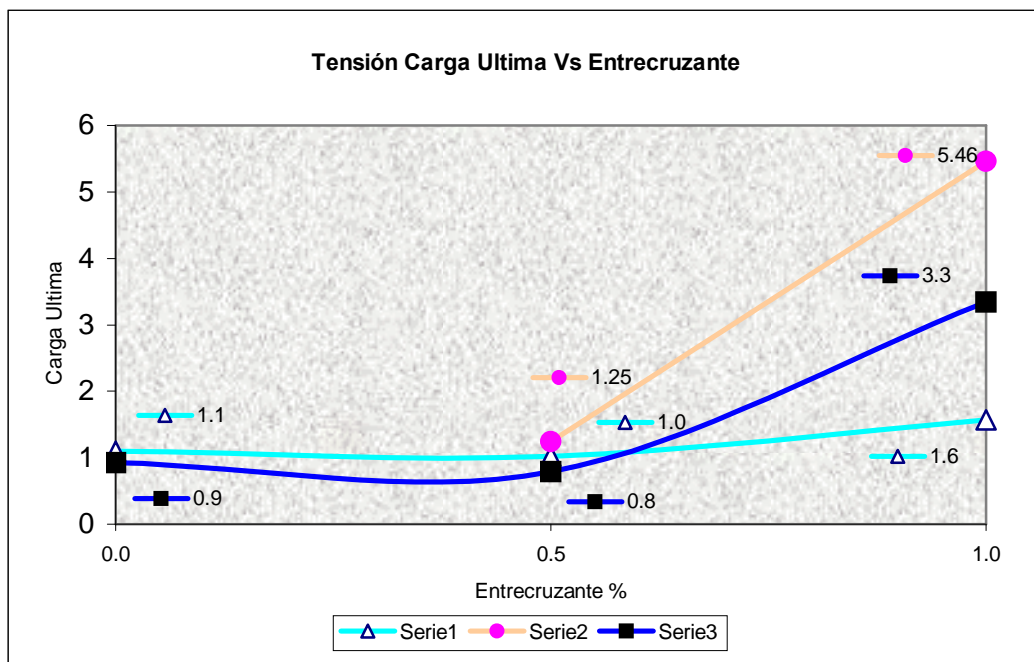
**Figura 47.** Gráfica donde se aprecia la relación entre la Tensión en el punto de rotura y agente de entrecruzamiento.



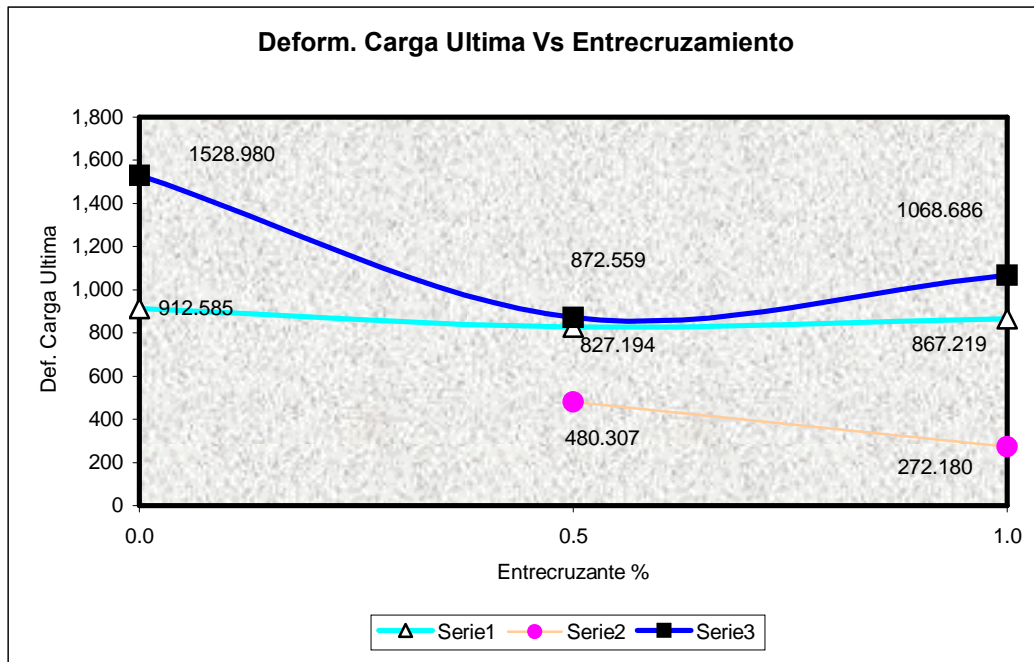
**Figura 48.** Gráfica donde se aprecia la relación entre la Carga Máxima y el agente de entrecruzamiento.



**Figura 49.** Gráfica donde se aprecia la relación entre la Tensión de la Carga última y el agente de entrecruzamiento.



**Figura 50.** Gráfica donde se aprecia la relación entre la deformación de la Carga última y el agente de entrecruzamiento.



## 4.6 Análisis de resultados, discusión

### 4.6.1 Análisis de la Conversión

Se pueden observar tres etapas de crecimiento de sólidos en el proceso de copolimerización y por consiguiente en la conversión. En la primera etapa de reacción para todos los experimentos se obtienen los sólidos rápidamente en la primera media hora de reacción debido a la alta solubilidad del acetato de vinilo.

En la segunda etapa se observa un incremento muy pequeño pero constante en la conversión hasta llegar al punto final. La tercera etapa consiste en la terminación de la polimerización obteniéndose el máximo para el experimento 9B.

No hay variación significativa en la conversión respecto al iniciador y el entrecruzante, pero sí hay una fuerte dependencia con el nitrógeno ya que se observa una muy baja conversión (no más de 0.167 %) en ausencia del gas inerte como se ve en la figura 24, ya que la reacción se inhibe con oxígeno. Otro aspecto interesante fue que al cambiar, por falta de material, el emulsificante sólido (LSS) a líquido (Lauril Sulfonato de sodio) por lo que se produjo una repentina coagulación del copolímero y se formó un tipo de espumado esponjoso y blando.

La más baja conversión se observa para la serie número dos (experimentos 4, 5 y 6 con el 50 % de cada uno de los monómeros) por que se utiliza una proporción mayor de acrilato de butilo ya que el acetato de vinilo es más reactivo. Los experimentos que tuvieron la más alta conversión fueron los que tenían el 60 % de VAM respecto a las primeras dos series, estos son los experimentos 7, 8 y 9B.

Se observa que la conversión más alta es proporcional a la concentración utilizada en el diseño de experimentos, esto es los experimentos 3, 6 y 9B. En todas las series se observa un crecimiento en el entrecruzamiento proporcional con la adición de entrecruzante, esto es que al aumentar la cantidad de entrecruzante aumenta el porcentaje de entrecruzamiento.

Los valores más altos de entrecruzamiento fueron en los experimentos 3B, 7 y 9B que tenían el 60 % de VAM como se vio también en la conversión. Se observa que hay una relación proporcional entre el aumento de entrecruzante y el entrecruzamiento.

Al analizar las muestras después de secarlas se observó un olor a vinagre y se notó además que las bolsas de plástico utilizadas para este fin estaban húmedas. Por lo que se deduce que hubo alguna reacción adicional de descomposición en la copolimerización y se sugieren hacer más estudios. Se observó además que se debe trabajar con extrema precaución ya que el copolímero fue muy sensible a los residuos metálicos desprendidos de la propela de acero utilizada en el reactor.





## 4.6.2 Análisis del Entrecruzamiento

El iniciador no tiene un efecto notable en el entrecruzamiento sino solo en la conversión y la rapidez de iniciación.

La serie 1 de con 60% de acetato de vinilo es donde se obtiene el mas bajo nivel de entrecruzamiento sobre las demás series, pero donde se aprecia mejor la proporcionalidad entre el nivel de entrecruzante (EGDMA) con el nivel de entrecruzamiento.

Se encontró que en la serie uno el entrecruzante tiene un mayor efecto que en las demás series y el nivel mas alto de entrecruzamiento se obtiene en el experimento 9b, que corresponde a la serie 3 donde se obtuvo el mas alto grado de entrecruzamiento, cabe hacer notar que en esta serie fue donde se utilizo el mayor porcentaje de Acrilato de Butilo (60%).

En general se cumple lo que se planteo en la hipótesis, que al aumentar el entrecruzante aumentaría el entrecruzamiento.

## 4.6.3 Análisis Térmico DSC para determinar Tg.

Teóricamente con la ecuación de Fox se obtienen para la serie 1  $T_g = -18\text{ }^\circ\text{C}$ , para la serie 2  $T_g = -9.4\text{ }^\circ\text{C}$  y para la serie 3  $T_g = -26\text{ }^\circ\text{C}$  de la ecuación 30. Lo que significa que el copolímero tiene propiedades muy plásticas y se obtienen bajos valores de deformación y alta resistencia a la tensión así como alto Módulo de Young de acuerdo a la hipótesis planteada donde se esperaba una mejoría en las propiedades mecánicas del copolímero con entrecruzante.

Experimentalmente se encontró que para la serie 1  $T_g = -12\text{ }^\circ\text{C}$ , para la serie 2  $T_g = -10.9\text{ }^\circ\text{C}$  y para la serie 3  $T_g = -10\text{ }^\circ\text{C}$ . Lo que significa que la ecuación de Fox es solo una aproximación de los valores reales, considerando que hubo pequeñas desviaciones en el análisis experimental. Se muestra un cuadro comparativo de estos resultados.

Serie	Tg Teórica ( $^\circ\text{C}$ )	Tg Experimental ( $^\circ\text{C}$ )
1	-18	-12
2	-9.4	-10.9
3	-26	-10

Analizando los porcentajes de monómeros con un exceso de Acrilato de Butilo (serie 3) se obtiene la Tg mas baja en los experimentos 7,8 y 9 y esto concuerda con la tendencia a una mas baja Tg conforme aumenta la fracción del Acrilato de Butilo, ya que la Tg del Acrilato de Butilo puro es de  $-54\text{ }^\circ\text{C}$ .



## 4.6.4 Análisis de propiedades mecánicas

Se deduce de estas observaciones que el EGDMA funciona muy bien para el entrecruzamiento de este copolímero a bajas concentraciones, *mejorando notablemente* las propiedades mecánicas del copolímero.

Al graficar modulo contra entrecruzante se observa que el mas alto modulo se obtiene con el nivel mas alto de entrecruzante que era lo que se esperaba. La deformación va disminuyendo con el nivel de entrecruzante, entre mas entrecruzante la deformación se vuelve más pequeña debido a que el copolímero esta más fuertemente entrecruzado conforme ha avanzado el nivel de entrecruzamiento.

La tensión más alta en el punto de rotura también es mayor con el aumento de entrecruzante, por que *se requiere mas fuerza* por unidad de área para romper el copolímero con 1 % de entrecruzante que con 0 y 0.5 %.

Los datos obtenidos no son tan precisos y representativos por que se observaron algunas dificultades al moldear las probetas al aumentar la temperatura por arriba de los 120 °C ya que se quema el copolímero, y con un tiempo mayor a 10 minutos por lo que se regularon estas dos variables hasta encontrar el optimo que oscilo entre 5-10 minutos y de 110 a 120 °C.

Se presentaron problemas en el moldeo y corte del copolímero por lo que para algunos experimentos no se obtuvieron las cuatro muestras como mínimo para realizar las pruebas mecánicas para que tuviera consistencia el experimento, por lo que estas pruebas son parcialmente confiables en los experimentos 1, 6 y 7.

Se comprobó que el acetato de vinilo también entrecruza al final de la reacción y coadyuva al entrecruzamiento mejorando las propiedades mecánicas como se observa en las serie 2 experimentos 4,5 y 6 con 60 % de Acetato de vinilo.

Se pudieron controlar variables en el experimento para obtener mejorías en las propiedades de un material, el siguiente paso es escalar el experimento a nivel industrial para obtener mejores materiales con los estudios que se hicieron ya que se comprobó la eficacia de un diseño de experimentos.



## 4.7 Conclusiones

Como generación de conocimientos se pudo ver que se obtienen altos rendimientos solo en atmósfera inerte de nitrógeno y solo con una extremada precaución de no contaminar las reacciones con residuos de hierro. Se observan cambios en la rapidez de reacción y en la conversión con el aumento de iniciador, hasta cierto límite como se observó en este experimento, pero ello no significa un factor determinante ya que intervienen muchos otros factores como la temperatura, la composición de los polímeros en la reacción, los coeficientes de reactividades de los polímeros que determinan una deriva de composición.

Respecto al porcentaje de monómeros se obtienen mejores resultados en la conversión y propiedades mecánicas con 60 % de Acrilato de Butilo y 40 % de acetato de vinilo probablemente por que el acetato es muy soluble en agua además de las diferencias entre los coeficientes de reactividad.

Se pudo comprobar la llamada deriva de composición en los valores de la temperatura de transición vítrea, ya que se obtuvo un amplio rango de temperaturas donde se observan los cambios de fase y se dio seguimiento a este tipo de reacciones de copolimerización en reactores intermitentes.

Se comprueba que el EGDMA tiene varios efectos en el copolímero y se pudo correlacionar con las propiedades mecánicas donde se observó lo siguiente:

Aumenta el entrecruzamiento del copolímero.

Mejora propiedades mecánicas con 1 % de EGDMA y se obtiene un copolímero plástico y que presenta mayor resistencia a la tensión.

Mejora la resistencia a la deformación.

Se obtiene un alto valor de módulo de young proporcionalmente con el aumento de EGDMA.

Se comprueba la hipótesis planteada inicialmente donde se supone mejorarían todas las características mecánicas del copolímero, pero hay que tomar en cuenta también que por la reacción de transferencia al polímero ocurre un entrecruzamiento al final de la reacción.

Se mejoraron las propiedades mecánicas un 90%, 361% y 207% en las series 1,2,3 respectivamente en el Módulo de Young. Lo que significa una excelente opción utilizar EGDMA como entrecruzante del copolímero ( Valores obtenidos de la figura 42).

# Anexo A

## ASTM D-638. Prueba para la Caracterización De propiedades Elásticas de Plásticos

### I. ALCANCE

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

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

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

### II. USOS

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

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

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

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

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

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

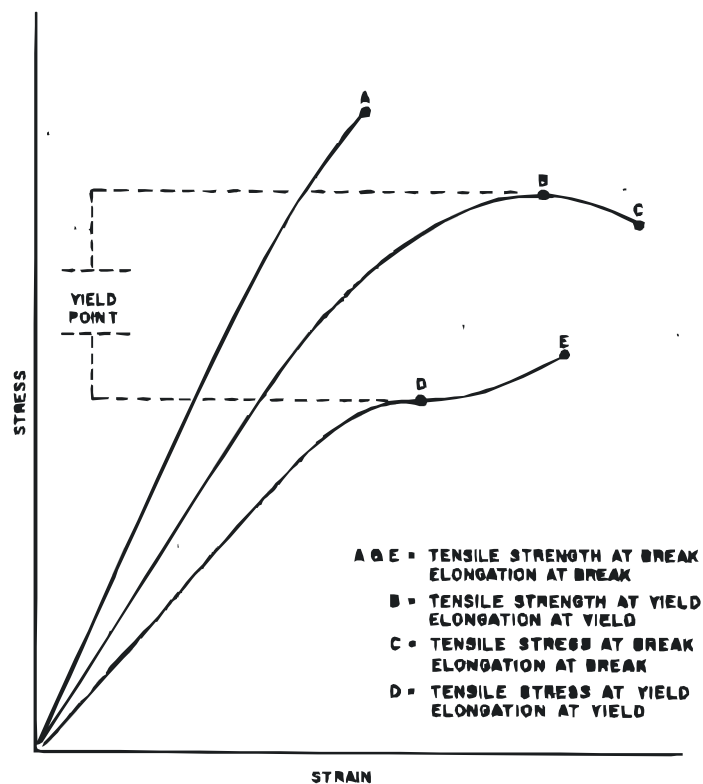


FIG. A2.2 Tensile Designations

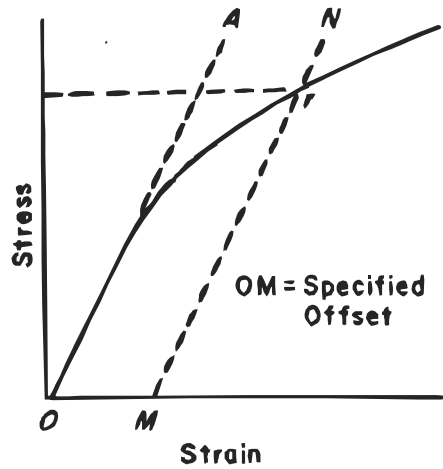
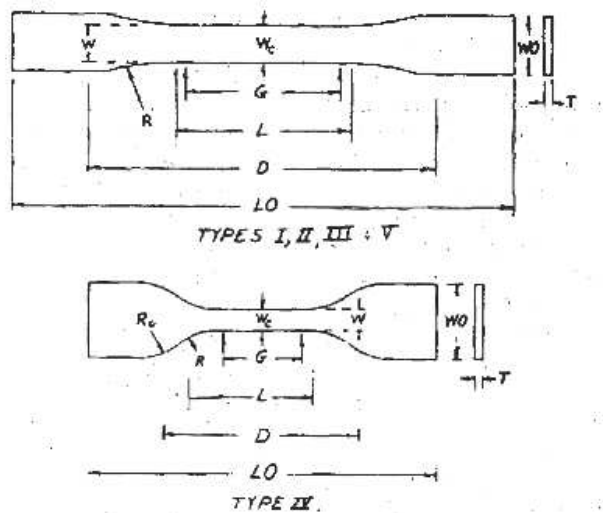


FIG. A2.3 Offset Yield Strength

I,II,III Las Muestras

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

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



Specimen Dimensions for Thickness T, in (mm) <sup>a</sup>							
Dimensions (see drawings)	0.28 (7) or under		Over 0.28 to 0.55 (7 to 14) incl		0.10 (4) or under		Tolerances
	Type I	Type II	Type III	Type IV <sup>b</sup>	Type V <sup>c</sup>		
W—Width of narrow section <sup>a, d</sup>	0.50 (13)	0.25 (6)	0.75 (19)	0.25 (6)	0.125 (3.18)	±0.02 (±0.6) <sup>e, f</sup>	
L—Length of narrow section	2.25 (57)	2.25 (57)	2.25 (57)	1.30 (33)	0.375 (9.53)	±0.02 (±0.5) <sup>f</sup>	
WO—Width over-all min <sup>a</sup>	0.75 (19)	0.75 (19)	1.13 (29)	0.75 (19)		+0.25 (+6.4)	
WD—Width over-all min <sup>a</sup>					0.375 (9.53)	+0.125 (+3.18)	
LO—Length over-all, min <sup>a</sup>	8.5 (185)	7.2 (183)	9.7 (246)	4.5 (115)	2.5 (63.5)	no max (no max)	
G—Gage length <sup>c</sup>	2.00 (50)	2.00 (50)	2.00 (50)		0.300 (7.62)	±0.010 (±0.25) <sup>f</sup>	
G—Gage length <sup>c</sup>				1.00 (25)		±0.005 (±0.13)	
D—Distance between grips	4.5 (115)	5.3 (135)	4.5 (115)	2.5 <sup>m</sup> (64)	1.0 (25.4)	±0.2 (±5)	
R—Radius of fillet	3.00 (76)	3.00 (76)	3.00 (76)	0.50 (14)	0.5 (12.7)	±0.04 (±1) <sup>f</sup>	
RO—Outer radius (Type IV)				1.00 (25)		±0.04 (±1)	

FIG. 1 Tensile Test Specimens for Sheet, Plate, and Molded Plastics

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

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

# Anexo B

## International Chemical Safety Cards (ICSC)

### ACETATO DE VINILO

ICSC: 0347




ACETATO DE VINILO  
 Ester de vinilo del ácido acético  
 $C_4H_6O_2/CH_3COOCH=CH_2$   
 Masa molecular: 86.1  
 N° CAS 108-05-4  
 N° RTECS AK0875000  
 N° ICSC 0347  
 N° NU 1301  
 N° CE 607-023-00-0

TIPOS DE PELIGRO/ EXPOSICION	PELIGROS/ SINTOMAS AGUDOS	PREVENCION	PRIMEROS AUXILIOS/ LUCHA CONTRA INCENDIOS
INCENDIO	Altamente inflamable.	Evitar las llamas, NO producir chispas y NO fumar.	AFFF, espuma resistente al alcohol, polvo, dióxido de carbono.
EXPLOSION	Las mezclas vapor/aire son explosivas.	Sistema cerrado, ventilación, equipo eléctrico y de alumbrado a prueba de explosión. NO utilizar aire comprimido para llenar, vaciar o manipular.	En caso de incendio: mantener fríos los bidones y demás instalaciones rociando con agua.
EXPOSICION		¡Evitar la formación de niebla del producto!	
• INHALACION	Tos, jadeo, dolor de garganta.	Ventilación, extracción localizada o protección respiratoria.	Aire limpio, reposo, posición de semiincorporado y proporcionar asistencia médica.



• <b>PIEL</b>	Enrojecimiento, ampollas.	Guantes protectores.	Quitar las ropas contaminadas, lavar la piel con agua .
• <b>OJOS</b>	Enrojecimiento, dolor, quemaduras leves.	Gafas ajustadas de seguridad.	Enjuagar con agua durante varios minutos y proporcionar asistencia médica.
• <b>INGESTION</b>	Somnolencia, dolor de cabeza.	No comer, ni beber, ni fumar durante el trabajo.	Enjuagar la boca, dar a beber agua abundante y proporcionar asistencia médica.

<b>DERRAMAS Y FUGAS</b>	<b>ALMACENAMIENTO</b>	<b>ENVASADO Y ETIQUETADO</b>
Recoger el líquido procedente de la fuga en recipientes precintables, absorber el líquido residual en arena o absorbente inerte y trasladarlo a un lugar seguro. NO verterlo al alcantarillado. (Protección personal adicional: equipo autónomo de respiración).	A prueba de incendio. Separado de oxidantes fuertes. Mantener en lugar fresco, seco, oscuro y bien cerrado. Almacenar solamente si está estabilizado.	 <p>símbolo F R: 11 S: (2-)16-23-29-33 Clasificación de Peligros NU: 3 Grupo de Envasado NU: II CE:</p>

<b>D A T O S  I M p O R T A N T E S</b>	<b>PELIGROS FISICOS</b> El vapor es más denso que el aire y puede extenderse a ras del suelo; posible ignición en punto distante.	<b>VIAS DE EXPOSICION</b> La sustancia se puede absorber por inhalación y por ingestión.
	<b>PELIGROS QUIMICOS</b> La sustancia puede polimerizar fácilmente debido al calentamiento suave o bajo la influencia de luz o de peróxidos, con peligro de incendio o explosión. Reacciona violentamente con oxidantes fuertes.	<b>RIESGO DE INHALACION</b> Por evaporación de esta sustancia a 20°C se puede alcanzar muy rápidamente una concentración nociva en el aire.
	<b>LIMITES DE EXPOSICION</b> TLV(como TWA): 10 ppm; 35 mg/m <sup>3</sup> A3 (ACGIH 1995-1996). TLV(como STEL): 15 ppm; 53 mg/m <sup>3</sup>	<b>EFFECTOS DE EXPOSICION DE CORTA DURACION</b> La sustancia irrita los ojos, la piel y el tracto respiratorio. La sustancia puede causar efectos en pulmón, dando lugar a lesiones del tejido.

	A3 (ACGIH 1995-1996). MAK: 10 ppm; 35 mg/m <sup>3</sup> B (1996).	<b>ESTADO FISICO; ASPECTO</b> Líquido incoloro, de olor característico.
<b>PROPIEDADES FISICAS</b>	Punto de ebullición: 72°C Punto de fusión: -93°C Densidad relativa (agua = 1): 0.9 Solubilidad en agua, g/100 ml a 20°C: 2.5 Presión de vapor, kPa a 20°C: 11.7	Densidad relativa de vapor (aire = 1): 3.0 Punto de inflamación: -8°C(c.c) Temperatura de autoignición: 402°C Límites de explosividad, % en volumen en el aire: 2.6-13.4 Coeficiente de reparto octanol/agua como log Pow: 0.73
<b>DATOS AMBIENTALES</b>	La sustancia es nociva para los organismos acuáticos.	
<b>NOTAS</b>		
<p>Otros puntos de fusión: -100°C El consumo de bebidas alcohólicas aumenta el efecto nocivo. La adición de estabilizadores o inhibidores podría influir sobre las propiedades toxicológicas de esta sustancia; consultar a un experto. Las propiedades estabilizadoras de la hidroquinona se limitan a 60 días. Para almacenamientos prolongados se recomiendan otros inhibidores, tales como la difenilamina.</p> <p style="text-align: right;">Ficha de emergencia de transporte (Transport Emergency Card): TEC (R)-3 Código NFPA: H 2; F 3; R 2;</p>		

## BUTYL ACRYLATE

ICSC: 0400

October 1995

Acrylic acid n-butyl ester  
2-Propenoic acid, butyl ester

CAS # 141-32-2 CH<sub>2</sub>=CHCOOC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>/C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>  
RTECS # UD3150000 Molecular mass: 128.2  
UN # 2348  
EC # 607-062-00-3

TYPES OF HAZARD / EXPOSURE	ACUTE HAZARDS / SYMPTOMS	PREVENTION	FIRST AID / FIRE FIGHTING
<b>FIRE</b>	Flammable.	NO open flames, NO sparks, and NO smoking. See Chemical dangers.	Powder, AFFF, foam, carbon dioxide.
<b>EXPLOSION</b>	Above 37°C explosive vapour/air mixtures may be formed.	Closed system, ventilation, explosion-proof electrical equipment and lighting. Above 37°C use a closed system, ventilation, and explosion-proof electrical equipment.	In case of fire: keep drums, etc., cool by spraying with water.
<b>EXPOSURE</b>		<b>Prevent generation of mists! strict hygiene!</b>	
<b>Inhalation</b>	Burningsensation. Cough. Shortness of breath. Sore throat. Symptoms may be delayed (see Notes).	Ventilation, local exhaust, or breathing protection.	Fresh air, rest. Half-upright position. Refer for medical attention. See Notes.
<b>Skin</b>	Redness. Pain.	Protective clothing.	Remove contaminated clothes. Rinse and then

			wash skin with water and soap.
<b>Eyes</b>	Redness. Pain.	Face shield.	First rinse with plenty of water for several minutes (remove contact lenses if easily possible), then take to a doctor.
<b>Ingestion</b>	(further see Inhalation).	Do not eat, drink, or smoke during work.	Rinse mouth. Do NOT induce vomiting. Rest.

<b>SPILLAGE DISPOSAL</b>	<b>PACKAGING &amp; LABELLING</b>
Eliminate all ignition sources. Collect leaking liquid in covered containers. Absorb remaining liquid in sand or inert absorbent and remove to safe place. Do NOT wash away into sewer (extra personal protection: A filter respirator for organic vapours).	<b><u>Xi</u></b> Symbol R: <a href="#">10-36/37/38-43</a> S: <a href="#">2-9</a> Note: <a href="#">D</a> UN Hazard Class: 3 UN Pack Group: III

<b>EMERGENCY RESPONSE</b>	<b>STORAGE</b>
Transport Emergency Card: TEC (R)-696 NFPA Code: H2; F2; R2	Fireproof. Separated from incompatible materials (see Chemical Dangers). Cool. Keep in the dark. Well closed. Store only if stabilized.

<b>IMPORTANT DATA</b>	
<p><b>PHYSICAL STATE; APPEARANCE:</b> COLOURLESS LIQUID.</p> <p><b>PHYSICAL DANGERS:</b> Vapours are uninhibited and may polymerize, blocking vents.</p> <p><b>CHEMICAL DANGERS:</b></p>	<p><b>ROUTES OF EXPOSURE:</b> The substance can be absorbed into the body by inhalation and through the skin.</p> <p><b>INHALATION RISK:</b> A harmful contamination of the air can be reached rather quickly on evaporation of this substance at 20°C.</p> <p><b>EFFECTS OF SHORT-TERM</b></p>

The substance will polymerize violently due to warming under the influence of light, peroxides and reducing agents with fire or explosion hazard. Reacts violently with strong oxidants causing fire and explosion hazard.

**OCCUPATIONAL EXPOSURE LIMITS:**

TLV (as TWA): 10 ppm; 52 mg/m<sup>3</sup> (ACGIH 1994-1995). MAK: 10 ppm; 55 mg/m<sup>3</sup>; S (1992).

**EXPOSURE:**

The substance irritates the eyes, the skin and the respiratory tract. Inhalation of the substance may cause lung oedema (see Notes).

**EFFECTS OF LONG-TERM OR REPEATED EXPOSURE:**

Repeated or prolonged contact may cause skin sensitization.

**PHYSICAL PROPERTIES**

Boiling point: 145-149°C  
Melting point: -64°C  
Relative density (water = 1): 0.899  
Solubility in water, g/100 ml: 0.14  
Vapour pressure, kPa at 20°C: 0.43  
Relative vapour density (air = 1): 4.42

Flash point: 37°C  
Auto-ignition temperature: 267°C  
Explosive limits, vol% in air: 1.3-9.9  
Octanol/water partition coefficient as log Pow: 2.38

**ENVIRONMENTAL DATA**

The substance is toxic to aquatic organisms.

**NOTES**

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

## POTASSIUM PERSULFATE

**ICSC: 1133**  
**October 2002**

Peroxydisulfuric acid, dipotassium salt  
Potassium peroxydisulfate

**CAS No: 7727-21-1**                      K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>  
**RTECS No: SE0400000**              Molecular mass: 270.3  
**UN No: 1492**  
**EC No: 016-061-00-1**

TYPES OF HAZARD / EXPOSURE	ACUTE HAZARDS / SYMPTOMS	PREVENTION	FIRE FIGHTING
<b>FIRE</b>	Not combustible but enhances combustion of other substances. Gives off irritating or toxic fumes (or gases) in a fire.	NO contact with combustibles.	In case of fire in the surroundings: use appropriate extinguishing agent.
<b>EXPLOSION</b>	Risk of fire and explosion on contact with combustible substances.		In case of fire: keep drums, etc., cool by spraying with water.
<b>EXPOSURE</b>		<b>Prevent dispersion of dust! strict hygiene!</b>	
<b>Inhalation</b>	Cough. Wheezing. Sore throat. Laboured breathing.	Local exhaust or breathing protection.	Fresh air, rest. Artificial respiration may be needed. Refer for medical attention.
<b>Skin</b>	Redness. Pain.	Protective gloves. Protective clothing.	First rinse with plenty of water, then remove contaminated clothes

			and rinse again.
<b>Eyes</b>	Redness. Pain.	Safety goggles, or eye protection in combination with breathing protection.	First rinse with plenty of water for several minutes (remove contact lenses if easily possible), then take to a doctor.
<b>Ingestion</b>	Nausea. Vomiting. Abdominal pain. Diarrhoea.	Do not eat, drink, or smoke during work.	Rinse mouth. Give plenty of water to drink. Refer for medical attention.

<b>SPILLAGE DISPOSAL</b>	<b>PACKAGING &amp; LABELLING</b>
Do NOT absorb in saw-dust or other combustible absorbents. Sweep spilled substance into covered containers; if appropriate, moisten first to prevent dusting. Cautiously neutralize remainder. Wash away remainder with plenty of water. Do NOT let this chemical enter the environment. (Extra personal protection: P2 filter respirator for harmful particles).	<p><b>O</b> Symbol  <b>Xn</b> Symbol  R: <a href="#">8-22-36/37/38-42/43</a>  S: <a href="#">(2-)22-24-26-37</a>  UN Hazard Class: 5.1  UN Pack Group: III</p>

<b>EMERGENCY RESPONSE</b>	<b>STORAGE</b>
Transport Emergency Card: TEC (R)-51G02-I+II+III	Cool. Dry. Well closed. Separated from combustible and reducing substances, strong bases.

<b>IMPORTANT DATA</b>	
<p><b>Physical State; Appearance</b>  WHITE CRYSTALS</p> <p><b>Chemical dangers</b>  Heating may cause violent combustion or explosion. The substance decomposes on heating producing toxic fumes including</p>	<p><b>Routes of exposure</b>  The substance can be absorbed into the body by inhalation of its aerosol and by ingestion.</p> <p><b>Inhalation risk</b>  Evaporation at 20°C is negligible; a harmful concentration of airborne particles can,</p>

<p>sulfur oxides. The substance is a strong oxidant and reacts with combustible and reducing materials. The solution in water is a medium strong acid. Reacts violently with chlorates and perchlorates in the presence of water causing explosion hazard. Reacts in the presence of water with metals such as aluminium causing fire hazard.</p> <p><b>Occupational exposure limits</b> TLV: (as persulfate) 0.1 mg/m<sup>3</sup> as TWA; (ACGIH 2002).</p>	<p>however, be reached quickly on spraying or when dispersed, especially if powdered.</p> <p><b>Effects of short-term exposure</b> The substance is irritating to the eyes, the skin and the respiratory tract. Inhalation of dust may cause asthma-like reactions.</p> <p><b>Effects of long-term or repeated exposure</b> Repeated or prolonged contact with skin may cause dermatitis. Repeated or prolonged contact may cause skin sensitization. Repeated or prolonged inhalation exposure may cause asthma. May cause general allergic reaction, like urticaria or shock.</p>
--	---

<b>PHYSICAL PROPERTIES</b>	<b>ENVIRONMENTAL DATA</b>
<p>Decomposes below melting point at &lt;100°C Density: 2.5 g/cm<sup>3</sup> Solubility in water, g/100 ml at 20°C: 5.2</p>	<p>The substance is harmful to aquatic organisms.</p>

<b>NOTES</b>
<p>Rinse contaminated clothes (fire hazard) with plenty of water. The symptoms of asthma often do not become manifest until a few hours have passed and they are aggravated by physical effort. Rest and medical observation are therefore essential. Anyone who has shown symptoms of asthma due to this substance should avoid all further contact with this substance. Do NOT take working clothes home.</p>



**SODIUM LAURYL SULFATE****ICSC:****0502****April 1997**Dodecyl sodium sulfate  
Lauryl sodium sulfate

CAS # 151-21-3

C 1 2H 2 5O 4S.Na

RTECS # WT1050000

Molecular mass: 289.4

<b>TYPES OF HAZARD / EXPOSURE</b>	<b>ACUTE HAZARDS / SYMPTOMS</b>	<b>PREVENTION</b>	<b>FIRST AID / FIRE FIGHTING</b>
<b>FIRE</b>			Water spray, powder.
<b>EXPLOSION</b>			
<b>EXPOSURE</b>			
<b>Inhalation</b>	Cough. Laboured breathing. Headache. Dry throat. Nasal congestion.	Ventilation, local exhaust, or breathing protection.	Fresh air, rest. Artificial respiration if indicated. Refer for medical attention.
<b>Skin</b>	Redness. Pain.	Protective gloves.	Remove contaminated clothes. Rinse skin with plenty of water or shower. Refer for medical attention.
<b>Eyes</b>	Redness. Pain. Corneal damage.	Safety goggles.	First rinse with plenty of water for several minutes (remove contact lenses if easily possible), then take to a doctor.
<b>Ingestion</b>	Nausea. Vomiting.	Do not eat, drink, or	Rinse mouth. Refer for

	Diarrhoea.	smoke during work.	medical attention.
--	------------	--------------------	--------------------

<b>IMPORTANT DATA</b>	
<p><b>PHYSICAL STATE; APPEARANCE:</b> WHITE SOLID IN VARIOUS FORMS , WITH CHARACTERISTIC ODOUR.</p> <p><b>CHEMICAL DANGERS:</b> On combustion, forms toxic gases.</p> <p><b>OCCUPATIONAL EXPOSURE LIMITS:</b> TLV not established.</p>	<p><b>ROUTES OF EXPOSURE:</b> The substance can be absorbed into the body by inhalation of its aerosol, through the skin and by ingestion.</p> <p><b>EFFECTS OF SHORT-TERM EXPOSURE:</b> The substance irritates the eyes, the skin and the respiratory tract.</p> <p><b>EFFECTS OF LONG-TERM OR REPEATED EXPOSURE:</b> Repeated or prolonged contact with skin may cause dermatitis.</p>

<b>PHYSICAL PROPERTIES</b>	
<p>Melting point: 204-207°C Solubility in water, g/100 ml: 10</p>	

<b>ENVIRONMENTAL DATA</b>
<p>The substance is toxic to aquatic organisms.</p>

## HYDROQUINONE

ICSC: 0166  
October 2001

1,4-Dihydroxybenzene  
Hydroquinol  
Quinol

CAS No: 123-31-9                      C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub> / C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>  
RTECS No:                                Molecular mass: 110.1  
MX3500000  
UN No: 2662  
EC No: 604-005-00-4

<b>TYPES OF HAZARD / EXPOSURE</b>	<b>ACUTE HAZARDS / SYMPTOMS</b>	<b>PREVENTION</b>	<b>FIRST AID / FIRE FIGHTING</b>
<b>FIRE</b>	Combustible.	NO open flames.	Powder, water spray, foam, carbon dioxide.
<b>EXPLOSION</b>	Finely dispersed particles form explosive mixtures in air.	Prevent deposition of dust; closed system, dust explosion-proof electrical equipment and lighting.	
<b>EXPOSURE</b>		<b>PREVENT DISPERSION OF DUST! AVOID ALL CONTACT!</b>	
<b>Inhalation</b>	Cough. Laboured breathing.	Local exhaust or breathing protection.	Fresh air, rest. Artificial respiration may be needed. Refer for medical attention.
<b>Skin</b>	Redness.	Protective gloves. Protective clothing.	Remove contaminated clothes. Rinse and then wash skin with water and soap.
<b>Eyes</b>	Redness. Pain. Blurred vision.	Safety goggles.	First rinse with plenty of water for several minutes (remove

			contact lenses if easily possible), then take to a doctor.
<b>Ingestion</b>	Dizziness. Headache. Nausea. Shortness of breath. Convulsions. Vomiting. Ringing in the ears.	Do not eat, drink, or smoke during work. Wash hands before eating.	Rinse mouth. Induce vomiting (ONLY IN CONSCIOUS PERSONS!). Refer for medical attention.

<b>SPILLAGE DISPOSAL</b>	<b>PACKAGING &amp; LABELLING</b>	
Sweep spilled substance into sealable containers. Carefully collect remainder, then remove to safe place. (Extra personal protection: P2 filter respirator for harmful particles.) Do NOT let this chemical enter the environment.	<p><u>Xn</u> Symbol  <u>N</u> Symbol  R: <a href="#">22-40-41-43-50-68</a>  S: (<a href="#">2-</a>)<a href="#">26-36/37/39-61</a>  UN Hazard Class:  6.1  UN Pack Group: III</p>	Do not transport with food and feedstuffs.

<b>EMERGENCY RESPONSE</b>	<b>STORAGE</b>
Transport Emergency Card: TEC (R)-61GT2-III NFPA Code: H2; F1; R0	Separated from strong bases, food and feedstuffs.

<b>IMPORTANT DATA</b>	
<p><b>Physical State; Appearance</b> COLOURLESS CRYSTALS.</p> <p><b>Physical dangers</b> Dust explosion possible if in powder or granular form, mixed with air.</p> <p><b>Chemical dangers</b> Reacts violently with sodium hydroxide.</p> <p><b>Occupational exposure limits</b></p>	<p><b>Inhalation risk:</b> A harmful contamination of the air will not or will only very slowly be reached on evaporation of this substance at 20°C.</p> <p><b>Effects of short-term exposure:</b> This substance is severely irritating to the eyes. The substance is irritating to the skin and the respiratory tract.</p>

<p>TLV: 2 mg/m<sup>3</sup> A3 (ACGIH 2001.)</p> <p><b>Routes of exposure</b> The substance can be absorbed into the body by inhalation, through the skin and by ingestion.</p>	<p><b>Effects of long-term or repeated exposure</b> Repeated or prolonged contact with skin may cause dermatitis. Repeated or prolonged contact may cause skin sensitization. The substance may have effects on the eyes and skin, resulting in discolouration of the conjunctiva and cornea and skin depigmentation. This substance is possibly carcinogenic to humans.</p>
<p><b>PHYSICAL PROPERTIES</b></p>	<p><b>ENVIRONMENTAL DATA</b></p>
<p>Boiling point: 287°C Melting point: 172°C Relative density (water = 1): 1.3 Solubility in water, g/100 ml at 15°C: 5.9 Vapour pressure, Pa at 20°C: 0.12 Relative vapour density (air = 1): 3.8 Relative density of the vapour/air-mixture at 20°C (air = 1): 1 Flash point: 165°C Auto-ignition temperature: 515°C Octanol/water partition coefficient as log Pow: 0.59</p>	<p>The substance is very toxic to aquatic organisms.</p>

<p><b>NOTES</b></p>
<p>Depending on the degree of exposure, periodic medical examination is indicated. No odour warning if toxic concentrations are present. Black &amp; White Bleaching Cream, Diak 5, Eldopaque, Eldoquin, Tecquinol, Tenox HQ are trade names.</p>

**ETHYLENE GLYCOL DIMETHACRYLATE**ICSC: 1270  
October 19952-Propenoic acid, 2-methyl-, 1,2-ethanediyl ester  
Ethylene dimethacrylate  
Methacrylic acid, ethylene ester

CAS No: 97-90-5

RTECS No:

OZ4400000

EC No: 607-114-00-5

C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub> /CH<sub>2</sub>=C(CH<sub>3</sub>)C(O)OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OC(O)C(CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub>

Molecular mass: 198.2

<b>TYPES OF HAZARD / EXPOSURE</b>	<b>ACUTE HAZARDS / SYMPTOMS</b>	<b>PREVENTION</b>	<b>FIRE FIGHTING</b>
<b>FIRE</b>	Combustible.	NO open flames.	Powder, AFFF, foam, carbon dioxide.
<b>EXPLOSION</b>			
<b>EXPOSURE</b>		<b>STRICT HYGIENE!</b>	
<b>Inhalation</b>	Cough. Sore throat.	Ventilation, local exhaust, or breathing protection.	Fresh air, rest.
<b>Skin</b>	Loss of finger nails.	Protective gloves. Protective clothing.	Remove contaminated clothes. Rinse and then wash skin with water and soap. Refer for medical attention.
<b>Eyes</b>	Redness. Pain.	Face shield.	First rinse with plenty of water for several minutes (remove contact lenses if

			easily possible), then take to a doctor.
<b>Ingestion</b>		Do not eat, drink, or smoke during work.	Rinse mouth. Give plenty of water to drink.
<b>SPILLAGE DISPOSAL</b>		<b>PACKAGING &amp; LABELLING</b>	
Collect leaking liquid in sealable containers. Absorb remaining liquid in sand or inert absorbent and remove to safe place.		<b>Xi</b> Symbol R: <a href="#">36/37</a> S: ( <a href="#">2</a> ) Note: <a href="#">D</a>	

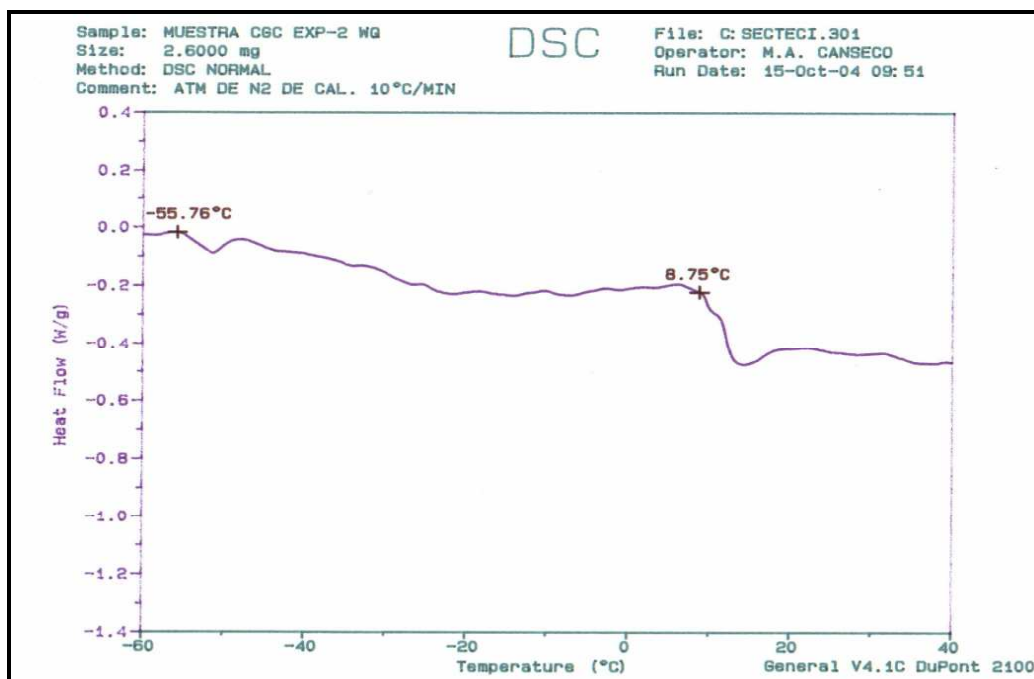
<b>EMERGENCY RESPONSE</b>	<b>STORAGE</b>
	Store only if stabilized.

<b>IMPORTANT DATA</b>	
<p><b>Physical State; Appearance</b> COLOURLESS LIQUID.</p> <p><b>Physical dangers</b> Vapours are uninhibited and may polymerize, blocking vents.</p> <p><b>Chemical dangers</b> The substance may polymerize.</p> <p><b>Occupational exposure limits</b> TLV not established.</p> <p><b>Routes of exposure</b> The substance can be absorbed into the body by inhalation or through the skin.</p>	<p><b>Inhalation risk</b> No indication can be given about the rate in which a harmful concentration in the air is reached on evaporation of this substance at 20°C.</p> <p><b>Effects of short-term exposure</b> The substance irritates the eyes and the respiratory tract.</p> <p><b>Effects of long-term or repeated exposure</b> Repeated or prolonged contact may cause skin sensitization.</p>

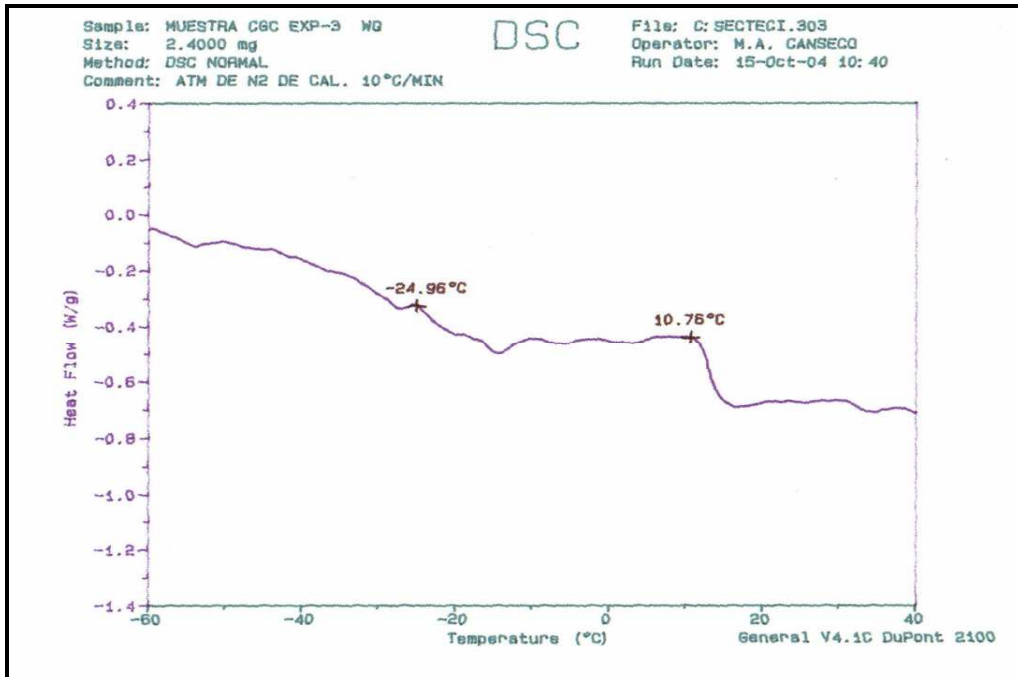
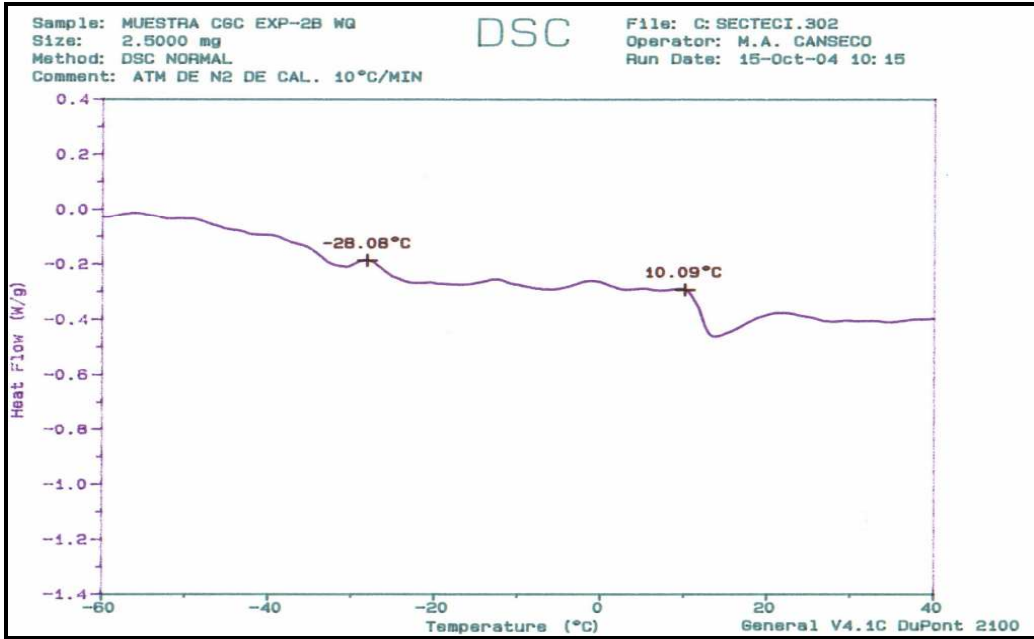
<b>PHYSICAL PROPERTIES</b>	<b>NOTES</b>
Boiling point: 260°C Melting point: -40°C Relative density (water = 1): 1.05 Solubility in water: none Vapour pressure, Pa at 20°C: 478 Relative vapour density (air = 1): 6.8 Relative density of the vapour/air-mixture at	Environmental effects from the substance have not been investigated. Insufficient data are available on the effect of this substance on human health, therefore utmost care must be taken

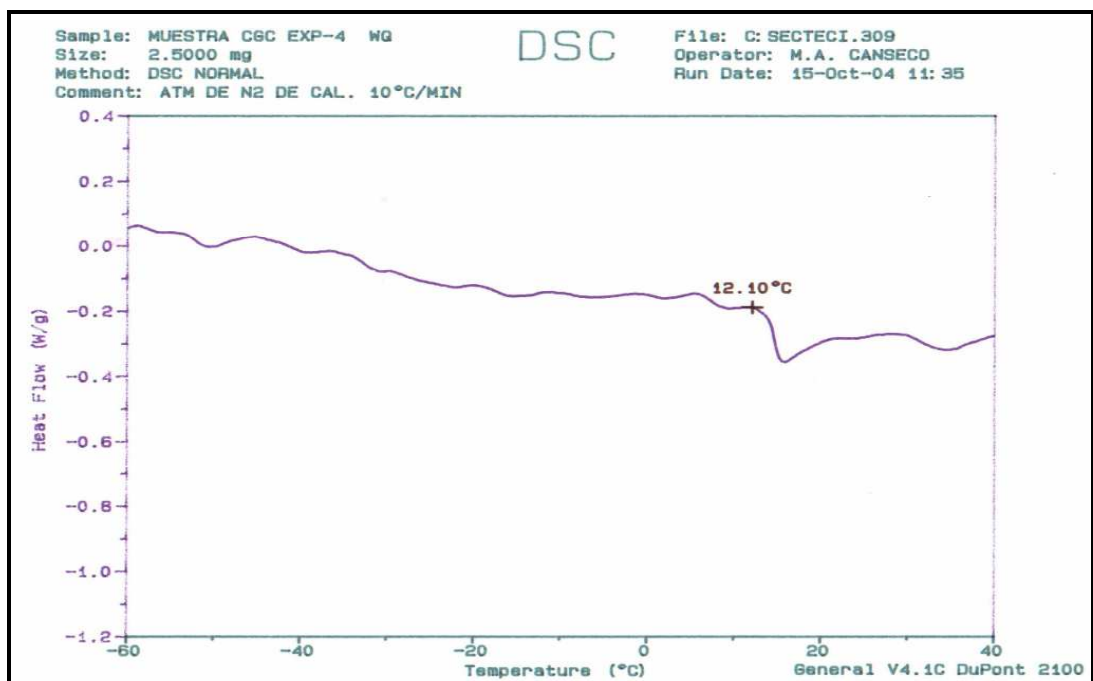
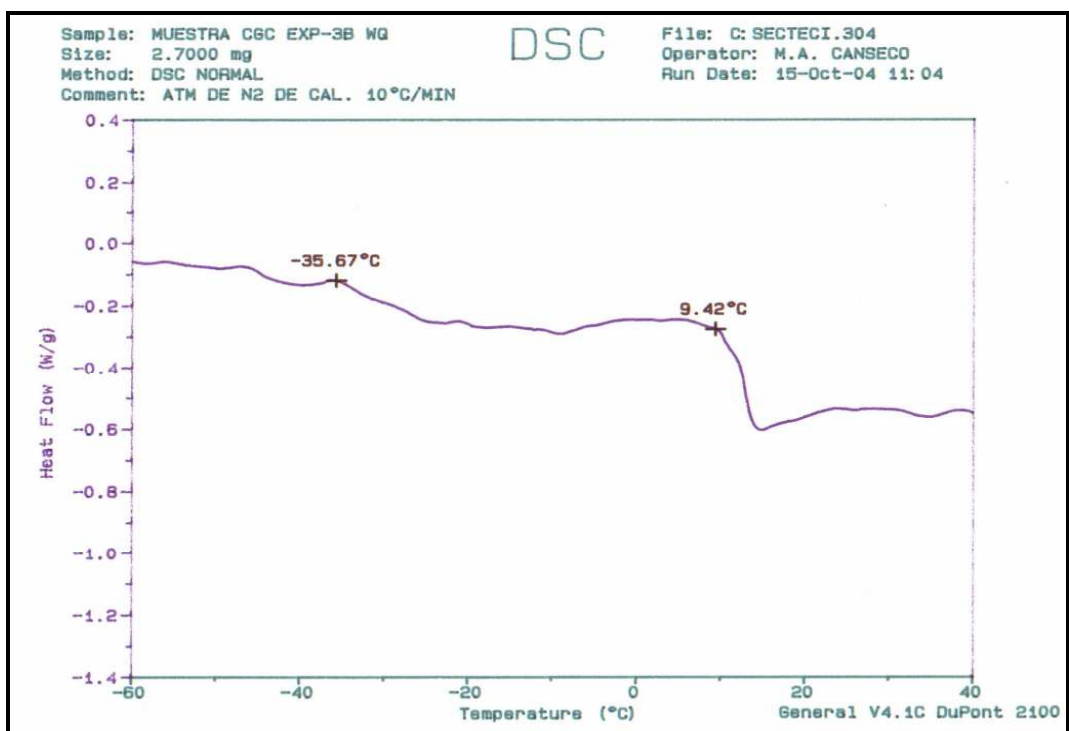
20°C (air = 1): 1.03 -Flash point: 101°C  
Octanol/water partition coefficient as log  
Pow: 1.87

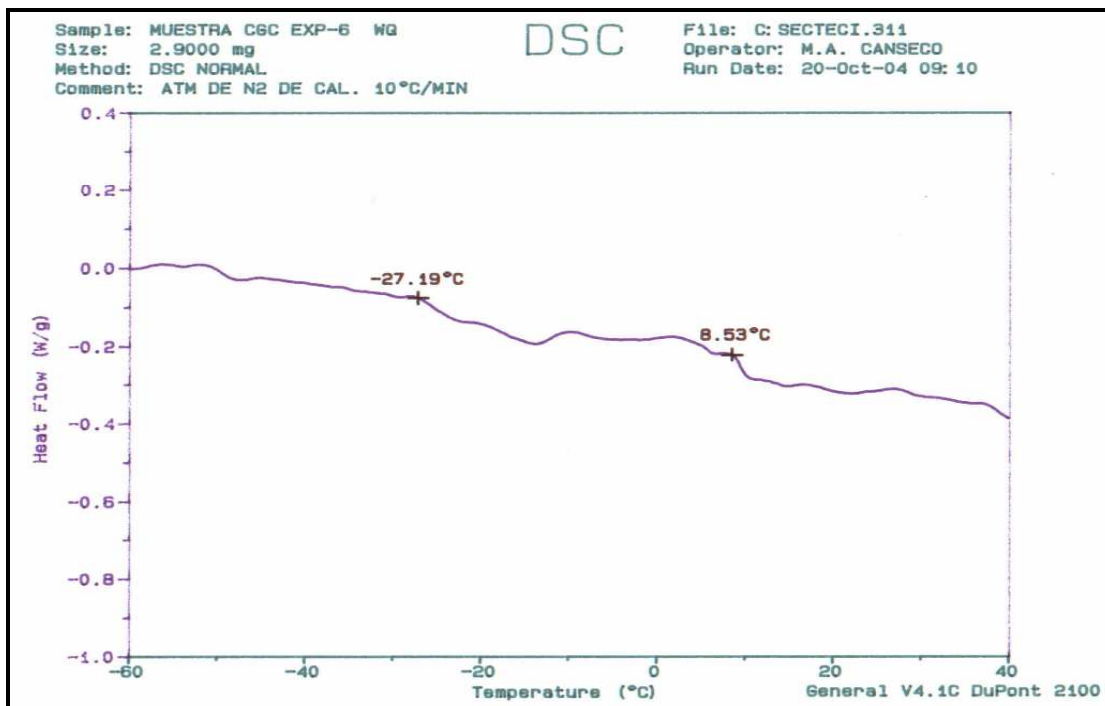
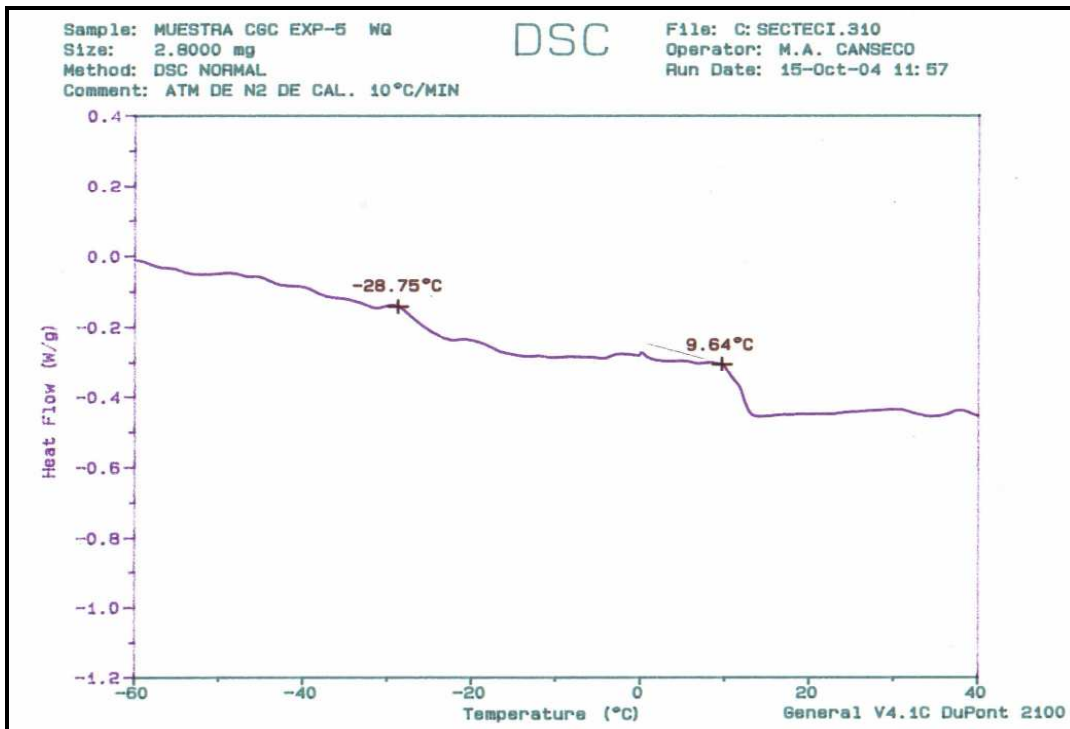
## Anexo C Gráficas DSC

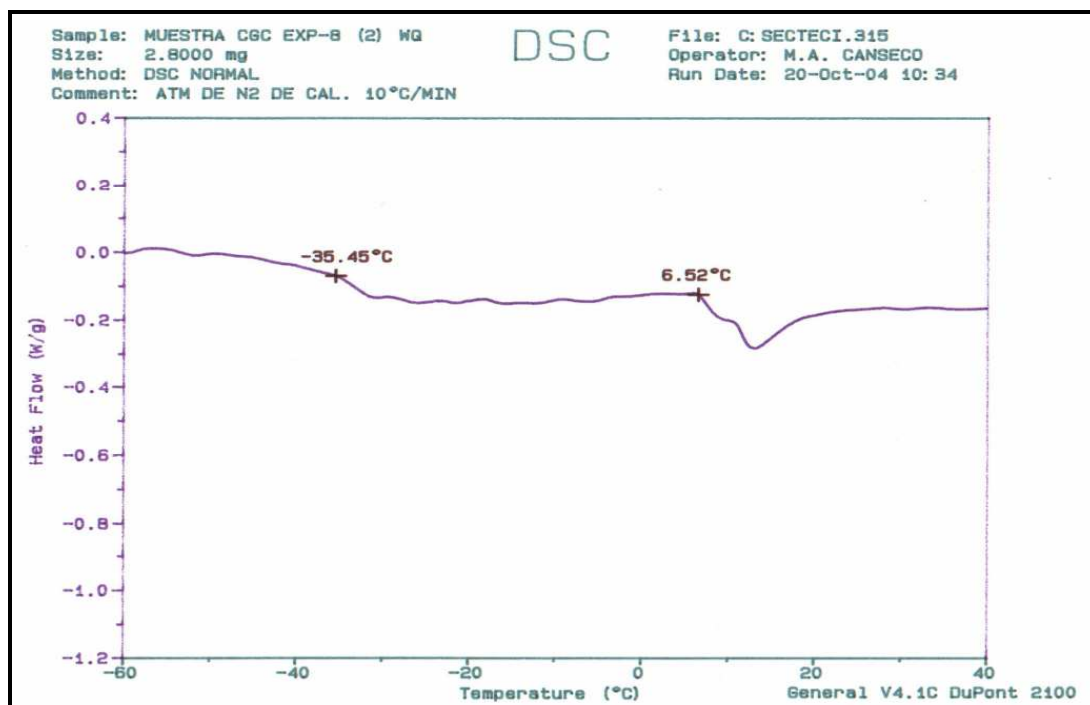
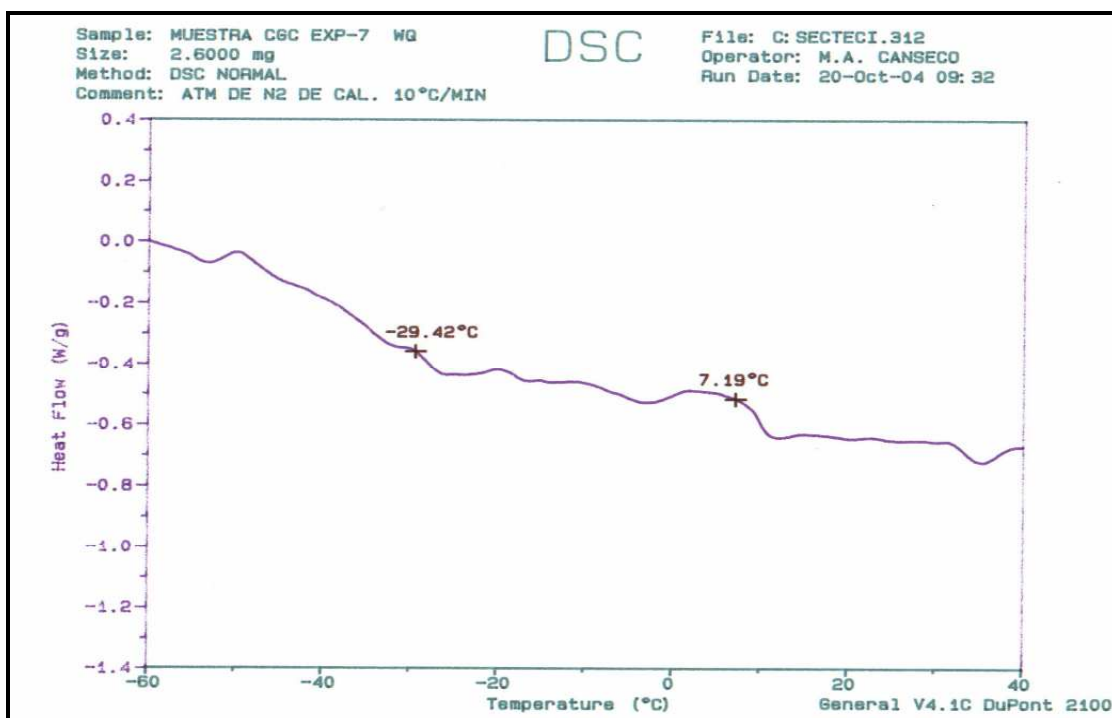


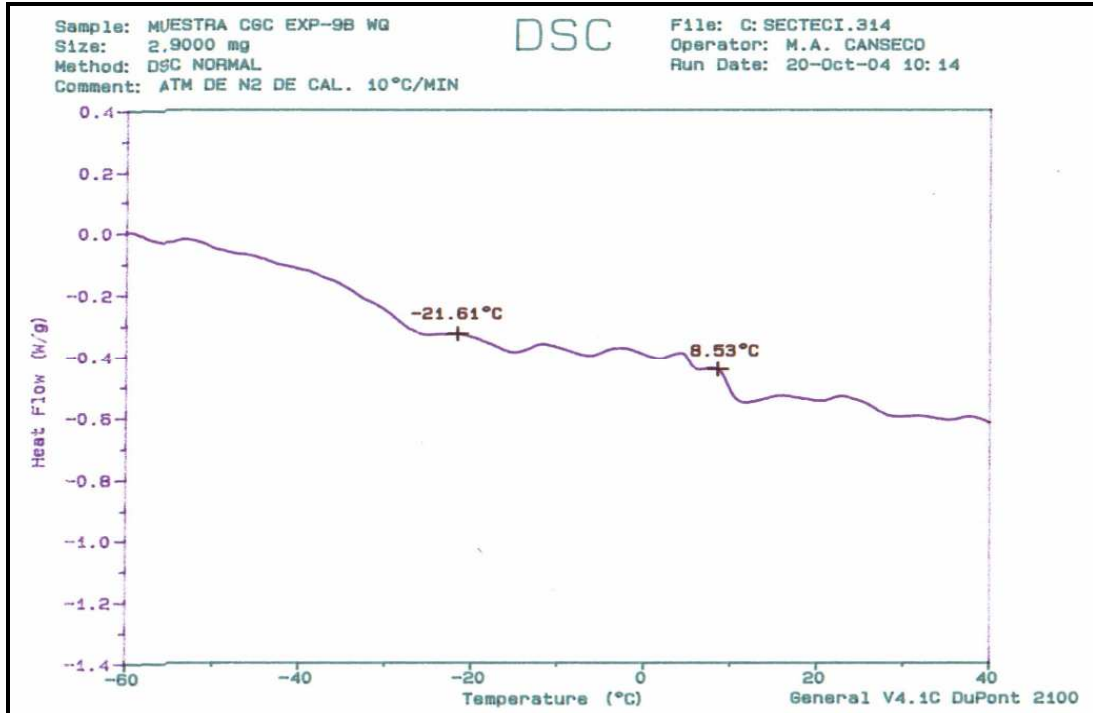










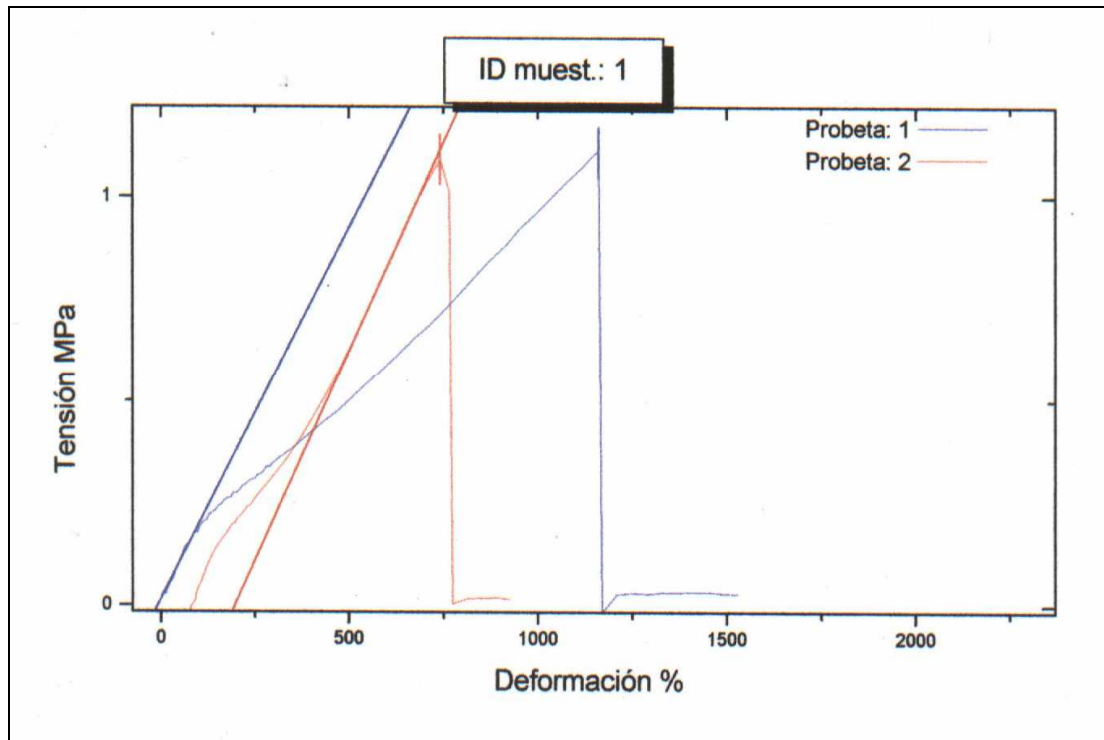


## ANEXO D

### RESULTADOS DE PROPIEDADES MECÁNICAS

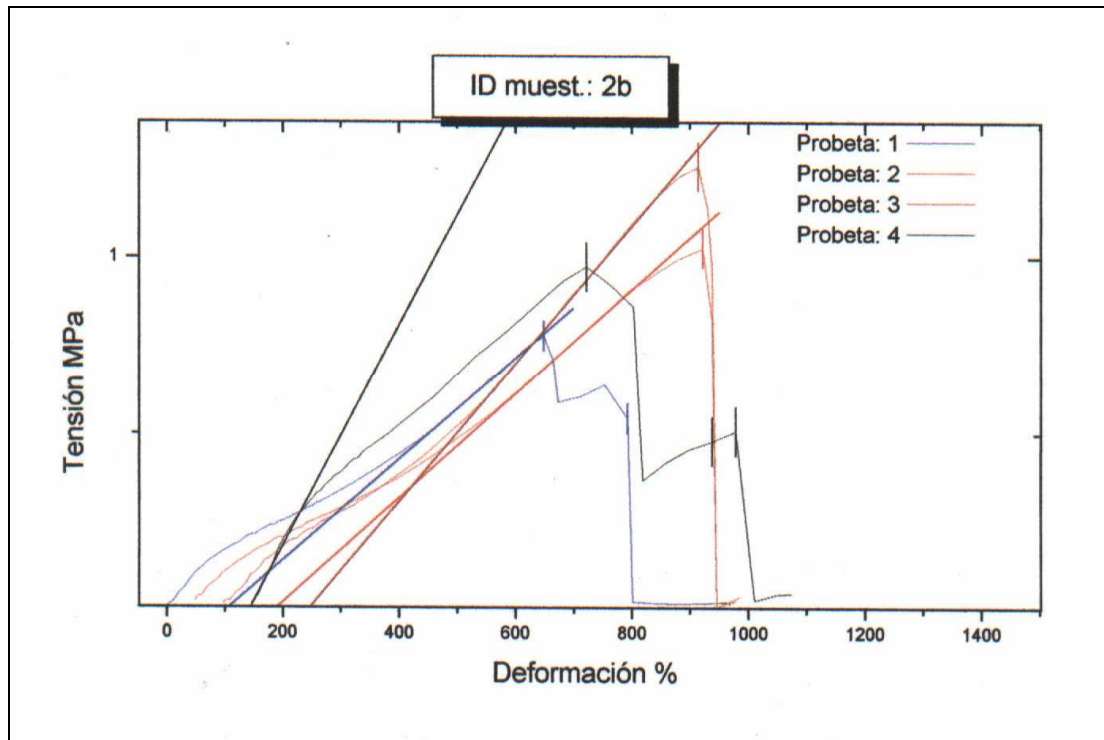
Muestra: 1

	Modulo (Young) (Mpa)	Tensión en la carga máx. (Mpa)	Deform. punto ruptura (%)	Deform punto ruptura (mm/mm)	Tensión punto ruptura (MPa)	Tensión carga ultima (MPa)	Deform. carga última (%)
1	0.182	1.108	1160.739	11.607	1.108	1.108	1160.739
2	0.204	1.090	664.430	6.644	1.090	1.090	664.430
Media	0.193	1.099	912.585	9.126	1.099	1.099	912.585
D.E.	0.016	0.013	350.943	3.509	0.013	0.013	350.943
C.V.	8.384	1.166	38.456	38.456	1.166	1.166	38.456
Mediana	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Media +2.00 DE	0.225	1.125	1614.471	16.145	1.125	1.125	1614.471
Media -2.00 DE	0.161	1.074	210.698	2.107	1.074	1.074	210.698
Mínimo	0.182	1.090	664.430	6.644	1.090	1.090	664.430
Máximo	0.204	1.108	1160.739	11.607	1.108	1.108	1160.739



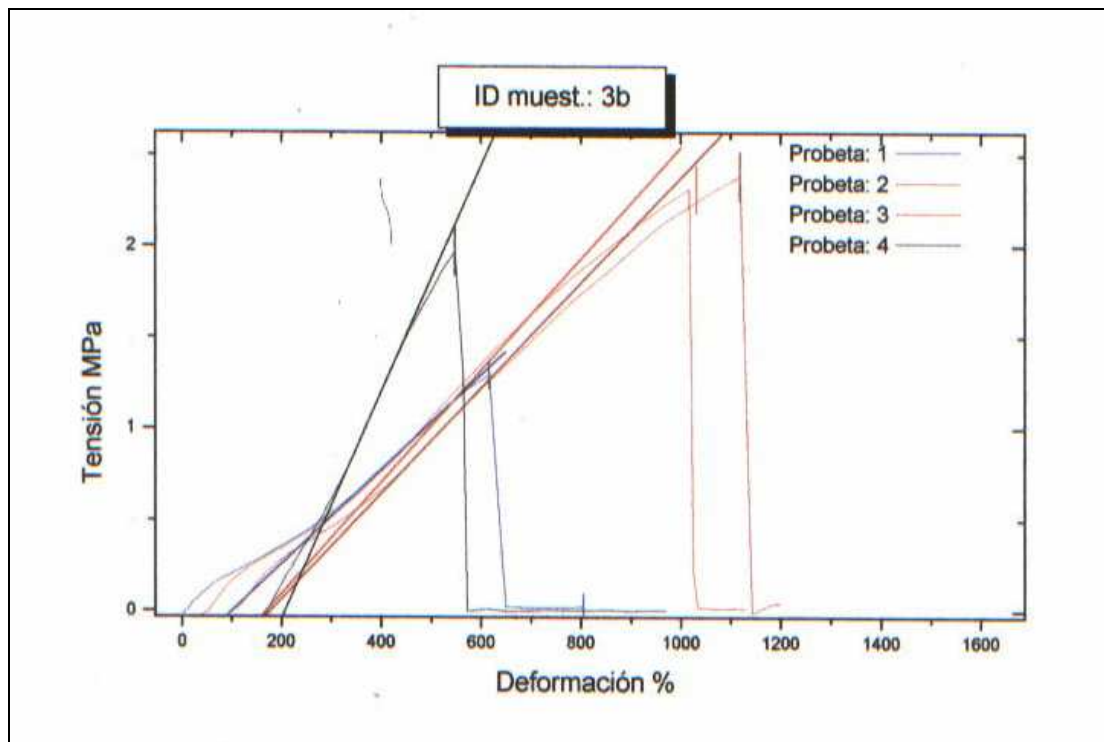
Muestra: 2b

	Modulo (Young) (Mpa)	Tensión en la carga máx. (Mpa)	Deform. punto ruptura (%)	Deform punto ruptura (mm/mm)	Tensión punto ruptura (MPa)	Tensión carga ultima (MPa)	Deform. carga última (%)
1	0.143	0.778	792.506	7.925	0.544	0.778	792.506
2	0.147	1.026	872.555	8.726	1.026	1.026	872.555
3	0.195	1.257	816.522	8.165	1.257	1.257	816.522
4	0.312	0.973	792.506	7.925	0.480	0.508	792.506
Media	0.199	1.008	818.522	8.185	0.827	0.892	818.522
D.E.	0.079	0.197	37.759	0.378	0.376	0.322	37.759
C.V.	39.416	19.545	4.613	4.613	45.522	36.141	4.613
Mediana	0.171	0.999	804.514	8.045	.0785	0.902	804.514
Media +2.00 DE	0.356	1.402	894.040	8.940	1.5798	1.537	894.040
Media -2.00 DE	0.042	0.614	743.005	7.430	0.074	0.247	743.005
Mínimo	0.143	0.778	792.506	7.925	0.480	0.508	792.506
Máximo	0.312	1.257	872.555	8.726	1.257	1.257	872.555



Muestra: 3b

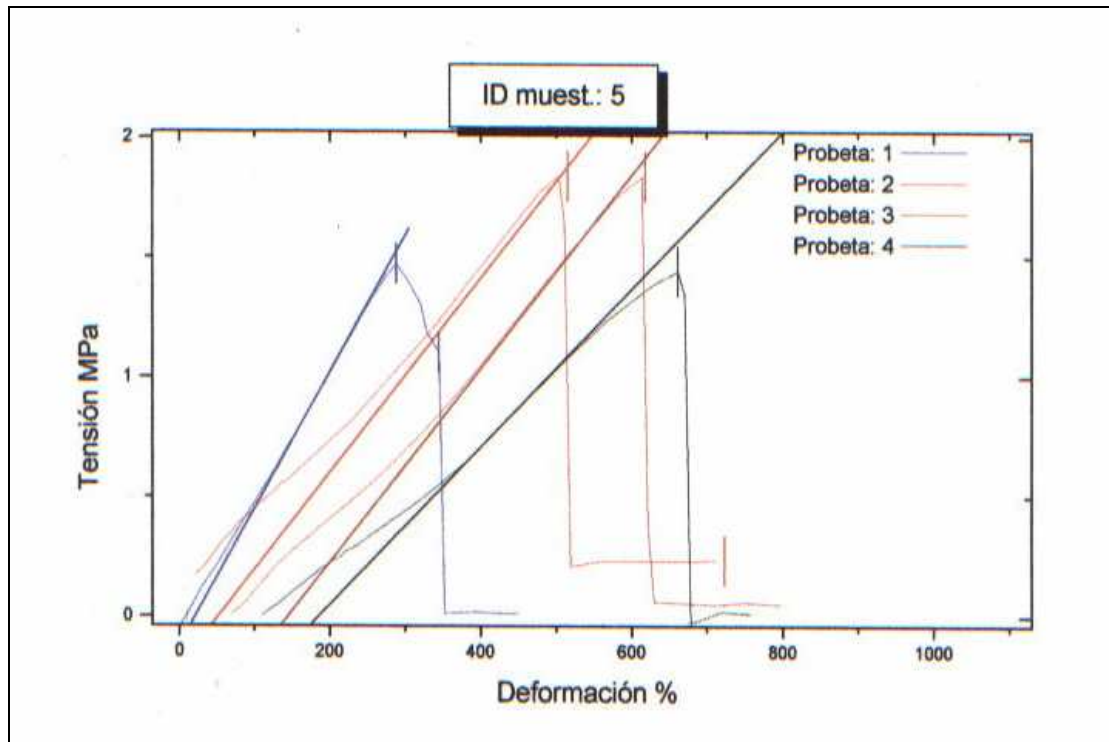
	Modulo (Young) (Mpa)	Tensión en la carga máx. (Mpa)	Deform. punto ruptura (%)	Deform punto ruptura (mm/mm)	Tensión punto ruptura (MPa)	Tensión carga ultima (MPa)	Deform. carga última (%)
1	0.258	1.290	616.394	6.164	1.290	0.023	616.394
2	0.306	2.316	976.621	9.766	2.316	2.316	976.621
3	0.289	2.384	1008.642	10.086	2.384	2.384	1008.642
4	0.619	1.970	384.246	3.842	1.970	1.970	384.246
Media	0.368	1.990	746.476	7.465	1.990	1.673	746.476
D.E.	0.169	0.501	299.906	2.999	0.501	1.115	299.906
C.V.	45.817	25.169	40.176	40.176	25.169	66.637	40.176
Mediana	0.297	2.143	796.508	7.965	2.143	2.143	796.508
Media +2.00 DE	0.705	2.992	1346.287	13.463	2.992	3.903	1346.287
Media -2.00 DE	0.031	0.988	146.664	1.467	0.988	-0.557	146.664
Mínimo	0.258	1.290	384.246	3.842	1.290	0.023	384.246
Máximo	0.619	2.384	1008.642	10.086	2.384	2.384	1008.642



Muestra: 5

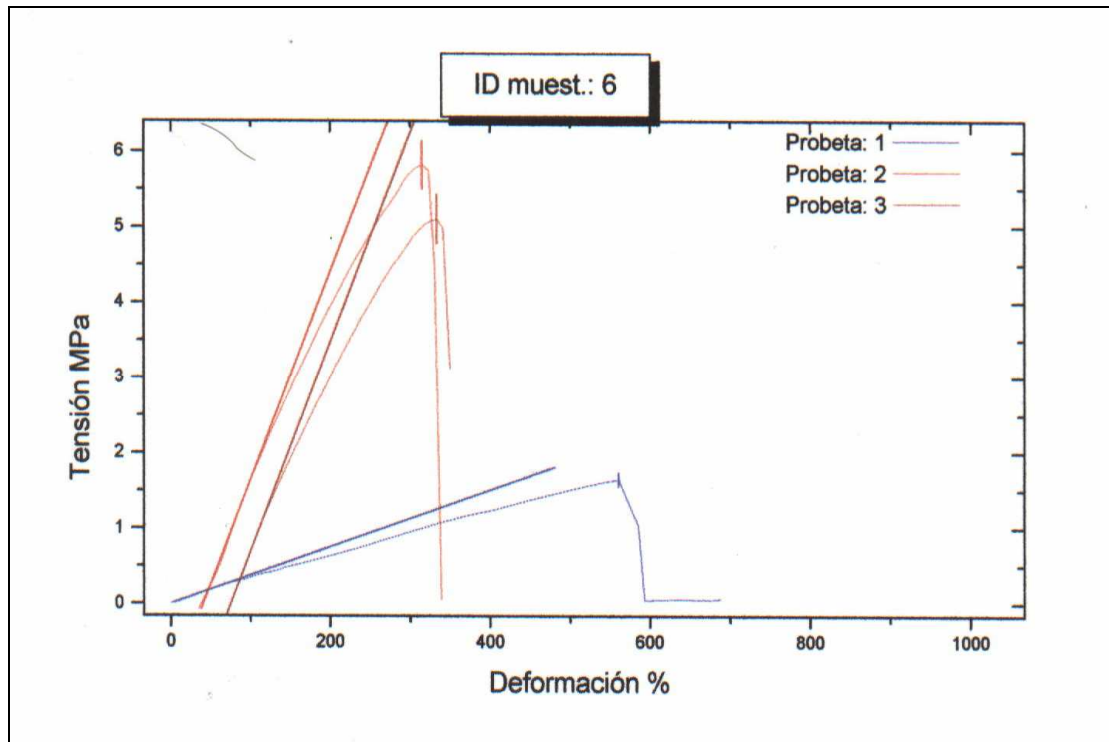
	Modulo (Young) (Mpa)	Tensión en la carga máx. (Mpa)	Deform. punto ruptura (%)	Deform punto ruptura (mm/mm)	Tensión punto ruptura (MPa)	Tensión carga ultima (MPa)	Deform. carga última (%)
1	0.570	1.472	344.220	3.442	1.104	1.472	344.220
2	0.405	1.842	480.310	4.803	1.842	0.237	480.310
3	0.404	1.837	544.348	5.443	1.837	1.837	544.348
4	0.329	1.441	552.350	5.524	1.441	1.441	552.350
Media	0.427	1.648	480.307	4.803	1.556	1.247	480.307
D.E.	0.102	0.222	96.283	0.963	0.3545	0.697	96.283
C.V.	23.807	13.445	20.046	20.046	22.820	55.890	20.046
Mediana	0.404	1.654	512.329	5.123	1.639	1.456	512.329
Media +2.00 DE	0.630	2.091	672.873	6.729	2.266	2.6540	672.873
Media -2.00 DE	0.224	1.205	287.741	2.877	0.846	-0.147	287.741
Mínimo	0.329	1.441	344.220	3.442	1.104	0.237	344.220
Máximo	0.570	1.842	552.350	5.524	1.842	1.837	552.350





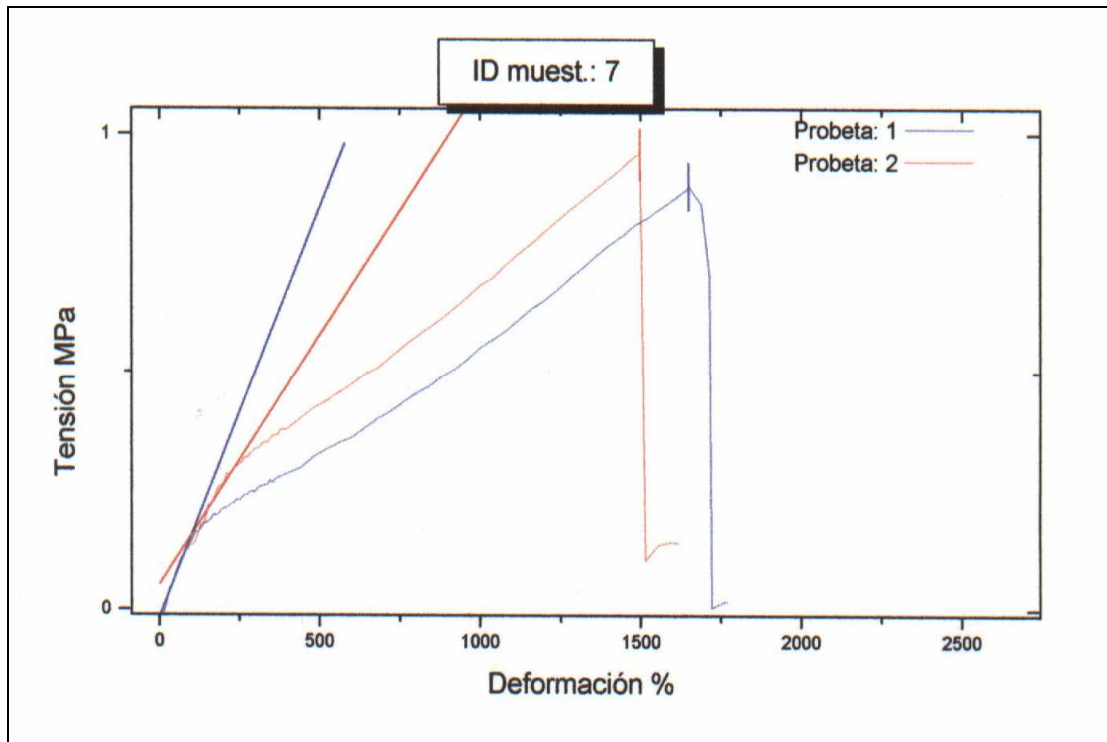
Muestra: 6

	Modulo (Young) (Mpa)	Tensión en la carga máx. (Mpa)	Deform. punto ruptura (%)	Deform punto ruptura (mm/mm)	Tensión punto ruptura (MPa)	Tensión carga ultima (MPa)	Deform. carga última (%)
1	0.376	1.646	560.358	5.604	1.646	1.646	560.358
2	2.761	5.819	280.185	2.802	5.819	5.819	280.185
3	2.774	5.099	264.174	2.642	5.099	5.099	264.174
Media	1.970	4.188	368.239	3.682	4.188	4.188	368.239
D.E.	1.381	2.230	166.573	1.666	2.230	2.230	166.573
C.V.	70.073	53.256	45.235	45.235	53.256	53.256	45.235
Mediana	2.761	5.099	280.185	2.802	5.099	5.099	280.185
Media +2.00 DE	4.731	8.649	701.384	7.014	8.649	8.649	701.384
Media -2.00 DE	-0.791	-0.273	35.094	0.351	-0.273	-0.273	35.094
Mínimo	0.376	1.646	264.174	2.642	1.646	1.646	264.174
Máximo	2.774	5.819	560.358	5.604	5.819	5.819	560.358



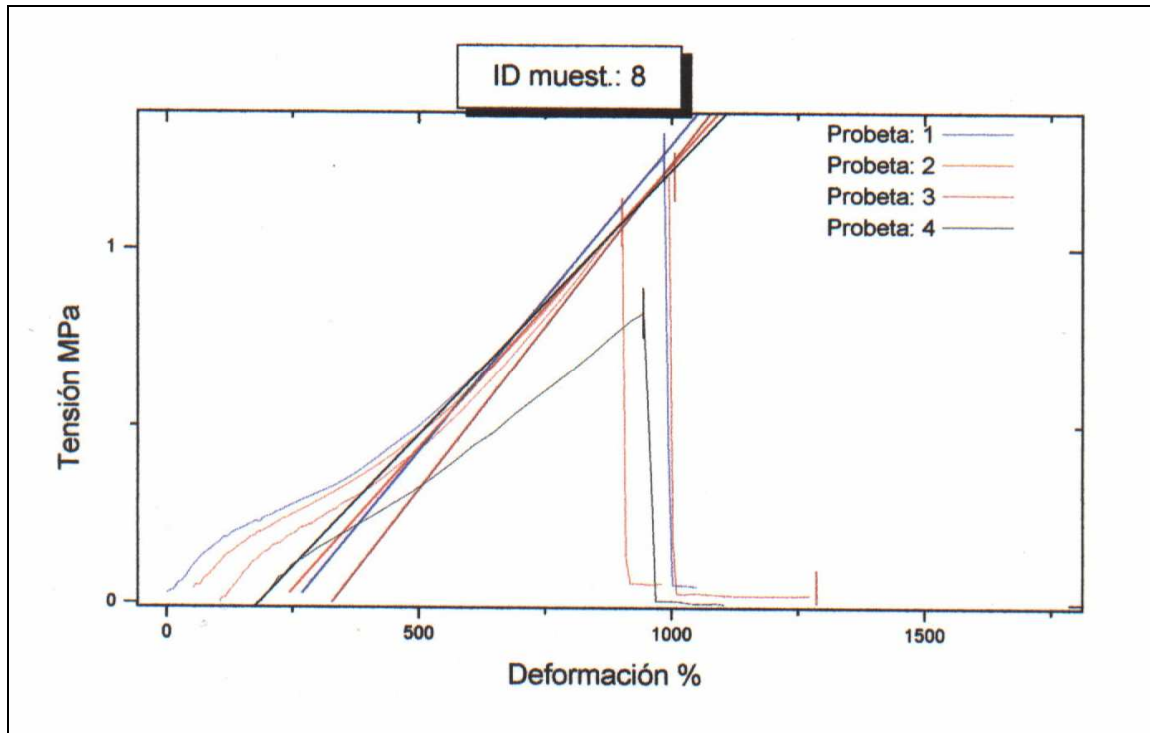
Muestra: 7

	Modulo (Young) (Mpa)	Tensión en la carga máx. (Mpa)	Deform. punto ruptura (%)	Deform punto ruptura (mm/mm)	Tensión punto ruptura (MPa)	Tensión carga ultima (MPa)	Deform. carga última (%)
1	0.172	0.891	1649.057	16.491	0.891	0.891	1649.057
2	0.105	0.957	1408.903	14.089	0.957	0.957	1408.903
Media	0.139	0.924	1528.980	15.290	0.924	0.924	1528.980
D.E.	0.048	0.047	169.814	1.698	0.047	0.047	169.814
C.V.	34.323	5.065	11.106	11.106	5.065	5.065	11.106
Mediana	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Media +2.00 DE	0.234	1.018	1868.608	18.686	1.018	1.018	1868.608
Media -2.00 DE	0.043	0.831	1189.352	11.894	0.831	0.831	1189.352
Mínimo	0.105	0.891	1408.903	14.089	0.891	0.891	1408.903
Máximo	0.172	0.957	1649.057	16.491	0.957	0.957	1649.057



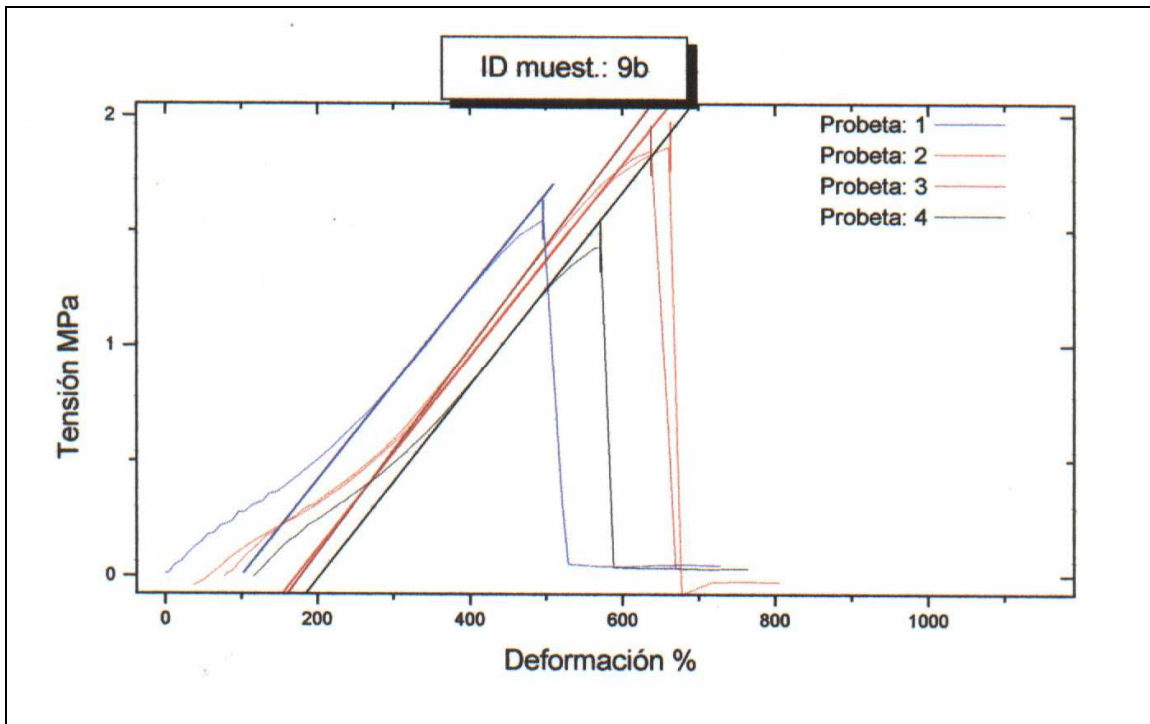
Muestra: 8

	Modulo (Young) (Mpa)	Tensión en la carga máx. (Mpa)	Deform. punto ruptura (%)	Deform punto ruptura (mm/mm)	Tensión punto ruptura (MPa)	Tensión carga ultima (MPa)	Deform. carga última (%)
1	0.173	1.259	984.627	9.846	1.259	1.259	984.627
2	0.160	1.075	848.548	8.485	1.075	1.075	848.548
3	0.184	1.204	888.568	8.886	1.204	0.024	888.568
4	0.149	0.820	768.491	7.685	0.820	0.820	768.491
Media	0.167	1.090	872.558	8.726	1.090	0.895	872.558
D.E.	0.015	0.195	89.856	0.899	0.195	0.544	89.856
C.V.	9.173	17.939	10.298	10.298	17.939	68.523	10.298
Mediana	0.167	1.140	868.558	8.686	1.140	0.948	868.558
Media +2.00 DE	0.197	1.481	1052.270	10.523	1.481	1.884	1052.270
Media -2.00 DE	0.136	0.699	692.847	6.928	0.699	-0.294	692.847
Mínimo	0.149	0.820	768.491	7.685	0.820	0.024	768.491
Máximo	0.184	1.259	984.627	9.846	1.259	1.259	984.627



Muestra: 9b

	Modulo (Young) (Mpa)	Tensión en la carga máx. (Mpa)	Deform. punto ruptura (%)	Deform punto ruptura (mm/mm)	Tensión punto ruptura (MPa)	Tensión carga ultima (MPa)	Deform. carga última (%)
1	0.415	1.548	496.317	4.963	1.548	1.548	496.317
2	0.417	1.866	624.402	6.244	1.866	1.866	624.402
3	0.445	1.849	560.358	5.604	1.849	1.849	560.358
4	0.419	1.428	456.294	4.563	1.428	1.428	456.294
Media	0.424	1.673	534.343	5.343	1.673	1.673	534.343
D.E.	0.014	0.219	73.767	0.738	0.219	0.219	73.767
C.V.	3.315	13.081	13.805	13.805	13.081	13.081	13.805
Mediana	0.418	1.698	528.338	5.283	1.698	1.698	528.338
Media +2.00 DE	0.452	2.110	681.878	6.819	2.110	2.110	681.878
Media -2.00 DE	0.396	1.235	386.808	3.868	1.235	1.235	386.808
Mínimo	0.415	1.428	456.294	4.563	1.428	1.428	456.294
Máximo	0.445	1.866	624.402	6.244	1.866	1.866	624.402



# Bibliografía

1. Arzamendi/ G., J. Forcada y J. M. Asúa "Macromolecules", 28, 7479, (1995).
2. ASTM D-638, D-1708 Vol. 8.02 (2000).
3. B.S. Hawkett, D. H. Napper, and R. G. Gilbert, J Chem. Soc., Faraday, 71,2288 (1975); 73,690 (1977).
4. D.C. Blackley, "Emulsion Polymerization," Applied Science Publishers Ltd., London, (1975).
5. D. Munro, A. R. Goodall, M. C Wilkinson, K. Randle, and J. Hearn, " Colloid Interface ",68,1 (1979).
6. E. J. Vandenberg and G. E. Hulse, Ind. "Chem. Eng ", 40, 9 3 2 (1948). 12. E. B. Brafford and J. W. Vanderhoff, J. Polym. Se., C, 41 (1963). 13. P. Debye and E. W. Anacker, J. Phys. Coll. Chem., 5, 644 (1951).
7. Ferdinand Rodríguez, "Principios de sistemas de polímeros". Segunda Edición, Ed. El manual moderno, S.A. de C. V (1984).
8. F.K. Hansen and J. Ugelstad," J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.", 17, 3033 (1979).
9. George Odian. "Principles of polymerization", Second Edition, Editorial Jhon Wiley & Sons, Pags:1 a 36, 40 a 46, 319a 336 y 423 a 442 (1984).
10. Ghieimi, A., S. Fiorentino, G. Storti, M. Morbidelli, "Molecular Weight Distribution of crosslinked Polymers Produced in Emulsión", J. Polym. Sci., Polym Chem., 36, 1127-1156,(1998).
11. J. L. Cardón, "Interfácial, Colloidal and Kinetic Aspects of Emulsion Polymerization," Chapter 9 in "Interfacial Synthesis," Vol. I, F. Müllich and C. E Carraher, Jr., Ed., Dekker, New York, 1997.
12. J. P. Kratochvil, .A. Chem., 36, 485 R (1964).
13. Kavanagh, G. M. y S. B. Ross-Murphy, "Rheological Characterisation of Polymer Gels". Prog. Polym. Sci. (1998).

14. R. G. Gilbert and D. H. Napper, "J. Chem. Soc. Faraday" 1, 71, 391 (1974).
15. R. L. Zollars, "J. Appl. Polym. Sci.", 24,1353 (1979).
16. R. M. Fitch, M. B. Prenosil and K. J. Sprick, "J. Polym. Sci.", C27,95 (1969).
17. R. Patsiga, M. Litt, and V. Stannett "J. Phys. Chem.", 64,801 (1960). (b) M. Litt, R. Patsiga, and V. Stannett, J. Polym. Sci., A-1(8), 3607 (1970).
18. Tobita, H, Y. Takada y M. Nomura, J. Polym. Sci., Polym. Chem., 33,441, (1995).
19. Tobita, H, "Molecular Weight Distribution in Nonlinear Emulsion Polymerization", J. Polym Sci., Polym. Phys., 35,1515-1532, (1997).
20. Ugelstad and F. K. Hansen, Rubber Chem, Technol., 49,536 (1976) J. L. Gardón, "Emulsion Polymerization;" Chap. 6 in "Polymerization Processes," C. E. Schicknecht, Ed., with I. Skeist, Wiley-Interscience, New York, (1977).
21. W. Cooper, "Emulsion Polymerization," Chap. 7 in "Reactivity, Mechanism and Structure in Polymer Chemistry," A. D. Jenkins and A. Ledwith, Eds-, Wiley-Interscience, New York, (1974)
22. W. D. Harkins, "J. Am. Chem. Soc.", 69,1428 (1947).
23. Willard Merritt Deán Settle, "Instrumental Methods of analysis", Sixth Edition, Ed. D. Van Nostrand Company, Pags: 316 a 321, 347 a 349 y 606 a 613.(1979).
24. W. V. Smith and R. W. Ewart, "J. Chem. Phys. ",16,592 (1948).