

18  
2 eje



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES ZARAGOZA**

**APLICACION DE PRUEBAS MECANICO-DINAMICAS  
EN EL ESTUDIO DEL ENVEJECIMIENTO  
DEL NYLON 6**

**T E S I S**

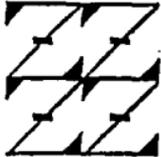
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE :

**INGENIERO QUIMICO**

P R E S E N T A :

**MARIA DEL ROCIO MARTINEZ FLORES**

U N A M  
F E S  
Z A R A G O Z A



LO HUMANO  
ESTÁ  
DE NUESTRA REFLEXION

MEXICO, D F.

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**

1994



## **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 está 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.



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AVENIDA DE  
MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS  
SUPERIORES \*ZARAGOZA\*

COMITE ACADEMICO DE LA  
CARRERA DE INGENIERIA  
QUIMICA

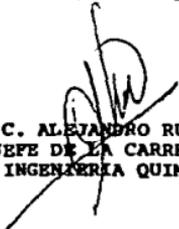
MARIA DEL ROCIO MARTINEZ FLORES  
P R E S E N T E.

En respuesta a su solicitud de asignación de jurado para -  
el Examen Profesional, le comunico que la Jefatura a mi car-  
go ha propuesto la siguiente designación:

PRESIDENTE:    ING. RAUL RAMON MORA HERNANDEZ  
VOCAL:           DR. FAUSTINO MIJANGOS SANTIAGO  
SECRETARIO:    M. en C. ALEJANDRO RUIZ CANCINO  
SUPLENTE:       ING. ARTURO E. MENDEZ GUTIERREZ  
SUPLENTE:       ING. ANTONIO ZAMORA PLATA

A T E N T A M E N T E  
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"

México, D.F., 13 de junio de 1994



M. en C. ALEJANDRO RUIZ CANCINO  
JEFE DE LA CARRERA DE  
INGENIERIA QUIMICA

irm

## **AGRADECIMIENTOS**

A Dios, por darme la vida y rodearme de gente tan maravillosa.

A mis Padres, por todo su apoyo y por los firmes principios sobre los que me educaron.

A Emilio, por ser un esposo ejemplar y por todo su apoyo y cariño.

A mis hijos, José e Israel, por el tiempo que me han regalado.

A Celanese Mexicana, S.A., por haberme dado la oportunidad de trabajar en su Centro de Desarrollo Tecnológico y por todas las facilidades que me brindó.

Al Dr. Faustino Mijangos por toda su ayuda e infinita paciencia.

Al Ing. Antonio Zamora Plata por la ayuda incondicional que me ha proporcionado.

A la Ing. Teresa Guerra Dávila, al Ing Roberto Boscato por el apoyo que me han brindado.

A una lista interminable de familiares y amigos.

## INDICE

<b>INTRODUCCION.</b>	<b>1</b>
<b>CAPITULO 1. DESCRIPCION GENERAL DEL NYLON</b>	<b>5</b>
1.1 FABRICACION	6
1.2 PROPIEDADES FISICAS	7
1.3 PROPIEDADES QUIMICAS	9
1.4 USOS	10
<b>CAPITULO 2. ESTRUCTURA Y PROPIEDADES DEL NYLON</b>	<b>13</b>
2.1 MICROESTRUCTURA	13
2.2 COMPORTAMIENTO MECANICO-DINAMICO DEL NYLON	17
2.3 PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES PARA LA DETERMINACION DE PROPIEDADES MECANICAS.	21
<b>CAPITULO 3. ESTABILIDAD QUIMICA DE POLIMEROS</b>	<b>40</b>
3.1 AGENTES DE DEGRADACION	42
3.2 MECANISMOS DE DEGRADACION	45
3.3 ANTIOXIDANTES	48
3.4 ANALISIS TERMICO EN LA DETERMINACION DE ESTABILIDAD	48
<b>CAPITULO 4. MATERIALES Y PROCEDIMIENTOS</b>	<b>63</b>
<b>CAPITULO 5. RESULTADOS Y DISCUSION</b>	<b>69</b>
<b>CONCLUSIONES</b>	<b>85</b>
<b>BIBLIOGRAFIA</b>	<b>86</b>
<b>APENDICES</b>	

## RESUMEN

Los objetivos de esta tesis son, la determinación del envejecimiento del nylon 6, aplicando pruebas Dinámico Mecánicas y su caracterización por Calorimetría Diferencial de Barrido (CDB), y a partir de los resultados obtenidos inferir cuál de los antioxidantes utilizados es el más adecuado para prolongar su tiempo de vida útil.

En ambas técnicas, se somete al nylon a un proceso de calentamiento, con la finalidad de acelerar el proceso de degradación o envejecimiento. De esta manera, se busca determinar, en tiempos razonables, cuál de los antioxidantes confiere mejor estabilidad térmica al nylon y, por lo tanto, un mayor tiempo de vida útil.

## INTRODUCCION

Los polímeros tienen un número de aplicaciones cada vez mayor debido a que proporcionan propiedades útiles muy particulares a un costo razonable. Se puede mencionar, por ejemplo, que su relación resistencia/peso ha venido a sustituir a los metales y, con mayor razón, en aquellos casos donde se requiere una baja conductividad térmica o eléctrica. Otro ejemplo, se encuentra en aplicaciones que requieren resistencia al desgaste, por ejemplo en los casquillos de cojinetes, donde se ha observado que las poliamidas cargadas con bisulfuro de molibdeno son superiores a algunos metales desde el punto de vista de desgaste y coeficiente de fricción.

Su degradación o envejecimiento se considera como indeseable sobre las propiedades por las cuales fue elegido el polímero, su vulnerabilidad depende tanto de su estructura química como física o morfológica, las que a su vez determinan todas sus propiedades.

En este trabajo se utilizan muestras de nylon con diferentes antioxidantes y se intenta, mediante pruebas dinámico-mecánicas, detectar la variación de sus módulos (una propiedad mecánica) después de ser sometidas a un mismo tratamiento térmico, con el cual se acelera el proceso de degradación. También, se utiliza Calorimetría Diferencial de Barrido (CDB) para determinar si hay cambios en la resina, después de ser sometida al tratamiento térmico.

Cada uno de los antioxidantes, modifica las propiedades en diferente proporción, y se considera que el más adecuado para mejorar la estabilidad térmica en presencia de oxígeno es aquel que permite una variación menor en el nivel de sus módulos y una generación menor de material de bajo peso molecular. Lo anterior significa, también, que su tiempo de vida útil a condiciones ambientales es mayor.

El trabajo se ha dividido en 5 Capítulos, cuyo contenido se describe, de modo muy general, a continuación

En el Capítulo 1 se mencionan las propiedades del Nylon 6, entre las que sobresale su resistencia mecánica, y las aplicaciones a que dan lugar.

En el Capítulo 2 se da un bosquejo de la relación estructura-propiedades, aunque con frecuencia también se aplica el caso inverso, a partir de las propiedades tratar de deducir su estructura. Además, se introduce el comportamiento viscoelástico de los materiales poliméricos, entre los que se encuentra el nylon 6. Al igual que los tipos de deformaciones más comunes a que pueden someterse y las constantes derivadas de cada una de ellas, módulos y acoplamientos.

Con ejemplos tomados de la bibliografía, se intenta explicar el significado físico del módulo. También, se incluye una descripción de algunos métodos experimentales para determinar propiedades mecánicas basados en la respuesta viscoelástica de los polímeros.

Se explica, de manera esquemática, la variación de los módulos de un material con los diversos parámetros estructurales. Esto, con la finalidad de intentar predecir los cambios que pueden estar ocurriendo en las diferentes muestras utilizadas. Aunque se pretende determinar estabilidad térmica en presencia de oxígeno, se ha incluido, en el Capítulo 3, una descripción general de los agentes degradantes o causantes del envejecimiento y los diferentes aditivos empleados para intentar contrarrestar el efecto de los mismos, todo ello, para tener un panorama general.

Como punto final de este capítulo, se incluyen los conceptos de Calorimetría Diferencial de Barrido, utilizada como técnica complementaria para el estudio de los cambios en la estructura del nylon con los tratamientos térmicos. Explicando, de manera esquemática, las variaciones que pueden tener las curvas calorimétricas con las modificaciones en cristalinidades, pesos moleculares y distribución de pesos moleculares.

Dentro del desarrollo experimental, tratado en el Capítulo 4, se da una descripción general del equipo utilizado, una relación de las muestras y los métodos empleados.

Dentro de los resultados y discusión, se mencionan algunos parámetros que no se controlaron adecuadamente y que podrían ser de utilidad, sobre todo si se llegara a trabajar con muestras con un alto porcentaje de material reciclado.

De acuerdo a todo lo dicho anteriormente, se puede establecer como objetivo de este trabajo el siguiente:

"Utilizando pruebas Mecánico-Dinámicas y Calorimetría Diferencial de Barrido, Determinar si ocurren cambios en las propiedades de probetas fabricadas con nylon 6, que evidencien envejecimiento de las mismas. A su vez, comparando el comportamiento observado, concluir cuál de ellos es el antioxidante más adecuado para prolongar la vida útil del nylon".

Para poder realizar este trabajo, se considera que el aditivo más adecuado para estabilidad térmica, en presencia de oxígeno, es el que manifiesta una variación menor en las propiedades caracterizadas.

## CAPITULO 1 DESCRIPCION GENERAL DEL NYLON

El nylon 6 pertenece al grupo de las poliamidas cuyas cadenas lineales, al igual que las proteínas naturales, están formadas por enlaces peptídicos o amídicos que justifican sus propiedades especiales tales como insolubilidad, elevado punto de fusión y resistencia mecánica, ya que pueden saturarse mutuamente por formación de puentes de hidrógeno. Otra propiedad de las poliamidas es su capacidad de absorción de agua o humedad; a temperatura ambiente absorbe 2-3 % y en atmósfera muy húmeda o sumergidas unas horas en agua llegan a tomar del 8-12 %. Esta capacidad aumenta con el número de grupos peptídicos de la cadena poliamídica y disminuye con el grado de cristalinidad. Esta última es una propiedad muy importante ya que de ella dependen las características mecánicas de las poliamidas, por ejemplo, en atmósfera muy seca se endurecen y vuelven quebradizas.

Los procesos de absorción y desabsorción de agua son reversibles de modo que, al humedecer los materiales o fibras, vuelven a adquirir su elasticidad original, es decir que el agua actúa como plastificante. Poseen alta tenacidad, resistencia a la flexión, dureza superficial y resistencia a la abrasión, sobre todo si mediante algún proceso adecuado se ha logrado que las moléculas se alinien en cierta dirección. Pueden estirarse y orientarse en frío.

## 1.1 FABRICACION

El Nylon 6 se puede obtener por autocondensación del ácido aminocaprílico que contiene 6 átomos de carbono, disolviéndolo en solventes inertes como xilenol, cresol o fenol y calentando la sal amínica obtenida en una atmósfera de nitrógeno [10]. Aunque de hecho, esta poliamida casi siempre se prepara de  $\epsilon$ -caprolactama en un proceso que es, esencialmente, una polimerización por etapas; las ventajas de este monómero son su bajo costo y relativa facilidad de purificación, en comparación con el ácido aminocaprílico [2].

El  $\epsilon$ -caprolactama puro, que funde aproximadamente a 69 °C, no polimeriza cuando se calienta a temperaturas elevadas en estado seco, por lo que la polimerización se realiza en presencia de agua con hidrólisis de un poco de lactama para formar grupos  $-\text{CO}_2\text{H}$  y  $-\text{NH}_2$  que catalizan la reacción de polimerización por etapas. Esto se puede llevar a cabo a presión atmosférica, pero los tiempos requeridos para alcanzar el contenido de equilibrio del monómero pueden reducirse operando a presiones elevadas y aumentando la concentración de agua [2].

## 1.2 PROPIEDADES FISICAS

El Nylon 6 posee un excepcional índice de dureza, gran habilidad para absorber impactos a altas velocidades, alta resistencia mecánica y baja densidad relativa. Aún más, la compatibilidad general del nylon con adhesivos comunes constituye un factor económico importante en su utilización. A continuación se dan algunos valores de sus propiedades, los cuales sin embargo, pueden variar de una fuente a otra por las razones que se mencionan en el capítulo 2.

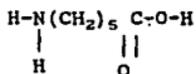
$T_{\text{fusión}}$	228 °C
$T_g$	50 °C
$\rho$ (30 °C)	1.137 g/cm <sup>3</sup>

Donde  $T_g$ , se refiere a la temperatura de transición vítrea, es aquella temperatura a la cual un polímero adquiere suficiente energía térmica para que algunos segmentos de sus moléculas presenten movimientos rotacionales, traslacionales y difusionales de intervalo corto [10]. A temperaturas bajas, los segmentos se encuentran "congelados" y vibrando alrededor de posiciones fijas, el polímero es duro y frágil y se dice que se comporta en forma parecida al vidrio, en cambio, al llegar a  $T_g$ , el material se vuelve tan resistente como el cuero. En el Capítulo 2, se describe con más detalle el comportamiento de un polímero con la temperatura.

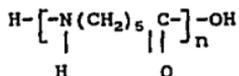
Se sabe que el nylon 6 tiene dos formas cristalinas bien marcadas, la modificación  $\alpha$  monoclinica y la modificación  $\gamma$  hexagonal. El comportamiento de fusión y la fracción de cada una de estas formas en una muestra depende, en gran manera, de su historia térmica [22].

### 1.3 PROPIEDADES QUIMICAS

La estructura desarrollada del ácido aminocaprónico, unidad monomérica del nylon 6, es



y la unidad repetitiva es



De acuerdo a Hawkins [11], la existencia del doble enlace lo hace vulnerable al ataque de ozono y oxígeno, por lo que es indispensable la utilización de antioxidantes.

Posee buena resistencia a los disolventes, únicamente los fenoles, los cresoles y el ácido fórmico lo disuelven a temperatura ambiente [3]. Los ácidos fuertes lo degradan ligeramente y a temperaturas altas se degrada por hidrólisis [3].

#### 1.4 USOS.

El mayor porcentaje del nylon producido se utiliza en forma de fibras y el resto en forma de plástico.

##### 1.4.1 Fibras

Industrial. El mayor porcentaje se consume en fibras industriales principalmente en cuerdas para llantas. También, se utiliza en cinturones de seguridad de automóviles, en telas para paracaídas, en cables de remolques marítimos y en una gran variedad de cordelajes y cintas, donde la duración y resistencia son tan importantes como la habilidad para aceptar choques.

Doméstico. Principalmente en alfombras y en menor grado como filamento continuo. Se ha aumentado su utilización en esta rama con el desarrollo de materiales multiteñido que permiten la tinción en masa de diseños multicolores.

Fibras tejidas para ropa. Su similitud con la seda natural hace que tenga una gran demanda en ropa para mujer, con uso limitado en ropa para hombre, su mayor utilización ha sido en forma de malla para medias y calcetines. Se espera una mayor demanda en este ramo por modificación de propiedades como facilidad de mantenimiento y factores de desempeño en

textiles como tacto, humedad, etc.

Fibras no tejidas para ropa. Las excelentes propiedades mecánicas y de adaptabilidad a formas lo hacen muy apropiado para telas no tejidas que tendrán las ventajas de buena resistencia a la torcedura, resistente a la mugre, resistencia química, alta elasticidad, buenas propiedades de fijado por calor. Aunque deben mencionarse desventajas como: un manejo flácido, alto costo, relativamente poca resistencia al calor y poca capacidad para reflejar la luz.

Pueden producirse materiales semejantes al cuero utilizando caprolactama polimerizada aniómicamente espumada que contenga fibras de poliéster como refuerzo.

En resumen, se puede mencionar que de su consumo como fibra, alrededor del 60% se destina a uso doméstico, principalmente alfombras, 20% a ropa y únicamente 10% a cuerdas para llanta [3].

#### 1.4.2 Plástico

Otro uso industrial es como material para maquinado de piezas, para lo cual se fabrica como barras rectangulares y cilíndricas. Cuando se utiliza de esta forma, se considera un material de ingeniería sustituto de metales en cojinetes, engranes y poleas. Por ejemplo, en maquinaria textil, los cojinetes y guías de enhebrado pueden hacerse de nylon, ya que no requieren lubricantes que podrían dañar el hilo o la tela [3].

En este Capítulo, sólo se han incluido, de manera general, las propiedades del nylon 6 sin entrar en detalle respecto a la estructura molecular que las origina. Es, en el siguiente Capítulo, donde se incluye esta relación estructura-propiedades.

## CAPITULO 2

### ESTRUCTURA Y PROPIEDADES

Aunque en este trabajo, se incluyen en forma que parecieran independientes, por un lado las características estructurales de los polímeros y por otro su comportamiento mecánico, ambos se encuentran estrechamente relacionados, como se verá al final del capítulo. La razón para incluirlas de esta manera, es la amplitud de los temas.

#### 2.1 MICROESTRUCTURA

Los polímeros están constituidos por regiones amorfas y por regiones con cierto hábito cristalino en proporciones que varían dependiendo de parámetros tales como estructura química, presencia de agentes nucleantes, contenido de impurezas y tasa de enfriamiento, entre otras; se dice que son semicristalinos.

No es posible separar una fase amorfa y una cristalina claramente, más bien se tendrá un material compuesto [17].

Los dominios cristalinos se mantienen unidos por moléculas de enlace que atraviezan más de una cristalita, esto es lo que confiere a un polímero semicristalino su resistencia mecánica. El número de estas moléculas aumenta conforme lo hace el peso molecular y con tasas de cristalización mayores.

Los agregados de moléculas pequeñas se mantienen unidos por enlaces secundarios y pueden separarse con facilidad; sin embargo, no se observará fragilidad en una muestra a menos que las regiones ordenadas sean lo suficientemente grandes para absorber a la mayoría de las macromoléculas, dejando pocas de enlace entre regiones cristalinas [17].

Entonces, el tamaño promedio de los dominios cristalinos afecta muchas propiedades, siendo importante en muchas aplicaciones prácticas el control de la densidad de nucleación para producir un mayor número de cristales de dimensiones más pequeñas sin disminuir el grado de cristalinidad. Para conseguir esto, en algunas ocasiones se incorporan agentes nucleantes, como sílica, aunque pueden ser también pequeñas proporciones de polímeros semicristalinos de puntos de fusión más altos [17].

Es conveniente mencionar que se pueden tener regiones de material orientado, provocado por procesos como el de extrusión, donde se procesa bajo esfuerzo o bien cuando un polímero se ha sometido a algún proceso de termofijado, presentándose propiedades diferentes a las de otro material que no ha sido orientado. Esto no debe confundirse con cristalinidad. Es, simplemente, que las moléculas comparadas con hebras se acomodan en alguna dirección lo cual, también, puede promover cristalización.

En el nylon, al igual que en la mayoría de los polímeros, la temperatura a la que ocurre la cristalización en un fundido que se está enfriando, es considerablemente menor que el punto de

fusión  $T_m$  [8]. Además la cristalización no puede tener lugar abajo de  $T_g$ , y por lo tanto  $T_m$  siempre será mayor que  $T_g$ . La presencia de una fase cristalina extiende el intervalo de utilidad mecánica comparada con los materiales perfectamente amorfos de los mismos materiales. En general, un aumento en el grado de cristalinidad también reduce la solubilidad del material y aumenta su rigidez [17]. A continuación se describen los factores que influyen en la cristalinidad.

a. Regularidad de las cadenas.

La regularidad de las cadenas de polímeros es una de las condiciones más importantes para la cristalización.

La tendencia a la cristalización se reduce por copolimerización y por la presencia de enlaces dobles o grupos laterales muy voluminosos. Estos factores reducen la flexibilidad de la cadena.

b. Peso molecular y distribución de Pesos Moleculares.

Las fracciones de pesos moleculares bajos, actúan como plastificantes disminuyendo la probabilidad de formación de regiones cristalinas. Por el contrario, las fracciones de alto peso molecular favorecen la cristalización.

Aunque es deseable que los polímeros tengan un peso molecular promedio mayor a un valor crítico, no es recomendable aumentarlo mucho más debido al costo extra que implicaría su procesado. De aquí, que se acostumbre establecer un rango comercial, arriba del valor crítico pero abajo de un intervalo de

extremadamente alto peso molecular [18].

c. Centros de nucleación.

Un mayor número de centros de nucleación, como ya se mencionó, permite obtener altos grados de cristalinidad por la formación de pequeños cristales en mayor cantidad, optimizando las condiciones de proceso [17].

d. Tasa de enfriamiento.

Cuando el nylon es enfriado muy lentamente, desde el material fundido, su estructura puede ser casi 100 % cristalina, mientras que si se enfría rápidamente, es casi 100% amorfo, lo cual hace evidente que el grado de cristalinidad depende de la tasa de enfriamiento.

En general, se puede decir que las propiedades mecánicas de los polímeros semicristalinos dependen de las condiciones de cristalización, por lo que, la influencia del proceso de fabricación sobre la calidad de los artículos es mucho más pronunciada en éstos, que en metales u otros materiales de construcción [17]. Además, las moléculas pueden encontrarse unidas entre si por enlaces químicos primarios, por lo que se dice que el material está reticulado; el grado de reticulamiento puede aumentarse con procesos de generación de radicales libres, por radiación o uso de peróxidos. Aunque este proceso mejora las propiedades en tensión en el caso del vulcanizado de caucho o secado de pinturas, normalmente su efecto es negativo en el caso del nylon, pues produce materiales menos flexibles, aunque más

rígidos y duros.

Otra característica en polímeros, que no se presenta en materiales de bajo peso molecular, es que a altos grados de polimerización, o sea longitudes de cadena grandes, se presenta entrecruzamiento de cadenas, que son regiones donde las moléculas se encuentran enmarañadas y no pueden separarse hasta que la energía térmica sea alta, pero no tanto como la requerida para fundir las cristalitas.

El número de combinaciones entre las propiedades mencionadas y el grado en que cada una de ellas se presenta puede ser muy grande, pudiendo tener, por lo tanto, una amplia gama de características para cada material.

Las propiedades pueden modificarse, aún más, por la incorporación de otras sustancias entre las que se pueden mencionar los plastificantes, antioxidantes y protectores de rayos UV.

## 2.2 COMPORTAMIENTO MECANICO DINAMICO DEL NYLON.

Cuando un polímero es sometido a un proceso de deformación, por la acción de algún tipo de esfuerzo, su comportamiento se puede encontrar dentro de un amplio espectro comprendido entre dos situaciones límite, la de un sólido perfectamente elástico y la de un fluido newtoniano, de allí el nombre de comportamiento viscoelástico.

A continuación se da una breve descripción de lo que es un sólido elástico y un fluido newtoniano, así como las características del comportamiento viscoelástico.

### 2.2.1 Sólido elástico.

La teoría clásica de la elasticidad estudia las propiedades mecánicas de un sólido perfectamente elástico, para el cual el esfuerzo siempre es proporcional a la deformación e independiente de la velocidad a la que se deforma, cumpliendo la ley de Hooke [4]. Para el caso de una deformación en corte la expresión para la ley de Hooke es:

$$\sigma_s = Y\gamma \quad (2.1)$$

donde:

$\sigma_s$  = esfuerzo cortante

$Y$  = módulo de Young o cte. de proporcionalidad

$\gamma$  = deformación

Este tipo de material no presenta efectos de tiempo. Cuando se le aplica un esfuerzo,  $\sigma_s$ , el cuerpo sufre inmediatamente una deformación,  $\gamma$ , y cuando el esfuerzo se interrumpe, recupera completa e instantáneamente sus dimensiones originales. La energía aplicada al deformarlo se almacena dentro del material y se utiliza para retornarlo a su forma original.

Para un material isotrópico perfectamente elástico siempre se cumplen las condiciones anteriores, ya sea que en lugar de estirarlo sea retorcido, cortado o comprimido; en estos casos lo único que cambia en la ecuación (2.1) es la constante de

proporcionalidad o módulo dependiendo del tipo de deformación [17].

### 2.2.2 Fluido newtoniano.

La hidrodinámica trata con las propiedades de un fluido el cual puede cumplir con la ley de Newton, ésta establece que para este tipo de materiales el esfuerzo siempre es directamente proporcional a la velocidad de deformación e independiente de la deformación misma. Este tipo de materiales no tiene carácter elástico, no puede soportar una deformación y la respuesta instantánea a un esfuerzo cortante es flujo viscoso [4].

$$\sigma_s = \eta(d\gamma/dt) \quad (2.2)$$

donde:

$\sigma_s$  = esfuerzo cortante

$\eta$  = viscosidad o constante de proporcionalidad

$d\gamma/dt$  = velocidad de corte o gradiente de velocidad

### 2.2.3 Comportamiento viscoelástico.

Las condiciones límite mencionadas son idealizaciones y cualquier material real mostrará desviaciones. Por ejemplo, el esfuerzo puede no ser directamente proporcional a la deformación en un sólido y la tasa de deformación en un líquido, sino depender de una manera más complicada. Se denominan anomalías de esfuerzo y se presentan cuando se excede el límite elástico de un sólido. Por otro lado, el esfuerzo puede depender tanto de la deformación como de la tasa de deformación y de derivadas más

altas con respecto al tiempo, se denominan anomalías de tiempo y reflejan un comportamiento que combina características tanto de un líquido como de un sólido. Los materiales que se comportan así se llaman viscoelásticos [7].

En realidad pueden existir tanto anomalías de esfuerzo como de tiempo. Si únicamente se presentan estas últimas se tiene un comportamiento viscoelástico lineal, y por consiguiente, un experimento esfuerzo-deformación únicamente será función del tiempo y no de la magnitud del esfuerzo [7].

Se ha desarrollado una amplia teoría sobre la viscoelasticidad lineal y puede uno valerse de ella realizando experimentos con deformaciones lo suficientemente pequeñas para garantizar su aplicabilidad. La importancia de la viscoelasticidad lineal puede señalarse en tres puntos:

- Los químicos dedicados al área de polímeros han desarrollado una serie de experimentos que les han permitido interrelacionar la estructura con las respuestas mecánicas lineales.
- Las funciones materiales medidas en estos experimentos han probado ser útiles para caracterización y control de calidad.
- Constituye el antecedente de la viscoelasticidad no lineal [4].

## 2.3 PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES PARA LA OBTENCION DE PROPIEDADES MECANICAS.

Los métodos experimentales miden únicamente esfuerzos y deformaciones, pero la relación que existe entre ambos es de gran interés, ya que permite el cálculo de cantidades llamadas módulos, que se vinculan con la resistencia mecánica del material [12].

Antes de definir estos métodos o procedimientos experimentales, es conveniente incluir una descripción de los tipos de deformaciones mecánicas comunes en sólidos y la nomenclatura convencional utilizada, así como un intento de explicar el significado físico del módulo. Aunque en este trabajo se utiliza el procedimiento mecánico dinámico y el tipo de deformación manejado es flexión, se hace de esta manera para tener un marco general de referencia.

Finalmente, se incluye la dependencia del módulo con la temperatura y con parámetros estructurales de peso molecular, cristalinidad, reticulado y contenido de plastificante.

### 2.3.1 Tipos de Deformaciones Mecánicas y sus Constantes.

Desde un punto de vista físico, los dos tipos de deformaciones básicas a que puede someterse un sólido son en (1) corte que produce un cambio en forma sin cambio apreciable en volumen y, (2) compresión con cambio en volumen sin cambio en forma.

Otros tipos de deformación, como la tensión y la flexión, implican una combinación de ambos, y aunque su análisis es más complicado se utilizan con mucha frecuencia en experimentos sobre polímeros, ya que su realización es simple.

Por convención, se utilizan algunas letras para designar la relación de esfuerzo a deformación, o módulo, y la relación de deformación a esfuerzo, o acoplamiento, para cada uno de estos experimentos.

Deformación	Esfuerzo	Deformación	Módulo	Acoplamiento
Corte	$\gamma$	$\sigma$	G	J
Tensión o Flexión	c	$\tau$	E	D
Compresión	PV	$\Delta V$	K	B

### 2.3.2 Significado físico del módulo.

Aklonis [1] incluye en su libro ejemplos muy ilustrativos, y que pueden ser de experiencia común, del significado físico del módulo. Uno de ellos, es la deformación por tensión de una muestra rectangular de caucho y una de plástico a temperatura ambiente. En este caso relaciona el valor del módulo con la facilidad para deformar el material, el caucho con un módulo menor se deformará más fácilmente.

Debido a que el módulo elástico no es más que el coeficiente de proporcionalidad entre el esfuerzo y la deformación en un determinado tiempo de prueba [12], lo anterior significará, en

otras palabras, que con un determinado esfuerzo se obtendrá una mayor deformación en el caucho que en el plástico.

El otro ejemplo, incluye un balón de plástico a temperatura ambiente y uno de caucho a temperatura cercana a la del nitrógeno líquido. En este caso ninguno de los balones rebotará, comportándose de una manera similar. De esta forma, introduce la dependencia del módulo con la temperatura.

También, se puede mostrar la dependencia con el tiempo de prueba, pudiéndose concluir que un material que se comporta elástico en una prueba lenta de doblado puede comportarse rígido en un corte rápido.

### 2.3.3 Tipos de Experimentos Mecánicos en Polímeros.

Debido al comportamiento viscoelástico de los polímeros, el módulo o el acoplamiento, entre otras propiedades, dependerá mucho de la forma en la que se lleve a cabo su determinación, de aquí la necesidad de establecer explícitamente el tipo de experimento utilizado.

Existen diversos experimentos que permiten la determinación de módulos o acoplamientos; sin embargo, únicamente se incluye la descripción de los más utilizados.

#### 2.3.3.1 Experimentos transitorios.

En este tipo de experimentos, el módulo y el acoplamiento serán funciones del tiempo y su representación es, por ejemplo, para deformación en tensión  $E(t)$  y  $D(t)$  respectivamente. Los más

comunes son relajamiento de esfuerzo y relajamiento de deformación o flujo reptante ("creep").

Relajamiento de esfuerzo. La muestra se somete a una deformación fija y se va registrando la variación del esfuerzo requerido para mantenerla a esa deformación. Obviamente, conforme transcurre el tiempo, el material se "afloja" o relaja y el esfuerzo requerido va disminuyendo. De este tipo de experimentos se obtienen directamente acoplamientos como función del tiempo  $J(t)$ ,  $D(t)$  y no módulos.

Relajamiento de deformación o flujo reptante. A la muestra se le aplica un esfuerzo constante y se observa la deformación. Con el transcurso del tiempo, la muestra se reblandece y se va deformando aún más. De este tipo de experimentos se obtienen directamente módulos como función del tiempo  $G(t)$ ,  $E(t)$  y no acoplamientos.

#### 2.3.3.2 Experimentos dinámicos.

Los métodos mencionados anteriormente representan un consumo alto de tiempo; además, por efectos de inercia del equipo no es posible tener mediciones a tiempos cortos. Estas desventajas se han superado utilizando experimentos de tipo dinámico, donde se somete la muestra a deformación o esfuerzo sinusoidal, con una frecuencia  $\nu$  en ciclos/seg o  $\omega = 2\pi\nu$  en radianes/seg.

Además, se tiene la ventaja de poder manejar el equipo a una temperatura fija y hacer un barrido de frecuencia, o bien,

mantener una frecuencia fija y hacer un barrido de temperaturas, al poder utilizar la equivalencia aproximada que se ha encontrado entre la temperatura y el inverso del logaritmo de la frecuencia, conocido como principio de correspondencia tiempo-temperatura, que junto con el principio de superposición de Boltzmann, constituyen las herramientas más poderosas con la que cuenta la física de los polímeros y que permiten hacer una correlación de la información obtenida con los diversos tipos de experimentos.

Aquí, los módulos medidos son funciones de la frecuencia  $\omega$  más que del tiempo. En los materiales viscoelásticos, el máximo esfuerzo ( $\sigma_0$ ) se encuentra desfasado con respecto a la máxima deformación ( $\gamma_0$ ) un ángulo ( $\delta$ ) entre 0 y 90°, denominado ángulo de pérdida, pudiéndose separar en dos componentes, uno en fase ( $\sigma'$ ) y uno fuera de fase con la deformación ( $\sigma''$ ), girado 90° en sentido contrario a las manecillas del reloj. Esto se ejemplifica mejor con el uso de vectores como lo hace Ferry [7] y Aklonis [1].

A partir de esta representación se definen tres cantidades, la relación entre el componente en fase a la máxima deformación, ver Figura 2.1

$$G'(\omega) = \sigma' / \gamma_0 \quad (2.3)$$

denominada módulo de almacenamiento o rigidez, la relación del componente 90° fuera de fase a la máxima deformación

$$G''(\omega) = \sigma'' / \gamma_0 \quad (2.4)$$

denominada módulo de pérdida, y la relación entre ambos módulos

$$\tan(\delta) = G' / G'' \quad (2.5)$$

denominada tangente de pérdida, amortiguamiento mecánico o fricción interna [8].

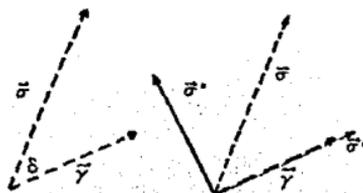


Fig. 2.1 Representación gráfica, por medio de vectores, del esfuerzo y la deformación en un experimento dinámico.

Alternativamente, se puede expresar a la deformación en dos componentes, uno en fase ( $\gamma'$ ) y uno desfasado  $90^\circ$  ( $\gamma''$ ) con respecto al máximo esfuerzo ( $\sigma_0$ ), definiendo de manera similar cantidades denominadas acoplamiento, el acoplamiento de almacenamiento,

$$J'(\omega) = \gamma' / \sigma_0 \quad (2.6)$$

y el acoplamiento de pérdida.

$$J''(\omega) = \gamma'' / \sigma_0 \quad (2.7)$$

El módulo de almacenamiento, de rigidez, o de Young, al igual que el acoplamiento de almacenamiento, viene a representar la energía almacenada elásticamente por el material y que se libera totalmente para retornarlo a su forma original cuando se retira el esfuerzo aplicado [7, 8]; indica la rigidez del material bajo condiciones de esfuerzo y deformación periódicas.

Varía de 100 KPa a 100 GPa según el tipo de polímero, temperatura y frecuencia de oscilación. Puede ser módulo de corte, tensión o flexión dependiendo de la técnica usada.

Debido a que muchos materiales poliméricos, bajo condiciones de uso, están en el campo dinámico de esfuerzo y deformación, como son: partes de automóviles, aeronaves y estructuras aeroespaciales, es indispensable el conocimiento del módulo dinámico y su variación con la temperatura y frecuencia para asuntos de diseño [8].

El módulo de pérdida, al igual que el acoplamiento de pérdida, representa la energía disipada como calor debido a las fricciones moleculares que ocurren en el flujo viscoso, o sea refleja la utilización de energía mecánica no recuperable para causar flujo en una muestra [17]. Es sensitivo a muchas clases de movimientos moleculares, transiciones, procesos de relajamiento, heterogeneidades estructurales y la morfología de sistemas multifásicos [8].

La  $\tan(\delta)$ , también llamada fricción interna o amortiguamiento, representa la relación de energía disipada como calor a la máxima energía almacenada durante un ciclo [17]. Es importante como una propiedad índice y para aplicaciones ambientales e industriales.

Debido a que el ruido es radiado por vibración, especialmente de materiales metálicos con pequeñas fricciones internas (0.001-0.004), con la aplicación de materiales amortiguantes a la superficie vibrante se convierte la energía en

calor que se disipa dentro del material.

Muchos polímeros son buenos amortiguantes al poseer fricciones internas altas (0.1-0.3), lo que les permite disminuir el efecto de vibraciones indeseables y reducir la amplitud de vibraciones de resonancia hacia límites seguros. Este comportamiento juega un papel clave en toda clase de estructuras de aeroplanos y construcciones [8].

La determinación del módulo dinámico y la fricción interna sobre un rango amplio de temperaturas y frecuencias ha sido muy útil en el estudio de la estructura de polímeros y la variación de propiedades en relación al desempeño. Se han utilizado para determinar la región de transición vítrea, espectros de relajamiento, grado de cristalinidad, orientación molecular y reticulado, entre otros [8].

El esfuerzo o la amplitud de deformación y la frecuencia están relacionadas con la generación de calor (Q) en polímeros durante la oscilación, ésta es proporcional al cuadrado de la máxima amplitud de deformación ( $\gamma_0$ ) durante un ciclo, a la frecuencia y al módulo de pérdida ( $G''$ ) [7, 8, 14].

$$Q = \pi G'' \gamma_0^2 \quad (2.8)$$

Q = calor generado por ciclo

$G''$  = módulo de pérdida

$\gamma_0$  = máxima amplitud de deformación

Si una muestra se somete a altas frecuencias o altas amplitudes de oscilación, su temperatura aumenta, en proporción

que depende de su capacidad calorífica, causando cambios estructurales en la misma. Por esta razón, se utilizan comúnmente bajos niveles de deformación y bajas frecuencias en la determinación de propiedades mecánico-dinámicas [7, 8].

Debe recordarse que, en una deformación específica, la función importante es el módulo de pérdida ( $G''$  o  $E''$ ), mientras que para un esfuerzo específico será el acoplamiento de pérdida ( $J''$  o  $D''$ ) con  $Q = \pi J'' \sigma_0^2$ .

Puede introducirse un conjunto extra de términos, utilizando la notación por la cual un número complejo puede representarse como un vector en el plano  $x$ ,  $y$  [17]. Debido a que el comportamiento mecánico puede representarse como un vector giratorio éste, y por lo tanto la respuesta mecánica dinámica, es equivalente a una simple cantidad compleja, el módulo complejo

$$E^*(\omega) = E'(\omega) + iE''(\omega) \quad (2.9)$$

Las partes real e imaginaria de los números complejos utilizadas aquí si tienen significado físico, y son simplemente una forma de representar los componentes de los vectores esfuerzo y deformación en experimentos mecánico dinámicos [17], teniendo un método simple de representar vectores ortogonales [1].

En este tipo de experimentos, sin embargo, la exactitud global de las mediciones no es mejor que  $\pm 5\%$  utilizándose más bien para la localización de las transiciones y la valoración de su severidad, siendo de importancia secundaria la determinación de la magnitud precisa del módulo [24].

### 2.3.4 Relaciones Módulo-Temperatura.

Aklonis [1] y Ferry [7] incluyen figuras de los tipos de comportamiento observados con más frecuencia. Aunque corresponden a otros materiales, y al módulo medido en relajamiento de esfuerzo, éstas y su explicación se transcriben aquí por considerarse de utilidad en el análisis de los resultados experimentales obtenidos en este trabajo, ya que el módulo dinámico se comporta de una manera similar a las cantidades transitorias correspondientes.

La Figura 2.2 es una curva idealizada en la que están definidas cuatro regiones del comportamiento viscoelástico en tensión.

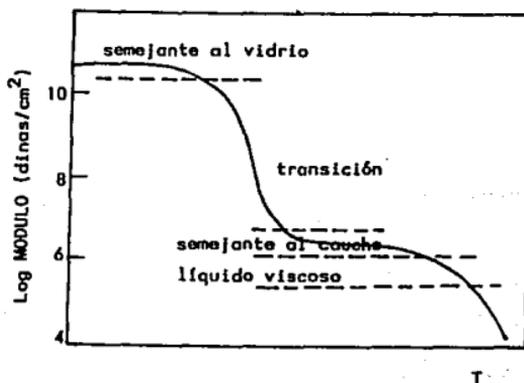


Fig. 2.2 Relación módulo-temperatura para un polímero.

A temperaturas bajas, donde el módulo es mayor que  $10^3$  MPa, el polímero es duro y frágil, es la región denominada vítrea y se dice que el material es como vidrio o parecido al vidrio. Aquí la energía térmica no es suficiente para superar las barreras potenciales para los movimientos rotacional y traslacional de las moléculas, cuyos segmentos se encuentran "congelados" y vibrando alrededor de posiciones fijas [1].

Conforme se aumenta la temperatura, la energía de las moléculas llega a ser comparable con las barreras potenciales de energía para la rotación y traslación de los segmentos y se inician movimientos difusionales de rango corto. Los segmentos se encuentran libres para brincar de un sitio a otro sobre una red y el material se vuelve tan resistente como el cuero, el polímero se encuentra a una temperatura llamada de transición vítrea ( $T_g$ ).

Hay una disminución pronunciada del módulo de varias décadas, y la amplitud de esta zona de transición se extiende de 5 a más de 20 °C. Esta región puede caracterizarse por la temperatura en el punto de inflexión y por la pendiente negativa de la curva en ese punto.

Aumentando aún más la temperatura, el módulo pasa nuevamente por una región de meseta, parecida al hule natural ("rubberlike"), que se caracteriza por el módulo  $E_2$ . Los movimientos difusionales de los segmentos de las cadenas son más rápidos que en la transición vítrea, pero los movimientos traslacionales de moléculas completas, aún se encuentran muy restringidos por la presencia de fuertes interacciones entre las

moléculas. En los polímeros lineales serán los entrelazamientos y en los polímeros reticulados serán enlaces químicos primarios.

Las respuestas viscoelásticas de polímeros lineales y reticulados en el inicio de la meseta son esencialmente idénticas; sin embargo, conforme la temperatura continua aumentándose se observan diferencias. En el caso del material reticulado, los enlaces primarios permanecen intactos evitando que las cadenas se trasladen una con respecto a otra. Aunque el módulo cambia ligeramente con la temperatura, con un efecto pequeño comparado con los cambios que se presentan durante la transición vítrea, en el caucho reticulado, por ejemplo, el módulo permanecerá constante hasta la temperatura donde empieza a ocurrir degradación química.

Para un polímero lineal, por el contrario, el aumento de temperatura causa movimientos que llegan a ser de escala más y más grande hasta que el total de las moléculas comienza a trasladarse, de tal manera que cuando la temperatura es bastante alta las interacciones locales entre las cadenas no son de energía suficientemente alta para prevenir el flujo molecular, el módulo disminuirá nuevamente de forma pronunciada conforme el material se convirtiera en líquido viscoso. Sin embargo, estos experimentos no pueden continuarse a temperaturas tan altas donde la muestra no soporte su propio peso [1].

El comportamiento de la  $\tan(\delta)$  con la temperatura, es presentar un máximo en el punto donde el módulo dinámico tiene un punto de inflexión, que corresponde a la región de transición

vítrea. Es llamado transición  $\alpha$  y es el más grande.

Existen otras transiciones a temperaturas inferiores, pero no se describe aquí porque no se trabajaron temperaturas bajas. El módulo de pérdida, también pasa a través de un máximo, como lo hace la  $\tan(\delta)$ , pero a una temperatura ligeramente menor.

### 2.3.5 Módulo de rigidez con diferentes parámetros.

Ferry [7] y Rudin [17] dan una descripción del comportamiento módulo temperatura y su diferente comportamiento con la variación de diversos parámetros estructurales.

#### a) Peso Molecular

La reducción del peso molecular a través de la ruptura de cadenas lleva a una pérdida del módulo, resistencia a la tensión y muchas otras propiedades relacionadas.

En la Figura 2.3a se da una representación gráfica del modo en que se ve afectado el módulo con la variación del peso molecular. A pesos moleculares muy bajos, al aumentar la temperatura, se observa que el módulo cae pronunciadamente. Conforme se aumenta el peso molecular, el módulo disminuye de una forma más gradual hasta que alcanza una meseta, de comportamiento elástico con una resistencia similar a la del hule natural o al cuero. Este comportamiento se atribuye a que las moléculas,

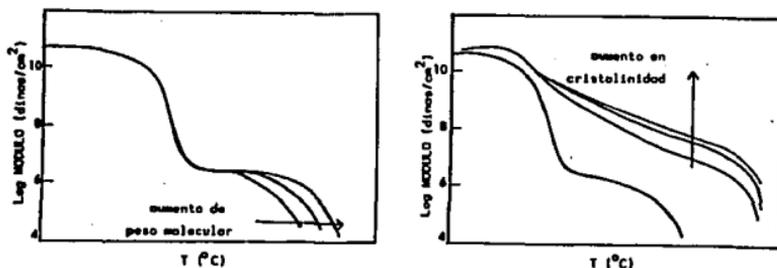


Fig. 2.3 a) Módulo de rigidez con diferentes pesos moleculares.  
b) Módulo de rigidez con aumento de cristalinidad.

semejantes a hebras, se enmarañan y no se pueden separar hasta que alcanzan una energía térmica mayor. A mayores pesos moleculares el número de entrelazamientos es mayor y se espera que la región elástica se prolongue a mayores temperaturas. Se espera un comportamiento contrario cuando se degrade un material por ruptura de enlaces en la cadena principal y disminuya su peso molecular.

#### b) Cristalinidad

En materiales amorfos con bajo grado de cristalinidad, el módulo parece no verse afectado por la misma. Sin embargo, a altos grados de cristalinidad se observa un aumento en la rigidez, Figura 2.3b. Aquí, por un lado, se tiene un empobrecimiento de la resistencia mecánica, pero por otra parte, se ha determinado que un mayor grado de cristalinidad mejora la resistencia al ataque del oxígeno, ya que éste encontrará mayor dificultad al difundirse en el material cristalino en comparación a como lo hace en el material amorfo.

Además, en el caso del nylon, a mayor cristalinidad, habrá una disminución en la capacidad de absorción de agua.

#### c) Plastificante

Su efecto es una disminución del módulo y de la  $T_g$ . La explicación que se le ha dado, es que facilita el deslizamiento de las moléculas una sobre otras a una temperatura menor de una versión sin plastificante, de acuerdo al tipo de polímero y a la concentración del plastificante, se espera que tienda a desaparecer la región elástica, Figura 2.4a.

#### d) Reticulado

El efecto del reticulado, o sea, la unión por enlaces primarios entre las moléculas del polímero, tiene el efecto de aumentar la rigidez, Figura 2.4b. Sin embargo, el material será más frágil y quebradizo, las moléculas se encuentran inmobilizadas y se espera que la  $T_g$  y la temperatura de inicio de la región elástica aumenten.

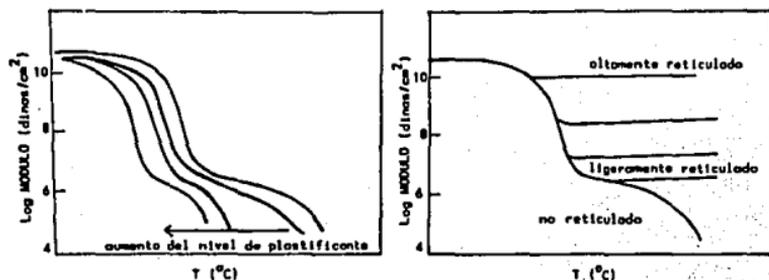


Fig. 2.4 a) Módulo de rigidez con aumento de plastificante.  
b) Módulo de rigidez con aumento de reticulado.

#### 2.3.6 Módulo de pérdida con diferentes parámetros.

##### a) Cristalinidad

Conforme aumenta la cristalinidad, el máximo en  $E''$  o  $G''$ , según se trate de tensión o corte, disminuye y la amplitud del mismo aumenta, aunque a altas cristalinidades ésta última disminuye ligeramente [8].

Lo anterior se reporta para el poli(etilentereftalato) , y es muy claro para el poliéster, como lo muestra la figura 2.5, la curva izquierda corresponde a una muestra con menor grado de cristalinidad, la derecha corresponde a la misma muestra después de haber sido calentada a 200 ° y haber sufrido un aumento en la cristalinidad.

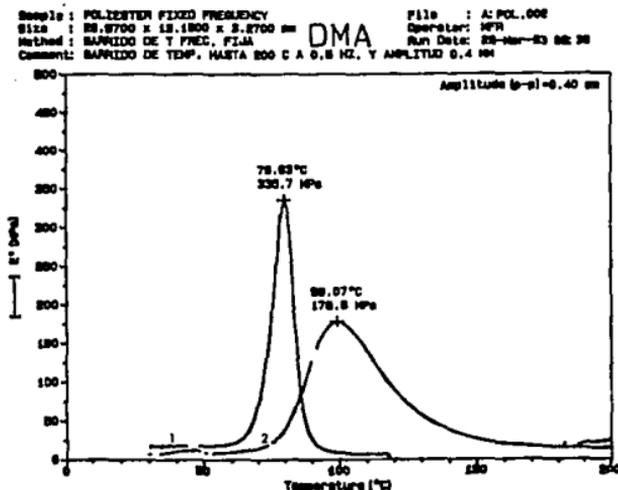


Fig. 2.5 Módulo de pérdida con el aumento de cristalinidad.

### 2.3.7 Tangente de pérdida con diferentes parámetros.

#### a) Peso molecular

La tangente de pérdida depende fuertemente de este parámetro. Su valor mínimo arriba de Tg disminuye conforme el peso molecular se aumenta [8].

#### b) Cristalinidad

La magnitud de la transición  $\alpha$  en polímeros amorfos es mucho mayor que en los polímeros semicristalinos, debido a que los segmentos de las cadenas del polímero amorfo están libres de las restricciones impuestas en las regiones cristalinas en la región de transición. Por lo tanto, su intensidad disminuye conforme se aumenta la cristalinidad.

#### c) Humedad

La magnitud de la transición  $\alpha$  del nylon, y la temperatura a la que ocurre, son sensibles a la composición química y al efecto de la humedad, su efecto es disminuir su intensidad [8].

#### d) Reticulado

La transición  $\alpha$  se desplaza a temperaturas más altas y su intensidad disminuye con el aumento del reticulado.

En el siguiente Capítulo, se menciona una serie de agentes de degradación, o envejecimiento, que afectan la estructura de un polímero en detrimento de sus propiedades, así como los mecanismos a través de los cuales puede ocurrir la degradación.

Dentro de los agentes de degradación, los que se consideran en este trabajo son el calor y el oxígeno, por lo que dentro del Capítulo siguiente se incluye una descripción de las sustancias que mejoran la resistencia del nylon a estos dos factores, o sea, los antioxidantes.

Las Técnicas de análisis utilizadas en el desarrollo experimental, Análisis Dinámico Mecánico y Calorimetría

Diferencial de Barrido, se enfocan a determinar la estabilidad térmica del nylon, en presencia de oxígeno, y ambas se describen, también, en el siguiente Capítulo.

### CAPITULO 3

#### ESTABILIDAD QUIMICA DE POLIMEROS

La estabilidad de un polímero depende, al igual que sus propiedades, de su estructura química y de estructura física o morfológica además del contenido de materiales extraños, como son residuos de catalizadores y aditivos.

La degradación de un polímero es la pérdida gradual de sus propiedades útiles hasta que finalmente falla en servicio. Se considera que tiene lugar en dos períodos generales en su tiempo de vida, el primero ocurre durante el proceso de moldeo a la forma en la cual se utilizará el material, se caracteriza por una exposición a temperaturas y esfuerzos mecánicos relativamente altos en intervalos cortos de tiempo. El segundo período ocurre durante la aplicación de uso normal y aunque la temperatura y el esfuerzo mecánico son más bajos que durante la fabricación el tiempo de exposición es mucho más largo, la degradación es gradual y en aplicaciones prácticas normalmente la falla del polímero ocurre durante este período que, generalmente, se denomina envejecimiento. La estabilización del polímero deberá tomar en cuenta ambos períodos.

Cabe mencionar que la falla de un polímero ocurre cuando cualquier propiedad importante se encuentra fuera de límites de especificación de éste [11].

La degradación puede afectar químicamente al polímero o bien física o químicamente al sistema polimérico, ejemplos de este último caso son el desgaste de neumáticos, pérdida de plastificante por evaporación y separación del polímero de rellenos rígidos [11].

Un polímero puede elegirse por su resistencia mecánica, dieléctrica o cohesiva, su apariencia física que incluye transparencia y estabilidad de color, su pureza química y, combinación de estas propiedades. Es obvio que el tiempo de vida útil y la falla en servicio depende del uso final para el que se propone el polímero. Por ejemplo, la falla en su resistencia mecánica normalmente está relacionada con las propiedades de toda la masa del polímero, mientras que la falla en apariencia, excepto para materiales transparentes, se vincula a una propiedad de superficie y, la falla dieléctrica se puede determinar por alguna de las dos [11].

Debido a que la degradación del polímero que resulta de la reacción con productos químicos comienza en la superficie y después penetra hacia el interior, puede llegar a ocurrir una vasta degradación superficial, siendo evidente por la fractura, descoloración o cambio de textura, antes de que las propiedades de la masa total del polímero se alteren significativamente. En aplicaciones basadas en la apariencia del producto la falla puede ocurrir sin que se alteren las propiedades mecánicas como resistencia a la tensión, módulo y fragilidad. Por el contrario, donde la resistencia mecánica es importante, la apariencia de la

superficie puede estar muy alterada antes de que el material falle en servicio. Sin embargo, algunas propiedades de la masa total del polímero son sensibles a las propiedades de la superficie, por ejemplo, la resistencia al impacto se ve disminuida por fracturas en la superficie [11].

De lo anterior, puede deducirse la importancia de que las pruebas de estabilidad de un polímero o eficiencia de un estabilizador tomen en cuenta la propiedad crítica que debe conservarse para una aplicación exitosa del material.

Es conveniente señalar que este trabajo se enfoca a las propiedades mecánicas del nylon, o sea las propiedades de toda la masa.

### 3.1 AGENTES DE DEGRADACION

En la práctica es raro que los agentes que causan la degradación o envejecimiento de un polímero actuen por separado, excepto en el laboratorio, y aunque se puede hablar de sus efectos por separado todos pueden estar presentes en alguna medida cuando el material en uso normal está expuesto al medio ambiente, cuyas condiciones a su vez varían de un lugar a otro. Estos agentes incluyen productos químicos, efectos térmicos, radiación, esfuerzos mecánicos y especies biológicas, que se describen a continuación.

### 3.1.1 Productos químicos.

Existen en el medio ambiente una gran cantidad de reactivos químicos que pueden provocar el envejecimiento de un polímero, el más importante es el oxígeno, incluyendo el ozono, y es responsable de un buen número de fallas que ocurren bajo condiciones de servicio. El reactivo que sigue en importancia es el agua y posteriormente todos los reactivos que contienen los gases industriales y aquellos con los que, eventualmente, puede llegar a estar en contacto como tintes, adhesivos, solventes, detergentes, metales, etc.

### 3.1.2 Efectos térmicos.

El calor suministra energía para iniciar la ruptura de enlaces, en presencia de oxígeno acelera el proceso de oxidación y en una atmósfera inerte produce degradación térmica. Esta última puede ocurrir con o sin cambio apreciable en la cadena principal dependiendo de la estructura del material y en menor proporción de las condiciones de reacción.

La cadena principal permanece, esencialmente, intacta cuando se elimina material de bajo peso molecular, lo que está restringido a grupos relativamente pequeños del polímero y su estructura debe ser tal que esas reacciones sean posibles con energías de activación más bajas que las requeridas para romper los enlaces a lo largo de la cadena principal.

### 3.1.3 Radiación.

La región ultravioleta del espectro electromagnético suministra la energía equivalente o mayor a la necesaria para producir una disociación de enlaces covalentes dentro del polímero, iniciando el proceso de degradación y en presencia de oxígeno el de foto-oxidación, pudiendo producir además reticulado entre las moléculas, por lo que aquellos sistemas que han de ser expuestos al exterior deben contener una protección adecuada.

Otras regiones como rayos X y rayos  $\gamma$  producen un efecto similar, variando más bien en grado que en carácter básico, limitando la aplicación de polímeros en el espacio, lo mismo que en la proximidad de fuentes de estos tipos de radiaciones.

### 3.1.4 Esfuerzos Mecánicos.

El efecto de este tipo de esfuerzos se aprecia en la opacidad de polímeros sometidos a trabajo puramente mecánico o la absorción superficial de líquidos. Aquí se puede incluir el efecto de solventes que hinchan la superficie del polímero pudiendo provocar esfuerzos que son relevados por fractura.

### 3.1.5 Agentes Biológicos.

Se incluyen hongos, bacterias y especies como insectos, que utilizan el material como fuente de nutrición.

### 3.2 MECANISMO DE DEGRADACION.

Los radicales que inician la auto-oxidación en polímeros se forman por energía térmica, radiación ultravioleta, bombardeo con partículas de alta energía, esfuerzos mecánicos, catalizadores metálicos y el uso de iniciadores. Cuando los enlaces se rompen por cualquiera de estas condiciones y se encuentra presente oxígeno en el medio ambiente puede ocurrir auto-oxidación.

Las impurezas metálicas derivadas de los catalizadores de la polimerización, con frecuencia son catalizadores de la oxidación y es esencial la eliminación de estos residuos para obtener la máxima estabilidad del polímero.

Para los polímeros lineales, dentro de los que se incluye el nylon 6, se puede categorizar a la degradación alterando la cadena principal o las cadenas laterales por alguno de los efectos degradativos que se describen a continuación.

#### 3.2.1 Ruptura aleatoria de cadena.

En la ruptura aleatoria de cadena los enlaces se rompen al azar a lo largo de la cadena principal, disminuyendo el peso molecular promedio, resultando un amplio espectro de pesos moleculares. Ejemplos son el poli-isobutileno, polipropileno y los poliacrilatos.

### 3.2.2 Despolimerización.

Quando la reacción principal es la despolimerización, al ser un proceso esencialmente inverso a la polimerización, se tiene una alta producción de monómero y es uno de los tipos más serios de degradación. Un ejemplo es el metilmetacrilato en el que se obtiene buen rendimiento y alta pureza del monómero utilizando bajas presiones y altas temperaturas.

Otro ejemplo es el polietileno, sin embargo, en este caso el monómero no es lo suficientemente costoso para justificar su regeneración comercial. En la bibliografía también se ha reportado al Nylon como un material que despolimeriza por principio de Le Chatelier.

### 3.2.3 Reticulado.

El módulo aumenta con el reticulado pero la capacidad de absorción de energía va, a través de un máximo, disminuyendo después de esto; como consecuencia el material llega a ser frágil y quebradizo. Ocurre una disminución de la compatibilidad por lo que los plastificantes exudan, los sistemas se contraen y ocurre deslaminación.

### 3.2.4 Cambio de enlaces.

Los cambios de enlaces pueden ocurrir en la cadena principal sin que exista ruptura o reticulado de la misma. Por ejemplo, en el PVC calentado sin estabilizador, aunque se presentan rupturas y reticulado, la reacción principal es deshidrohalogenación, que

altera la cadena principal por formación de dobles enlaces volviéndose más rígida.

También, bajo ciertas condiciones, puede ocurrir que en lugar de dobles enlaces, se formen enlaces generando estructuras de anillo en algunas regiones de la cadena principal, como cuando se calienta el PVC en polvo de metal de zinc.

### 3.2.5 Cambios en los grupos laterales.

Pueden ocurrir reacciones en grupos laterales de la cadena principal sin que se altere el peso molecular o la rigidez de la misma produciendo cambios en la solubilidad, compatibilidad, color, propiedades mecánicas y eléctricas. Por ejemplo, las cadenas principales en el polietilacrilato o el polivinilacetato no son afectados por la hidrólisis la cual, sin embargo, cambia las resinas originales de insolubles a solubles en agua.

### 3.2.6 Cristalización secundaria.

Los polímeros semicristalinos son resistentes al impacto si sus temperaturas de transición vítrea son mucho menores a la temperatura de prueba. La resistencia de tales materiales disminuye conforme aumenta el grado de cristalinidad y, particularmente, con el aumento del tamaño del cristal. Estos cambios son equivalentes a la disminución progresiva en el número de moléculas de enlace.

### 3.3 ANTIOXIDANTES

El ingrediente estabilizador que se utiliza con más frecuencia es el antioxidante, cuya función será combinarse con radicales libres para dar origen a especies estables. El grado en que prolonga la vida útil de un polímero, es la última medida de su efectividad.

Los más comunes son los fenoles y las diarilaminas que, presumiblemente, reaccionan con los radicales  $RO_2^{\cdot}$  cediendo un radical hidrógeno y formando un radical más estable que también puede detener a otro combinándose con  $RO_2^{\cdot}$ .

Dos criterios importantes para la selección de antioxidantes pueden ser reducir la formación de color (reducir el amarillamiento) y que no sean tóxicos, sobre todo en materiales para envoltura de alimentos.

### 3.4 ANALISIS TERMICOS EN DETERMINACION DE ESTABILIDAD

El Análisis Dinámico Mecánico (ADM), utilizado en este trabajo, pertenece a un grupo de técnicas denominadas "Análisis Térmicos" y que permiten determinar alguna respuesta de un material a un cambio programado de temperatura [5].

Dentro de éste grupo, las técnicas más conocidas y utilizadas con la Calorimetría Diferencial de Barrido (CDB) y el

Análisis Térmico Diferencial (ATD), cuya diferencia es cada vez menos marcada con la utilización de instrumentos cada vez más modernos que emplean componentes de ambas técnicas [18].

Existen otras técnicas como la Termogravimetría (TG), el Análisis Termomecánico (ATM), Conductividad Eléctrica (CE), por mencionar algunos. Para mayor información sobre éstas y otras técnicas se puede consultar a Brown [5], Cowie [6] y Wendlant [25] entre otros.

Actualmente, se ha hecho énfasis en la utilización simultánea o combinada de más de una de estas técnicas, o bien, de una de estas técnicas combinada con otro tipo de análisis, como espectrometría de masa [18].

A continuación, se describen con más detalle el Análisis Dinámico Mecánico (ADM) y la Calorimetría Diferencial de Barrido (CDB).

### 3.4.1 ANALISIS DINAMICO MECANICO

Su capacidad de medir propiedades viscoelásticas o reológicas en polímeros, conforme varía la temperatura, hace a esta técnica útil en:

- Predicción de desempeño de productos de uso final.
- Correlación de la estabilidad con oscilación.
- Observación de efectos de plastificantes.
- Medir las temperaturas de transición vítrea y transiciones secundarias
- Determinar la compatibilidad de mezclas de polímeros.
- Predecir el envejecimiento físico de materiales amorfos.

y algunas otras que se pueden consultar en el libro de Brown [5].

Además se han reportado trabajos donde se ha utilizado con éxito el ADM, por ejemplo, para el curado de termofijos [9], cristalización inducida por deformación en propileno [19], entre otros.

De todas sus aplicaciones, la que es de más interés es la de predecir envejecimiento físico de materiales amorfos, intentando aplicarla a un material semicristalino, como el Nylon 6.

Los principios sobre los que se basa del Análisis Mecánico Dinámico, lo mismo que las variaciones de las cantidades medidas con los diferentes parámetros estructurales, se presentaron en el Capítulo 2 de este trabajo.

Conforme se miden las transiciones térmicas, se observan cambios irreversibles tales como descomposición térmica o reticulado, si es que se presentan. En general, un cambio en  $T_g$  o un cambio en la forma de la curva módulo-temperatura, durante barridos repetidos a través de alguna región, tal como la región donde se presenta  $T_g$ , es una evidencia de un cambio irreversible [18].

#### 3.4.2 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE BARRIDO

En esta técnica, lo que se mide directamente es una diferencia de potencia ( $\Delta w$ ) o una diferencia de temperatura  $\Delta T$  entre dos cámaras o contenedores. Una de las cámaras contiene a la muestra bajo análisis y la otra, una sustancia de referencia que no sufra transiciones en el intervalo de temperatura de interés [24], aunque en lugar de una muestra de referencia, se puede utilizar un recipiente con un portamuestras vacío [3].

En CDB, un circuito programado mide y controla la temperatura de la muestra y de la referencia y proporciona una corriente eléctrica al calentador de cada uno de los recipientes, de tal manera que las temperaturas permanezcan iguales, bajo una predeterminada tasa de calentamiento [18, 3].

Cuando la muestra sufre una transición térmica, la corriente en los dos calentadores se ajusta para mantener sus temperaturas. Por ejemplo, si lo que ocurre es un proceso endotérmico, la temperatura de la muestra será menor al de la de referencia, por

lo que se suministra un exceso de corriente a este compartimiento para elevar la temperatura hasta la de referencia y mantenerlas iguales. Sobre el eje de las ordenadas, se registra la temperatura de la muestra, y sobre las abscisas se registra una señal que es proporcional a la diferencia de potencial necesaria para mantener constante la temperatura, por lo que el área bajo la curva resultante, es una medida directa del calor de transición [18, 3]. Una calibración del equipo permite que la capacidad calorífica,  $cp$ , sea calculada cuantitativamente [3].

El uso de la Calorimetría Diferencial de Barrido, en la industria de los polímeros, abarca tres aspectos cuantitativos: la transición térmica, los calores de reacción (curado) y la cristalinidad, aunque tiene muchas otras aplicaciones como son la determinación de pureza y de estabilidad térmica, construcción de diagramas de fase, identificación de muestras, entre otras.

Las curvas DSC obtenidas para los diferentes materiales, pueden tener diversas formas, pero la Figura 3.1 es una representación esquemática del calentamiento de un polímero en general.

En esta figura, la primera discontinuidad representa la temperatura de transición vítrea, la primera región sombreada manifiesta un proceso de recristalización (exotérmico) y, la segunda corresponde al proceso de fusión (endotérmico). A temperaturas mayores, se pueden observar picos que corresponden a la descomposición del material.

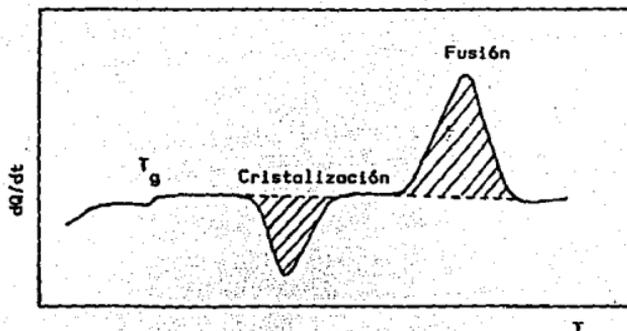


Fig. 3.1 Curva esquemática obtenida por Calorimetría Diferencial de Barrido, para un polímero, durante calentamiento.

El principio de la Calorimetría Diferencial de Barrido, se encuentra en la 1a. Ley de la Termodinámica, considerando un proceso a presión constante y que el único trabajo en el sistema será debido a un cambio en volumen

$$dE = dQ_p - PdV \quad (3.1)$$

donde:

E = Energía Interna

$Q_p$  = Calor a presión constante

P = Presión

V = Volumen

Reacomodando la ecuación (3.1), se obtiene la definición operacional de entalpía (H)

$$dE + PdV = dH = dQ_p \quad (3.2)$$

Considerando además que la entalpía es una función de la

### Temperatura y la Presión

$$dH = \left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP + \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT \quad (3.3)$$

Como se está considerando un proceso a Presión constante, el primer término de la ecuación (3.3) desaparece

$$dH = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT \quad (3.4)$$

Igualando 3.2 y 3.4

$$dH = dQ_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT \quad (3.5)$$

Sabiendo que la definición de  $c_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P$ , la ecuación 3.5 se convierte en

$$dH = dQ_p = c_p dT \quad (3.6)$$

En calorimetría se suministra calor como función del tiempo, por lo que la ecuación (3.6) se puede dividir entre el tiempo

$$\frac{dH}{dt} = \frac{dQ}{dt} = \dot{Q} = c_p \frac{dT}{dt} = c_p R \quad (3.7)$$

$$c_p = \dot{Q}/R = (dH/t)/R \quad (3.8)$$

donde:

$\dot{Q}$  = Flujo de calor por unidad de tiempo (watts, J/seg o cal/seg)

R = Tasa de calentamiento °C/min

Una gráfica de  $\dot{Q}$  contra Temperatura, da la variación del  $c_p$  con la misma y, una integración de las curvas obtenidas permite el calculo del  $\Delta H$  del proceso en cuestión.

El material que normalmente se utiliza para la calibración de los equipos es el Indio, cuya temperatura de inicio de fusión es 156.6 °C. Se habla de una temperatura de inicio, ya que la gráfica obtenida es similar a la mostrada en la Figura 3.3, donde se observa un rango de Temperatura de fusión y no una temperatura única como debiera ser.

La razón de esto se debe a problemas de transferencia de calor, la pendiente de la curva viene a representar la tasa de movimiento del frente sólido-líquido, o interfase, que es la que se opone a dicha transferencia [15].

La temperatura de inicio, se determina prolongando la pendiente de la curva hasta cruzar con la línea horizontal, que es la línea base. Lo mismo se hace con las muestras analizadas.

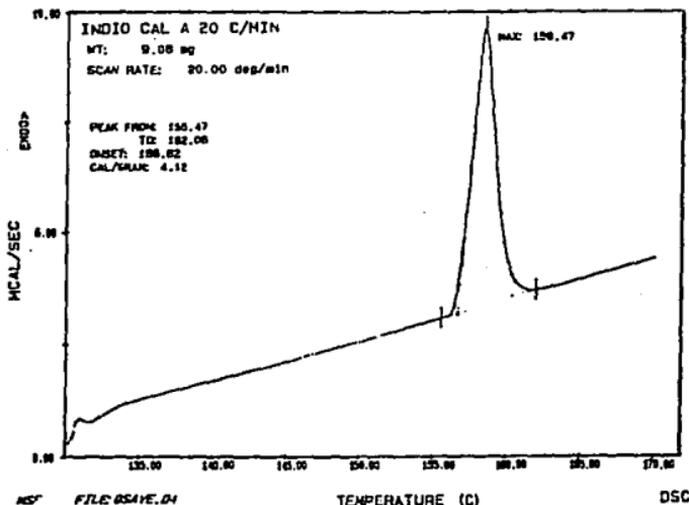


Fig. 3.2 Curva esquemática del proceso de fusión del Indio

Las tasas de calentamiento, o enfriamiento, pueden variar. Se realizan pruebas a diferentes tasas y se elige la más adecuada, que casi no modifique a la muestra y que se tenga una buena resolución en la curva de flujo de calor como una función de la temperatura [15].

La altura de las curvas depende de las tasas de calentamiento o enfriamiento, pero una vez que se ha seleccionado alguna, las curvas pueden compararse sin riesgo de cometer errores. Además, aunque las alturas cambien, las áreas son las mismas ya que el  $\Delta H$  debe ser el mismo.

Las dos aplicaciones que pueden servir en el tipo de estudio que se pretende realizar en este trabajo son la determinación de estabilidad a la oxidación y estabilidad térmica y la determinación de cristalinidad. Aunque, la que realmente se utilizó fué esta última para observar posibles cambios en las probetas.

### 3.4.2.1 Determinación de cristalinidad por CDB.

Wondlant [25] incluye, en su libro, los conceptos para la determinación de la fracción en peso de material cristalino en un polímero semicristalino. El método se basa en la determinación del calor de fusión de la muestra,  $\Delta H_f$ , y la suposición válida de que esta cantidad es proporcional al contenido cristalino.

La ecuación que se aplica es

$$\% \text{ cristalinidad} = (\Delta H_f / \Delta H_{f_{100\% c}}) \times 100 \quad (3.9)$$

donde:

$\Delta H_f$  =  $\Delta H$  de fusión de la muestra

$\Delta H_{f_{100\% c}}$  =  $\Delta H$  de fusión del material 100 % cristalino, que en el caso del nylon es 190 J/g [21].

Otro método, se basa en la capacidad del instrumento para enfriar la muestra fundida rápidamente, y en forma reproducible, para determinar la temperatura donde se presenta la cristalización [25].

La forma en que se intenta aplicar el procedimiento, se explica utilizando, en forma esquemática, las gráficas presentadas por Mijangos [16] en el 5o. Congreso Nacional de Polímeros. El método que utiliza para la obtención de las curvas DSC es un primer calentamiento de 30 a 300 °C a una tasa de 10 °C/min, una etapa isotérmica de 3 min, un enfriamiento de 300 a 100 °C a una tasa de 5 °C/min y un segundo calentamiento igual al primero.

Las curvas CDB, al ser graficadas en la misma escala, pueden sobreponerse y compararse de una forma sencilla.

Las Figuras 3.3a y 3.3b son ejemplos de las diferencias que se pueden observar entre un material con antioxidante y uno sin protección, las diferencias se han exagerado para una mejor comprensión. En la Figura 3.3.a los desplazamientos son menos pronunciados para el material con antioxidante, indicando que el material sufre menos cambios que uno sin protección.

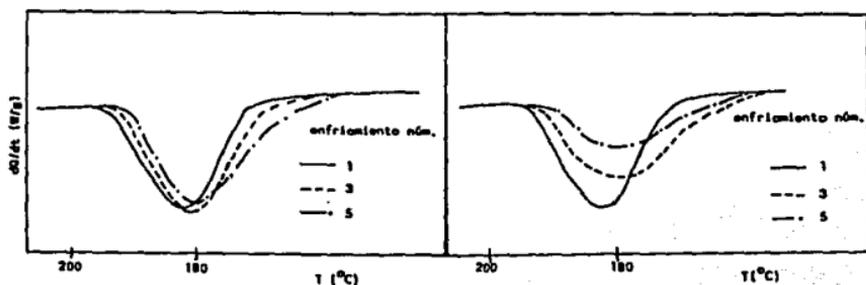


Fig. 3.3 Curvas por CDB en etapa de enfriamiento para un material  
a) con antioxidante y b) sin antioxidante.

Por ejemplo, la Figura 3.4 corresponde al intervalo de cristalización en una etapa de enfriamiento, la curva 1 indica que se desarrollan cristales de menor tamaño que los de la curva 2 y 3 respectivamente. Además, se pueden presentar colas del lado izquierdo, como en estas curvas, correspondientes a componentes de bajo peso molecular. Si las colas se presentan del lado derecho, indicarán fracciones de mayor peso molecular.

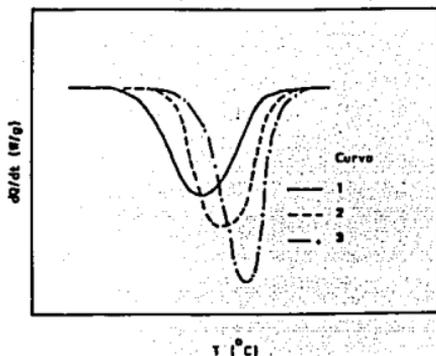


Fig. 3.4 Curvas por CDB en enfriamiento mostrando diferencias en pesos moleculares y cristalinidades

Se presentan cambios similares en las endotemas de fusión, por ejemplo, en las Figuras 3.5a y 3.5b se muestran curvas CDB, en etapa de calentamiento, para una muestra que se ha sometido a tratamientos térmicos múltiples. Si el cambio que sufre la muestra, es un incremento de las fracciones de alto peso molecular y de cristalinidad, el cambio se manifiesta en la Figura 3.5a. Si por el contrario, el cambio corresponde a una disminución del peso molecular, y por lo tanto de la cristalinidad, el cambio estará representado por la Figura 3.5b.

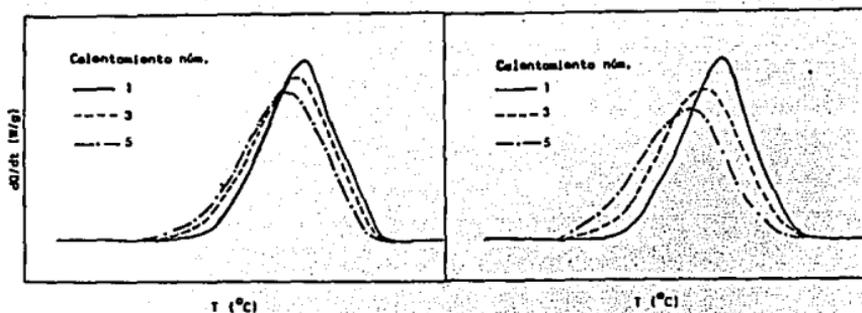


Fig. 3.5 Curvas por CDB en calentamiento para un material  
a) con antioxidante y b) sin antioxidante

#### 3.4.2.2 Determinación de estabilidad oxidativa por CDB.

Las bases de éstos métodos se extrajeron del libro de Wendlant [25], aunque Turi [23] también trata este tema.

Uno de los métodos consiste en determinar el tiempo de inducción oxidativa (TIO). Hay varias versiones del procedimiento, pero todas incluyen la determinación del tiempo para el cual una muestra es estable en una atmósfera de oxígeno a temperatura elevada.

Básicamente, el procedimiento requiere calentar la muestra de 50 a 200 °C, a una tasa de calentamiento de 320 °C/min, en una

atmósfera de oxígeno circulante con un flujo de  $50 \text{ cm}^3/\text{min}$ , seguido de una etapa isotérmica. Los resultados se empiezan a graficar cuando se llega al proceso isotérmico, el tiempo que la muestra permanece a  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  antes del punto de inicio de la exoterma de oxidación es el que se considera como tiempo de inducción oxidativa (TIO). Un ejemplo de los resultados obtenidos para el polietileno, se muestran en la Figura 3.6 , donde la muestra con mayor TIO es la mejor estabilizada.

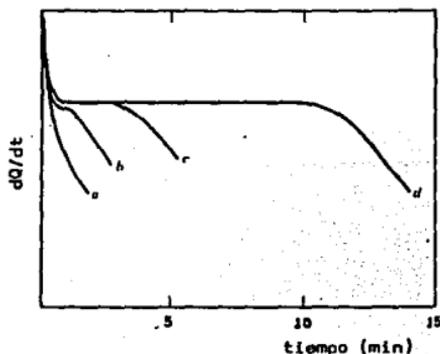


Fig. 3.6 Curvas de tiempo de inducción oxidativa para muestras de polietileno. (a) no estabilizada, (b) 0.005 %, (c) 0.02% (d) 0.05% de Irganox 1010.

Otro método para estimar estabilidad térmica u oxidativa de un polímero, por CDB, es la temperatura de inicio de la exoterma de oxidación obtenida de una curva de barrido común. Esta técnica ofrece la ventaja de tiempos de análisis más cortos para

polímeros bien estabilizados, donde el efecto antioxidante podría ser muy persistente durante la prueba isotérmica. Un ejemplo de este tipo de curvas se muestra en la Figura 3.7.

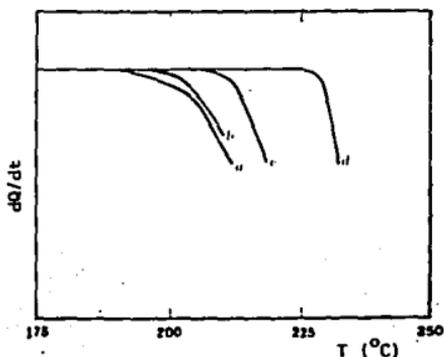


Fig. 3.7. Curvas CDB para polietileno. (a) no estabilizada, (b) 0.005X, (c) 0.02X, (d) 0.05X de Irganox 1010.

CAPITULO 4  
MATERIALES Y PROCEDIMIENTOS

Los métodos utilizados para la caracterización de los materiales de esta investigación, fueron el Análisis Dinámico Mecánico (ADM) y la Calorimetría Diferencial de Barrido (CDB). A continuación se listan los aditivos que se emplearon y la clave que les fue asignada a las probetas, todos los aditivos se manejaron con una concentración de 0.35 % en peso.

Aditivo	Muestra
Naugard 445	N35/2
Hostanox Par 24	N55/2
Hostanox 03/Hostanox Par 24 1/1	N75/2
Irganox 1098/Irgafos 168	N95/2
Nylon sin aditivo lote 1	NV5
Nylon sin aditivo lote 2	NV6

En el Apéndice 1, se dan las características de los antioxidantes empleados

#### 4.1 ANALISIS MECANICO DINAMICO.

##### 4.1.1 DESCRIPCION Y ESPECIFICACIONES DEL EQUIPO.

El equipo utilizado es un Analizador Mecánico-Dinámico marca Dupont modelo 983 que cuenta con un sistema que realiza el tratamiento de los datos. Tiene las siguientes especificaciones técnicas e intervalos de medición importantes:

Intervalo del módulo	1 MPa a 200 GPa
Precisión del módulo (5 - 30 Hz resonancia)	5%
Tan ( $\delta$ ) en frecuencia fija	0.002 a 1.0
Intervalo de amplitud pico a pico	0.1 a 2.0 mm
Intervalo de frecuencia fija	0.001 a 10 Hz.
Precisión de Temperatura	$\pm$ 0.1 °C
Muestras en posición vertical	
Intervalo de longitud	6 a 57 mm
Ancho máximo	12 mm
Espesor máximo	5 mm

Algunas de las recomendaciones importantes del manual son las siguientes:

Correr un experimento en modo de relajamiento de esfuerzo cuando se esté probando el comportamiento del material bajo una carga aplicada a una deformación fija.

Utilizar el modo de flujo reptante para examinar específicamente las propiedades de flujo en estado estable del

material.

Las caracterizaciones del material a frecuencias más bajas suministra la información más útil.

El ADM 983 utiliza un modo de deformación en flexión, pero también tiene la capacidad de otras deformaciones tales como corte, aunque para esto hacen falta mordazas especiales.

Permite el manejo de longitudes de muestra desde 6 hasta 57 mm.

Puede operarse en cuatro modos, tres de los cuales ya se describieron en el capítulo 2.

- Relajamiento de esfuerzos ("Stress Relaxation")
- Flujo reptante ("Creep")
- Frecuencia fija ("Fixed frequency")
- Resonancia ("Resonance").

Dentro de cada modo se permite la creación de métodos programables, que a su vez pueden elegirse de entre 16 segmentos de operación.

#### 4.1.2 PROBETAS

Se utilizaron aquellas que se relacionan al inicio de este capítulo, se conservan las claves que les fueron asignadas pero se agregan algunos números consecutivos, dependiendo del número de tratamiento térmico a que fueron sometidas, esto se explica con más detalle en los resultados.

#### 4.1.3 TRATAMIENTO TERMICO.

El modo de operación utilizado fue el de frecuencia fija, utilizando dos métodos con los siguientes segmentos:

##### Método 1

Equilibrio a 30 °C

Calentamiento a 2 °C/min hasta 200 °C

Enfriamiento a 25 °C/min hasta 30 °C

##### Método 2

Equilibrio a 30 °C

Calentamiento a 2 °C/min hasta 200 °C

Isotérmico por 240 minutos

Enfriamiento a 25 °C/min hasta 30 °C

A cada muestra se le aplica el siguiente tratamiento:

- 1) método 1
- 2) método 2
- 3) método 1.
- 4) método 1, por lo menos una semana después de la etapa 3.

En otras palabras, cada muestra se calienta a 200 °C, se enfría, se vuelve a calentar a 200 °C y se mantiene a esta temperatura por un intervalo de 4 horas, se enfría y se vuelve a calentar a 200 °C. Lo anterior, es con la finalidad de obtener los módulos, antes y después de someter la muestra a las 4 horas de tratamiento térmico, y poder comparar las variaciones.

Se realizó una evaluación preliminar y se seleccionó a una frecuencia de 0.5 Hz, con una longitud de 30 mm y una amplitud de deformación de 0.4 mm.

#### 4.2 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE BARRIDO.

##### 4.2.1 DESCRIPCION DEL EQUIPO UTILIZADO.

Se utilizó un calorímetro marca Mettler, modelo DSC30, con equipo de cómputo integrado que cuenta con 14 programas de evaluación, almacenados en forma permanente, el equipo tiene las siguientes especificaciones técnicas importantes.

Intervalo de Temperatura	-170 a +600 °C
Precisión de Temperatura	± 0.2 °C
Tasa de calentamiento	de 0 a 100 °C/min
Tasa de enfriamiento	
no controlado	de +600 a -150 °C en 15 min
controlado	20 °C/min a 0 °C
	10 °C/min a -150 °C
Medio de enfriamiento	aire
Medición de entalpía	
Exactitud	2%
Precisión	0.5 %

Los portamuestras estándar son de aluminio, con un volumen de 40 µl, soportan una presión máxima de 200 KPa. También, se fabrican en otros materiales como vidrio, cobre, etc.

#### 4.2.2 OBTENCION DE LAS MUESTRAS.

De cada probeta utilizada en ADM, se obtiene una muestra pequeña antes de someterlas al tratamiento térmico y una después de cada tratamiento.

#### 4.2.3 TRATAMIENTO TERMICO.

Las muestras se sometieron al siguiente proceso:

- Un calentamiento a 10 °C/min de 50 a 300 °C
- Una etapa isotérmica de 3 min a 300 °C
- Un enfriamiento a 5 °C/min de 300 a 100 °C.

Los resultados obtenidos se muestran y discuten en el siguiente capítulo.

## CAPITULO 5

### RESULTADOS Y DISCUSION

Para una mejor identificación de las muestras en los Análisis Mecánico Dinámico y por Calorimetría Diferencial de Barrido, se utiliza la notación contenida en la Tabla 5.1.

Tabla 5.1 Relación de las muestras obtenidas para análisis.

Probeta	sin tratamiento	1er. trat.	2o. trat.	3er. trat.	4o. trat.
NV5	NV5.001	NV5.002	NV5.003	NV5.004	NV5.005
NV6	NV6.001	NV6.002	NV6.003	NV6.004	NV6.005
N35	N35.005	N35.006	N35.007	N35.008	N35.009
N55	N55.014	N55.015	N55.016	N55.017	N55.018
N75	N75.005	N75.006	N75.007	N75.008	N75.009
N95	N95.005	N95.006	N95.007	N95.008	N95.009

Los primeros tres dígitos identifican al aditivo, o mezcla de aditivos, y corresponden a las probetas utilizadas, los dígitos que se encuentran después del punto se asignan, en orden consecutivo, durante cada uno de los calentamientos en el tratamiento térmico por Análisis Dinámico Mecánico. De esta forma, se puede identificar con facilidad, cada gráfica elaborada, a que tratamiento térmico corresponde. Además, después de cada tratamiento se obtiene una pequeña muestra de la probeta, para analizarla por CDB.

### 5.1 RESULTADOS DEL ANALISIS DINAMICO MECANICO.

Cada una de las gráficas obtenidas por DMA presenta, en forma agrupada, las curvas para el módulo de pérdida  $E''$ , módulo de almacenamiento  $E'$  y  $\tan \delta$ , para cada probeta.

Para una mejor comparación de los resultados, evitando una excesiva cantidad de gráficas, únicamente se presentan 2 para cada aditivo, o mezcla de aditivos. La primera se genera durante el primer tratamiento, razón por la cual la identificación corresponde a la primera etapa. La segunda corresponde a la misma probeta, pero obtenida durante su 4o. tratamiento térmico. Se incluyen dentro del Apéndice 2, de acuerdo a la relación presentada en la tabla 5.2.

Tabla 5.2 Relación de Figuras con los resultados del ADM.

Probeta	Aditivo	1er. trat.	Figura	3er. trat.	Figura
NV5	sin aditivo	NV5.002	5.1	NV5.005	5.2
NV6	sin aditivo	NV6.002	5.3	NV6.005	5.4
N35	Naugard 445	N35.006	5.5	N35.009	5.6
N55	Hostanox par 24	N55.015	5.7	N55.019	5.8
N75	Hostanox 03/ Hostanox par 24 1/1	N75.006	5.9	N75.009	5.10
N95	Irganox 1098/168	N95.006	5.11	N95.009	5.12

## 5.2 RESULTADOS DE LA CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE BARRIDO.

El tratamiento mencionado en la sección 4.22 del Capítulo 4, se realizó, únicamente, a las muestras sin tratamiento térmico y a las que se obtuvieron después del 3er tratamiento por DMA, las curvas obtenidas se incluyen dentro del Apéndice 3, de acuerdo a la relación de la Tabla 5.3.

Tabla 5.3 Relación de Figuras con los resultados CDB.

Probeta	Calentamiento	Figura	Enfriamiento	Figura
NV5	NV5.001	5.13	NV5.001	5.25
	NV5.004	5.14	NV5.004	5.26
NV6	NV6.001	5.15	NV6.001	5.27
	NV6.004	5.16	NV6.004	5.28
N35	N35.005	5.17	N35.005	5.29
	N35.008	5.18	N35.008	5.30
N55	N55.014	5.19	N55.014	5.31
	N55.017	5.20	N55.017	5.32
N75	N75.005	5.21	N75.005	5.33
	N75.008	5.22	N75.008	5.34
N95	N95.005	5.23	N95.005	5.35
	N95.009	5.24	N95.009	5.36

## 5.3 ANALISIS DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS POR ADM.

A continuación, se realiza un análisis de lo que puede estar ocurriendo en las muestras tratadas.

Como se mencionó, en el Capítulo 1, el nylon puede perder humedad volviéndose rígido, pero este proceso es reversible pudiendo absorber nuevamente agua del medio ambiente, con efecto plastificante, y nuevamente recuperar su elasticidad.

Como es natural, esta pérdida y recuperación de elasticidad se debe reflejar en el comportamiento de sus módulos. De manera cualitativa se puede comparar con el efecto que ejerce cualquier plastificante sobre un polímero (Capítulo 2), o sea una disminución del módulo de elasticidad.

Por otro lado, si el material está siendo degradado por ruptura de enlaces y disminución del peso molecular, el efecto de este cambio se verá reflejado nuevamente en los módulos; entre menor sea el peso molecular se espera que el módulo disminuya (Capítulo 2).

En el caso del Nylon, de la experiencia desarrollada por Celanese Mexicana, existe una polimerización extra con el paso del tiempo y con los tratamientos térmicos a que se someten las muestras, compitiendo en una proporción considerable con las posibles rupturas de enlaces que pudieran estar ocurriendo.

Además, puede estar ocurriendo una cristalización secundaria que genera un material más rígido, con un aumento en el módulo de almacenamiento, pero más frágil y quebradizo.

Existe, además, la posibilidad de reticulado durante el proceso de envejecimiento, el cual se traducirá en un aumento del módulo, aunque en apariencia este proceso no se presenta porque el material se convierte en un líquido viscoso poco arriba de los 200 °C.

La combinación de varios mecanismos es la que da lugar a los valores o tendencia de los módulos obtenidos en los experimentos, siendo muy difícil a partir de los mismos inferir los que

realmente están interviniendo y su contribución a los módulos analizados.

Se debe considerar que cada aditivo interactúa de manera diferente con el polímero, favoreciendo o inhibiendo cualquiera de los procesos mencionados.

Sin embargo, los parámetros que parecen prevalecer, en este caso, son un aumento de cristalinidad, aumento en peso molecular y contenido de humedad.

El grupo de curvas, tanto del módulo de almacenamiento como de pérdida, en la parte inferior de las Figuras 5.37 y 5.38 corresponden a la primera etapa de tratamiento térmico, mientras que el grupo localizado en la parte superior, corresponden a la última etapa.

De una comparación cualitativa de las curvas del módulo de almacenamiento o elasticidad, Figura 5.37, se puede decir que, durante la primera etapa del tratamiento, en el intervalo de temperatura de 30 a 65 °C, las muestras se encuentran en el siguiente orden ascendente, en el valor de sus módulos de elasticidad: NV5, N75, N55 igual a N95, NV6 y N35.

Después de permanecer 4 horas a 200 °C y durante la última etapa del tratamiento, el orden ascendente en el valor de sus módulos de elasticidad es: NV6, N75 (arriba de 35 °C), NV5 igual a N35, N55 y N95.

Las muestras que desarrollaron menor rigidez fueron NV6 y N75, las de mayor rigidez fueron N55 y N95, dando una idea preliminar de que los aditivos con menor desempeño como



Uno de los parámetros de comparación, en este trabajo, pudo haber sido la posición del máximo en el módulo de pérdida (E'') respecto a la temperatura y el valor del mismo.

De acuerdo a las fechas en que fue realizado cada experimento, y las curvas que se obtienen, se observa que entre más tiempo transcurre para la realización del segundo tratamiento de una muestra, el máximo que se desarrolla tiende a desaparecer, y no se pueden determinar los valores de módulo y temperatura correspondientes para las probetas N95, N55 y N75.

Esto, aparentemente, confirma la facilidad del nylon de perder y absorber humedad y el fuerte efecto plastificante que tiene sobre sus propiedades.

Si se desean utilizar los máximos en el módulo de pérdida como parámetro de comparación, sería conveniente, en futuros trabajos, acondicionar las muestras de acuerdo al procedimiento B de la norma ASTM D618. Esto es, colocar las muestras en un horno, con circulación de aire, a  $50 \pm 2$  °C por un período de 48 horas; después de lo cual se sacan y dejan enfriar a temperatura ambiente en un desecador con cloruro de calcio anhidro, por un período no menor a 7 horas antes de la prueba en el ADM.

Con esto se lograría hacer una comparación del efecto del tratamiento térmico sobre las muestras, eliminando el efecto extra que es la humedad, pues en ese caso la humedad de las muestras es la misma en todas las probetas.

Si no se utilizan dichos máximos, la misma norma ASTM D618 incluye el procedimiento A, que consiste en mantener las probetas

durante un período mínimo de 40 horas a una temperatura de 23 °C y una humedad relativa de 50%. Sin embargo, con esto no se puede garantizar un contenido uniforme de humedad en todas ellas, ya que ésta dependerá del grado de cristalinidad.

Otra opción podría ser la realización de las tres etapas del tratamiento el mismo día, lo cual implicaría un consumo de tiempo de aproximadamente 10 horas diarias.

En este trabajo , el tiempo transcurrido entre las etapas 3 y 4 del tratamiento térmico fue superior, pero no uniforme, a las 40 horas. La temperatura del laboratorio se encontró entre los 19 y 21 °C, la humedad relativa no fue determinada.

Ahora, de un análisis de las curvas de módulo de pérdida iniciales, en la Figura 5.38, las muestras se encuentran en el siguiente orden descendente en los valores de sus módulos de pérdida: NV6, N55 igual a N35, N95, N75 y NV5.

Durante la última etapa del tratamiento, entre 55 y 100 °C, el orden descendente en el valor de sus módulos de pérdida es: N95, N55, N35, NV5, N75 y NV6, en forma totalmente inversa a como se encuentran en la segunda etapa. Esto aparentemente es contradictorio, si no se considera el efecto de la humedad. Arriba de 100 °C sus diferencias son menores, abajo de 55 °C las muestras N55 y N35 no tienen una tendencia uniforme.

De la forma de las curvas N95, N55 y, en menor grado, de la N35, se observa que aparentemente el máximo en el módulo de pérdida tiende a conservarse, lo cual podría implicar que su capacidad de absorber humedad es menor. Esto, de acuerdo a los



La muestra NV5, sin aditivo, sufrió un mayor cambio en esta propiedad que las muestras N75 y NV6.

De todo lo anterior, podría concluirse que el mejor aditivo, contra envejecimiento, es la mezcla Hostanox 03/ Hostanox Par 24 en una relación 1/1 , contenida en la muestra N75.

En el método utilizado para la determinación experimental, se tiene la desventaja de no poder aplicar temperaturas muy altas, la máxima permitida debe ser unos grados menor a la temperatura de fusión del material, con el objeto de que la muestra permanezca anclada adecuadamente. Esto ocasiona que el tiempo requerido sea mucho más largo que el utilizado en métodos como Termogravimetría o Calorimetría Diferencial de Barrido, que también permiten determinar tiempos de vida que llevan implícito envejecimiento.

Una alternativa con tiempos más accesibles podría ser la utilización de nylon soportado en tela de vidrio [9, 22], pudiéndose separar la contribución de la malla de soporte y la del nylon. Kim [9] reporta un estudio de curado de resinas resol-formaldehído utilizando este método, él emplea un soporte de tela de vidrio impregnada de resina líquida de 0.1 mm de espesor que es mucho menor a un promedio de 3.25 mm empleados en este trabajo. Ferry [7] incluye bibliografía para consultar la teoría relacionada con dicha técnica.

También, podrían utilizarse muestras más delgadas pero tendría que reducirse la temperatura máxima de prueba para que el material permanezca anclado adecuadamente, teniéndose que hacer

pruebas para determinar si en tiempos razonables, o incluso en los utilizados en este trabajo, se observan cambios que permitan cuantificar el envejecimiento.

Como consecuencia de la esperada escasez de materias primas, el reciclado de los termoplásticos adquirirá mayor importancia. Sin embargo, en forma general, se puede decir que los materiales obtenidos con un bajo porcentaje de material recirculado tendrán propiedades y tiempos de vida inferiores a los de uno totalmente virgen. En casos de degradación donde prevalece la despolimerización, se tendrá una alta producción de monómero siendo una alternativa de suministro de materia prima.

Con el uso de estos materiales reciclados, en los casos en que su costo lo justifique, el método utilizado en este trabajo quizás podría llegar a ser recomendable.

**ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA**

#### 5.4 ANALISIS DE RESULTADOS OBTENIDOS DE CDB.

Las curvas por CDB, y sus respectivos valores, se analizan comparando las diferencias en las curvas de las muestras, con el mismo aditivo, primero las de calentamiento entre si y luego las de enfriamiento.

En la Tabla 5.4, se resumen los valores de  $\Delta H$  de fusión y de las temperaturas de inicio de fusión, obtenidos de las curvas de calentamiento, y el % de cristalinidad, obtenido a partir de la ecuación (3.9).

Tabla 5.4 Valores de  $\Delta H_f$ ,  $T_{inicio}$  y X de cristalinidad obtenidas a partir de las curvas en CDB en calentamiento.

Probeta	Muestra	$T_{inicio}$ de fusión ( $^{\circ}C$ )	$\Delta H_f$ (J/g)	% cristalinidad
NV5	NV5.001	207.5	78.1	41.11
	NV5.004	214.5	85.4	44.95
NV6	NV6.001	208.8	74.0	38.95
	NV6.004	218.9	81.5	42.89
N35	N35.005	207.0	79.8	42.00
	N35.008	219.3	87.1	45.84
N55	N55.014	206.8	66.7	35.11
	N55.017	214.6	83.6	44.00
N75	N75.005	207.6	68.5	36.05
	N75.008	220.1	86.2	45.37
N95	N95.005	209.8	64.6	24.53
	N95.009	217.7	75.1	39.53

Realizando una comparación del proceso de calentamiento se observa que, en términos generales, para todos los pares de muestras con el mismo aditivo, después de los tratamientos térmicos por ADM las colas del lado izquierdo, bajas temperaturas, correspondientes a componentes de bajo peso

molecular tienden a desaparecer, lo cual indica un proceso de polimerización adicional, más que de degradación. El mismo proceso ocurre, inclusive, en las muestras que no contienen antioxidante, como puede observarse en la Figura 5.39.

De igual manera, se observa un aumento de cristalinidad en todas ellas. De la forma de las curvas en calentamiento, se observa que las probetas con distribuciones más uniformes en tamaños de cristal, y cristales más pequeños, después de los tratamientos térmicos a que fueron sometidas, son la N55 y la N95. Esto puede observarse de las curvas mostradas en la Figura 5.40.

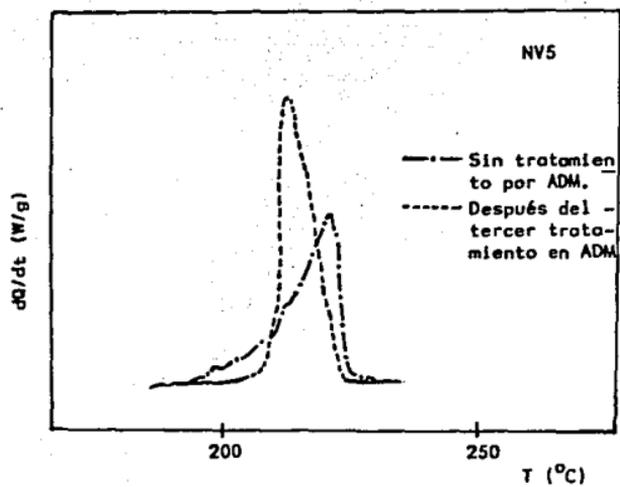


Fig. 5.39 Curva por CDB en calentamiento, para una muestra de nylon sin antioxidante

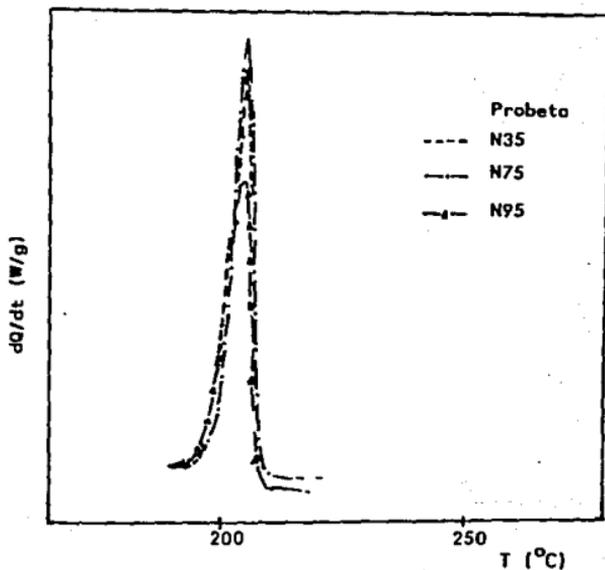


Fig. 5.40 Curvas por CDB para diferentes probetas, después de los tratamientos por AND.

Por lo que los aditivos Hostanox par 24 (N55) y la mezcla Irganox 1098/Irgafos 168 (N95), son los que mantienen en mayor proporción las condiciones de cristalinidad deseadas.

Ahora, comparando los procesos de enfriamiento, después de que al fundir el material y mantenerlo durante 3 minutos a 300 °C, se eliminan los efectos del proceso de deformación, el grado de recristalización, en la probetas NV6 y N35 esta disminuyendo después de los tratamientos térmicos. La probeta N95 permaneció sin cambio y en el resto de las muestras se aumenta en el siguiente orden NV5, N75 y N55. Sin embargo, la que presenta menor temperatura de recristalización es la N75, por lo que puede escogerse como el mejor aditivo el contenido en la muestra N55 y en segundo lugar está el contenido en la N75.

En la Tabla 5.5, se incluyen los valores de  $\Delta H$  de cristalización y su  $T$  de inicio, obtenidos a partir de las curvas por CDB en enfriamiento.

Tabla 5.5  $\Delta H$  de cristalización y  $T_{\text{inicio}}$  de las curvas por CDB en etapa de enfriamiento.

Probeta	Muestra	$T_{\text{inicio}}$ cristalización (°C)	$\Delta H$ cristalización (J/g)
NV5	NV5.001	192.9	67.2
	NV5.004	193.5	68.3
NV6	NV6.001	194.7	64.8
	NV6.004	193.6	62.5
N35	N35.005	192.7	66.6
	N35.008	193.2	65.3
N55	N55.014	190.5	55.0
	N55.017	191.3	65.0
N75	N75.005	190.6	56.6
	N75.008	190.7	59.7
N95	N95.005	192.4	61.0
	N95.008	193.1	61.0

## CONCLUSIONES.

Del análisis de resultados, se puede concluir que en todas las probetas se presentó una polimerización extra y un aumento en la cristalinidad, lo cual mejora las propiedades requeridas para una fibra.

Si únicamente se hubieran realizado pruebas con AMD, no hubiera sido posible observar que el aumento de los módulos de elasticidad, no se debió únicamente al aumento de cristalinidad, sino también a la polimerización adicional que se detectó en la caracterización por CDB.

Debido a que no se observa una tendencia uniforme en el comportamiento de los módulos de las probetas del nylon por ADM y a que la exactitud en el valor de los mismos no es mejor al 5%, se concluye que no es recomendable el uso de esta técnica para el estudio del envejecimiento del nylon 6. Siendo recomendable utilizar Calorimetría Diferencial de Barrido que permite obtener resultados confiables en tiempos mucho menores. Además, se puede concluir que el nylon 6 es muy estable térmicamente, aún sin utilizar antioxidantes.

## BIBLIOGRAFIA

1. J.J. Aklonis & W.J. Macknight, Introduccion to Polymer Viscoelasticity, Ed. Wiley Interscience, New York (1972).
2. G. Allen, Comprehensive Polymer Science, Polymers for Fibers, Vol. 7, Pergamon Press, Oxford (1989).
3. F.W. Billmeyer Jr., Textbook of polymer science, John Wiley & Sons, New York (1984).
4. R.B. Bird et all, Dynamic of Polymeric Liquids, Vol. I; Fluid Mechanics, Ed. John Wiley & Sons, New York (1987).
5. R.P. Brown y B.E. Red, Measurement Thechniques for polimeric solids, Elsevier Applied Science Publishers, London (1984).
6. J.M. Cowie, Polymers: Chemistry & Physics of modern material, 2a. edición, Chapman and Hall, New York (1984).
7. J. D. Ferry, Viscoelastic Properties of Polymer, Ed. Wiley, New York (1980).
8. Polymers An Encyclopedic Sourcebook of Engineering Properties, "Dynamic Mechanical Properties", J. I. Kroschwitz, John Wiley And Sons., New York, 1987.
9. M.G. Kim y R.M.Meacham, "Study on the Curing of Phenol-Formaldehyde Resol Resins by Dynamic Mechanical Analysis", Ind. Eng. Chem. Res., 30 (4), 798-803 (1991).

10. A. P. Garcia, Caracterización de Copolímeros Estireno/Butadienopor Calorimetría Diferencial de Barrido, de licenciatura, UNAM, México (1991).
11. W.L. Hawkins, Polymer Stabilization, Ed. Wiley Interscience (1972).
12. W. Hayden & W.G. Hoffatt, trad M. V. Rodríguez, Propiedades Mecánicas, Ed. Limusa, México (1982).
13. P.M. Martínez, Química y Física de los altos polímeros y materias plásticas, Ed. Alhambra, Madrid (1972).
14. F. Mijangos S., Effect of particulate filler on molecular orientation in molten polyethylene, Tesis Doctorado, Mc. Gill University, Montreal Canada (1989).
15. F. Mijangos S. y R.M. Cruz H., Apuntes del curso Aplicaciones de la Calorimetría Diferencial de Barrido en la Industria Farmacéutica, FES Zaragoza UNAM, México (Diciembre 1993).
16. F. Mijangos S., "Envejecimiento y tratamiento térmico de polímeros termoplásticos", Presentación plenaria en el 5o. Congreso Nacional de Polímeros, Sociedad Polimérica de México, Tlaxcala (1993).
17. A. Rudin, The Elements of Polymer Science and Engineering, Ed. Academic Press, Inc., Orlando (1982).
18. R.B. Seymour y Ch.E. Carraher Jr., Polymer Chemistry an Introduction, Marcel Dekker, Inc., New York (1988).

19. D.N. Schulz y J.E. Glass, Polymers as Rheology Modifiers, American Chemical Society, Washington (1991).
20. G.W. Sherer, Relaxation in Glass and Composites, Ed. John Wiley & Sons, New York (1986).
21. TA 4000 Mettler user's manual, Mettler-Toledo AG, Suiza (1991).
22. V.N. Tsvetkov, trd. E.A. Korolyova, Rigid-Chain Polymers. Hidrodinamic and Optical Properties in Solution, Consultants Bureau, New York (1989).
23. E.A. Turi, Thermal Characterization of polymeric materials, Ed. Academic Press, Inc., San Diego (1981).
24. S. Turner, Mecanical Testing of Plastics, Ed. George Gadwin in association whit The Plasticas and Rubber Institute, New York (1983).
25. W.M. Wendlant, Thermal Analysis, 3a. edición, John Wiley & Sons, New York (1986).

# APENDICE

## 1

DESCRIPCION DE LOS  
ANTIOXIDANTES UTILIZADOS  
EN LAS DIFERENTES  
PROBETAS

## APENDICE 1

### Descripción de los antioxidantes utilizados en las diferentes probetas.

#### N35

Nombre comercial: Naugard 445

Fabricante: Uniroyal Chemical Company Inc.

Nombre Químico: 4,4'-(Di $\alpha$ , $\alpha$ -dimetilbencil)difenilamida

T<sub>f</sub> (°C): 95

dr: 1.14

Observaciones: debe manejarse en lugares bien ventilados, evitando el contacto personal.

#### N55

Nombre comercial: Hostanox PAR 24

Fabricante: Hoechst

Nombre Químico: tri(2,4-di-ter-butilfenil)fosfito

T<sub>f</sub> (°C): 184-186

PM: 647 (valor teórico)

Usos: Se aplica especialmente a la estabilización de poliolefinas, aunque también se recomienda su utilización en poliéster, policarbonato y poliamidas, entre otros.

Otras características: Se recomienda utilizarlo en materiales

para fibras, artículos moldeados y películas .

**N75**

Nombre comercial: Hostanox O3

Fabricante: Hoechst

Nombre Químico:

Acido butírico, 3,3-bis(3-ter-butil-4-hidroxifenil) etilen ester.

$T_f$  (°C): 170

Usos: Es altamente eficiente en la estabilización de poliolefinas aunque también puede utilizarse en poliuretano, poliéster y poliamidas, entre otros.

Otras características: Es una resina con una alta propoción de material amorfo, con una  $T_g$  de 70 a 80 °C. Para mejorar el procesado y la estabilidad de color se utiliza en combinación con el Hostanox PAR 24.

**N95**

Nombre comercial: Irganox 1098

Fabricante: CIBA-GEIGY Corporation

Nombre Químico:

N.N'-hexameten bi(3,5-di-ter-butil-4-hidroxi-hidrocianamida)

$T_f$  (°C): 156 a 161

dr: 1.05

Usos: Especialmente efectivo en poliamidas, también puede aplicarse a poliolefinas y policloruro de vinilo, entre otros.

Otras características: Estabiliza plásticos de poliamida reforzados con vidrio y mineral contra la pérdida de propiedades mecánicas durante envejecimiento térmico.

N95

Nombre comercial: Irgafos 168

Fabricante: CIBA-GEIGY Corporation

Nombre Químico: Tris(2,4-di-ter-butilfenil)fosfito

T<sub>r</sub> (°C): 180-185

dr: 1.03

Usos: combinado con el tipo Irganox, se aplica en poliolefinas, policarbonato y poliamidas, entre otros.

Otras características: Se obtienen óptimos resultados cuando se utiliza en combinación con antioxidantes del Tipo Irganox

Para cada antioxidante, la cantidad a utilizar estará en función del tipo de polímero, método de incorporación, aplicación y grado de estabilidad requerido.

# APENDICE

## 2

TIEMPOS DE REALIZACION DE  
CADA ETAPA DE  
TRATAMIENTO POR ADM

## APENDICE 2

Tiempo de realización de cada etapa de tratamiento por ADM.

Muestra	Etapa	Tiempo (h)	Muestra	Etapa	Tiempo (h)
N35	1	1.5	N95	1	1.5
	2	5.5		2	5.5
	3	1.5		3	1.5
	4	1.5		4	1.5
N55	1	1.5	NV5	1	1.5
	2	5.5		2	5.5
	3	1.5		3	1.5
	4	1.5		4	1.5
N75	1	1.5	NV6	1	1.5
	2	5.5		2	5.5
	3	1.5		3	1.5
	4	1.5		4	1.5

# APENDICE

## 3

CURVAS OBTENIDAS  
POR ANALISIS DINAMICO  
MECANICO

Sample : NYLON NV5 FIXED FREQUENCY  
Size : 29.9800 x 13.1000 x 3.2700 mm  
Method : BARRIDO DE T FREQ. FIJA  
Comment: CAL. A 200 C A 0.5 HZ. Y AMPLITUD 0.4 MM. ENFRIAM. 25 C/MIN

DMA

File : A: NV5.002  
Operator: MFR  
Run Date: 28-Aug-93 11:55

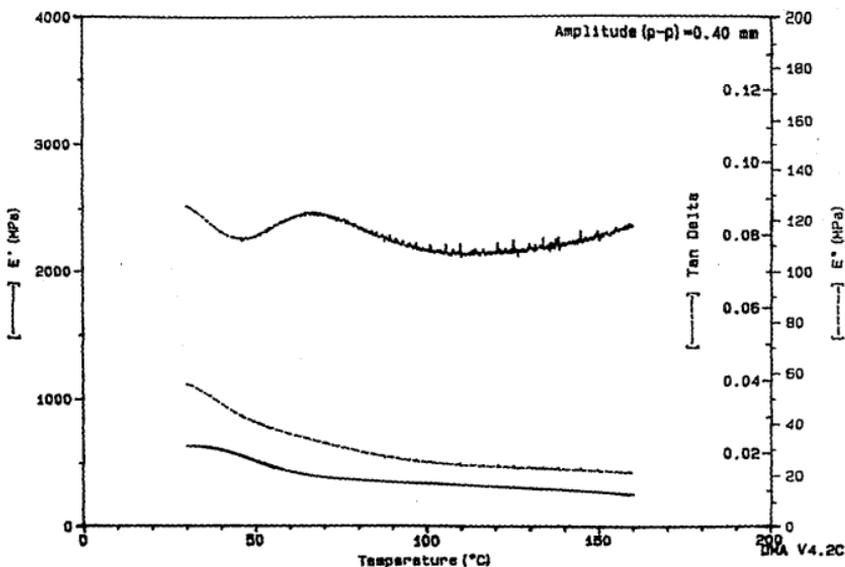


Fig. 5.1 Curvas de Módulo de Elasticidad (E'), Módulo de Pérdida y Tan delta, obtenidas por ADM, durante el primer calentamiento, para la probeta NV5.

Sample : NYLON NV5 FIXED FREQUENCY  
Size : 29.8800 x 12.8500 x 3.2300 mm  
Method : BARRIDO DE T FREQ. FIJA  
Comment : CAL. A 200 C A 0.5 HZ. Y AMPLITUD 0.4 MM, ENFRIAM. 25 C/MIN

DMA

File : A: NV5.005  
Operator: WFR  
Run Date: 30-Sep-93 12:22

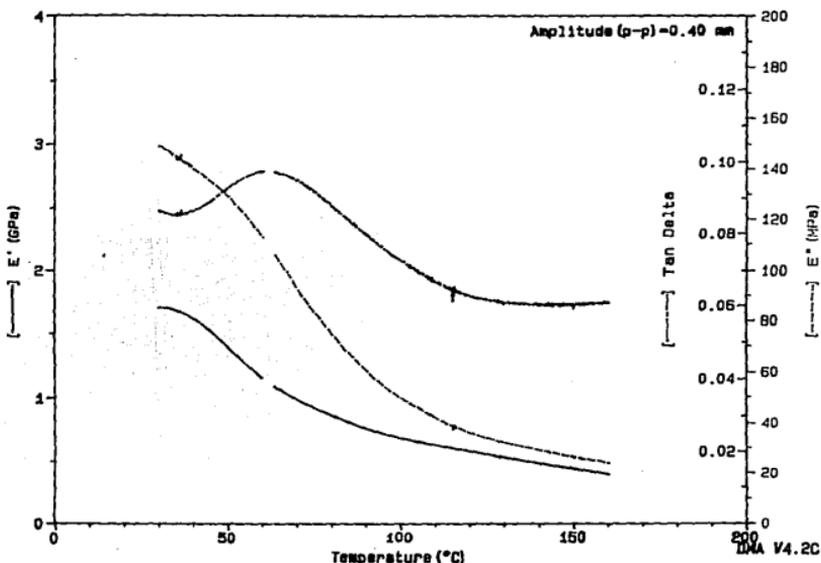


Fig. 5.2 Curvas de Módulo de Elasticidad (E'), Módulo de Pérdida (E'') y tan delta, obtenidas por ADM, durante el cuarto calentamiento, para la probeta NV5.

Sample : NYLON NV6 FIXED FREQUENCY  
Size : 29.9500 x 13.0400 x 3.2300 mm  
Method : BARRIDO DE T FREQ. FIJA  
Comment : CAL. A 200 C A 0.5 HZ. Y AMPLITUD 0.4 MM.

DMA

File : A:NV6.002  
Operator: MFR  
Run Date: 1-Sep-93 13:08  
ENFRIAM. 25 C/MIN

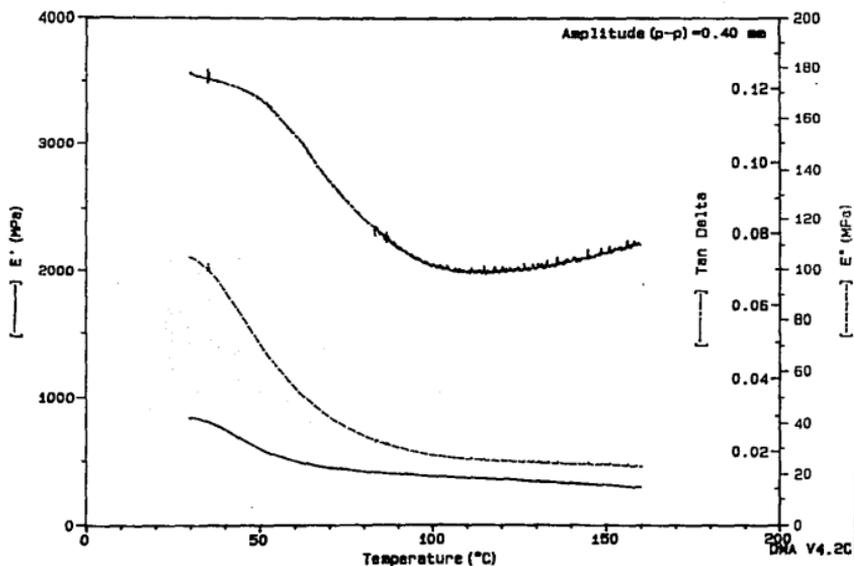


Fig. 5.3 Curvas de Módulo de Elasticidad (E'), Módulo de Pérdida (E'') y Tan delta, obtenidas por ADM, durante el primer calentamiento, para la probeta NV6.

Sample : NYLON NV6 FIXED FREQUENCY  
 Size : 29.9700 x 12.8800 x 3.2300 mm  
 Method : BARRIDO DE T FREC. FIJA  
 Comment : CAL. A 200 C A 0.5 HZ. Y AMPLITUD 0.4 MM, ENFRIAM. 25 C/MIN

DMA

File : A: NV6.005  
 Operator: MFR  
 Run Date: 30-Sep-83 14:19  
 Comment: CAL. A 200 C A 0.5 HZ. Y AMPLITUD 0.4 MM, ENFRIAM. 25 C/MIN

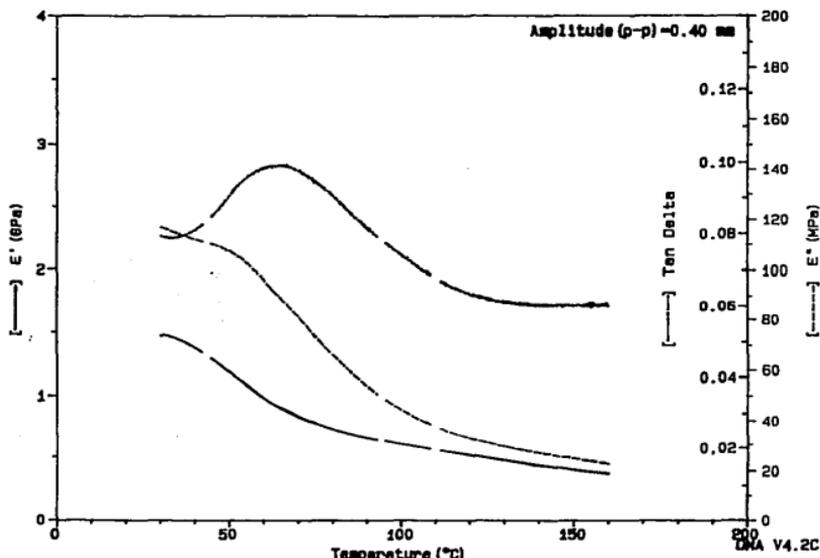


Fig. 5.4 Curvas de Módulo de Elasticidad ( $E'$ ), Módulo de Pérdida ( $E''$ ) y Tan delta, obtenidas por ADM, durante el cuarto calentamiento, para la probeta NV6.

Sample : NYLON 35/2 FIXED FREQUENCY  
Size : 30.0400 x 13.0700 x 3.3000 mm  
Method : BARRIDO DE T FREQ. FIJA  
Comment : CAL. A 200 C A 0.5 HZ. Y AMPLITUD 0.4 MM, ENFRIAM. 25 C/MIN

DMA

File : A: N35.008  
Operator: MFR  
Run Date: 8-Aug-93 13:15

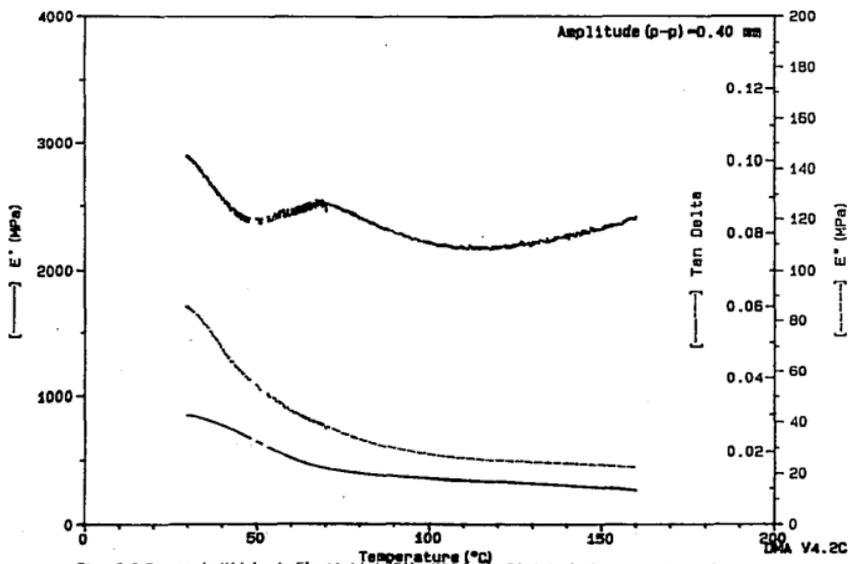


Fig. 5.5 Curvas de Módulo de Elasticidad (E'), Módulo de Pérdida (E'') y Tan delta, obtenidas por ADM, durante el primer calentamiento, para la probeta N35.

Sample : NYLON N35/2 FIXED FREQUENCY  
 Size : 29.8800 x 12.8700 x 3.2700 mm  
 Method : BARRIDO DE T FREQ. FIJA  
 Comment : CAL. A 200 C A 0.5 HZ. Y AMPLITUD 0.4 MM. ENFRIAM. 25 C/MIN

DMA

File : A: N35.009  
 Operator: MFR  
 Run Date: 1-Sep-93 11:09  
 Comment: CAL. A 200 C A 0.5 HZ. Y AMPLITUD 0.4 MM. ENFRIAM. 25 C/MIN

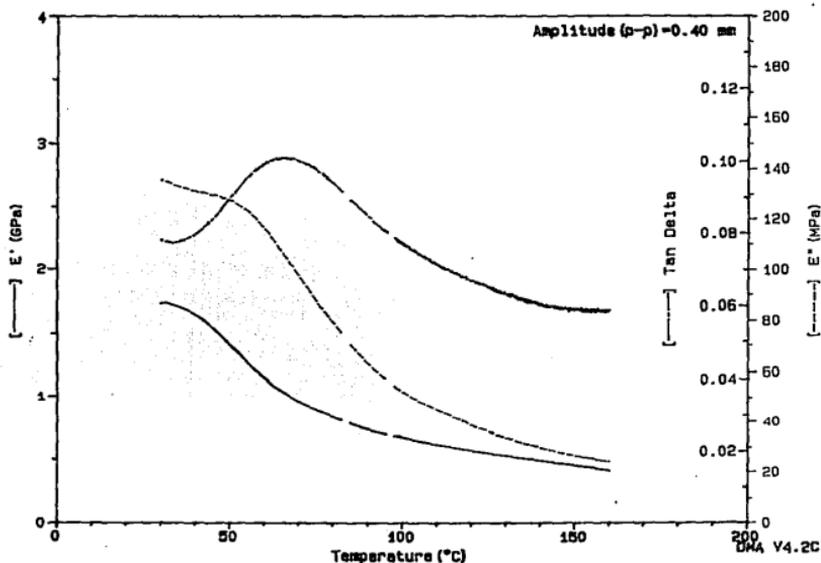


Fig. 5.6 Curvas de Módulo de Elasticidad (E'), Módulo de Pérdida (E'') y Tan delta, obtenidas por ADM, durante el cuarto calentamiento, para la probeta N35.

Sample : NYLON 66/2 FIXED FREQUENCY  
 Size : 29.9800 x 13.0700 x 3.2500 mm  
 Method : BARRIDO DE T FREC. FIJA  
 Comment : CAL. A 200 C A 0.5 HZ. Y AMPLITUD 0.4 MM, ENFRIAM. 25 C/MIN

File : A:N55.014

Operator: MFR

Run Date: 13-Aug-93 13:26

DMA

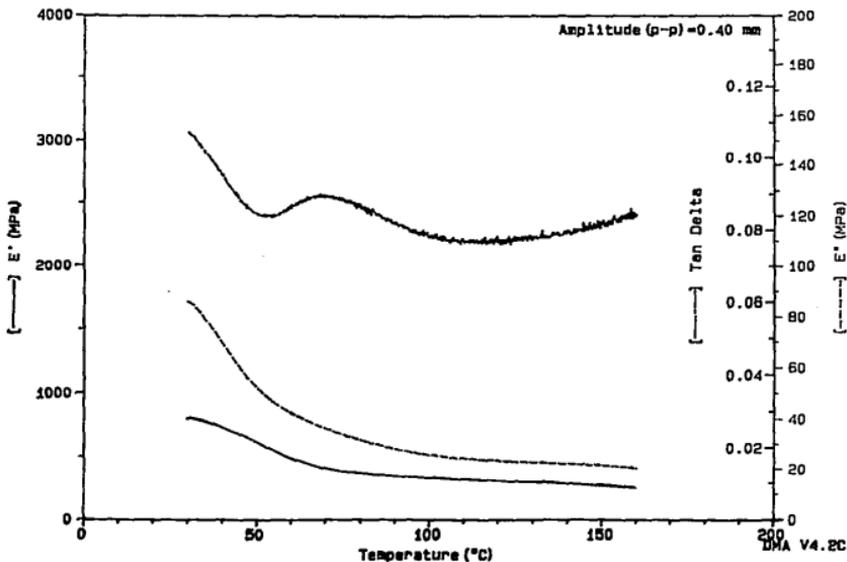


Fig. 5.7 Curvas de Módulo de Elasticidad ( $E'$ ), Módulo de Pérdida ( $E''$ ) y Tan delta, obtenidas por ADM, durante el primer calentamiento, para la probeta N55.

Sample : NYLON N55 FIXED FREQUENCY  
 Size : 29.9300 x 12.8500 x 3.2300 mm  
 Method : BARRIDO DE T FREC. FIJA  
 Comment: CAL. A 200 C A 0.5 HZ. Y AMPLITUD 0.4 MM,

DMA

File : A: N55.018  
 Operator: MFR  
 Run Date: 3-Sep-93 11:21  
 ENFRIAM. 25 C/MIN

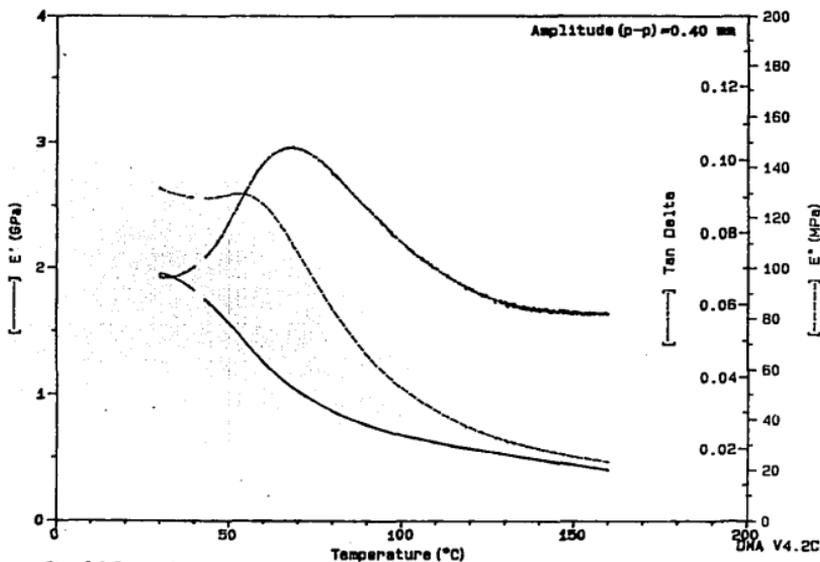


Fig. 5.8 Curvas de Módulo de Elasticidad (E'), Módulo de Pérdida (E'') y Tan delta, obtenidas por ADM, durante el cuarto calentamiento, para la probeta N55.

Sample : NYLON 75/2 FIXED FREQUENCY  
 Size : 29.9800 x 13.0800 x 3.2900 mm  
 Method : BARRIDO DE T FREC. FIJA  
 Comment : CAL. A 200 C A 0.5 HZ. Y AMPLITUD 0.4 MM, ENFRIAM. 25 C/MIN

DMA

File : A: N75.008  
 Operator: MFR  
 Run Date: 19-Aug-93 13: 29  
 Comment: CAL. A 200 C A 0.5 HZ. Y AMPLITUD 0.4 MM, ENFRIAM. 25 C/MIN

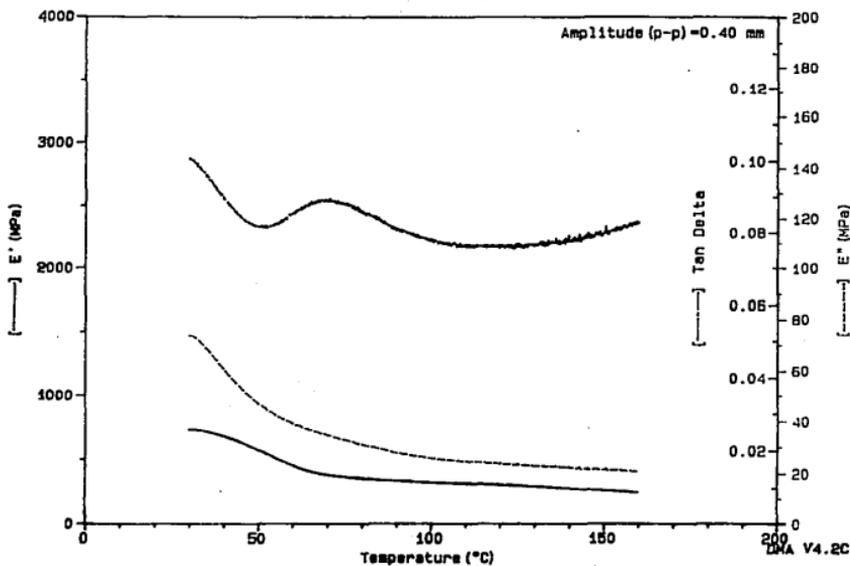


Fig. 5.9 Curvas de Módulo de Elasticidad ( $E'$ ), Módulo de Pérdida ( $E''$ ) y Tan delta, obtenidas por ADM, durante el primer calentamiento, para la probeta N75.

Sample : NYLON N75 FIXED FREQUENCY  
Size : 29.9000 x 12.8800 x 3.2500 mm  
Method : BARRIDO DE T FREC. FIJA  
Comment: CAL. A 200 C A 0.5 HZ. Y AMPLITUD 0.4 MM,

DMA

File : A: N75.009  
Operator: MFR  
Run Date: 30-Sep-93 10:27  
ENFRIAM. 25 C/MIN

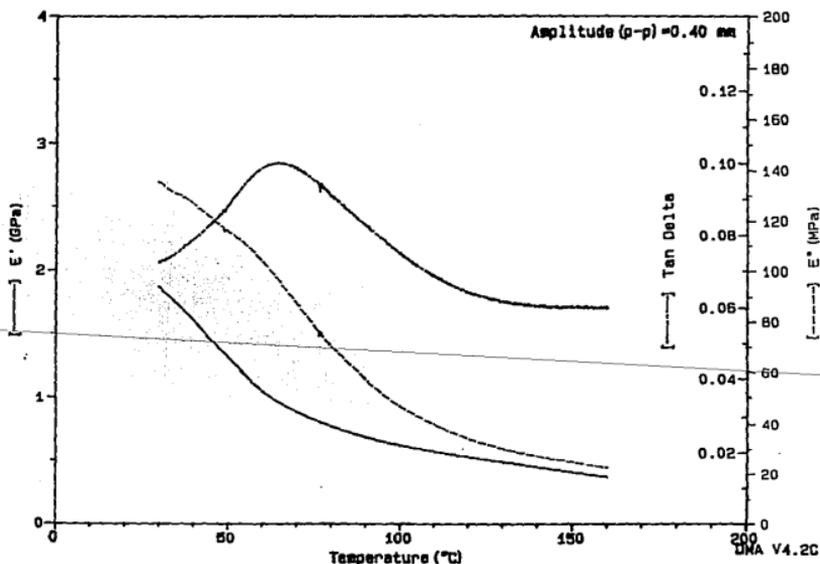


Fig. 5.10 Curvas de Módulo de Elasticidad ( $E'$ ), Módulo de Pérdida ( $E''$ ) y Tan delta, obtenidas por ADM, durante el cuarto calentamiento, para la probeta N75.

Sample : NYLON 95/2 FIXED FREQUENCY  
Size : 29.8200 x 13.0700 x 3.3500 mm  
Method : BARRIDO DE T FREC. FIJA  
Comment: CAL. A 200 C A 0.5 HZ. Y AMPLITUD 0.4 MM.

DMA

File : A: N95.006  
Operator: MFR  
Run Date: 13-Aug-93 11:24  
ENFRIAM. 25 C/WIN

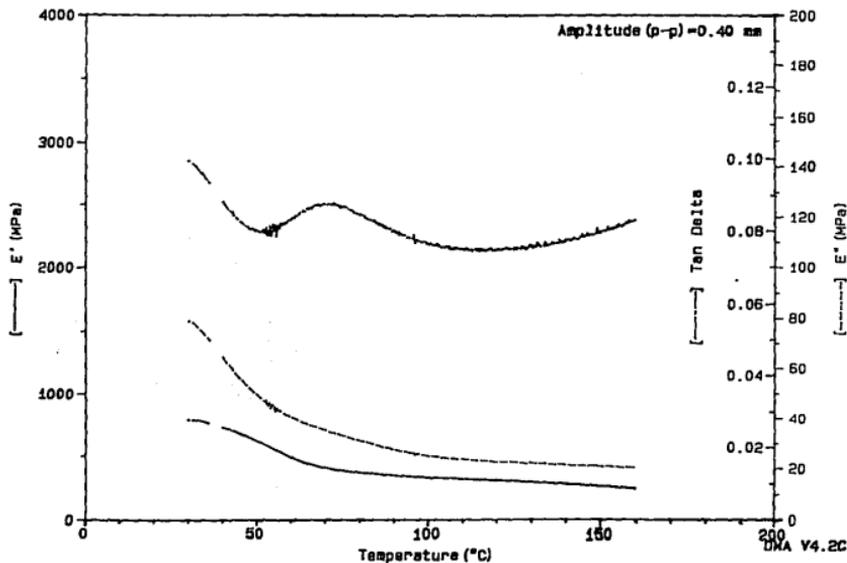


Fig. 5.11 Curvas de Módulo de Elasticidad (E'), Módulo de Pérdida (E'') y Tan delta, obtenidas por ADM, durante el primer calentamiento, para la probeta N95.

Sample : NYLON N95 FIXED FREQUENCY  
Size : 29.8500 x 12.9000 x 3.2300 mm  
Method : BARRIDO DE T FREQ. FIJA  
Comment : CAL. A 200 C A 0.5 HZ. Y AMPLITUD 0.4 MM, ENFRIAM. 25 C/MIN

DMA

File : A: N95.010  
Operator: MFR  
Run Date: 3-Sep-93 13:37

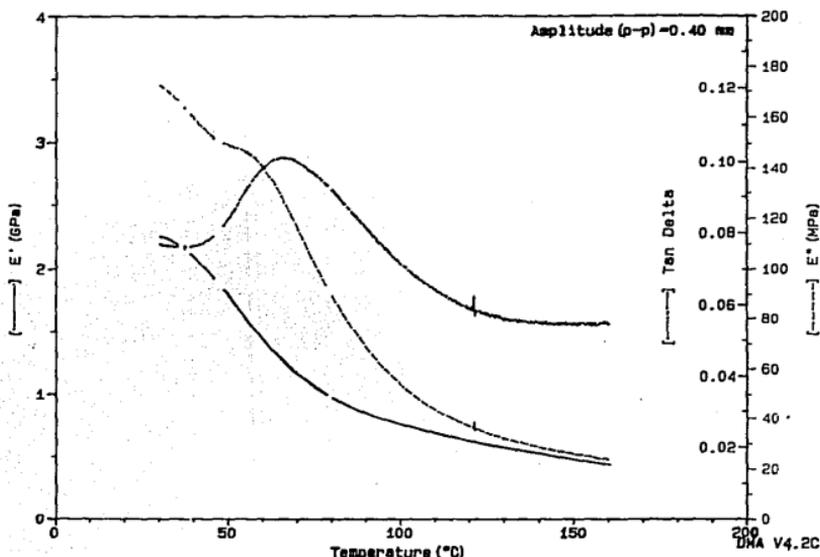


Fig. 5.12 Curvas de Módulo de Elasticidad ( $E'$ ), Módulo de Pérdida ( $E''$ ) y Tan delta, obtenidas por ADM, durante el cuarto calentamiento, para la probeta N95.

# APENDICE

## 4

CURVAS OBTENIDAS  
POR CALORIMETRIA  
DIFERENCIAL DE BARRIDO

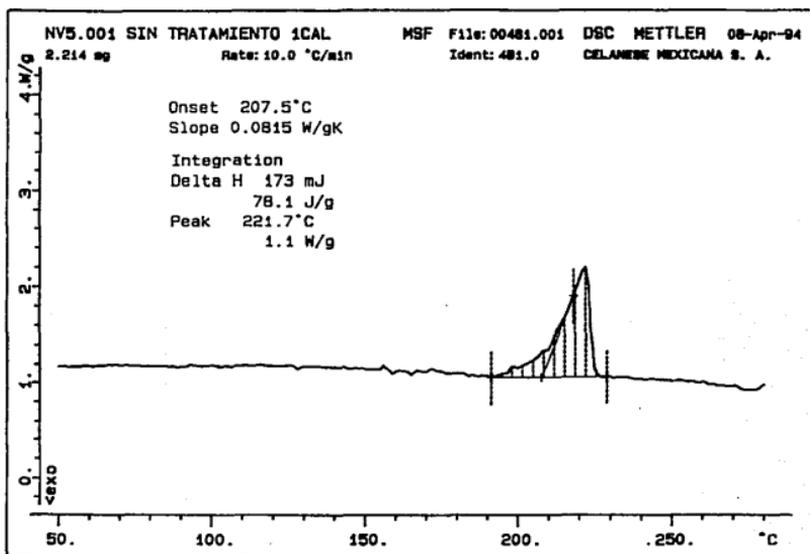


Fig. 5.13 Curva obtenida por CDB, en calentamiento, para la probeta NV5 sin tratamiento por ADM.

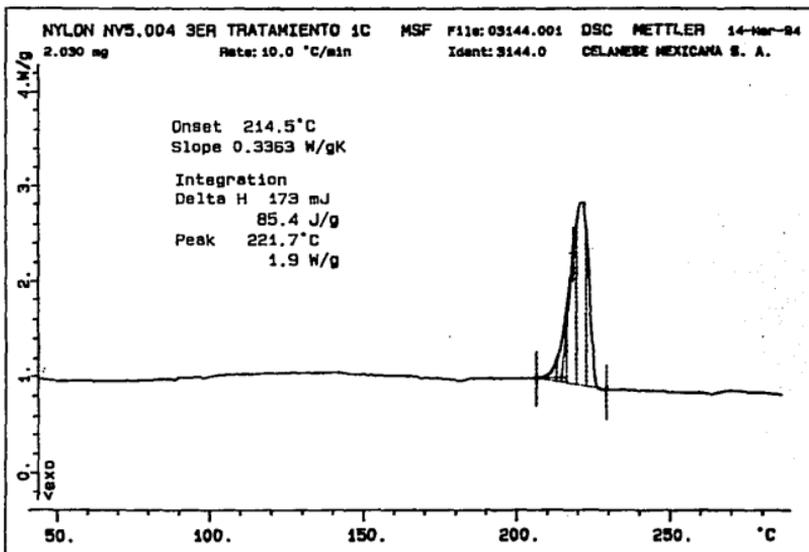


Fig. 5.14 Curva obtenida por CDB, en calentamiento, para la probeta NV5 después del tercer calentamiento en ADN.

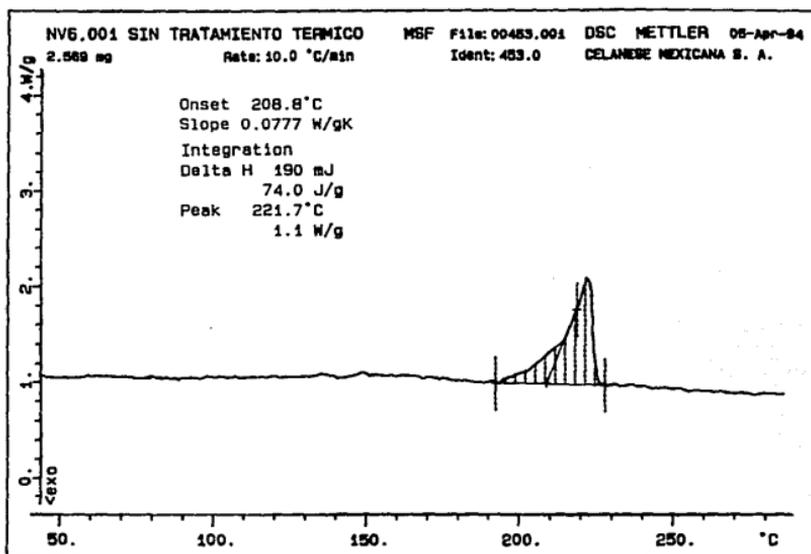


Fig. 5.15 Curva obtenida por CDB, en calentamiento, para la probeta NV6 sin tratamiento por ADM.

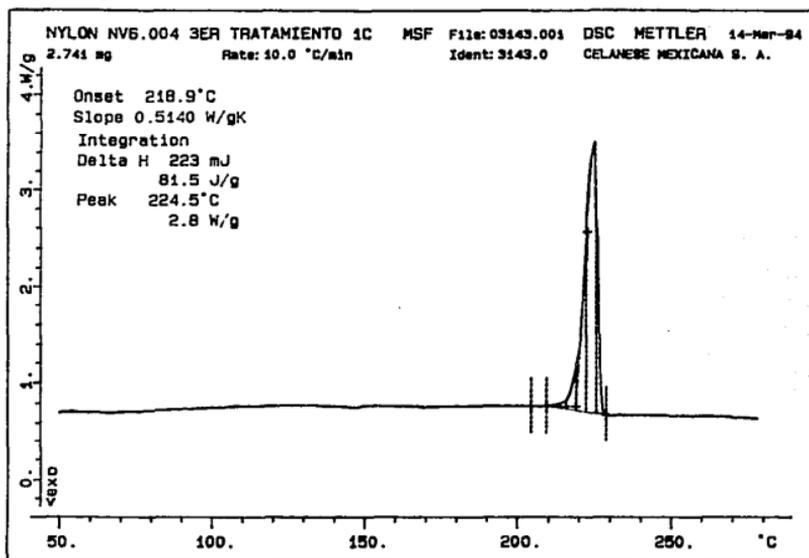


Fig. 5.16 Curva obtenida por CD8, en calentamiento, para la probeta NV6, después del tercer calentamiento por ADM.

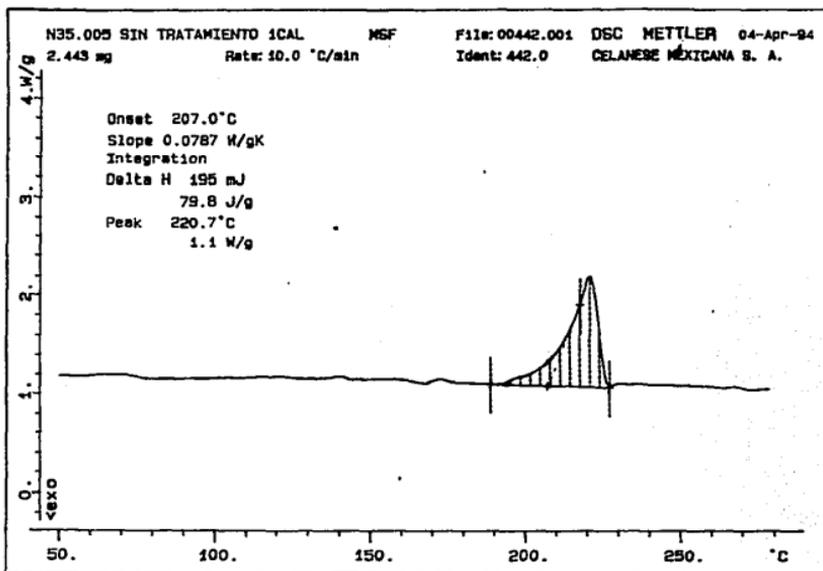


Fig. 5.17 Curva obtenida por CDB, en calentamiento, para la probeta N35 sin tratamiento por ADM.

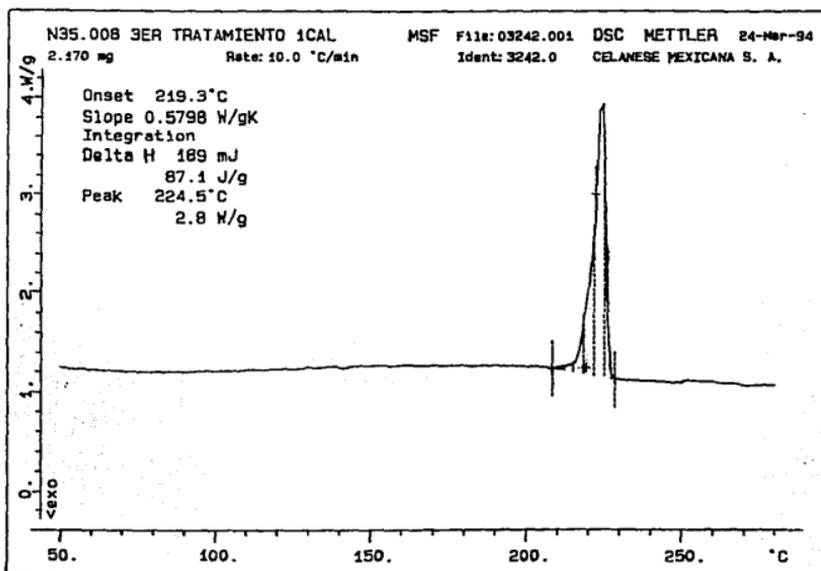


Fig. 5.18 Curva obtenida por DSC, en calentamiento, para la probeta N35, después del tercer calentamiento por ADM.

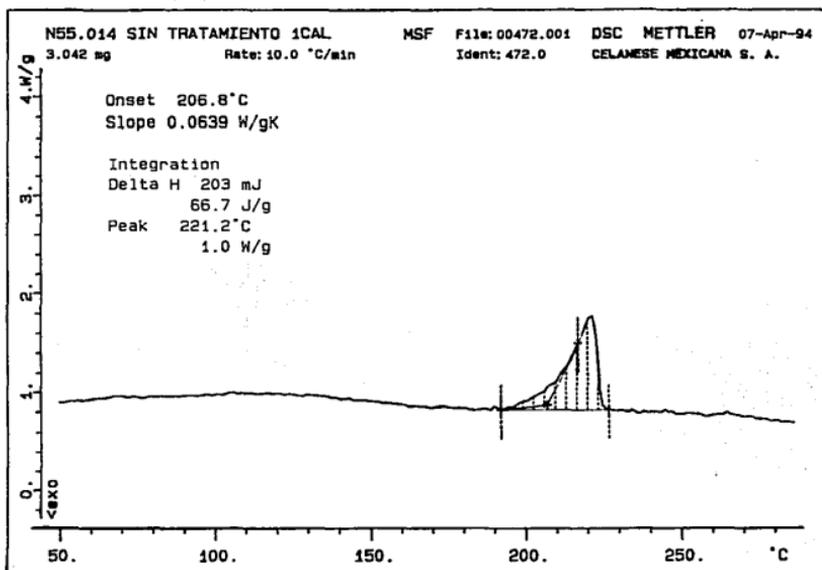


Fig. 5. 19 Curva obtenida por CDB, en calentamiento, para la probeta N55 sin tratamiento por ADM.

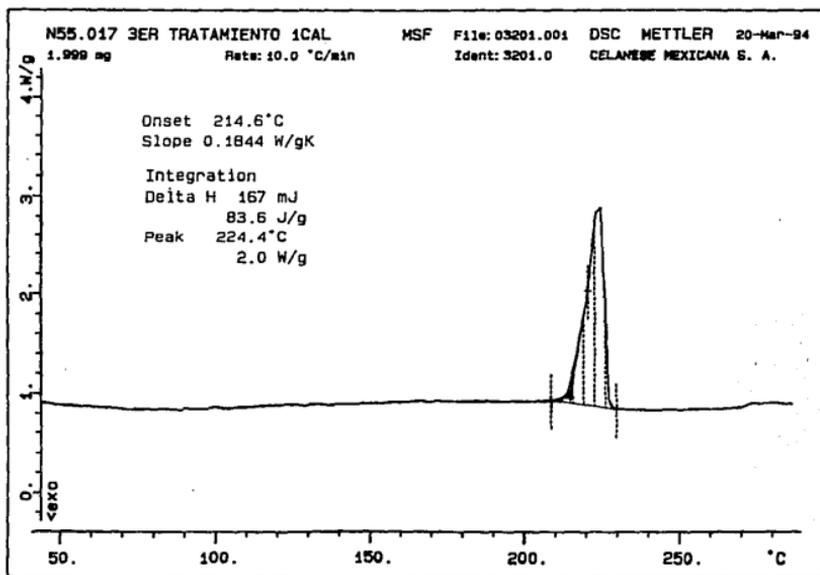


Fig. 5.20 Curva obtenida por CDB, en calentamiento, para la probeta N55, después del tercer calentamiento por ADM.

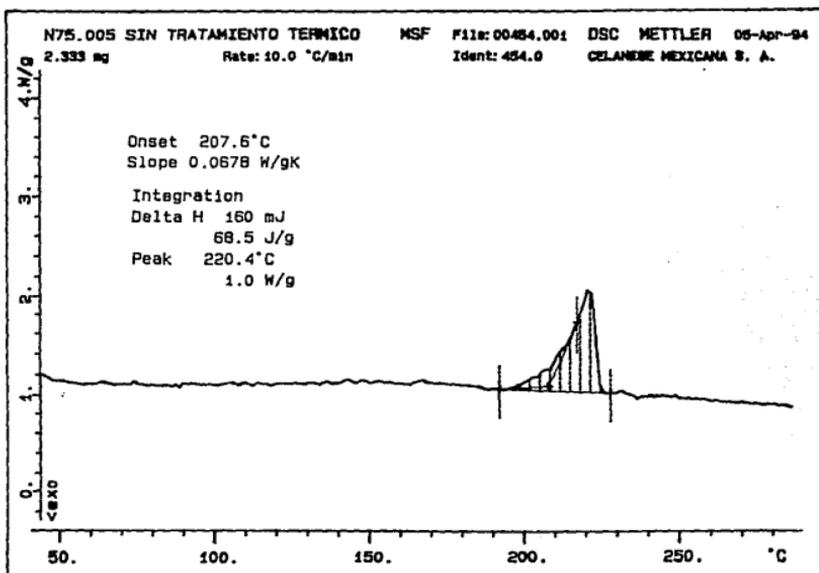


Fig. 5.21 Curva obtenida por DSC, en calentamiento, para la probeta N75 sin tratamiento por ADM.

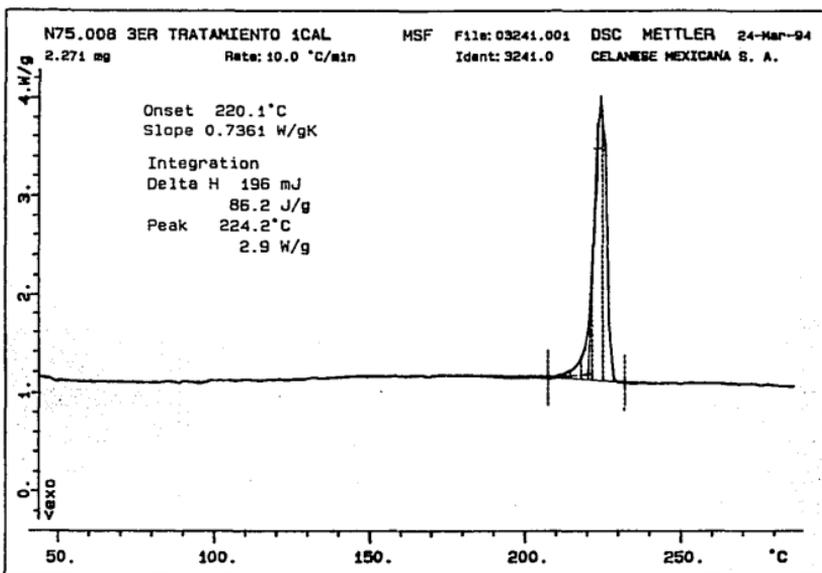


Fig. 5.22 Curva obtenida por DSC, en calentamiento, para la probeta N75, después del tercer calentamiento por ADM.

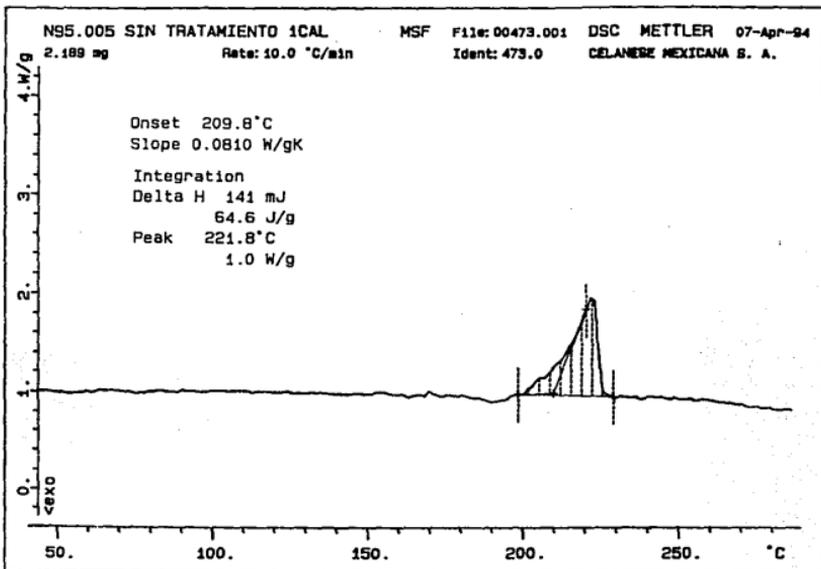


Fig. 5.23 Curva obtenida por CDB, en calentamiento, para la probeta N95 sin tratamiento por ADM.

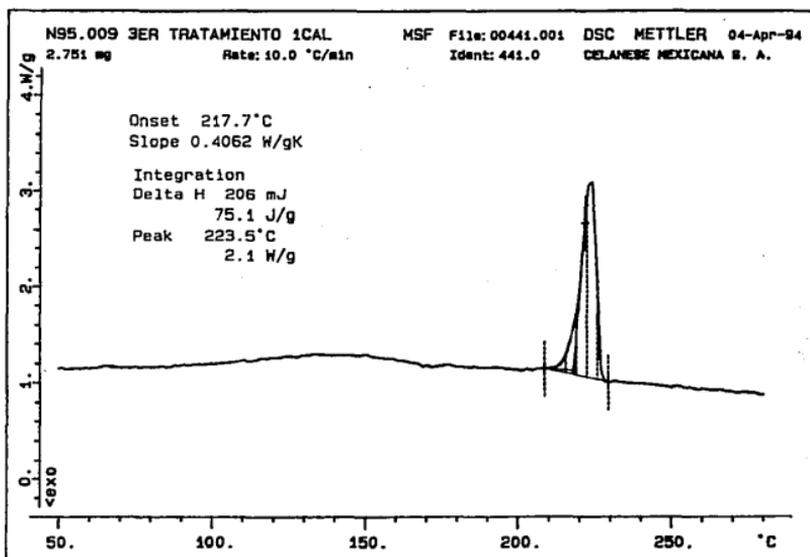


Fig. 5.24 Curva obtenida por CDB, en calentamiento, para la probeta N95, después del tercer calentamiento por ADM.

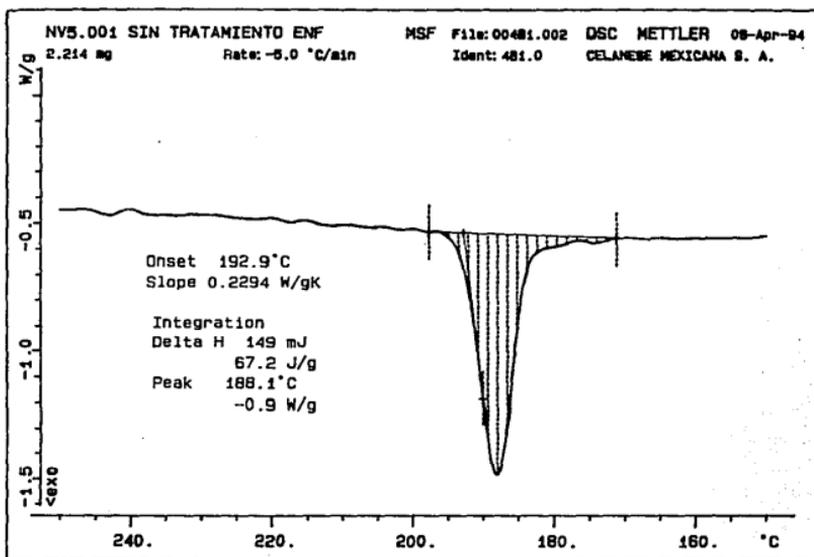


Fig. 5.25 Curva obtenida por CDB, en enfriamiento, para la probeta NV5 sin tratamiento por ADM.

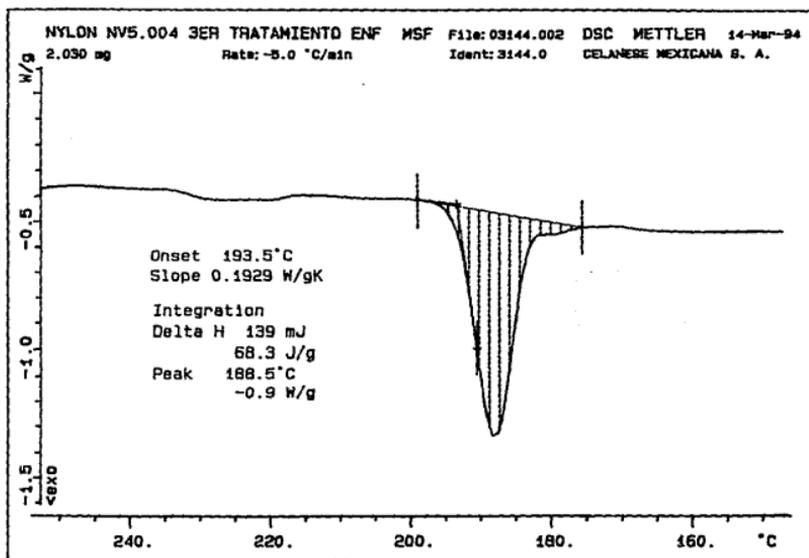


Fig. 26 Curva obtenida por CDB, en enfriamiento, para la probeta NV5, después del tercer calentamiento en ADM.

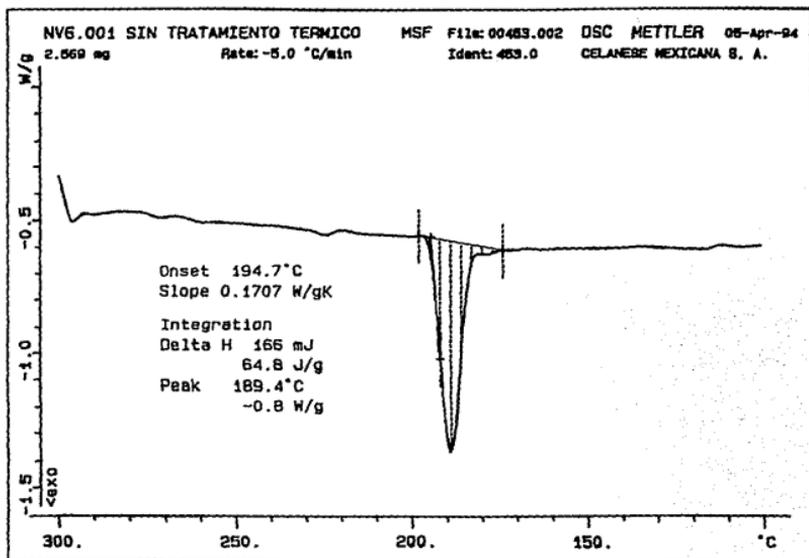


Fig. 5.27 Curva obtenida por DSC, en enfriamiento, para la probeta NV6 sin tratamiento por ADM.

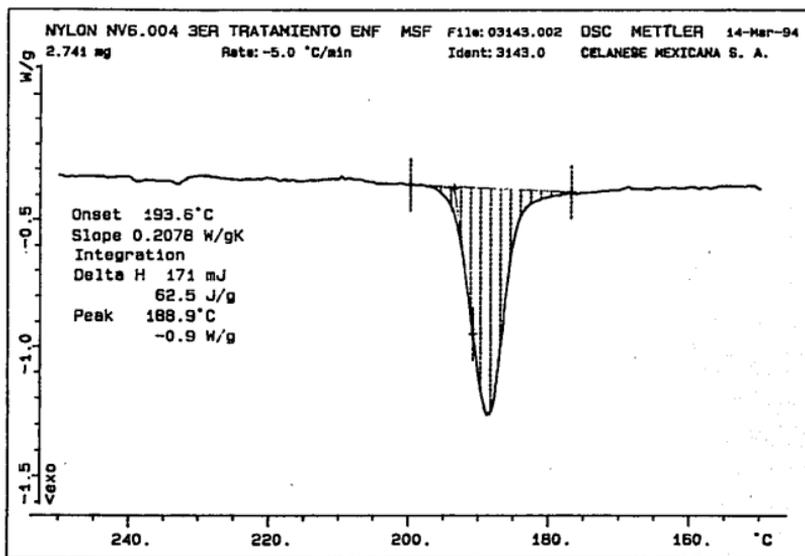


Fig. 5.28 Curva obtenida por CDB, en enfriamiento, para lo probeto NV6, después del tercer calentamiento por ADM.

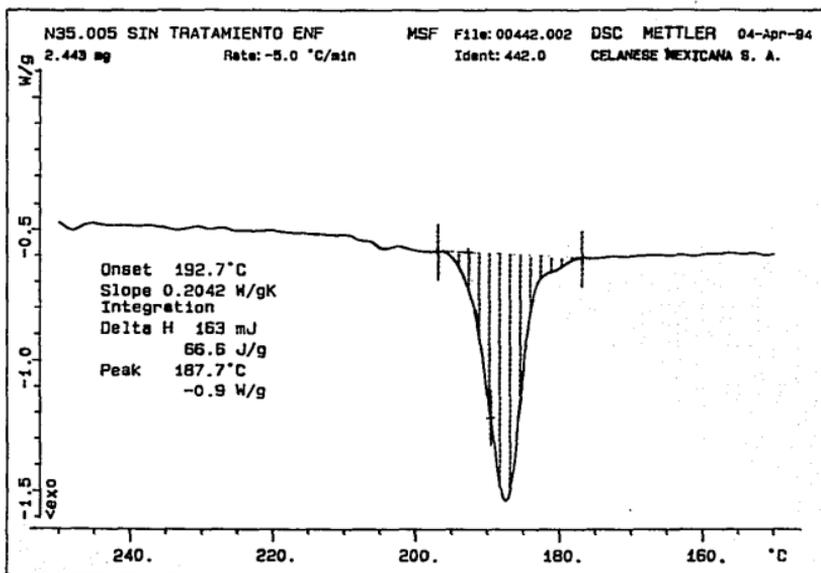


Fig. 5.29 Curva obtenida por CDB, en enfriamiento, para la probeta N35 sin tratamiento por ADM.

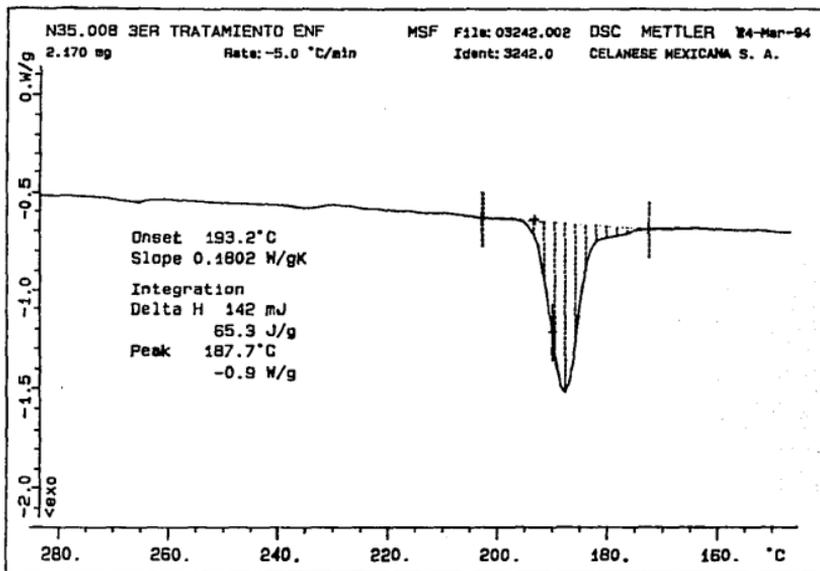


Fig. 5.30 Curva obtenida por CDB, en enfriamiento, para la probeta N35, después del tercer calentamiento por ADM.

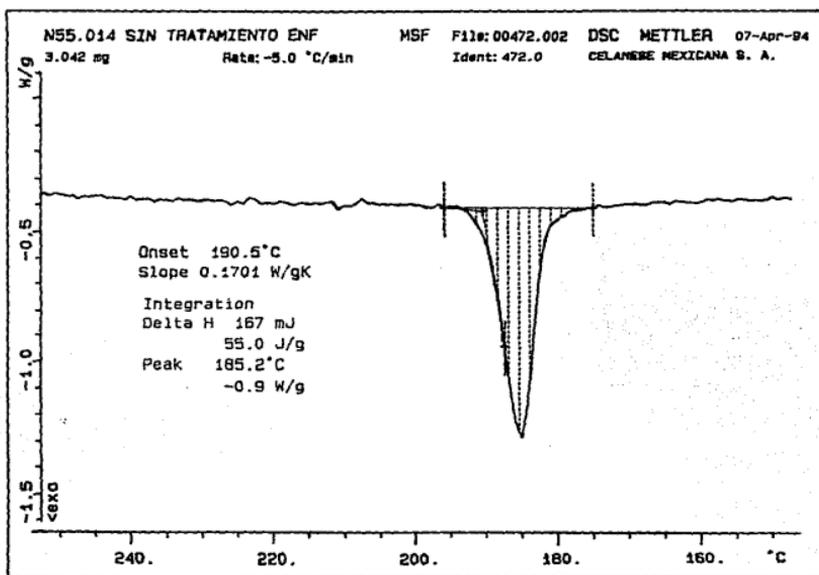


Fig. 5.31 Curva obtenida por CDB, en enfriamiento, para la probeta N55 sin tratamiento por ADM.

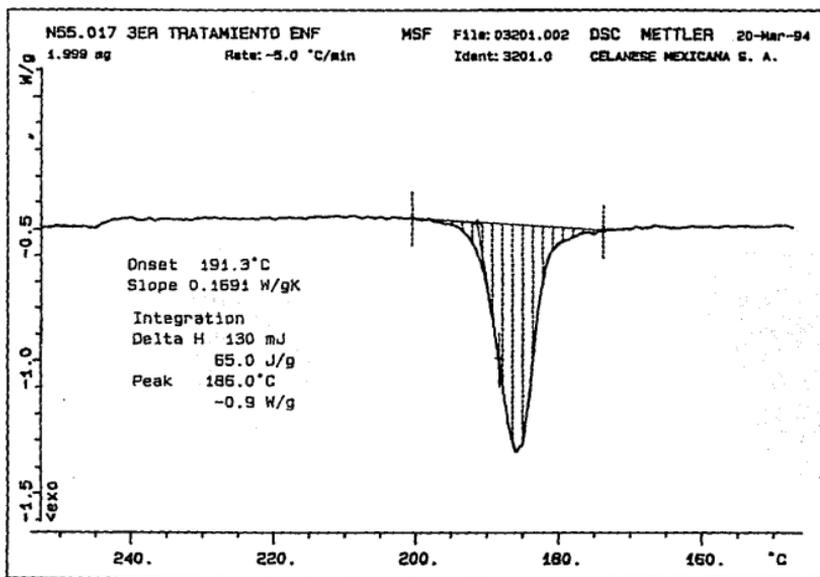


Fig. 5.32 Curva obtenida por CDB, en enfriamiento, para la probeta N55, después del tercer calentamiento por ADM.

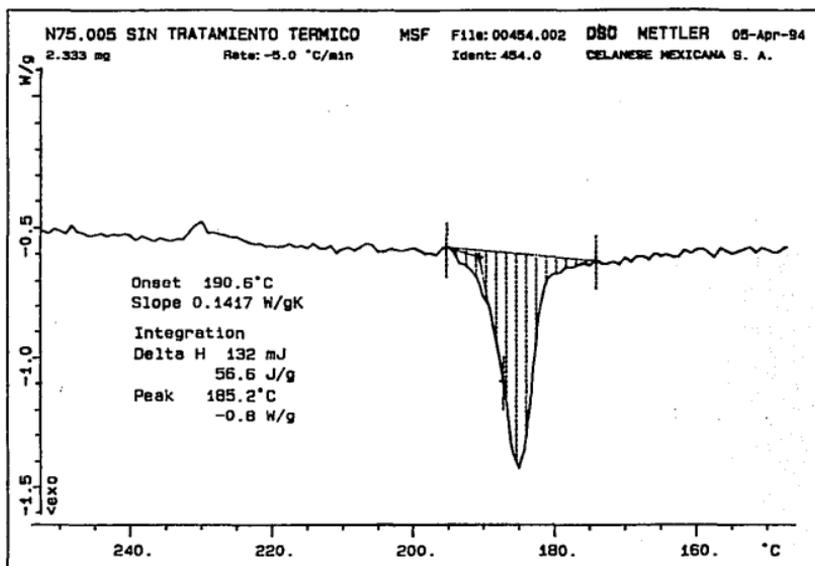


Fig. 5.33 Curva obtenida por DSC, en enfriamiento, para la probeta N75 sin tratamiento por ADN.

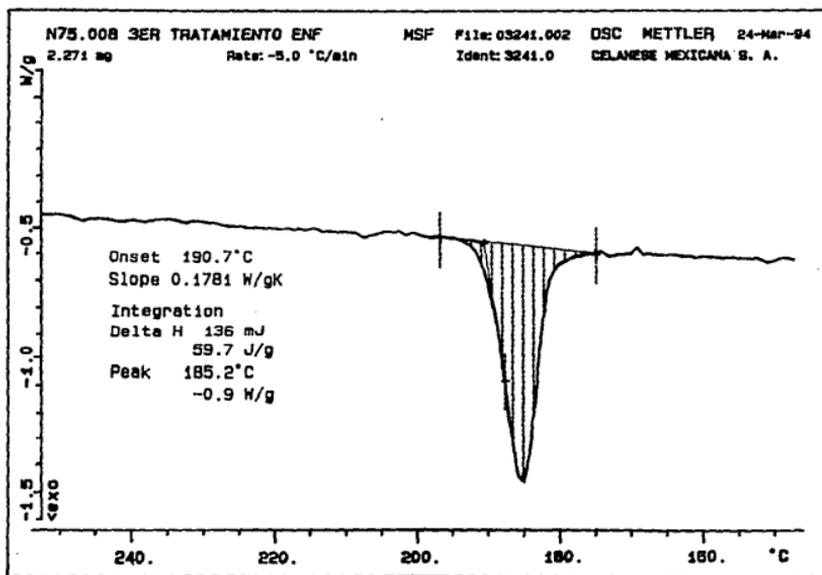


Fig. 5.34 Curva obtenida por CDB, en enfriamiento, para la probeta N75, después del tercer calentamiento por ADM.

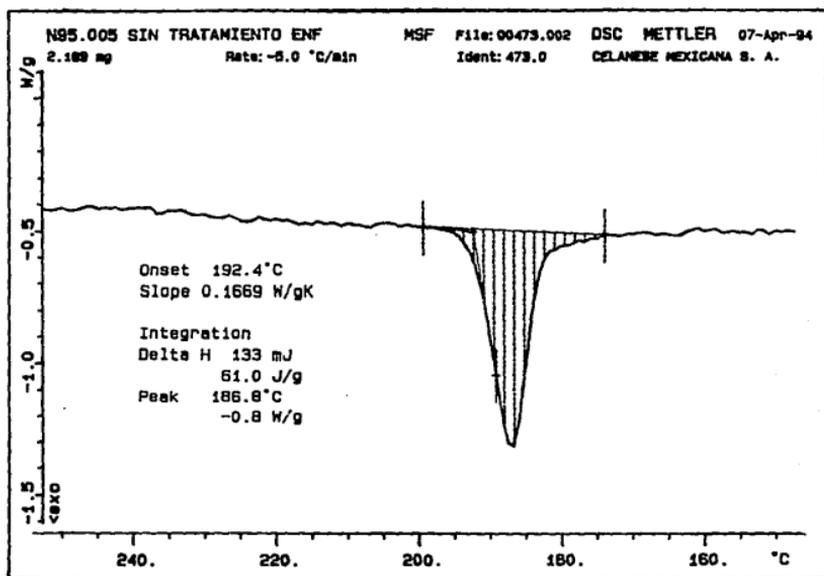


Fig. 5.35 Curva obtenida por CDB, en enfriamiento, para la probeta N95 sin tratamiento por ADM

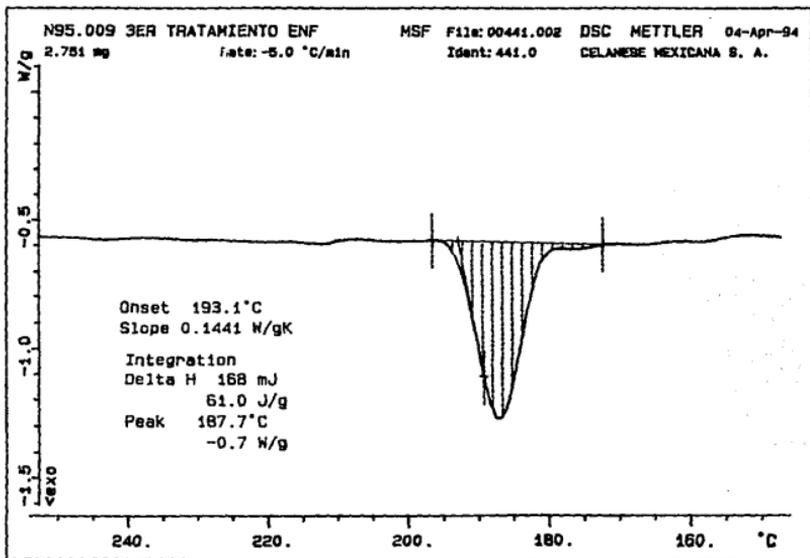


Fig. 5.36 Curva obtenida por CDB, en enfriamiento, para la probeta N95, después del tercer calentamiento por ADM.