



**UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTONOMA DE MEXICO**

FACULTAD DE QUIMICA



EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

**ESTUDIO TERMODINAMICO
DE MEZCLAS DE POLIAMIDAS
NYLON 6, NYLON 6-12**

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERA QUIMICA**

PRESENTA

GRACIELA MARTINEZ DE JESUS



MEXICO D.F.

FALLA DE ORIGEN

1996

1995



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas

Tesis Digitales

Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©

PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

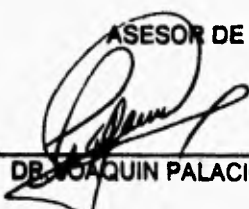
El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE	PROF. HELIO FLORES RAMIREZ.
VOCAL	PROF. JOAQUIN PALACIOS ALQUISIRA.
SECRETARIO	PROF. FERNANDO MALANCO COVARRUBIAS.
1ER. SUPLENTE	PROF. AMANDO JOSE PADILLA RAMIREZ.
2DO. SUPLENTE	PROF. MARCO ANTONIO URESTI MALDONADO.

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA
EDIFICIO D
DEPARTAMENTO DE FISICOQUIMICA.

ASESOR DE TEMA:



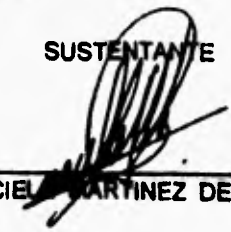
DR. JOAQUIN PALACIOS ALQUISIRA.

SUPERVISOR TECNICO



M. EN C. MINERVA E. TELLEZ

SUSTENTANTE



GRACIELA MARTINEZ DE JESUS

INDICE

	PAGINA
INTRODUCCION	1
CAPITULO I	
ANTECEDENTES TEORICOS	
Poliamidas (nylon 6/ nylon6-12)	3
Propiedades del nylon 6 y nylon 6-12	5
Obtención del nylon 6	6
Obtención del nylon 6-12	7
Comportamiento general de las poliamidas	9
Aplicación de desechos de mezclas	10
Compatibilidad	13
CAPITULO II	
TERMODINAMICA DEL PROCESO DE MEZCLADO DE DOS POLIMEROS (MISCIBILIDAD)	
Teoria Flory y Huggins	17
Equilibrio Fase (Diagramas fase)	25
Mezcla de dos polimeros cristalinos (Mod. ecuación de Flory y Huggins)	38
Mezcla de un polímero cristalino y uno amorfo (Mod. ecuación de Flory y Huggins)	47
Mezcla de un polímero cristalino y uno amorfo (Ecuación de Nishi Wang)	51
CAPITULO III	
METODOLOGIA	
Obtención de las películas de mezclas	54
Densidad	57
Calorimetria Diferencial de Barrido	61
CAPITULO IV	
RESULTADOS Y ANALISIS DE RESULTADOS	
Descripción	64
Aplicación de las ecuaciones para encontrar el parámetro de interacción. (modelos de ecuaciones)	70
Temperatura de fusión	108
Parámetro de interacción	110
Densidad	118

CAPITLO V

CONCLUSIONES

119

LISTA DE SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS.

121

BIBLIOGRAFIA .

123

INTRODUCCION

El trabajo que se realizó fué el estudio de algunas propiedades físicas y químicas de mezclas poliméricas en base al nylon 6 con nylon 6-12, Estas mezclas se realizaron con el objeto de utilizar los desperdicios de estos materiales que se obtienen durante su procesado, por lo cual se propuso hacer una polimezcla a partir desechos, los cuales fueron integrados a la misma y de esta forma reutilizarlos.

El estudio, básicamente se centra en encontrar el parámetro de interacción (χ_{AB}), para determinar la miscibilidad de la mezcla, a partir de la energía libre de Gibbs de mezcla (ΔG_M), la teoría de mezcla indica que: si ΔG_M es negativa entonces, el sistema es miscible.

Para este estudio se elaboraron una serie de mezclas con diferente composición con cada una de las poliamidas, y se les determinaron sus propiedades térmicas con la ayuda de un equipo de calorimetría diferencial de barrido (DSC), a partir de los resultados obtenidos se calculó el parámetro de interacción en el intervalo de composiciones preestablecidos, también se procedió a hacer un análisis de algunas de las propiedades físicas de estas muestras.

Las mezclas de poliamidas se prepararon por el método "casting", el cual consiste básicamente en la disolución de los componentes en un disolvente común, se mezclan ambas soluciones y el disolvente se evapora, de esta forma se obtuvieron las películas de las mezclas de poliamidas, a las cuales se les hicieron determinaciones térmicas.

Las pruebas para la determinación de las propiedades térmicas y una propiedad física (densidad) de las mezclas se hicieron en base a las normas recomendados por la asociación ASTM. Una vez obtenidos todos los resultados se procedió a hacer un análisis de los resultados así como las conclusiones pertinentes en cada caso.

De acuerdo a los resultados obtenidos se encontró que el sistema estudiado (mezcla de nylon 6-nylon 6-12) en el intervalo de composiciones entre 90% a 100 % de nylon 6 es compatible de acuerdo con los diferentes modelos aplicados al sistema, los cuales se basan en modificaciones hechas a la ecuación de Flory y Huggins, y aplicando la ecuación de Nishi Wang.

CAPITULO I

ANTECEDENTES TEÓRICOS

POLIAMIDAS (nylon 6 / nylon 6-12)

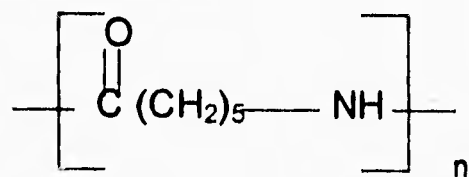
Las poliamidas son el resultado de la reacción de un ácido carboxílico con una amina. Cuando un ácido que contiene dos grupos -COOH reacciona con una amina con dos grupos -NH_2 , el resultado de la reacción será una poliamida.

Las poliamidas son compuestos en los cuales sus subunidades están unidas

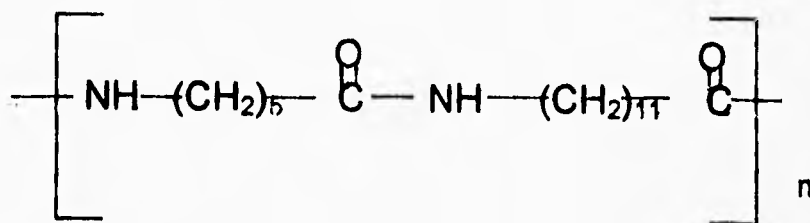
entre sí por enlaces amida $\text{-}\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}\text{-NH-}$, un ejemplo clásico es el nylon (investigaciones hechas por Dupont), que es el resultado de la búsqueda de un material sintético con propiedades similares a los de la seda, es decir el nylon es una poliamida sintética.¹

Las poliamidas que serán estudiadas son el nylon 6, poli(caprolactama) y el nylon 6-12, poli(caprolactama-co-lauril lactama).

NYLON 6



NYLON 6-12



PROPIEDADES DEL NYLON 6 Y NYLON 6-12

datos tomados de bibliografía ²

Tabla 1.1

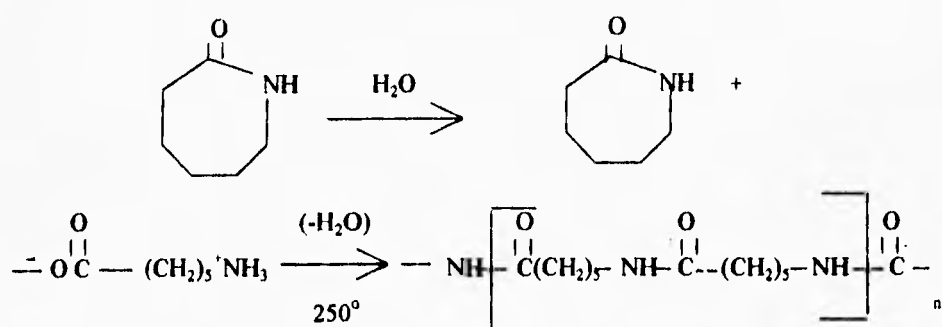
PROPIEDADES	NYLON 6	NYLON 6-12
DENSIDAD (g/cm ³)	1.090	
DENSIDAD COMERCIAL (g/cm ³)	1.16	1.14
AREA MOLECULAR (nm ²)	0.192	
TEMPERATURA DE FUSION (°C)	225	208
TEMPERATURA DE TRANSICION VITREA (°C)	40	46
ΔH DE FUSION (J/g)	230	
CONDUCTIVIDAD TERMICA (W/m*K)	0.24	0.22
EXPANSIVIDAD TERMICA L. 1x10 ⁻⁸ m/mK	83	90
CAPACIDAD CALORIFICA (J/Kg°K)	1675	1670

OBTENCION DEL NYLON 6

Para la obtención de esta poliamida se han desarrollado procesos continuos y discontinuos. En el proceso discontinuo se cargan en un reactor los siguientes ingredientes: caprolactama (monómero), agua (catalizador) y ácido acético (regulador del peso molecular). La reacción se realiza bajo nitrógeno a 250°C durante unas 12 hrs. El producto obtenido consiste en un 90 % de polímero de alto peso molecular y da un 10 % de material de bajo peso molecular dentro del cual se incluye al propio monómero. Con objeto de alcanzar las propiedades físicas óptimas, el material de bajo peso molecular debe eliminarse, bien por destilación al vacío o bien por extracción con disolventes. En el proceso continuo los reactivos, que se encuentran en depósitos apropiados, se cargan continuamente en las columnas de reacción, las cuales se mantienen a una temperatura de alrededor de 250°C.³

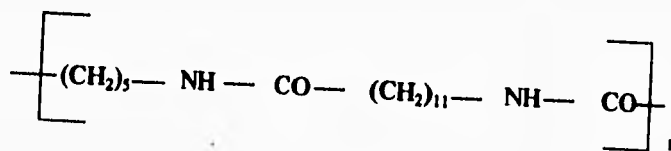
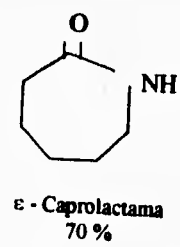
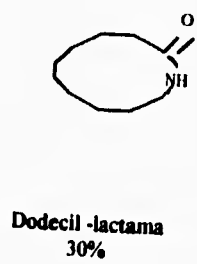
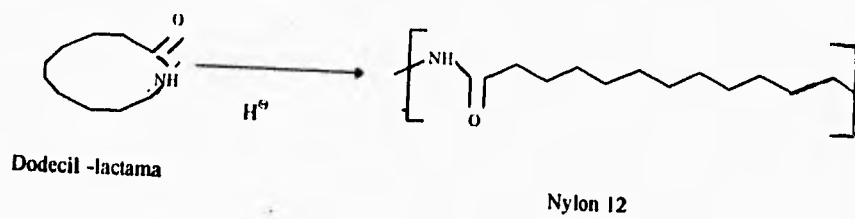
El nylon 6 se produce por varios métodos, otro de ellos es por vía aniónica, que involucra la apertura del anillo de la ϵ -caprolactama.

En este proceso parte de la ϵ -caprolactama reacciona con agua; y se obtiene ácido ϵ -aminocaproico. Posteriormente al calentar esta mezcla aproximadamente a 250 °C se elimina el agua, cuando la ϵ -caprolactama y el ácido ϵ -aminocaproico reaccionan se produce la poliamida.¹



OBTENCION DEL NYLON 6-12

Este nylon es un copolímero formado por 70 % de caprolactama y 30% de laurilactma. El nylon 12 se obtiene a partir de la docecil- lactama y para que se forme se requiere temperaturas de más de 260 °C, para romper el anillo; en este caso la reacción no es de equilibrio, por lo que se obtienen rendimientos de casi 100 % de polímero de alto peso molecular.³



Nylon 6-12

COMPORTAMIENTO GENERAL DE LAS POLIAMIDAS

Las poliamidas se comportan como termoplásticos, pues se ablandan y fluyen por acción del calor y la presión. Así la mayoría de los materiales termoplásticos pueden moldearse muchas veces aunque la degradación química llegará a limitar el número de ciclos en el moldeo. La ventaja obvia consiste en la reutilización, así después de moldearse se puede moler y volver a usar. La desventaja es que hay una temperatura límite para el material, por encima de la cual estos materiales no pueden usarse como elementos estructurales.

Los termoplásticos se reblandecen cuando se calientan sin sufrir cambio químico alguno y se endurecen cuando se enfrían.

Las poliamidas son materiales altamente cristalinos, los cuales contienen numerosos defectos; Estos se deben a los defectos extremos de cadena, ramificaciones, pliegues e impurezas extrañas, la falla mecánica del nylon altamente cristalino tienen gran semejanza a las de algunos metales con bandas de deformación.

Es sabido que la cristalización aumenta por la regularidad y la polaridad de las moléculas.⁴

APLICACION DE DESECHOS POLMERICOS (POLIMEZCLAS).

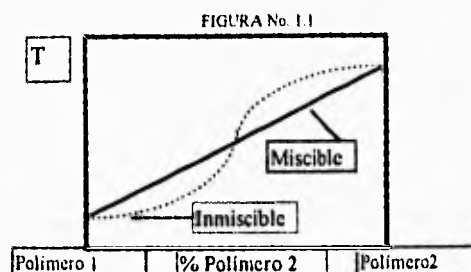
Durante los procesos para la obtención de artículos a partir de poliamidas se producen desperdicios ó residuos, lo cual es un problema para disponer de ellos lo que implica un cierto grado de contaminación por dichos materiales en el medio ambiente. Una de las soluciones es reciclarlos, es decir reutilizarlos para sacar beneficios de estos remanentes; una de las alternativas de reutilización es el preparar mezclas poliméricas.

Dependiendo del grado de miscibilidad, las mezclas se dividen en :

a) Los sistemas miscibles, los cuales exhiben una sola temperatura de transición vítrea (T_g), localizada entre las dos T_g 's de los componentes. En este caso las mezclas se comportan similarmente como si fueran un solo componente, estas generalmente son transparentes (a menos que haya modificación de impacto) y se pueden moldear en distintas formas.

En la FIGURA No.1.1 se presenta la temperatura de distorsión de mezclas miscibles en función de la composición.

T= temperatura de
de distorsión por
calor.



Con estos parámetros es fácil predecir la miscibilidad. Comercialmente el uso de mezclas miscibles es raro.

b) Las mezclas que exhiben una baja miscibilidad son las más comunes en el mercado algunos ejemplos conocidos comercialmente son el PVC/ABS, policarbonato /ABS Y PVC/Acrílico.⁵

Para competir en el mercado con respecto a las mezclas mencionadas en el párrafo anterior (mezclas de polímeros), es necesario que el método de preparación sea de bajo costo ya que existe una gran competencia entre las muchas técnicas empleadas para la preparación de mezclas, además que comparando un polímero digamos puro con respecto a una mezcla , esta última puede salirse de especificaciones tanto de color como de algunas otras propiedades, ya que generalmente las mezclas son opacas y tienen características pobres con respecto a un polímero puro.⁵

Las mezclas que se estudiaron se obtuvieron a partir de las poliamidas mencionadas, como parte de la solución del problema de remanentes producidos durante el maquinado de piezas con el nylon 6 y el nylon 6-12 se hizo este

estudio. Lo cual las hace de bajo costo local les permita sustituir algunas aplicaciones de los materiales puros.

COMPATIBILIDAD

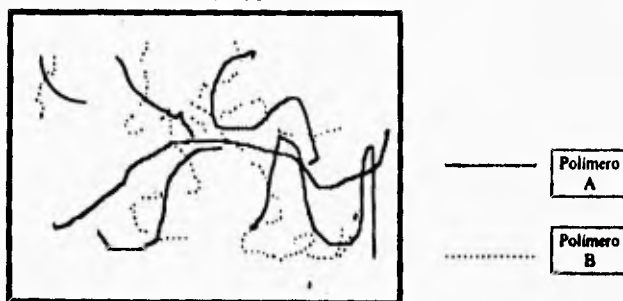
El término mezcla polimérica, se refiere a la mezcla de dos o más polímeros. Los componentes individuales pueden ser mezclados por fusión o por disolución.

Las mezclas pueden ser homogéneas o heterogéneas a escala microscópica.

La compatibilidad no exhibe características de segregación de polímero. Una mezcla que es heterogénea a nivel macroscópico debe ser considerada incompatible.

Bajo inspección microscópica una mezcla de polímeros miscibles presenta una sola fase a un nivel molecular, moléculas de polímero A mezcladas con polímero B son presentadas en la FIGURA No. 1.2.

FIGURA No. 1.2

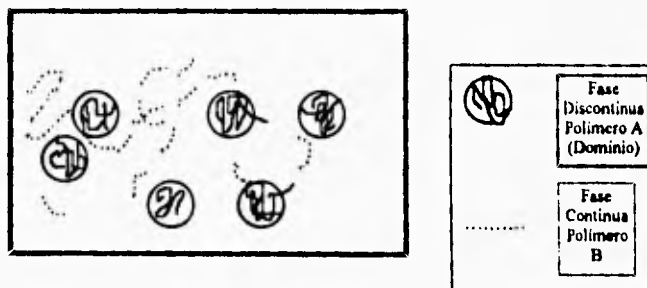


Para que una mezcla binaria sea miscible, las atracciones entre los dos polímeros tienen que superar parcialmente la fuerza cohesiva intramolecular que

presentan cada uno de los polímeros. Atracciones interpoliméricas resultan de las interacciones específicas entre grupos funcionales del polímero A con diferentes grupos funcionales del polímero B. Esta condición sin embargo raramente ocurre y solamente pocas mezclas de polímeros son miscibles.

Una posible morfología para mezclas de polímeros es presentada en la FIGURA No. 1.3, donde el polímero A forma una separación de fase del polímero B. Esta es la morfología de una mezcla inmiscible, y esta es más común que una mezcla miscible la cual presenta una sola fase.

FIGURA No. 1.3



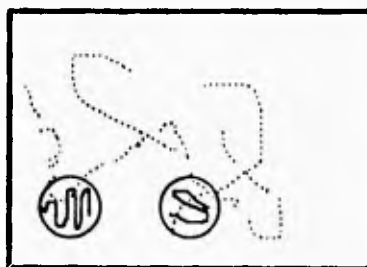
El polímero presente en la más baja concentración usualmente forma una fase discontinua o discreta (dominio). Mientras que el polímero presente en la más alta concentración forma una fase continua.

Frecuentemente una mezcla de dos polímeros ni es totalmete miscible ni totalmente inmiscible.

Polímeros parcialmente miscibles podrían formar una mezcla completamente miscible cuando cada uno de los polímeros esté presente en cantidades pequeñas. Sin embargo estas mezclas tienden a la separación de fases.

En composiciones donde las mezclas de polímeros parcialmente miscibles están en dos fases, estas fases no tienen límites bien definidos, ya que moléculas de polímeros A, pueden penetrar significativamente dentro de la fase del polímero B y viceversa FIGURA No. 1.4.

FIGURA No. 1.4



El mezclado molecular que ocurre en la interfase de una mezcla parcialmente miscible de dos fases puede estabilizar los dominios y mejorar la adhesión interfacial, lo anterior explica el porqué estas mezclas de dos fases generalmente tienen buenas propiedades en general.

Muy pocas mezclas de polímeros existen en un estado de equilibrio termodinámico. El grado de mezclado intermolecular puede ser afectado como una consecuencia de la historia térmica.⁶

CAPITULO II

TERMODINAMICA DEL PROCESO DE MEZCLADO DE DOS POLIMEROS (MISCIBILIDAD)

Teoría de Flory y Huggins.

La teoría de Flory -Huggins y sus posteriores modificaciones considera que la mezcla es totalmente miscible. Para que dos polímeros puedan ser totalmente miscibles la energía libre de Gibbs de mezclado debe ser negativa.

$$\Delta G_M = \Delta H_M - T\Delta S_M$$

Ec. 1

Sin embargo este criterio no es totalmente adecuado, como para ser utilizado para ilustrar el comportamiento de ΔG_M en función de la composición del sistema. Primero, la ecuación 1 puede ser presentada en una forma más clara siguiendo el tratamiento desarrollado por Flory y Huggins para mezclas de polímero-disolvente, el cual está basado en un modelo rígido. Aunque esta teoría es inadecuada en muchos aspectos, este modelo es útil cuando se utiliza para describir el equilibrio de fases en disoluciones de polímeros.

La energía libre de Gibbs de mezclado para cualquier disolución esta dada por:

$$\Delta G_M = \sum_i n_i (\mu_i - \mu_i^0)$$

Ec.2

Donde μ_i^0 es el potencial químico del componente i puro .

n_i número de moles del componente i.

Al diferenciar la ecuación 2 con respecto a n_k manteniendo Temperatura, Presión y n_i constantes se obtiene:

$$\left(\frac{\partial G_M}{\partial n_k} \right) = \mu_k - \mu_k^0 + \sum_i n_i \frac{\partial (\mu_i - \mu_i^0)}{\partial n_k}$$

$$T, P, n_i = k$$

Ec. 3

La ecuación de Gibbs-Duhem exige que $\sum_i n_i d\mu_i = 0$

$$\left(\frac{\partial G_M}{\partial n_k} \right) = \mu_k - \mu_k^0 = RT \ln a_k$$

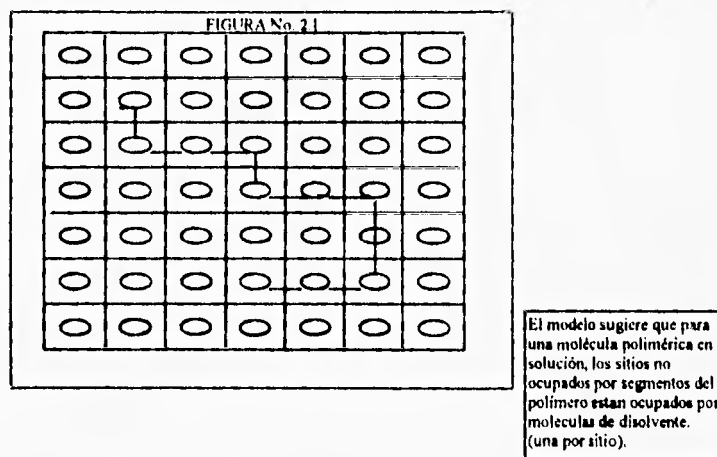
$$T, P, n_i \neq k$$

Ec.4

Lo importante es considerar los volúmenes molares de los constituyentes de la mezcla.

De acuerdo con la teoría de Flory / Huggins mediante la consideración del número de arreglos de moléculas de polímeros y de disolvente en una malla, se puede calcular la entropía de mezcla, y a partir de esta la energía libre de Gibbs.

En la siguiente figura se muestra un modelo bidimensional simplificado de una molécula polimérica dispuesta en una malla.



El modelo sugiere que una molécula de disolvente ocupe un sitio, mientras que una molécula de polímero ocupa r sitios. El cálculo del número de maneras de acomodar las N_1 moléculas de disolvente y las N moléculas de polímero con r segmentos dá, después de suponer que $r \gg 1$, un resultado notablemente sencillo para la energía libre de Gibbs de mezclado, esto es:

$$\Delta G_M = RT (n_1 \ln \Phi_1 + n_2 \ln \Phi_2)$$

Ec.5

Donde:

Φ_1 y Φ_2 son las fracciones volumen del disolvente y el polímero respectivamente.

n_1 y n_2 son el número de moles correspondientes al disolvente y al polímero.⁷

Si ahora el modelo es una red en donde cada celda está ocupada por una unidad de cadena de cada uno de los polímeros⁸, es decir una mezcla binaria de los polímeros A y B, los grados de polimerización son x_A y x_B y si se tiene n_A moles del polímero A con n_B moles del polímero B, entonces cada celda corresponde al grado de polimerización por el número de moles, por lo tanto el número total de celdas para los dos polímeros será igual a n_0 :

$$n_0 = x_A n_A + x_B n_B$$

Ec. 6

La fracción volumen de ambos polímeros está dada por la siguiente expresión:

$$\Phi = \frac{x_i n_i}{n_0}$$

Ec. 7

Partiendo de la expresión para el cálculo de la entropía de Flory / Huggins

$$\Delta S_c = R (n_A \ln \Phi_A + n_B \ln \Phi_B)$$

Ec. 8

ΔS_c = Entropía combinatoria.

Despejando n_i de la ec. 7 se obtiene :

$$n_i = \frac{\Phi_i n_o}{x_i}$$

Ec. 9

Se sustituye en la ec. 8, entonces se obtiene:

$$\Delta S_c = -R n_o \left[\frac{\Phi_A}{x_A} \ln \Phi_A + \frac{\Phi_B}{x_B} \ln \Phi_B \right]$$

Ec. 10

Tomando el volumen de la mezcla se obtiene la siguiente expresión:

$$\Delta S_c = -R V^M \left[\frac{\Phi_A}{x_A} \ln \Phi_A + \frac{\Phi_B}{x_B} \ln \Phi_B \right]$$

Ec. 11

Si ahora se considera que todas las celdas tienen el mismo volumen entonces esta forma simple se puede aplicar solo a la mezcla de polímero-polímero por introducción del concepto de un segmento de volumen de referencia V_r que tiene que ser aproximadamente la unidad repetitiva más pequeña.

Para casos prácticos la unidad puede ser muchas veces tomada como $\approx 100 \text{ cm}^3/\text{mol}$. Para cada mezcla el término de la entropía en la ecuación 1 se expande dentro de un término de la entropía combinatoria de mezclado usando el término de fracción volumen Φ_i como término de la concentración.

$$\Delta S_M = -R \left(\frac{V}{V_r} \right) \left\{ \frac{\Phi_1}{x_1} \ln \Phi_1 + \frac{\Phi_2}{x_2} \ln \Phi_2 \right\}$$

Ec. 12

Donde x_i es el número de segmentos por cadena molecular (es decir el grado de polimerización) del i-ésimo componente relativo al volumen de referencia. La

entalpía de mezclado puede ser expresada como un parámetro de interacción X_{ij} por segmento basado en la forma de van Laar.

$$\Delta H_M = RT \left(\frac{V}{V_r} \right) X_{ij} \Phi_i \Phi_j$$

Ec. 13

considerando que $V=V_r$

La ecuación final para la energía libre de mezclado es

$$\Delta G_M = RT \left(\frac{\Phi_1}{x_1} \ln \Phi_1 + \frac{\Phi_2}{x_2} \ln \Phi_2 + X_{12} \Phi_1 \Phi_2 \right)$$

Ec. 14

La entalpía ΔH_M es principalmente independiente del peso molecular y es una medida del cambio de la energía asociada con interacciones intermoleculares. Este es un factor determinante para comprobar la miscibilidad de polímeros de alto peso molecular. La entropía ΔS_M refleja el cambio de energía asociada con el cambio en el arreglo molecular, la magnitud del cambio de entropía es una función inversa del peso molecular de los dos polímeros en la mezcla.

$$\Delta S_M = -R(V_A + V_B) \left[\Phi_A \frac{\ln \Phi_A}{x_A} + \Phi_B \frac{\ln \Phi_B}{x_B} \right]$$

Ec. 15

Ya que en los grados de polimerización están involucrados los pesos moleculares⁶

Cuando se considera un sistema de dos polímeros no polares para formar una mezcla, cada uno de estos polímeros son más atractivos a ellos mismos que al otro polímero, por lo que ΔH_M es usualmente positiva, $T\Delta S_M$ puede ser más grande que ΔH_M para que la energía libre de mezclado ΔG_M sea negativa. Sin embargo el valor ΔS_M es usualmente bajo por el alto peso molecular de los polímeros, esto es raramente suficiente para superar la contribución entálpica positiva para que la energía libre de Gibbs sea negativa.

Cuando se mezclan polímeros polares los argumentos termodinámicos son un poco diferentes. Moléculas polares podrían contener diferentes grupos funcionales, los cuales pueden atraerse uno con otro en el mezclado, consecuentemente la ΔH_M para los polímeros polares puede ser negativa, y la contribución entrópica siempre es negativa, por lo tanto la ΔG_M sería negativa.

Esto satisface los requerimientos para la miscibilidad, interacciones específicas capaces de inducir miscibilidad polimérica como son las interacciones dipolo-dipolo, interacciones ion-dipolo, puentes de hidrógeno, reacciones ácido-base.⁶

Los puentes de hidrógeno son la interacción específica responsable de la miscibilidad de muchos polímeros conteniendo halógenos.

La ecuación del cambio de la energía libre de Gibbs nos da idea de cuanto el peso molecular actúa sobre dicha ecuación. En una mezcla de moléculas

pequeñas la entropía combinatoria de mezclado es grande, positiva y favorable al mezclado. aunque sistemas inmiscibles solo ocurran cuando la energía de interacción entre los dos componentes solo sea grande y positiva. Mientras las mezclas binarias tiendan a tener un desfavorable calor de mezclado, en algunos sistemas polares interacciones específicas operan entre los componentes que son más atractivos que repulsivos, y se obtiene una entalpía de mezclado negativa por lo que se favorece el mezclado. Esta es una consideración importante cuando se trabaja con mezclas de polímero-polímero donde como x_1 llega a ser muy grande la favorable contribución entrópica llega ser muy pequeña y no puede compensar el valor entálpico endotérmico.

EQUILIBRIO FASE (Diagramas fase).

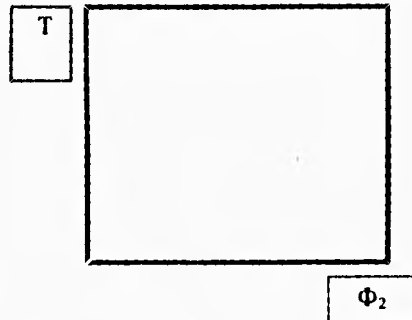
La energía libre de mezclado se puede calcular para todas las posibles composiciones de la mezcla de interés, esto es posible al determinar los valores de temperatura, presión y composición en los cuales las mezclas podrían formar una simple fase también llamada fase estable, es decir, ser miscible.

. Al mismo tiempo, la energía libre de mezclado se puede calcular no solamente para las composiciones en las cuales las mezclas podrían separarse en más de una fase (composiciones inestables), sino también para aquellas composiciones en las cuales las mezclas podrían cada una formar una simple fase en equilibrio y separarse en diversas fases (composiciones metaestables) ⁹

El más simple comportamiento de fases es representado por la completa miscibilidad en todas las proporciones de concentración y en todas las temperaturas en el intervalo entre el punto de fusión y ebullición como en la

FIGURA No. 2.2¹⁰

FIGURA No. 2.2



Esta figura muestra un miscibilidad completa.

Donde T es la temperatura absoluta y Φ_2 es la concentración del componente 2.

En los siguientes diagramas el área identificada por medio del sombreado indica la región de temperatura y concentración donde coexisten dos fases.

Además de la temperatura y la concentración Φ , la presión P es una variable independiente. Usualmente esta podría ser tomada como la atmosférica, pero cuando el polímero es procesado a altas presiones es necesario conocer esta presión para saber los posibles efectos de presión sobre el diagrama fase.¹⁰

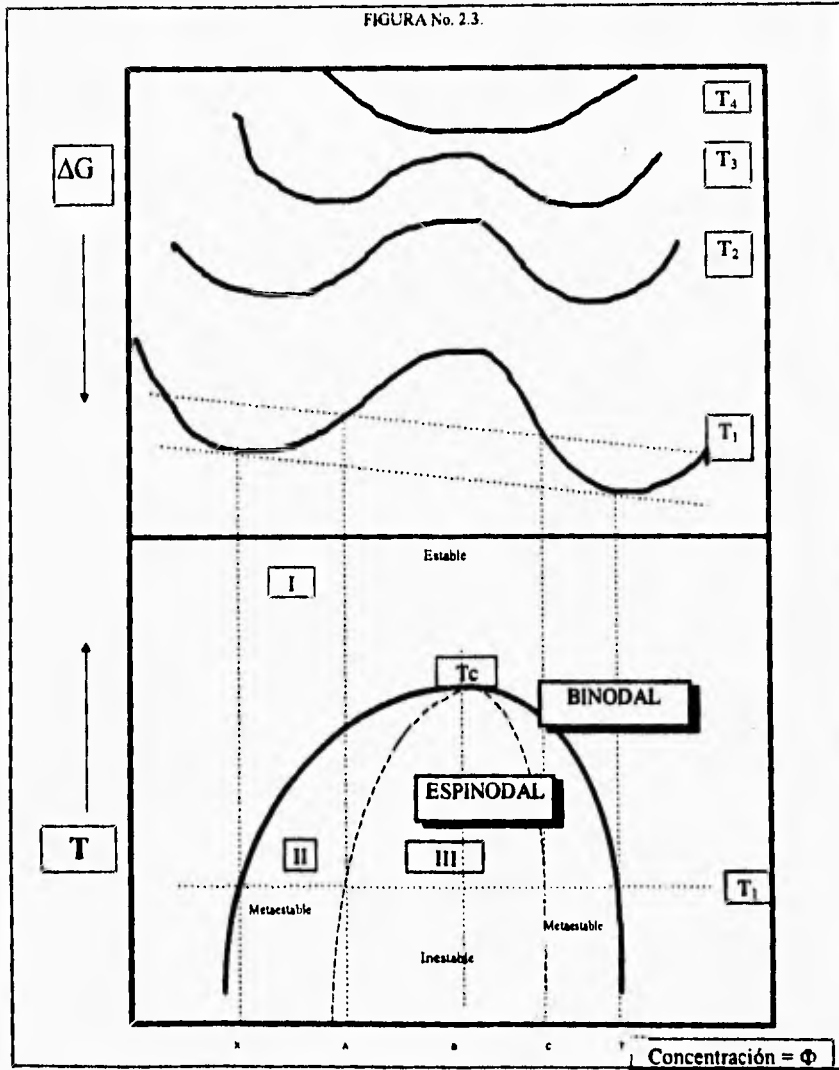
Cada uno de los sistemas presentados a continuación cuenta con una temperatura de disolución crítica máxima (UCST), ó una temperatura de disolución crítica mínima (LCST), ó ambas ó una tendencia a presentar ambas.

La UCST representa la temperatura máxima y la composición correspondiente en la cual el sistema llega a separarse en dos fases.⁹

Si la temperatura de separación de fase T_c es medida a diversas concentraciones, un punto en la curva podría definir los límites de la miscibilidad en el sistema.

Esta nube de puntos o curva binodal, es actualmente el lugar de los puntos de las tangentes comunes a las curvas de composiciones de la energía libre, medida a diferentes temperaturas que son, como se puede ver en la FIGURA No. 2.3 extrapoladas al plano de temperatura composición del diagrama fase. la curva entonces define los límites de metaestabilidad en la mezcla.⁶

FIGURA No. 2.3.



El diagrama superior muestra las curvas de energía libre-composición para varias temperaturas $T_1 < T_2 < T_3 < T_4$

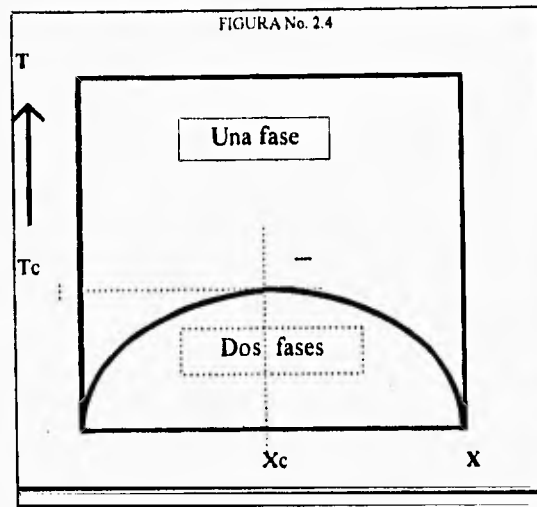
La extrapolación de la energía libre mínima y el punto decisivo en el plano de la temperatura-composición produce las curvas binodal y espinodal respectivamente. El área II es la región metaestable y el área III es la región inestable. T_c es una UCST. El área I es la región de una sola fase.⁶

Las mezclas que presentan una entalpía de mezclado $\Delta H > 0$ y entropía de mezclado positivo tienden a exhibir UCST.

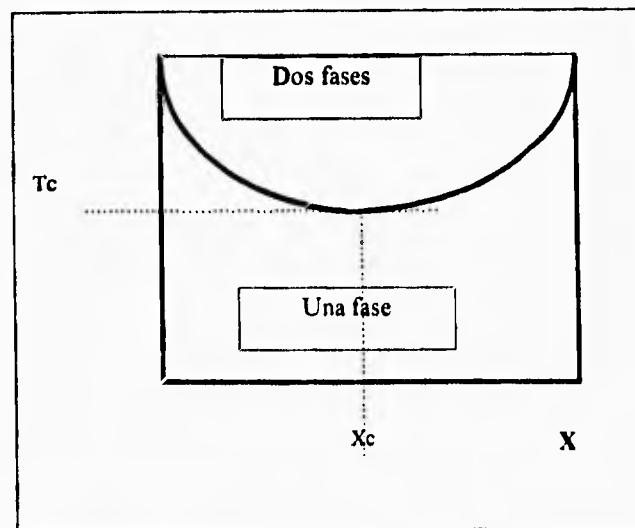
Mientras mezclas que presentan una $\Delta H < 0$ y entropía negativas de mezclado usualmente exhiben LCST.⁹

En general composiciones metaestables rápidamente se separan dentro de dos fases en mezclas de peso molecular bajo, y esto es estrictamente difícil para observar estas composiciones antes de llegar a la separación fase. Sin embargo este hecho hace posible que composiciones metaestables puedan quedar como una simple fase casi indefinidamente en varias mezclas de polímeros viscosos.

Diagramas calculados estrictamente para un sistema de dos componentes, se observan en la siguientes figuras:

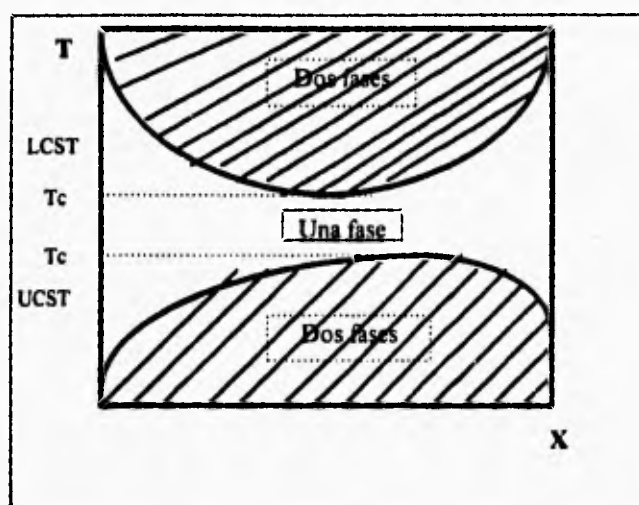


En la FIGURA No. 2.4 se muestra la temperatura crítica máxima (UCST).

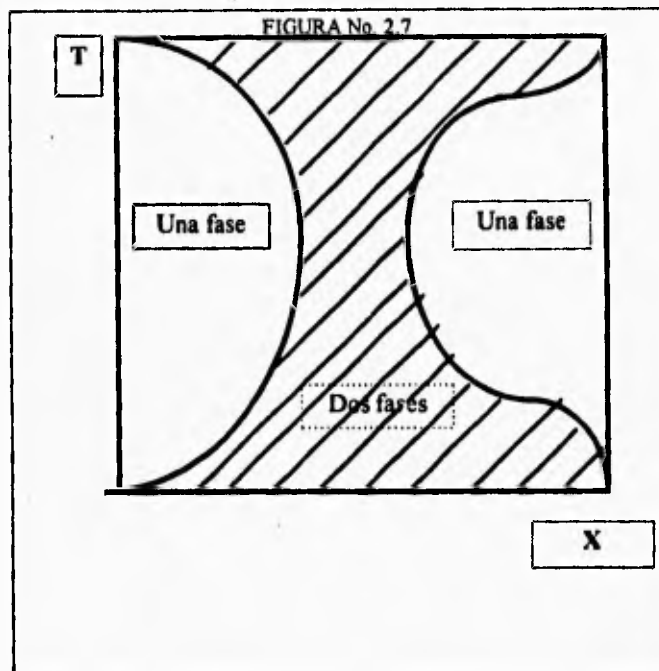


En la FIGURA No. 2.5 se presenta la temperatura crítica mínima (LCST).

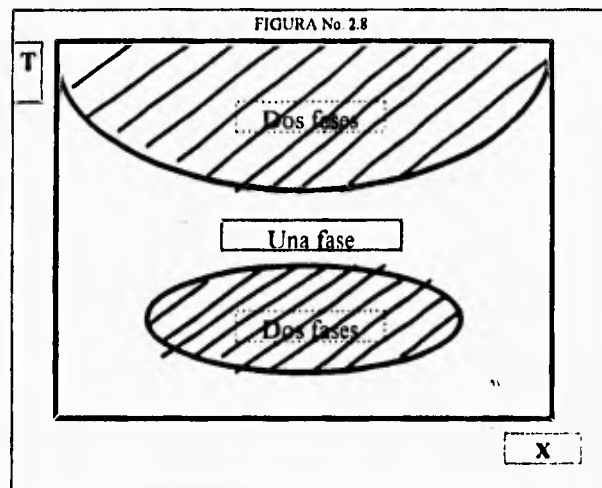
FIGURA No. 2.6



En la FIGURA No. 2.6 se muestra la combinación de la temperatura crítica máxima y temperatura crítica mínima.

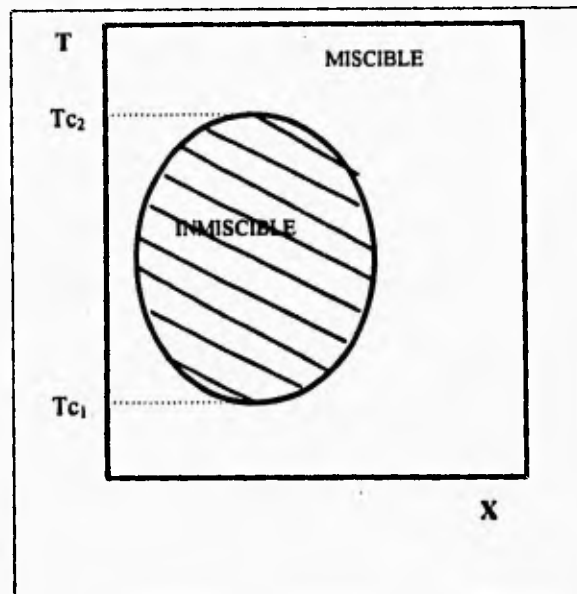


En la FIGURA No. 2.7 se muestra la convergencia de las temperaturas crítica mínimas y máximas para un sistema inmiscible



En la FIGURA No. 2.8 se muestra la temperatura de solución crítica mínima, máxima y la temperatura de disolución crítica cuasimínima)

FIGURA No. 2.9



En la FIGURA No. 2.9 se muestra la región de miscibilidad con la temperatura de solución crítica mínima y temperatura de solución crítica máxima.⁶

A temperaturas alrededor de la UCST o abajo de LCST, las mezclas binarias son completamente miscibles en todas las composiciones de acuerdo a las FIGURAS No. 2.4 y 2.5. Generalmente aquellas en las cuales uno de los componentes está presente en pequeños porcentajes se observa solo una fase, en composiciones intermedias ocurre generalmente la separación de fases.

En algunas mezclas el límite entre las composiciones inestables y las metaestables conducen a la curva llamada espinodal, FIGURA. No. 2.3.

Composiciones a lo largo de la binodal definen las fases dentro de las cuales están las composiciones estables y metaestables que podrían separarse a temperatura T_1 , composiciones A, B y C en la FIGURA No. 2.3 podrían separarse en x y y. La mezcla forma una simple fase siempre que esta composición esté fuera del intervalo x-y. Las anteriores consideraciones se hacen para determinar no solamente la binodal en sistemas poliméricos, sino también la espinodal.

Para un sistema binario, un punto crítico indica las condiciones bajo las cuales el sistema podría llegar a separarse en dos fases, que son los límites de compatibilidad.¹⁰

De la Figura 2.3 del bidiagrama se presenta una extrapolación comparable a los puntos que definen estas curvas (binodal y espinodal) la cual es:

$$\left[\frac{\delta^2 \Delta G M}{\delta \Phi_1^2} \right]_{T,P} = 0$$

Ec.16

Produce una curva sombra bajo la binodal llamada curva espinodal.

En los límites de una región inestable la separación de fases es esencialmente instantánea, mientras que en la región entre la espinodal y la curva binodal la separación de fases es comúnmente controlada.

Estas dos curvas tienden a tocar un simple punto, es el punto crítico que esta definido por la condición:

$$\left[\frac{\delta^3 \Delta G_M}{\delta \Phi^3_2} \right]_{T,P} = 0$$

T,P

Ec. 17

En este caso esto es la UCST. Entonces bajo las condiciones críticas en una mezcla puede ser calculada cuando.

$$\left(\frac{\delta^2 \Delta G_M}{\delta \Phi^2_2} \right) = \left(\frac{\delta^3 \Delta G_M}{\delta \Phi^3_2} \right)$$

Ec. 18

Los valores de los parámetros de interacción críticos X_c pueden ser calculados tomando la primera derivada de la ec. 14

$$X_c = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{x_1^{1/2}} + \frac{1}{x_2^{1/2}} \right)^2$$

Ec. 19

El parámetro de interacción crítico $X_c = X_{ij}$ expresado en función de la cadena larga x_i presentado en la Tabla 2.1, ilustra, que a medida que se incrementan x_1 y x_2 , el sistema toma valores positivos cada vez más pequeños para X_c , esto hace que el sistema sea miscible.⁹

Tabla 2.1

SISTEMA	X_1	X_2	X_c
Molécula pequeña	1	1	2
Molécula pequeña / polímero	1	∞	0
Polímero / Polímero	∞	∞	0

El valor de X_c esta contenido en el capítulo IV donde se presenta el resultado del parámetro de interacción crítico calculado.

MEZCLA DE DOS POLIMEROS CRISTALINOS.

(Modificación a la ecuación de Flory y Huggins).

En el caso de polímeros cristalinos (A, B), tomando la ec. 2

$$\Delta G_M = \mu_{AU}^c - \mu_{AU}^o$$

Ec. 20

e igualando con la ecuación con la ec. 1

$$\mu_{AU}^c - \mu_{AU}^o = (\Delta H_{AU}^c - T_m \Delta S_{AU}^c)$$

Ec. 21

Donde:

μ_{AUC} = Potencial químico de la unidad repetitiva del polímero A cristalino.

μ_{AUO} = Potencial químico de la unidad repetitiva del polímero A en estado líquido.

ΔH_{AU}^c = Entalpía de fusión de la unidad repetitiva del polímero cristalino.

ΔS_{AU}^c = Entropía de fusión de la unidad repetitiva del polímero cristalino.

Asumiendo que:

$$T_m^o = \frac{\Delta H_{AU}^c}{\Delta S_{AU}^c}$$

Ec. 22

T_m^o = Temperatura de fusión de el polímero cristalino puro A.

En el punto de fusión se cumple:

$$\mu_{AU}^c - \mu_{AU}^o = \mu_{AU}^b - \mu_{AU}^o$$

Ec. 23

donde:

μ_{AU}^b = Potencial químico de la unidad repetitiva del polímero cristizable amorfo.

μ_{AU}^o = Potencial químico de la unidad del polímero cristizable amorfo en el estado líquido puro.

Y tomando en cuenta el balance de energía libre en el momento de la fusión se tiene:

$$x_A n_A (\mu_{AU}^c - \mu_{AU}^o) + x_B n_B (\mu_{BU}^c - \mu_{BU}^o) = x_A n_A (\mu_{AU}^b - \mu_{AU}^o) + x_B n_B (\mu_{BU}^b - \mu_{BU}^o)$$

Ec. 24

Considerando que las fracciones volumen son:

$$\Phi_A = \frac{n_A x_A}{n_o}$$

Ec. 25

$$\Phi_B = \frac{n_B x_B}{n_o}$$

Ec. 26

Donde:

x_A y x_B son el grado de polimerización del polímero A y polímero B respectivamente.

Φ_A y Φ_B son las fracciones volumen de cada uno de los polímeros A y B.

n_A y n_B son el número de moles de cada uno de los polímeros A y B

$$n_o = n_A x_A + n_B x_B$$

Ec. 27

despejando de la ec. 25 y ec. 26

$$\Phi_A n_o = n_A x_A$$

Ec. 28

$$\Phi_B n_o = n_B x_B$$

Ec. 29

Sustituyendo ec. 28 y ec. 29 en ec. 23

$$\Phi_A (\mu_{AU}^c - \mu_{AU}^o) + \Phi_B (\mu_{BU}^c - \mu_{BU}^o) = \Phi_A (\mu_{AU}^b - \mu_{AU}^o) + \Phi_B (\mu_{BU}^b - \mu_{BU}^o)$$

Ec. 30

Tomando la ec. 2 $\Delta G_M = \sum_i n_i (\mu_i - \mu_i^o)$

Considerando que en el momento de la fusión hay equilibrio entonces $\Delta G=0$ y despejando ΔS_{AU}^c de la ec.22

$$\Delta S_{AU}^c = \frac{\Delta H_{AU}^c}{T m^o_A}$$

Ec. 31

Del a ec. 2 $\Delta G_M = \sum_i n_i (\mu_i - \mu_i^o)$

$$\Delta G_{UM} = \Phi_A (\Delta H_{AU}^c - T m \frac{\Delta H_{AU}^c}{T m^o_A}) + \Phi_B (\Delta H_{BU}^c - T m \frac{\Delta H_{BU}^c}{T m^o_B})$$

Ec. 32

Desarrollando el producto de la ec. 32

$$\Delta G_{UM} = (\Phi_A \Delta H_{AU}^c - \Phi_A T m \frac{\Delta H_{AU}^c}{T m^o_A}) + (\Phi_B \Delta H_{BU}^c - \Phi_B T m \frac{\Delta H_{BU}^c}{T m^o_B})$$

Ec. 33

Rearreglando la ec. 33

$$\Delta G_{UM} = \Phi_A \Delta H_{AU}^c + \Phi_B \Delta H_{BU}^c - \Phi_A Tm \frac{\Delta H_{AU}^c}{Tm''_A} - \Phi_B Tm \frac{\Delta H_{BU}^c}{Tm''_B}$$

Ec. 34

$$\Delta G_{UM} = \Phi_A \Delta H_{AU}^c + \Phi_B \Delta H_{BU}^c - Tm \left[\Phi_A \frac{\Delta H_{AU}^c}{Tm''_A} - \Phi_B \frac{\Delta H_{BU}^c}{Tm''_B} \right]$$

Ec. 35

$$RTm \left[\frac{\Phi_A}{X_A} \ln \Phi_A + \frac{\Phi_B}{X_B} \ln \Phi_B + X_{AB} \Phi_A \Phi_B \right] =$$

$$\Phi_A \Delta H_{AU}^c + \Phi_B \Delta H_{BU}^c - Tm \left[\Phi_A \frac{\Delta H_{AU}^c}{Tm''_A} - \Phi_B \frac{\Delta H_{BU}^c}{Tm''_B} \right]$$

Ec. 36

$$RTm \left[\frac{\Phi_A}{X_A} \ln \Phi_A + \frac{\Phi_B}{X_B} \ln \Phi_B + X_{AB} \Phi_A \Phi_B \right] + Tm \left[\Phi_A \frac{\Delta H_{AU}^c}{Tm''_A} - \Phi_B \frac{\Delta H_{BU}^c}{Tm''_B} \right] =$$

$$\Phi_A \Delta H_{AU}^c + \Phi_B \Delta H_{BU}^c$$

Ec. 37

$$Tm \left[\left(R \left(\frac{\Phi_A}{X_A} \ln \Phi_A + \frac{\Phi_B}{X_B} \ln \Phi_B + X_{AB} \Phi_A \Phi_B \right) \right) + \left(\Phi_A \frac{\Delta H_{AU}^c}{Tm^o_A} - \Phi_B \frac{\Delta H_{BU}^c}{Tm^o_B} \right) \right] =$$

$$\Phi_A \Delta H_{AU}^c + \Phi_B \Delta H_{BU}^c$$

Ec. 38

La siguiente expresión corresponde la ecuación de Flory y Huggins para la mezcla de dos polímeros cristalinos.

$$Tm = \frac{\Phi_A \Delta H_{AU}^c + \Phi_B \Delta H_{BU}^c}{R \left(\frac{\Phi_A}{X_A} \ln \Phi_A + \frac{\Phi_B}{X_B} \ln \Phi_B + X_{AB} \Phi_A \Phi_B \right) + \left(\Phi_A \frac{\Delta H_{AU}^c}{Tm^o_A} - \Phi_B \frac{\Delta H_{BU}^c}{Tm^o_B} \right)}$$

Ec. 39

La ecuación anterior sufre una serie de modificaciones algebraicas siguiendo el criterio de la ecuación de Nishi - Wang¹¹ para establecer un primer arreglo en la mezcla de dos polímeros. En la cual se emplea una ecuación de tipo lineal en donde la pendiente es el inverso del parámetro de interacción, la cual considera en todo el intervalo de composiciones un parámetro de interacción constante, por lo tanto la miscibilidad se presenta en el intervalo considerado.

$$\frac{1}{Tm} = \frac{R \left[\frac{\Phi_A}{X_A} \ln \Phi_A + \frac{\Phi_B}{X_B} \ln \Phi_B + X_{AB} \Phi_A \Phi_B \right] + \frac{\Phi_A \Delta H_{AU}^c}{Tm^o_A} + \frac{\Phi_B \Delta H_{BU}^c}{Tm^o_B}}{\Phi_A \Delta H_{AU}^c + \Phi_B \Delta H_{BU}^c}$$

Ec 40

$$\begin{aligned}
 & - \frac{\Phi_A \Delta H_{AE} + \Phi_B \Delta H_{BE}}{Tm R \Phi_A \Phi_B X_{AB}} = \frac{\Phi_A \Delta H_{AE} + \Phi_B \Delta H_{BE}}{Tm \Phi_A \left(\frac{R}{x_A} \ln \Phi_A + \frac{\Delta H_{AE}}{Tm} \right)} \\
 & + \frac{\Phi_A \Delta H_{AE} + \Phi_B \Delta H_{BE}}{Tm \Phi_B \left(\frac{R}{x_B} \ln \Phi_B + \frac{\Delta H_{BE}}{Tm} \right)}
 \end{aligned}$$

Ec 41

$$\frac{\Phi_A \Delta H_{AE} + \Phi_B \Delta H_{BE}}{Tm R \Phi_A \Phi_B X_{AB}} = 1 - \frac{\Phi_A \Delta H_{AE} + \Phi_B \Delta H_{BE}}{Tm \Phi_A \left(\frac{R}{x_A} \ln \Phi_A + \frac{\Delta H_{AE}}{Tm} \right)}$$

Ec 42

$$- \frac{\Phi_A \Delta H_{AE} + \Phi_B \Delta H_{BE}}{Tm \Phi_B \left(\frac{R}{x_B} \ln \Phi_B + \frac{\Delta H_{BE}}{Tm} \right)}$$

$$\frac{1}{Tm R \Phi_A} * \frac{1}{X_{AB}} = \frac{\Phi_B}{\Phi_A \Delta H_{AU}^c + \Phi_B \Delta H_{BU}^c} - \frac{\Phi_B}{Tm \Phi_A \left(\frac{R}{x_A} \ln \Phi_A + \frac{\Delta H_{AU}^c}{Tm^o_A} \right)} - \frac{\Phi_B}{Tm \Phi_B \left(\frac{R}{x_B} \ln \Phi_B + \frac{\Delta H_{BU}^c}{Tm^o_B} \right)}$$

EC. 43

Este primer arreglo representa una ecuación $y = mx$; donde no se consideró la ordenada al origen, esto fue en virtud de las consideraciones de Nishi Wang.

Con la ec. 43 se procedió a calcular el parámetro de interacción (Capítulo IV).

De la ec. 43 que es una ecuación de línea recta Y esta representado por la siguiente expresión:

$$Y = \frac{\Phi_B}{\Phi_A \Delta H_{AU}^c + \Phi_B \Delta H_{BU}^c} - \frac{\Phi_B}{Tm \Phi_A \left(\frac{R}{x_A} \ln \Phi_A + \frac{\Delta H_{AU}^c}{Tm^o_A} \right)} - \frac{\Phi_B}{Tm \Phi_B \left(\frac{R}{x_B} \ln \Phi_B + \frac{\Delta H_{BU}^c}{Tm^o_B} \right)}$$

Ec 44

y la expresión que representa a X es:

$$X = \frac{1}{Tm R \Phi_A}$$

Ec. 45

La pendiente es el inverso del parámetro de interacción

$$m = \frac{1}{X_{AB}}$$

Ec. 46

Un segundo arreglo de la ec. 39 siguiendo el modelo para dos polímeros cristalinos es la siguiente expresión:

$$-\frac{\Phi_B}{Tm} \left[\frac{1}{\Phi_A \left(\frac{R}{x_A} \ln \Phi_A + \frac{\Delta H_{AU}^c}{Tm^o_A} \right)} + \frac{1}{\Phi_B \left(\frac{R}{x_B} \ln \Phi_B + \frac{\Delta H_{BU}^c}{Tm^o_B} \right)} \right] = \frac{1}{Tm\Phi_A} + \frac{1}{X_{AB}R}$$

$$-\frac{\Phi_B}{\Phi_A \Delta H_{AU}^c + \Phi_B \Delta H_{BU}^c}$$

Ec. 47

La ec. 47 es una ecuación de línea recta, Y está representado por la siguiente expresión:

$$Y = -\frac{\Phi_B}{Tm} \left[\frac{1}{\Phi_A \left(\frac{R}{x_A} \ln \Phi_A + \frac{\Delta H_{AU}^c}{Tm^o_A} \right)} + \frac{1}{\Phi_B \left(\frac{R}{x_B} \ln \Phi_B + \frac{\Delta H_{BU}^c}{Tm^o_B} \right)} \right]$$

Ec. 48

La expresión que representa a X es:

$$X = \frac{1}{Tm\Phi_A}$$

Ec. 49

La expresión de la pendiente es la siguiente:

$$m = \frac{1}{X_{AB}R}$$

Ec. 50

Lo que diferencia la ec. 47 de la ec. 43 es la ordenada al origen la cual queda implementada en la ec. 47 conformando la siguiente expresión:

$$b = - \frac{\Phi_B}{\Phi_A \Delta H_{AU}^C + \Phi_B \Delta H_{BU}^C}$$

Ec. 51

La ec. 47 como se mencionó anteriormente representa la ecuación de una línea recta $Y=mx+b$; donde m es la pendiente y b es la ordenada al origen.

MEZCLA DE UN POLIMERO CRISTALINO Y UNO AMORFO

(Modificación a la ecuación de Flory y Huggins).

Del sistema estudiado los dos nylons son cristalinos pero considerando que el que se encontraba en mayor proporción en la mezcla era el nylon 6 se consideró que este fuera el polímero cristalino dentro del modelo; se tomó en cuenta que tiene un mayor grado de cristalinidad que el nylon 6-12, otros dos aspectos tomados en cuenta fué que el nylon 6-12 se encontraba en menor proporción en el sistema de estudio (Tabla 3.2) por lo cual se le consideró como un polímero amorfo y que este nylon 6-12 tiene un grado de cristalinidad menor que el nylon 6.

Partiendo de las ecuaciones 20 , 21 y 22

$$\mu_{AU}^c - \mu_{AU}^o = \Delta H_{AU} - Tm \frac{\Delta H_{AU}^o}{Tm^o_A}$$

Ec. 52

rearrreglando la ec. 52

$$\mu_{AU}^c - \mu_{AU}^o = \Delta H_{AU} \left(1 - \frac{Tm}{Tm^o_A} \right)$$

Ec. 53

Obteniendo la temperatura de fusión de la mezcla:

$$Tm = -Tm^o_A \left(\frac{\mu_{AU}^c - \mu_{AU}^o}{\Delta H_{AU}} + 1 \right)$$

Ec. 54

$$\frac{1}{Tm} = - \frac{1}{Tm^o_A \left(\frac{\mu_{AU}^c - \mu_{AU}^o}{\Delta H_{AU}} + 1 \right)}$$

Ec. 55

$$\frac{1}{Tm} = - \frac{1}{Tm^{\circ}_A \left[\frac{RTm}{\Delta H_{AU} \left(\frac{\Phi_A}{X_A} \ln \Phi_A + \frac{\Phi_B}{X_B} \ln \Phi_B + \Phi_A \Phi_B X_{AB} \right) + 1} \right]}$$

Ec. 56

$$Tm \left[\frac{R\Phi_A}{X_A} \ln \Phi_A + \frac{R\Phi_B}{X_B} \ln \Phi_B + R\Phi_A \Phi_B X_{AB} = - \frac{\Delta H_{AU}^c}{Tm^{\circ}_A} - \frac{\Delta H_{AU}^c}{Tm} \right]$$

Ec. 57

$$\frac{1}{TmR\Phi_A} * \frac{1}{X_{AB}} = - \frac{Tm^{\circ}_A \Phi_B}{Tm \Delta H_{AU}^c} - \frac{\Phi_B}{\Delta H_{AU}^c} - \frac{X_A \Phi_B}{TmR\Phi_A \ln \Phi_A} - \frac{X_B \Phi_B}{TmR\Phi_B \ln \Phi_B}$$

Ec. 58

$$\frac{1}{TmR\Phi_A} * \frac{1}{X_{AB}} = - \frac{\Phi_B}{Tm} \left(\frac{Tm^{\circ}_A}{\Delta H_{AU}^c} + \frac{1}{\Delta H_{AU}^c} + \frac{X_A}{R\Phi_A \ln \Phi_A} + \frac{X_B}{R\Phi_B \ln \Phi_B} \right)$$

Ec. 59

Este primer arreglo representa una ecuación $Y=mX$ para el modelo de un polímero cristalino y uno amorfo.

La expresión que representa a Y es la siguiente:

$$Y = - \frac{\Phi_B}{Tm} \left(\frac{Tm^{\circ}_A}{\Delta H_{AU}^c} + \frac{1}{\Delta H_{AU}^c} + \frac{X_A}{R\Phi_A \ln \Phi_A} + \frac{X_B}{R\Phi_B \ln \Phi_B} \right)$$

Ec. 60

X esta representada por la siguiente expresión:

$$X = \frac{1}{TmR\Phi_A}$$

Ec. 61

El parámetro de interacción es el inverso de la pendiente:

$$m = \frac{1}{X_{AB}}$$

Ec. 62

El segundo arreglo para el modelo de un polímero cristalino y uno amorfo (modificación a la ecuación de Flory y Huggins) es el siguiente a partir de la ec. 58:

$$-\frac{\Phi_B}{Tm} \left(\frac{x_A}{R\Phi_A \ln \Phi_A} + \frac{x_B}{R\Phi_B \ln \Phi_B} \right) = \frac{1}{X_{AB}R} + \frac{1}{Tm\Phi_A} + \frac{\Phi_B}{Tm} \left(\frac{Tm^{\circ}_A + 1}{\Delta H_{AU}^C} \right)$$

Ec. 63

La ec. 63 representa una ecuación del tipo $Y = mx + b$

Donde la expresión que representa a Y es :

$$Y = -\frac{\Phi_B}{Tm} \left(\frac{x_A}{R\Phi_A \ln \Phi_A} + \frac{x_B}{R\Phi_B \ln \Phi_B} \right)$$

Ec. 64

x está representada por la siguiente expresión:

$$X = \frac{1}{Tm\Phi_A}$$

Ec. 65

La expresión para la pendiente es :

$$m = \frac{1}{X_{AB}R}$$

Ec. 66

La ordenada al origen está representada por:

$$b = +\frac{\Phi_B}{Tm} \left(\frac{Tm^{\circ}_A + 1}{\Delta H_{AU}^C} \right)$$

Ec. 67

MEZCLA DE UN POLIMERO CRISTALINO Y UNO AMORFO

Ecuación de Nishi Wang.

La ecuación de Nishi Wang describe el comportamiento de la depresión de la temperatura de fusión en una mezcla de dos polímeros de un sistema formado por un polímero cristalino y uno amorfo.

$$\frac{1}{\Phi_A} \left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} \right) = - \left(\frac{B V_{BU}}{\Delta H_{BU}} \right) \left(\frac{\Phi_A}{T_m} \right)$$

Ec 68

Se observa también que esta expresión es de la forma $Y=mx$ (Primer arreglo)¹¹; es de aquí precisamente de donde se decidió seguir el modelo para las dos anteriores expresiones ec. 43 y ec. 59

B = Densidad de energía de interacción

V_{BU} = Volumen molar de la unidad repetitiva del polímero B.

La expresión que representa a Y es la siguiente:

$$Y = \frac{1}{\Phi_A} \left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} \right)$$

Ec.69

La expresión que representa a X es la siguiente:

$$X = \left(\frac{\Phi_A}{T_m} \right)$$

Ec 70

La pendiente m es igual a :

$$m = - \left(\frac{BV_{B1}'}{\Delta H_{B1}'} \right)$$

Ec 71

De la densidad de energía de interacción B se obtiene el parámetro de interacción:

$$X_{AB} = \frac{BV_{A1}'}{RT'}$$

Ec 72

Donde V_{UA} = Volumen molar de la unidad repetitiva de polímero A.

Los resultados de los modelos aplicados al sistema que fué estudiado se encuentran en el capítulo IV.

En los modelos anteriores las ecuaciones que conformaban el comportamiento de las mezclas quedaban expresadas en dos arreglos; uno en donde no se consideraba la ordenada al origen y en el segundo arreglo si.

Un segundo arreglo a la ec. 68 es la siguiente:

$$\frac{1}{\Phi_A Tm} = -\frac{BV_{BU}}{\Delta H_{BU}^C} \cdot \frac{\Phi_A}{Tm} + \frac{1}{Tm^0 \Phi_A}$$

Ec. 73

donde Y queda expresado por:

$$Y = \frac{1}{\Phi_A Tm}$$

Ec. 74

La expresión de x es la siguiente:

$$X = \frac{\Phi_A}{Tm}$$

Ec. 75

La pendiente es:

$$m = -\frac{BV_{BU}}{\Delta H_{BU}^C}$$

Ec. 76

La ordenada al origen es la siguiente:

$$b = +\frac{1}{Tm^0 \Phi_A}$$

Ec. 77

CAPITULO III

METODOLOGIA

OBTENCION DE LAS PELÍCULAS DE MEZCLAS.

a) Para esto fué necesario purificar el nylon 6-12, el cual se encuentra con algunas basuras como resultado de los desperdicios, se procedió a quitarlos manualmente.

b) Las mezclas se hicieron en un intervalo de composiciones como se presenta en la siguiente tabla:

Tabla 3.1

NYLON 6 % peso	NYLON 6-12 % peso
0	100
10	90
20	80
30	70
40	60
50	50
60	40
70	30
80	20
90	10
100	0

c) Las muestras de nylons se encontraban como polvos finos, las mezclas fueron preparadas en su respectiva composición según la tabla anterior, en la cual se tomó como base para el 100% en peso la cantidad de 0.2 g.

Estas películas fueron preparadas por el método "casting", en donde todas las mezclas en polvos finos una vez ya preparadas en su respectiva composición de dentro de un recipiente, se precipitan en un disolvente común con el propósito que hubiera una disolución de ambos nylons es decir la disolución de la mezcla de los polvos de nylons, el disolvente común que se usó fué el ácido fórmico al 98 %, para todas y cada una de las mezclas se agregó la cantidad de 4 ml del ácido al recipiente donde se encontraban las mezclas de los nylons. Estas muestras se cerraron herméticamente y se dejaron hinchar por un período de aproximadamente un día con la finalidad de asegurarse de que estaban bien disueltas, una vez hecho el procedimiento anterior se procedió a hacer un vaciado del contenido del recipiente (disolución de la mezcla de nylons en ácido fórmico) a una superficie plana, para lo cual se utilizó una caja Petry, la disolución se esparció por toda la superficie de sus respectivas cajas petries antes numeradas para evitar confusiones.

Después se procedió a la evaporación del disolvente bajo la campana de extracción durante un día. Una vez que las muestras se encontraban semisecas se procedió a secarlas completamente mediante el uso de la estufa de vacío la cual se usó por un día manteniendo el vacío entre 55-60 °C.

Una vez seco se procedió a desprender las películas formadas en la superficie del recipiente, se guardaron en bolsas y se etiquetaron.

d) Se preparó otra serie de composiciones esto fué necesario para para nuestros requerimientos, la siguiente tabla muestra las composiciones:

Tabla 3.2

NYLON 6 % peso	NYLON 6-12 % peso
100	0
99.9	.1
99.8	.2
99.5	.5
99.25	.75
99	1
98	2
95	5
90	10

La preparación de las películas se hizo a las mismas condiciones del inciso c)

DENSIDAD

La densidad de un sólido es una propiedad convenientemente medible, la cual es frecuentemente útil como una medida del seguimiento de los cambios físicos que se presentan en una muestra, como indicación de uniformidad entre las muestras, y también como una medida de identificación

Método según ASTM D 1505-85¹²

Prueba de método estandar de densidad de plásticos por la técnica gradiente de densidad.

Este método cubre la determinación de la densidad de las poliamidas en este caso el nylon 6, nylon 6-12 y las mezclas en películas de los anteriores en sus respectivas composiciones.

El método está basado en la observación del nivel en el cual un espécimen prueba se hunde en una columna de líquido la cual exhibe un gradiente de densidad, y se compara con estandares de densidad conocida.

El método esta diseñado para producir resultados exactos mejores que .05%.

Aparato:

Consta de una columna de gradiente de densidad que tiene una graduación adecuada con una tapa de vidrio como base, también cuenta con un baño de temperatura constante, esto como una opción de control de temperatura de el líquido en el tubo a 23 ± 0.1 °C.

Flotadores de Vidrio: Un número de flotadores de vidrio calibrados cubren el intervalo de densidad a diferentes niveles a través de dicho intervalo. La densidad de los flotantes se determinó anteriormente con un picnómetro, estos flotantes de vidrio tienen una forma aproximadamente esférica, la densidad de los flotantes se tomó como densidad estándar ²²

Líquidos: convenientes para la preparación del gradiente de densidad, para nuestro estudio se utilizó el siguiente sistema:

SISTEMA	RANGO DE DENSIDAD g/cm ³
Tolueno-Tetracloruro de carbono	0.87-1.59

Tabla 3.3

Ya que en este intervalo de densidad según los datos reportados vistos anteriormente indicaban que la densidad de estos materiales estaban dentro del orden de 1.14-1.16 g/cm³ y que coincidían con el intervalo de densidad del sistema de los disolventes en consideración.

El sistema de disolventes usado no ejerció ningún efecto durante la prueba de las muestras del nylon 6 , nylon 6-12 y las mezclas de las poliamidas de películas.

Prueba del espécimen:

Las muestras (películas de polimidas) para su rápida identificación y no confundirlas una vez dentro de la columna se cortaron en formas diferentes para cada una de las composiciones.

La muestra tiene que estar libre de materia extraña y procurar que no tengan cavidades o burbujas de aire, que perjudican a la densidad. Por lo tanto, a estas películas se les aplicó un secado al vacío, temperatura entre 75-80°C, procurando que no se expusieran al ambiente hasta el momento en que no fueran determinadas sus densidades.

En la Figura 3.1 se muestra un esquema de la columna de gradiente de densidad y su sistema de llenado.

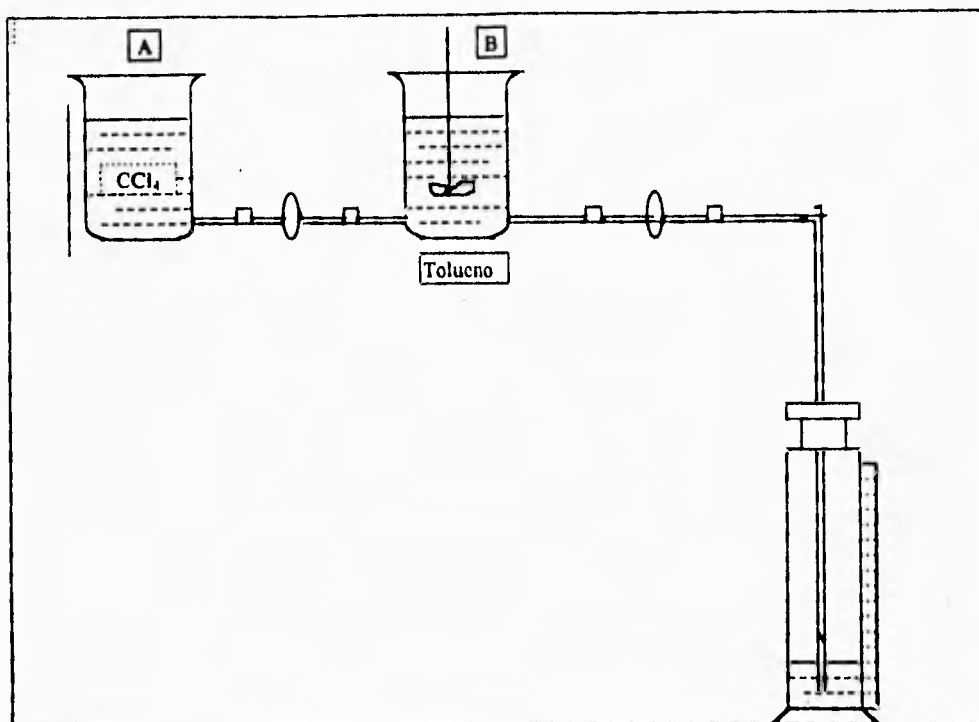


Fig. 3.1

El aparato cuenta con dos recipientes del mismo diámetro los cuales están en la parte superior. El disolvente más denso estaba en el recipiente B (CCl_4) y el disolvente menos denso estaba en el recipiente A (Tolueno), del fondo del recipiente B salió la mezcla de los disolventes para ser introducido a la columna y de este modo que se formó el gradiente llenando poco a poco la columna con la mezcla de disolventes.

Las densidades de las muestras pueden ser determinadas gráficamente de acuerdo con el nivel en el cual se encuentran las muestras. Este gráfico es una escala que se encuentra en la columna que fué hecha con los flotantes calibrados y que ahora se utilizó para leer las densidades de todas las muestras.

Calorimetría Diferencial de Barrido.

Siempre que un material experimenta un cambio físico, tal como fusión o transición desde un material cristalino a otro, o siempre que este reacciona químicamente, se absorbe o se libera calor.

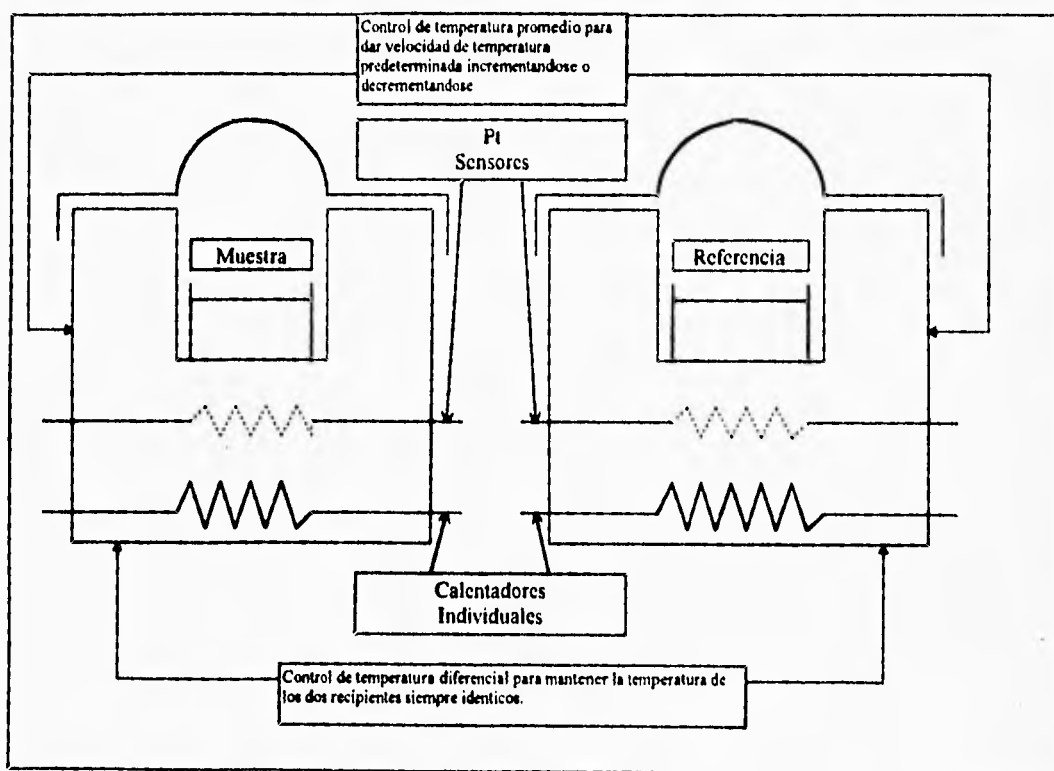


Fig. 3.2

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) se diseñó para determinar las entalpías de un proceso, mediante la medición del flujo de calor diferencial requerido para mantener una muestra del material y una de referencia inerte, a la misma temperatura. El equipo es usualmente programado para barrer un intervalo de temperatura en incrementos lineales a una rapidez determinada.¹⁴

Estos aparatos permiten medir la capacidad calorífica, emisividad térmica y la pureza de algunas muestras sólidas.

La norma ASTM E794-85 cubre la determinación de temperatura de fusión por calorimetría diferencial de barrido.

El DSC es una técnica en la cual la diferencia de energía consumida dentro de una sustancia y un material de referencia, es medida como una función de la temperatura, de la sustancia y del material de referencia los cuales están sujetos a un controlador de temperatura. La operación normal es en el intervalo de -120 a 600 °C.

Este método consiste en calentar el material en este caso las mezclas de poliamidas (películas) a una velocidad de calentamiento controlado por medio de un programa, esto se hace en la región de fusión.

La diferencia entre el flujo calorífico o la temperatura del material de prueba y del material de referencia es debida al cambio de energía que ocurre en los materiales, estos cambios fueron continuamente monitoreados y registrados. Una

transición fué marcada por absorción de energía de la muestra, resultando en un correspondiente pico endotérmico en la curva de calentamiento.

El DSC es un método rápido para determinar el perfil de temperatura de los materiales (mezcla de poliamidas).

Las muestras (películas de poliamidas) se secaron a vacío durante un día en un rango de temperatura de entre 55-60 °C.

El DSC usado fué el modelo V.4 oB Dupont 2 100 a una rapidez de calentamiento de 5 °C /min

Las muestras de mezclas de nylons fueron cada una evaluadas en su historia térmica es decir, fueron calentadas hasta su punto de fusión y posteriormente fueron enfriadas hasta una temperatura de 20 ° C. Luego se procedió a determinarse su punto de fusión, el cual fué proporcionado en un gráfico de temperatura vs flujo calorico. En estas gráficas se puede leer el punto de fusión de cada una de las mezclas. Un ejemplo de un gráfico se encuentra en el capítulo IV Figura. 4.1.

CAPITULO IV

RESULTADOS Y ANALISIS DE RESULTADOS

Descripción.

En este capítulo se presentan los datos utilizados para calcular los parámetros de interacción de acuerdo a los modelos planteados en el capítulo II, así como también la Energía Libre de Gibbs y desde luego se reportan los resultados de densidad obtenidos en la columna de gradiente de densidad.

En la Tabla 4.1 se muestran los datos experimentales para mezclas en todo el intervalo de composiciones desde 100 % en peso hasta 0% en peso de nylon 6 y su respectiva composición de nylon 6-12, también en % en peso. La fracción volumen de cada uno de los componentes en la mezcla según las ecuaciones 25 y 26 y los datos de temperatura de fusión obtenidos por calorimetría diferencial de barrido (DSC).

En la Gráfica # 1 se presenta la temperatura de fusión de cada una de las mezclas contra la fracción volumen de nylon 6-12 según los datos de la Tabla 4.1.

La Figura 4.1 es un ejemplo de una gráfica obtenida por DSC, en donde se muestra el pico que representa la temperatura de fusión de una mezcla, en este caso 90 % en peso de nylon 6 y 10 % en peso de nylon 6-12.

En la Tabla 4.2 se muestran los datos experimentales para el intervalo de composiciones desde 100 % en peso hasta 90% en peso de nylon 6 y su respectiva composición de nylon 6-12, también en % en peso. La fracción volumen de cada uno de los componentes en la mezcla según las ecuaciones 25 y 26 y los datos de temperatura de fusión obtenidos por calorimetría diferencial de barrido (DSC).

En la Gráfica # 2 aparece la temperatura de fusión de cada una de las mezclas contra la fracción volumen de nylon 6-12 según los datos de la Tabla 4.2.

Con los datos de la Tabla 4.2 se realizaron los cálculos para obtener los parámetros de interacción según los modelos planteados en el capítulo II.

De la ec. 43 del capítulo II, que representa un primer arreglo para el modelo de dos polímeros cristalinos (Modificación Flory y Huggins), se estableció la Tabla 4.3 que contiene el % en peso de cada uno de los componentes en las mezclas, la fracción volumen de cada uno de los componentes de las mezclas del intervalo estudiado y los resultados de X y de Y según las ec.'s 44 y 45 del modelo planteado.

Con lo anterior la Gráfica # 3 fué construida con los valores de Y contra X obtenidos por el modelo arriba mencionado.

Una regresión lineal fue aplicada al modelo antes mencionado en la región de 99.9 % en peso hasta 99.25 % en peso de nylon 6, la Tabla 4.4 presenta los valores que fueron obtenidos por esta regresión lineal, los valores de Y ajustados, así como el valor del parámetro de interacción para el primer arreglo del modelo para dos polímeros cristalinos según la ec. 46.

La Gráfica # 4 muestra los valores ajustados de X y de Y según la Tabla 4.4

De la ec. 47 del capítulo II, que representa un segundo arreglo para el modelo de dos polímeros cristalinos (Modificación Flory y Huggins), se estableció la Tabla 4.5 que contiene el % en peso de cada uno de los componentes en las mezclas, la fracción volumen de cada uno de los componentes de las mezclas del intervalo estudiado y los resultados de X y de Y según las ec.'s 48 y 49 del modelo planteado.

Con lo anterior la Gráfica # 5 fué construida utilizando los valores de **Y** contra **X** obtenidos por el modelo arriba mencionado.

Una regresión lineal fue aplicada al segundo arreglo del modelo antes mencionado en la región de 99.9 % en peso hasta 99.25 % en peso de nylon 6. la Tabla 4.6 presenta los valores que fueron obtenidos por esta regresión lineal, los valores de **Y** ajustados, el valor de la ordenada al origen según la ec. 50, así como el valor del parámetro de interacción para el segundo arreglo del modelo para dos polímeros cristalinos según la ec. 51.

La Gráfica # 6 muestra los valores ajustados de **X** y de **Y** según la tabla 4.6

De la ec. 59 del capítulo II, que representa un primer arreglo para el modelo de un polímero cristalino y uno amorfo (Modificación Flory y Huggins), se estableció la Tabla 4.7 que contiene el % en peso de cada uno de los componentes en las mezclas, la fracción volumen de cada uno de los componentes de las mezclas del intervalo estudiado y los resultados de **X** y de **Y** según las ec's 60 y 61 del modelo planteado.

Con lo anterior la Gráfica # 7 fué construida de acuerdo a los valores de **Y** contra **X** obtenidos por el modelo arriba mencionado. Una regresión lineal fue aplicada al modelo antes mencionado en la región de 99.9 % en peso hasta 99.00 % en peso de nylon 6, la Tabla 4.8 presenta los valores que fueron obtenidos por esta regresión lineal, los valores de **Y** ajustados, así como el valor del parámetro de interacción para el primer arreglo del modelo para un polímero cristalino y uno amorfo según la ec. 62.

La Gráfica # 8 muestra los valores ajustados de **X** y de **Y** según la Tabla 4.8

De la ec. 63 del capítulo II, que representa un segundo arreglo para el modelo de dos un polímero cristalino y uno amorfo (Modificación Flory y Huggins), se estableció la Tabla 4.9 que contiene el % en peso de cada uno de los componentes en las mezclas, la fracción volumen de cada uno de los componentes de las mezclas del intervalo estudiado y los resultados de X y de Y según las ec's 64 y 65 del modelo planteado.

Con lo anterior la Gráfica # 9 fué construida graficando los valores de Y contra X obtenidos por el modelo arriba mencionado.

Una regresión lineal fue aplicada al segundo arreglo del modelo antes mencionado en la región de 99.9 % en peso hasta 99.00 % en peso de nylon 6, la Tabla 4.10 presenta los valores que fueron obtenidos por esta regresión lineal, los valores de Y ajustados, la ordenada al origen según la ec. 67, así como el valor del parámetro de interacción para el segundo arreglo del modelo para un polímero cristalino y uno amorfo según la ec. 66.

La Gráfica # 10 muestra los valores ajustados de X y de Y según la Tabla 4.10.

De la ec. 68 del capítulo II, que representa un primer arreglo para el modelo de un polímero cristalino y uno amorfo (Ecuación de Nishi Wang), se estableció la Tabla 4.11 que contiene el % en peso de cada uno de los componentes en las mezclas, la fracción volumen de cada uno de los componentes de las mezclas del intervalo estudiado y los resultados de X y de Y según las ec.'s 69 y 70 del modelo planteado.

La Gráfica # 11 fué construida con los valores de Y contra X obtenidos por el modelo antes mencionado de Nishi Wang.

Una regresión lineal fue aplicada al modelo antes mencionado en la región de 100.00 % en peso hasta 90.00 % en peso de nylon 6, la Tabla 4.12 presenta los valores que fueron obtenidos por esta regresión lineal, los valores de **Y** ajustados, así como el valor del parámetro de interacción para el primer arreglo del modelo para un polímero cristalino y uno amorfo según la ec. 71.

La Gráfica # 12 muestra los valores ajustados de **X** y de **Y** según la Tabla 4.8

De la ec. 73 del capítulo II, que representa un segundo arreglo para el modelo de dos un polímero cristalino y uno amorfo (Ecuación Nishi Wang), se estableció la Tabla 4.13 que contiene el % en peso de cada uno de los componentes en las mezclas, la fracción volumen de cada uno de los componentes de las mezclas del intervalo estudiado y los resultados de **X** y de **Y** según las ec. 's. 74 y 75 del modelo planteado.

Con lo anterior la Gráfica # 13 fué construída empleando los valores de **Y** contra **X** obtenidos por el modelo arriba mencionado.

Una regresión lineal fue aplicado al segundo arreglo del modelo antes mencionado en la región de 100.00 % en peso hasta 90.00 % en peso de nylon 6, la Tabla 4.14 presenta los valores que fueron obtenidos por esta regresión lineal, los valores de **Y** ajustados, así como el valor del parámetro de interacción para el segundo arreglo del modelo para un polímero cristalino y uno amorfo.

La Gráfica # 14 muestra los valores ajustados de **X** y **Y** según la tabla 4.14.

- En la Tabla 4.15 se muestra el resultado del parámetro de interacción crítica según la ref. 23.

La Energía Libre de Gibbs calculada a partir de la ec. 35 en el intervalo de estudio de 100 a 90 % en peso de nylon 6 se muestra en la Tabla 4.16.

Las constantes numéricas que fueron aplicadas a los modelos planteados en el capítulo II aparecen en la Tabla 4.17.

Los resultados de densidad obtenidos por la columna de gradiente de densidad con respecto a:

- Películas de mezclas de nylon 6 con nylon 6-12 en el intervalo 100 % en peso a 0 % en peso de nylon 6 sin tratamiento térmico (método descrito en el capítulo III) aparecen en la Tabla 4.18, la gráfica que describe el comportamiento de la densidad contra el % peso de nylon 6 se muestra en la Gráfica # 15.
- Películas de mezclas de nylon 6 con nylon 6-12 en el intervalo 100 % en peso a 0 % en peso de nylon 6 con tratamiento térmico (método descrito en el capítulo III) aparecen en la Tabla 4.19, la gráfica que describe el comportamiento de la densidad contra el % peso de nylon 6 de estas películas se muestra en la Gráfica # 16.
- Películas de mezclas de nylon 6 con nylon 6-12 en el intervalo 100 % en peso a 90 % en peso de nylon 6 con tratamiento térmico (método descrito en el capítulo III) aparecen en la Tabla 4.20, la gráfica que describe el comportamiento de la densidad contra el % peso de nylon 6 de estas películas se muestra en la Gráfica # 17.

Sample: M-90/10
Size: 0.8000 mg
Method: MINERVA

DSC

File: A: MINERVA.393
Operator: LUZ MARIA RUIZ
Run Date: 14-Sep-94 08:16

Comment: PANEL SEMIHERMETICO MUESTRA INSUFICIENTE

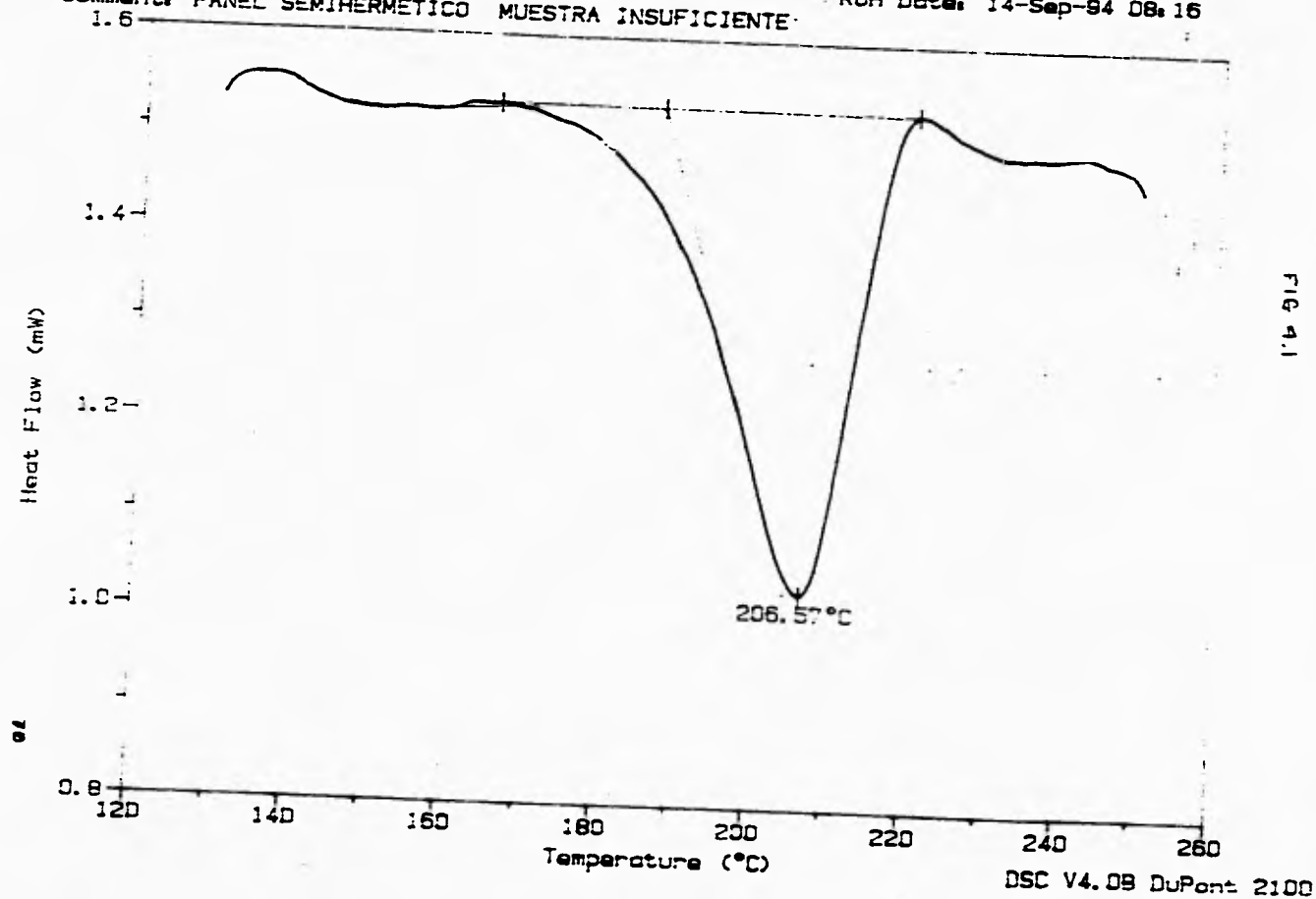


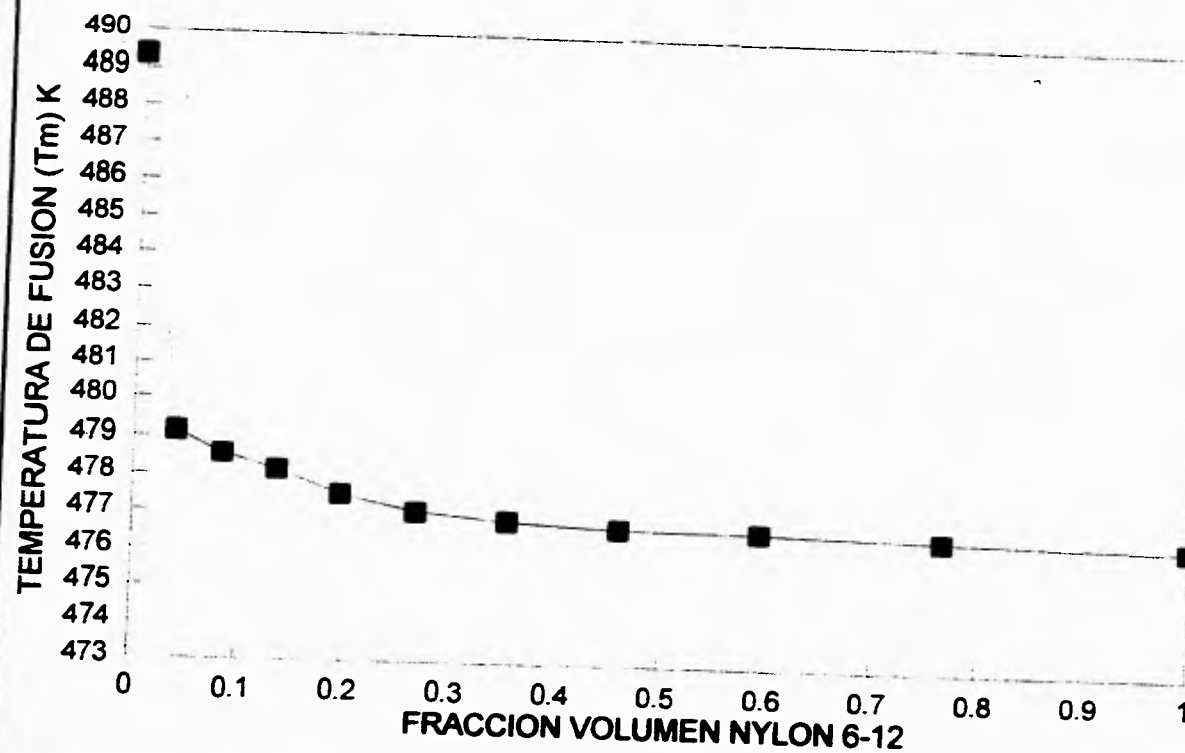
FIG 4.1

DATOS EXPERIMENTALES PARA MEZCLAS EN TODO EL INTERVALO DE COMPOSICIONES

% peso N 6	% peso N 6-12	MOLES N6	MOLES N612	Φ_6	Φ_{612}	Tm (K)
0	100	0.00000E+00	2.8169E-06	0	1	476.46
10	90	1.77193E-07	2.5366E-06	0.2336096	0.76639	476.58
20	80	3.51754E-07	2.2549E-06	0.4068241	0.593176	476.69
30	70	4.39474E-07	1.9789E-06	0.5403835	0.459617	476.72
40	60	7.06140E-07	1.6915E-06	0.6465068	0.353493	476.86
50	50	8.85088E-07	1.4099E-06	0.7328605	0.267139	477.08
60	40	1.05263E-06	1.1268E-06	0.8044983	0.195502	477.52
70	30	1.22895E-06	8.4648E-07	0.8648864	0.135114	478.17
80	20	1.40526E-06	5.6620E-07	0.9164819	0.083518	478.58
90	10	1.58246E-06	2.8451E-07	0.9610748	0.038925	479.16
100	0	1.75439E-06	0	1	0	489.34

Tabla 4.1

Gráfica #1
VALORES EXPERIMENTALES DE T_m VS FRACCION VOLUMEN DE NYLON 6-12

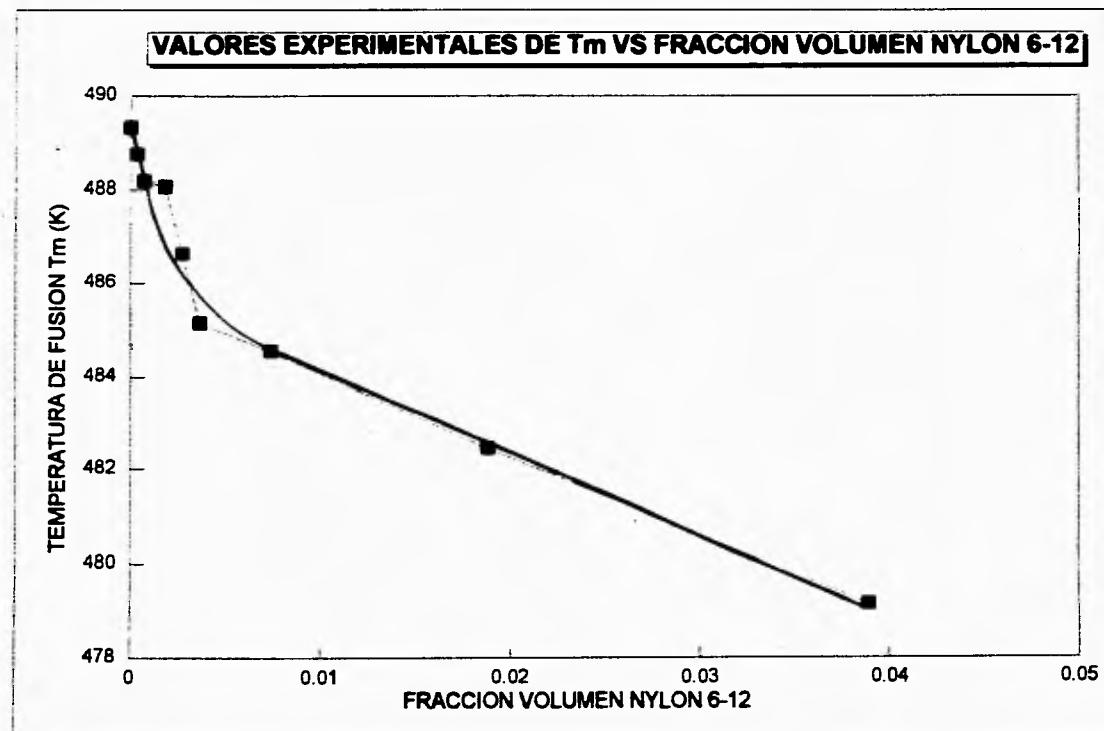


**DATOS EXPERIMENTALES
PARA EL CALCULO DEL PARAMETRO DE INTERACCION**

% peso N 6	% peso N 6-12	Φ_{N6}	Φ_{N612}	Tm (K)
100	0	1	0	489.34
99.9	0.1	0.999635	0.000365	488.76
99.8	0.2	0.99927	0.00073	488.19
99.5	0.5	0.998172	0.001828	488.08
99.25	0.75	0.997253	0.002747	486.66
99	1	0.996332	0.003668	485.17
98	2	0.992616	0.007384	484.56
95	5	0.981176	0.018824	482.46
90	10	0.961075	0.038925	479.16

Tabla 4.2

Gráfica # 2



MODELO PARA DOS POLIMEROS CRISTALINOS (Modificación Flory-Huggins)

Primer arreglo

$$\frac{\Phi_B}{\Phi_A^{\Delta H_{AU}^C} + \Phi_B^{\Delta H_{BU}^C}} - \frac{\Phi_B}{T_m \Phi_A \left(\frac{R}{X_A} \ln \Phi_A + \frac{\Delta H_{AU}^C}{T_m^0 A} \right)} - \frac{\Phi_B}{T_m \Phi_B \left(\frac{R}{X_B} \ln \Phi_B + \frac{\Delta H_{BU}^C}{T_m^0 B} \right)} = \frac{1}{T_m R \Phi_A} \cdot \frac{1}{X_{AB}}$$

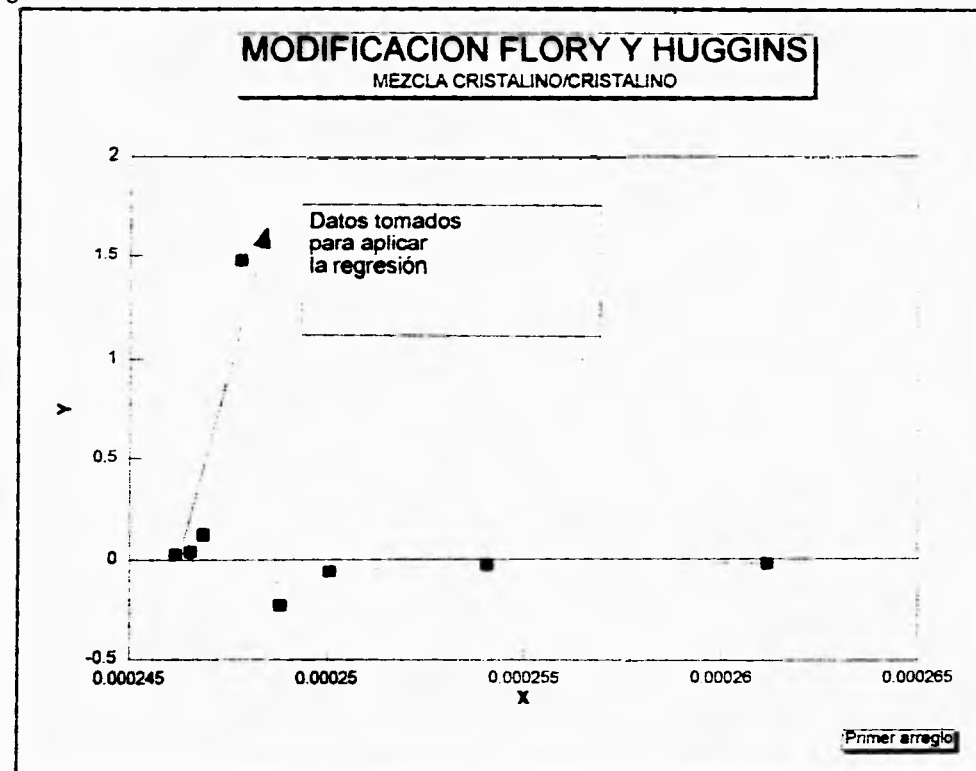
Y

X*m

% peso N 6	% peso N 6-12	ΦN6	ΦN612	X	Y
100	0	1	0	2.45787E-04	ERR
99.9	0.1	0.999635	0.000365	2.46168E-04	2.73939E-02
99.8	0.2	0.99927	0.00073	2.46546E-04	4.13797E-02
99.5	0.5	0.998172	0.001828	2.46873E-04	1.26713E-01
99.25	0.75	0.997253	0.002747	2.47821E-04	1.47636E+00
99	1	0.996332	0.003668	2.48812E-04	-2.26260E-01
98	2	0.992616	0.007384	2.50058E-04	-5.98201E-02
95	5	0.981176	0.018824	2.54074E-04	-3.03339E-02
90	10	0.961075	0.038925	2.61175E-04	-2.22621E-02

Tabla 4.3

Gráfica #3



MODELO PARA DOS POLIMEROS CRISTALINOS (Modificación Flory-Huggins)

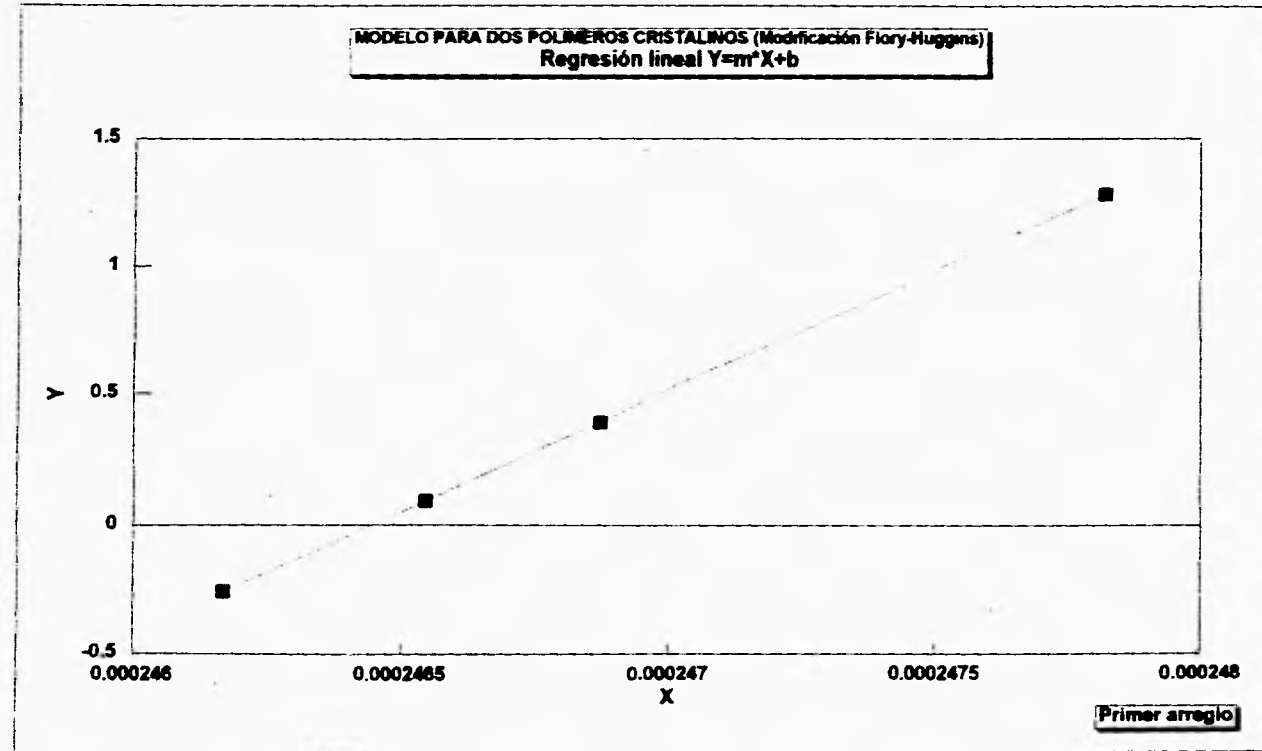
Primer arreglo

Resultado de la regresión		% peso N 6	% peso N 6-12	•N6	•N612	X	Y= ax+b
Ordenada al origen	-230.180537	99.9	0.1	0.999635252	0.00036474803	2.46168E-04	-0.25633
Error estandar de Y	0.307954895	99.8	0.2	0.99927004	0.000729960232	2.46546E-04	0.096252
R	0.934481254	99.5	0.5	0.998171609	0.001828390753	2.46873E-04	0.401614
No. de observaciones	4	99.25	0.75	0.997253036	0.002746964169	2.47821E-04	1.287427
Grados de libertad	2						
Pendiente	934012.8						
Coef. de error estandar	251373.6						

XAB= 1.071E-06

Tabla 4.4

Gráfica #4



MODELO PARA DOS POLIMEROS CRISTALINOS (Modificación Flory-Huggins)

Segundo arreglo

$$\frac{\Phi_B}{T_m} \left[\frac{1}{\Phi_A \left(\frac{R}{X_A} \ln \Phi_A + \frac{\Delta H_{AU}^C}{T_m \Phi_A} \right)} - \frac{1}{\Phi_B \left(\frac{R}{X_B} \ln \Phi_B + \frac{\Delta H_{BU}^C}{T_m \Phi_B} \right)} \right] = \frac{1}{X_{AB} R} - \frac{1}{T_m \Phi_A} - \frac{\Phi_B}{\Phi_A \Delta H_{AU}^C} - \frac{\Phi_B}{\Phi_B \Delta H_{BU}^C}$$

Y

m*X

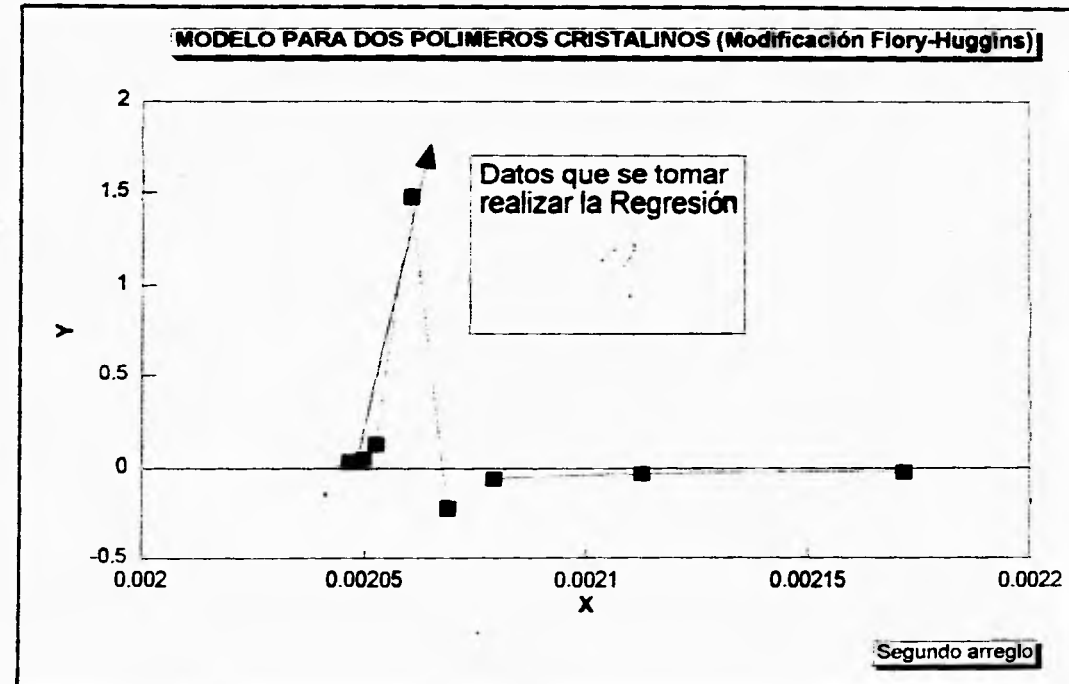
b

% peso N 6	% peso N 6-12	ΦN6	ΦN612	X=1/ ATm
100	0	1	0	2.04357E-03
99.9	0.1	0.999635	0.00036474803	2.04674E-03
99.8	0.2	0.99927	0.00072996023	2.04988E-03
99.5	0.5	0.998172	0.00182839075	2.05260E-03
99.25	0.75	0.997253	0.00274696417	2.06048E-03
99	1	0.996332	0.00366847494	2.06872E-03
98	2	0.992616	0.00738417523	2.07908E-03
95	5	0.981176	0.0188239269	2.11248E-03
90	10	0.961075	0.03892526093	2.17151E-03

Tabla 4.5

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

Gráfica #5



MODELO PARA DOS POLIMEROS CRISTALINOS (Modificación Flory-Huggins)

Segundo arreglo

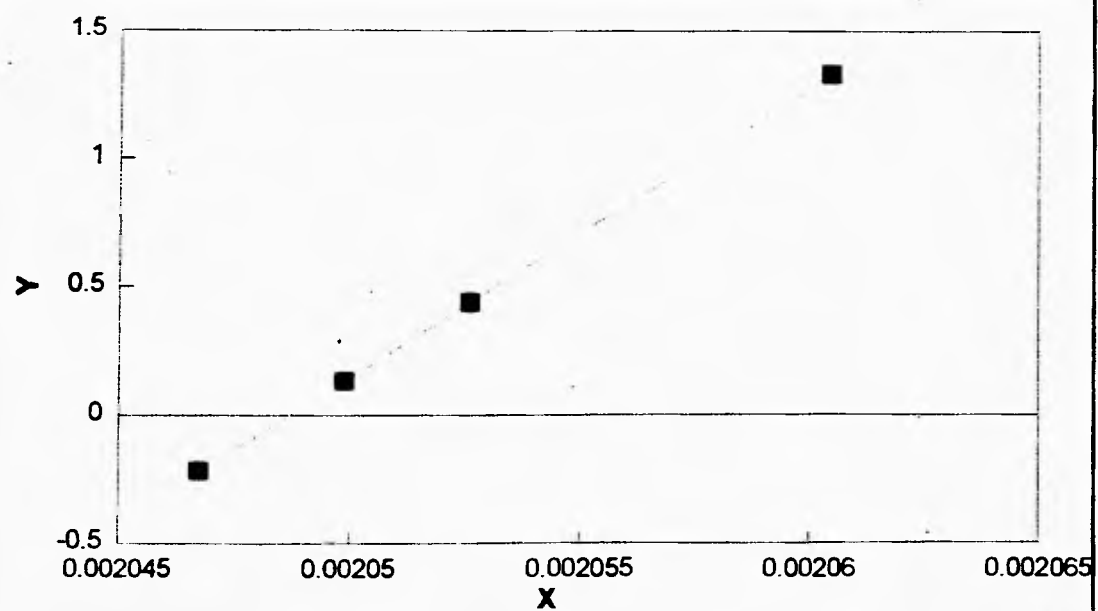
Resultado de la regresión		% peso N 6	% peso N 6-12	ΦN6	ΦN612	X	Y= ax+b
Ordenada al origen	-230.167	99.9	0.1	0.99963525	0.00036475	2.04674E-03	-0.22073
Error estandar de Y	0.307963	99.8	0.2	0.99927004	0.00072996	2.04988E-03	0.131891
R	0.934481	99.5	0.5	0.99817161	0.00182839	2.05260E-03	0.437282
No. de observaciones	4	99.25	0.75	0.99725304	0.00274696	2.06048E-03	1.323178
Grados de libertad	2						
Pendiente	112347.3074						
Coef. de error estandar	30234.28983						

XAB= 1.07E-06

Tabla 4.6

Gráfica #6

MODELO PARA DOS POLIMEROS CRISTALINOS (Modificación Flory-Huggins)
Regresión lineal $Y=m \cdot X+b$



Segundo arreglo

MODELO PARA UN POLIMERO CRISTALINO Y UNO AMORFO (Modificación Flory-Huggins)

Primer arreglo

$$-\frac{\Phi_B}{T_m} \left(\frac{T_m^o}{\Delta H_{AU}} + \frac{1}{C} + \frac{X_A}{R\Phi_A \ln \Phi_A} + \frac{X_B}{R\Phi_B \ln \Phi_B} \right) = \frac{1}{T_m R \Phi_A} \cdot \frac{1}{X_{AB}}$$

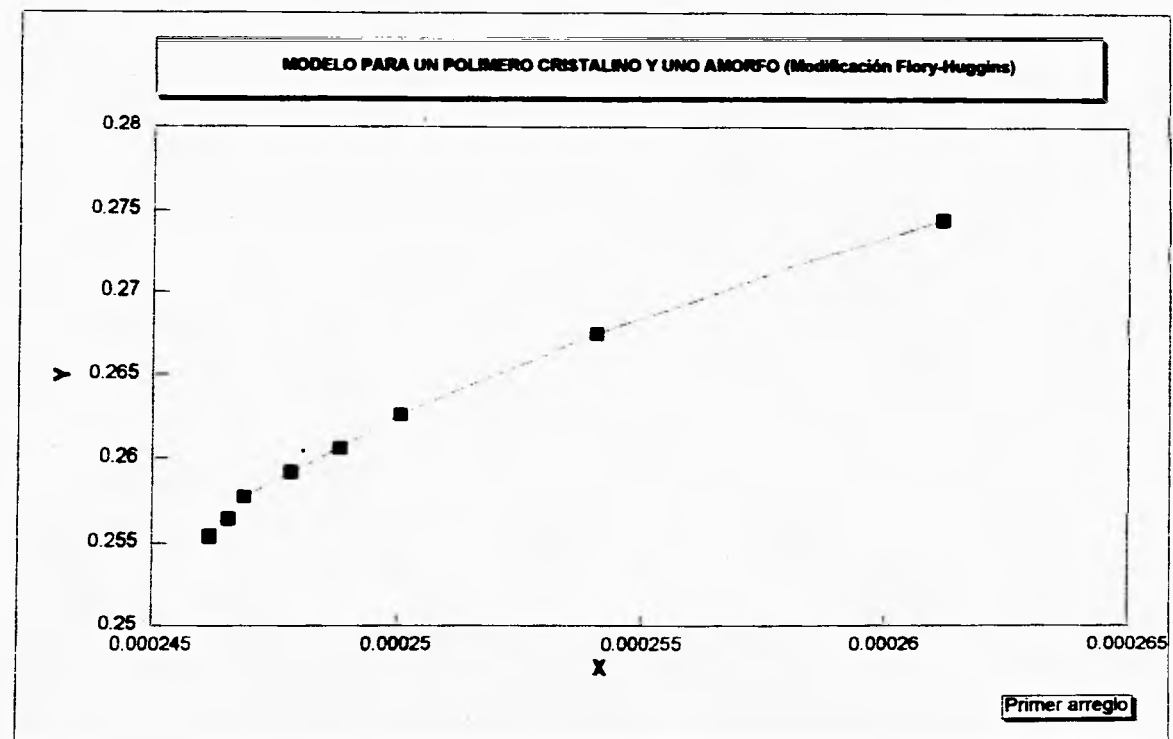
Y

m *X

% peso N 6	% peso N 6-12	ΦIN 6	ΦN612	X	Y
100	0	1	0	2.45787E-04	ERR
99.9	0.1	0.999635	0.000365	2.46168E-04	2.5541E-01
99.8	0.2	0.99927	0.00073	2.46546E-04	2.5642E-01
99.5	0.5	0.998172	0.001828	2.46873E-04	2.5771E-01
99.25	0.75	0.997253	0.002747	2.47821E-04	2.5916E-01
99	1	0.996332	0.003668	2.48812E-04	2.6053E-01
98	2	0.992616	0.007384	2.50058E-04	2.6263E-01
95	5	0.981176	0.018824	2.54074E-04	2.6753E-01
90	10	0.961075	0.038925	2.61175E-04	2.7449E-01

Tabla 4.7

Gráfica #7



MODELO PARA UN POLIMERO CRISTALINO Y UNO AMORFO (Modificación Flory-Huggins)

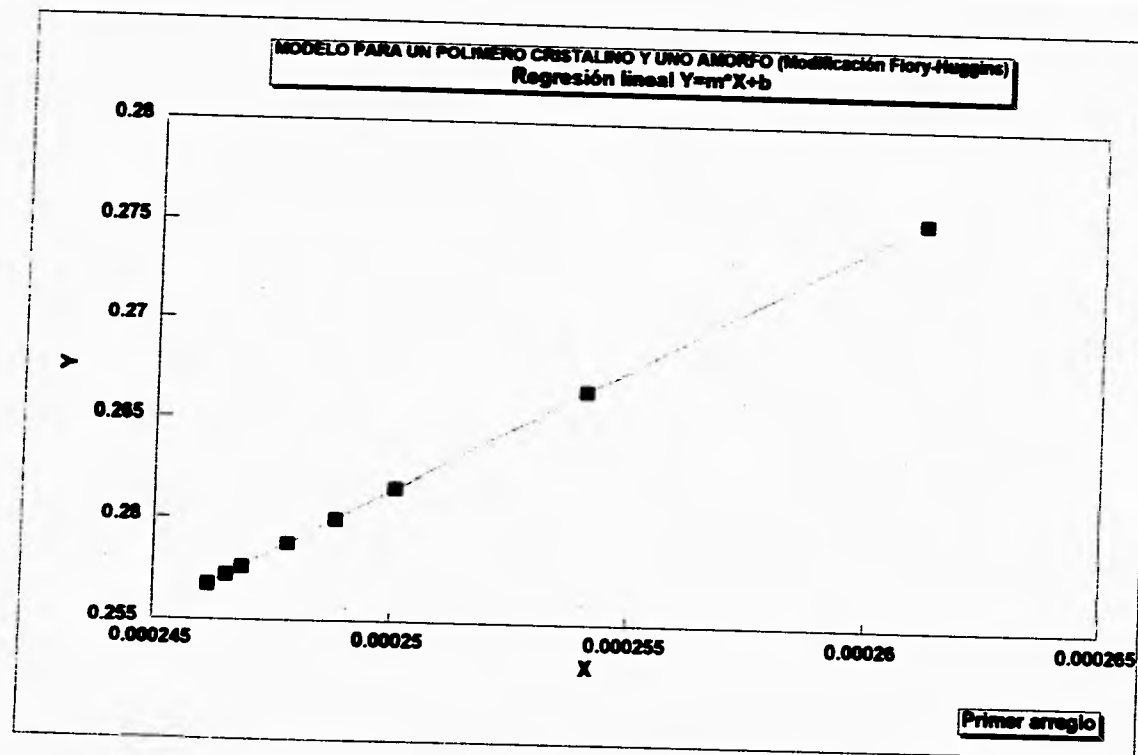
Primer arreglo

Resultado de la regresión		% amorf. 6	% amorfo 6-12	Q-TN 6	Q-TN 12	X	Y=m*X+b
Ordenada al origen	-0.04928461	99.9	0.1	0.999635	0.00036475	2.46168E-04	2.56735E-01
Error estandar de Y	0.000971618	99.8	0.2	0.99927	0.00072996	2.46546E-04	2.57204E-01
R	0.99017	99.5	0.5	0.998172	0.00182839	2.46873E-04	2.57610E-01
No. de observaciones	8	99.25	0.75	0.997253	0.00274696	2.47821E-04	2.58789E-01
Grados de libertad	6	99	1	0.996332	0.00366847	2.48812E-04	2.60021E-01
		98	2	0.992616	0.00738417	2.50058E-04	2.61570E-01
		95	5	0.981176	0.01882392	2.54074E-04	2.66563E-01
Pendiente	1243.131194	90	10	0.961075	0.03892525	2.61175E-04	2.75390E-01
Coefficiente de error estandar	71.67816664						

XAB= 8.04420E-04

Tabla 4.8

Gráfica # 8



MODELO PARA UN POLIMERO CRISTALINO Y UNO AMORFO (Modificación Flory-Huggins)

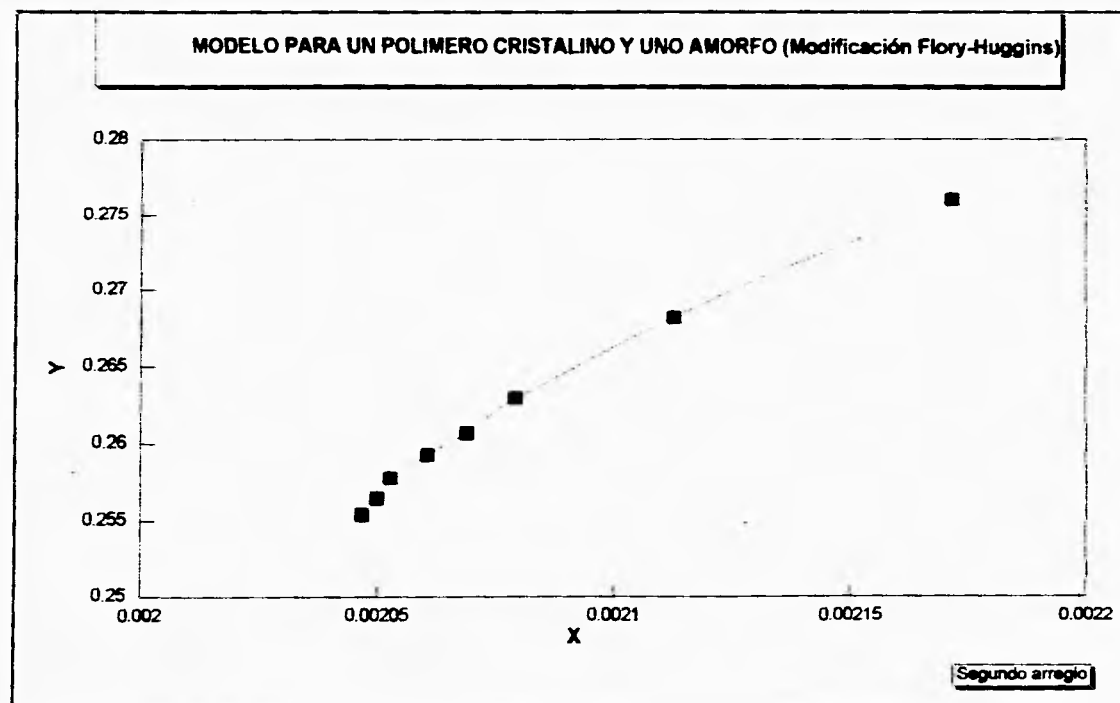
Segundo arreglo

$$\frac{1}{T_m \Phi_A} \cdot \frac{1}{X_{AB}^R} + \frac{\Phi_B}{T_m} \left(\frac{T_m^0}{\Delta H_{AU}^C} + \frac{1}{\Delta H_{AU}^C} \right) = - \frac{\Phi_B}{T_m} \left(\frac{X_A}{R \Phi_A \ln \Phi_A} + \frac{X_B}{R \Phi_B \ln \Phi_B} \right)$$

X "m		b		Y	
% peso N 6	% peso N 6-12	Φ_{N6}	Φ_{N612}	$X=1/FA \cdot T_m$	$Y=FB/T_m(RA/FA+R \cdot B/FA+R \cdot B/FA)$
100	0	1	0	0.00204356889	ERR
99.9	0.1	0.999635	0.000364748	0.00204674049	2.55421E-01
99.8	0.2	0.99927	0.0007299602	0.00204987913	2.56449E-01
99.5	0.5	0.998172	0.0018283908	0.0020525974	2.57782E-01
99.25	0.75	0.997253	0.0027469642	0.00206048274	2.59269E-01
99	1	0.996332	0.0036684749	0.00206872226	2.60677E-01
98	2	0.992616	0.0073841752	0.00207908021	2.62920E-01
95	5	0.981176	0.0188239269	0.00211247577	2.68275E-01
90	10	0.961075	0.0389252609	0.00217151221	2.76034E-01

Tabla 4.9

Gráfica #9



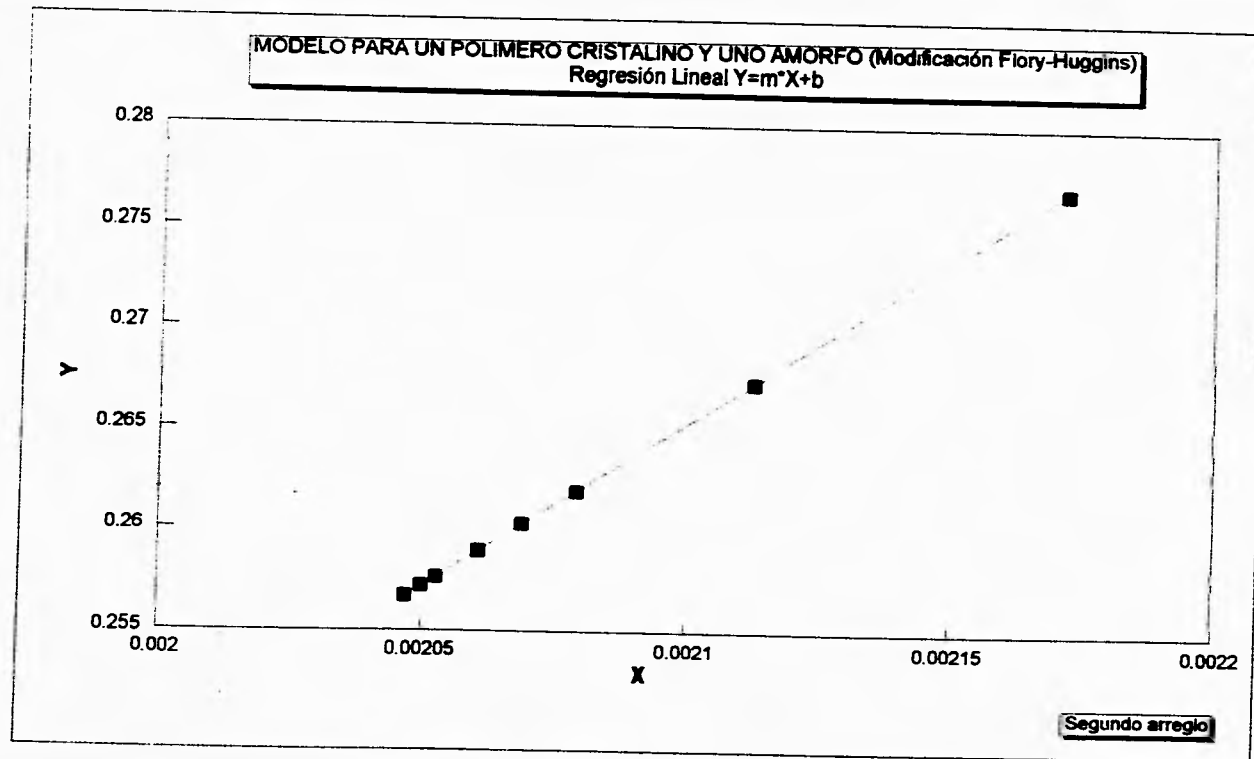
MODELO PARA UN POLIMERO CRISTALINO Y UNO AMORFO (Modificación Flory-Huggins)

RESULTADO DE LA REGRESION		Segundo arreglo		99%	99%12	X	Y=mx+b
Constante b	-7.4748E-02						
Error estandar de y	9.2296E-04	99.9	0.1	0.999635	0.000365	0.002047	2.56687E-01
R	0.96489	99.8	0.2	0.99927	0.00073	0.00205	2.57196E-01
No. de observaciones	8	99.5	0.5	0.998172	0.001828	0.002053	2.57636E-01
Grados de libertad	6	99.25	0.75	0.997253	0.002747	0.00206	2.58913E-01
		99	1	0.996332	0.003668	0.002069	2.60247E-01
Pendiente	1.6193E+02	98	2	0.992616	0.007384	0.002079	2.61924E-01
Coficiente de error estandar	8.1893E+00	95	5	0.981176	0.016824	0.002112	2.67332E-01
		90	10	0.961075	0.036925	0.002172	2.76692E-01

XAB= 7.43E-04

Tabla 4.10

Gráfica #10



MODELO PARA UN POLIMERO CRISTALINO Y UNO AMORFO (Ecuación de Nishi Wang).

Primer arreglo

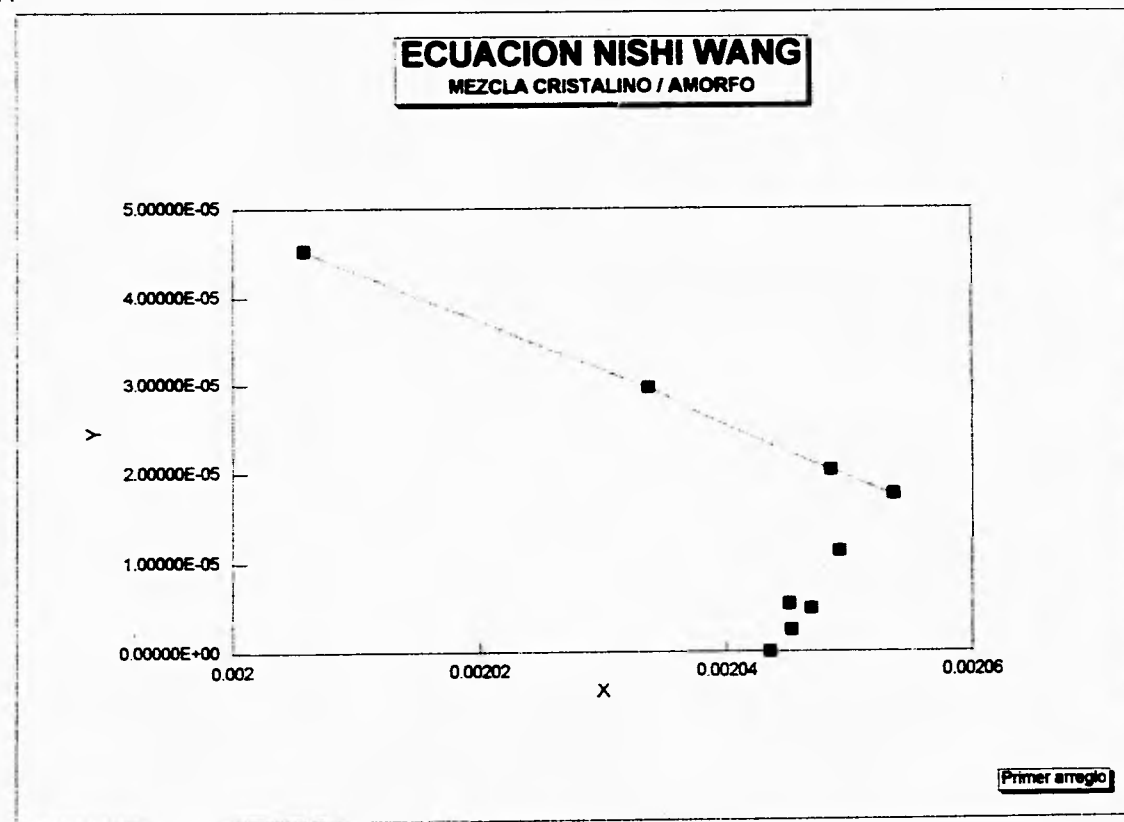
$$\frac{1}{\Phi_A T_m} - \frac{1}{T_m^0 \Phi_A} = - \frac{BV}{\Delta H_{BU}} \frac{\Phi_A}{T_m}$$

Y m*X

% peso N 6	% peso N 6	ΦN6	ΦN62	Ξ = ΦA/Tμ	Y
100	0	1	0	2.04357E-03	0.00000E+00
99.9	0.1	0.999635	0.000364748	2.04525E-03	2.42594E-06
99.8	0.2	0.99927	0.00072996	2.04689E-03	4.81743E-06
99.5	0.5	0.998172	0.001828391	2.04510E-03	5.28523E-06
99.25	0.75	0.997253	0.002746964	2.04918E-03	1.12848E-05
99	1	0.996332	0.003668475	2.05357E-03	1.76290E-05
98	2	0.992616	0.007384175	2.04849E-03	2.03090E-05
95	5	0.981176	0.018823927	2.03369E-03	2.97009E-05
90	10	0.961075	0.038925261	2.00575E-03	4.51751E-05

Tabla 4.11

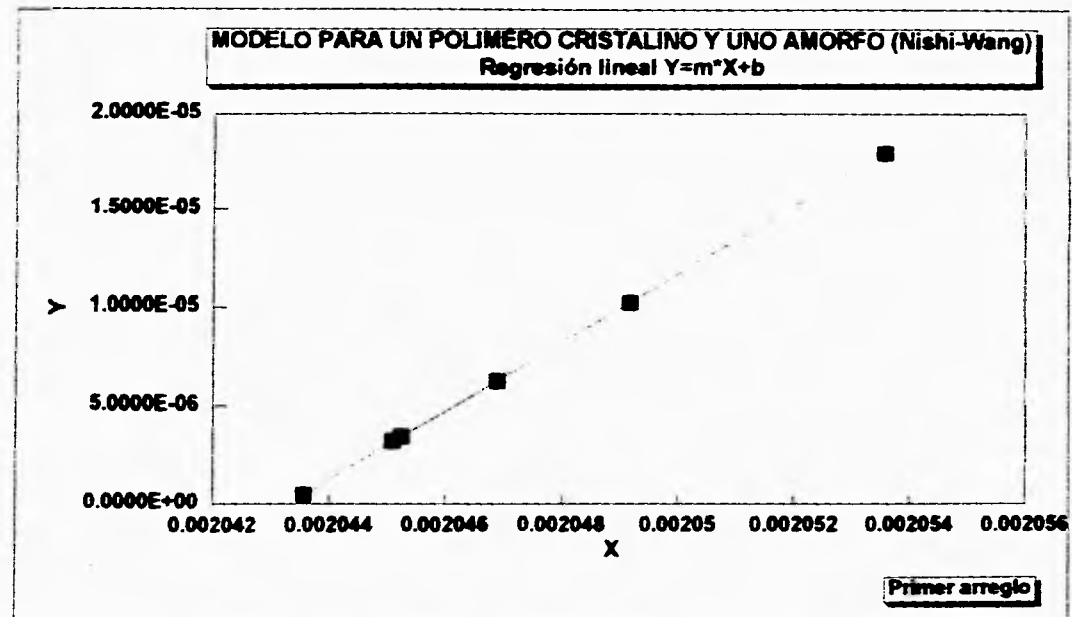
Gráfica #11



MODELO PARA UN POLIMERO CRISTALINO Y UNO AMORFO (Nishi-Wang)							
RESULTADO DE LA REGRESION		% peso N 8	% peso N 8-12	ϕ_{N8}	ϕ_{N8-12}	X	$Y = aX + b$
Ordenada al origen	-0.00355595	100	0	1	0	2.04357E-03	4.8553E-07
Error estandar de Y	1.5000E-06	99.9	0.1	0.999635	0.000365	2.04525E-03	3.4071E-06
R	0.956920229	99.8	0.2	0.99927	0.00073	2.04689E-03	6.2610E-06
No. de observaciones	6	99.5	0.5	0.998172	0.001828	2.04510E-03	3.1473E-06
Grados de libertad	4	99.25	0.75	0.997253	0.002747	2.04918E-03	1.0247E-05
		99	1	0.996332	0.003668	2.05357E-03	1.7894E-05
Pendiente	1.740307						
Coef. de error estandar	0.184627						

Tabla 4.12

Gráfica #12



MODELO PARA UN POLIMERO CRISTALINO Y UNO AMORFO (Ecuación de Nishi Wang).

Segundo arreglo

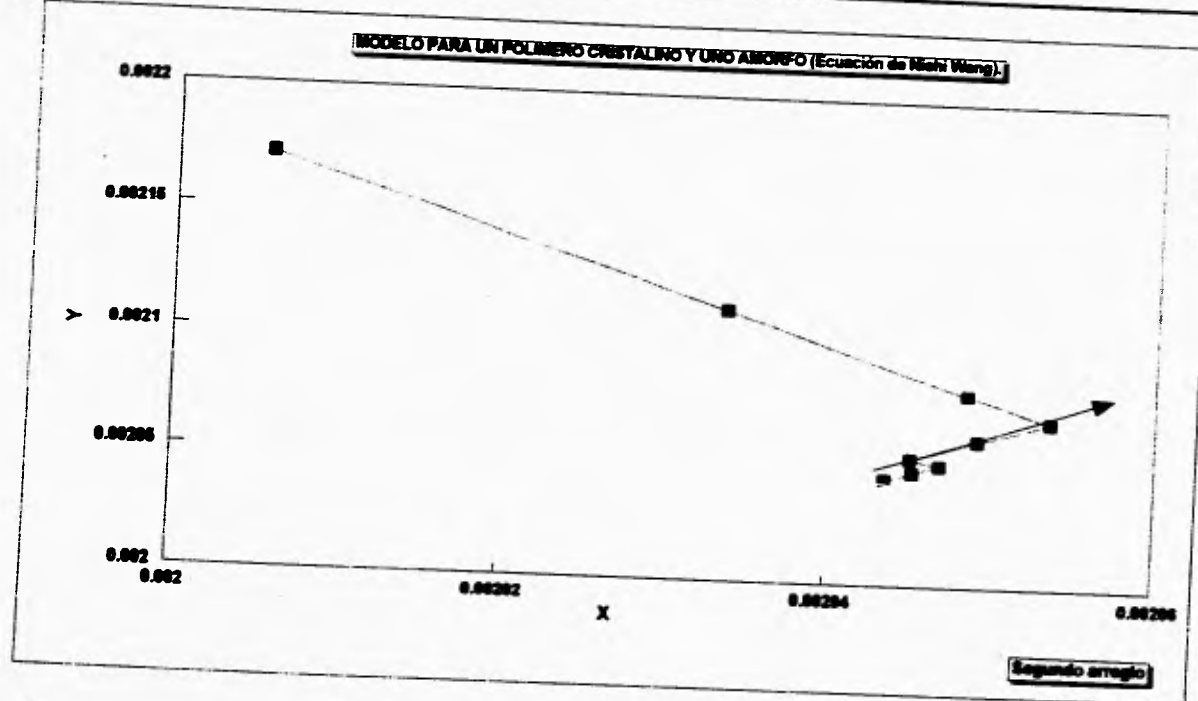
$$\frac{1}{\Phi_A T_m} = - \frac{B U}{\Delta H_{BU}} \cdot \frac{\Phi_A}{T_m} + \frac{1}{T_m^0 \Phi_A}$$

Y m*X b

% peso N 6	% peso N 6	ON6	ON612	Y=1/Tm*FA	Ξ=ΦA/Tμ
100	0	1	0	0.00204357	2.04357E-03
99.9	0.1	0.999635	0.000365	0.00204674	2.04525E-03
99.8	0.2	0.99927	0.00073	0.00204988	2.04689E-03
99.5	0.5	0.998172	0.001828	0.0020526	2.04510E-03
99.25	0.75	0.997253	0.002747	0.00206048	2.04918E-03
99	1	0.996332	0.003668	0.00206872	2.05357E-03
98	2	0.992616	0.007384	0.00207908	2.04849E-03
95	5	0.981176	0.018824	0.00211248	2.03369E-03
90	10	0.961075	0.038925	0.00217151	2.00575E-03

Tabla 13

Gráfica #13



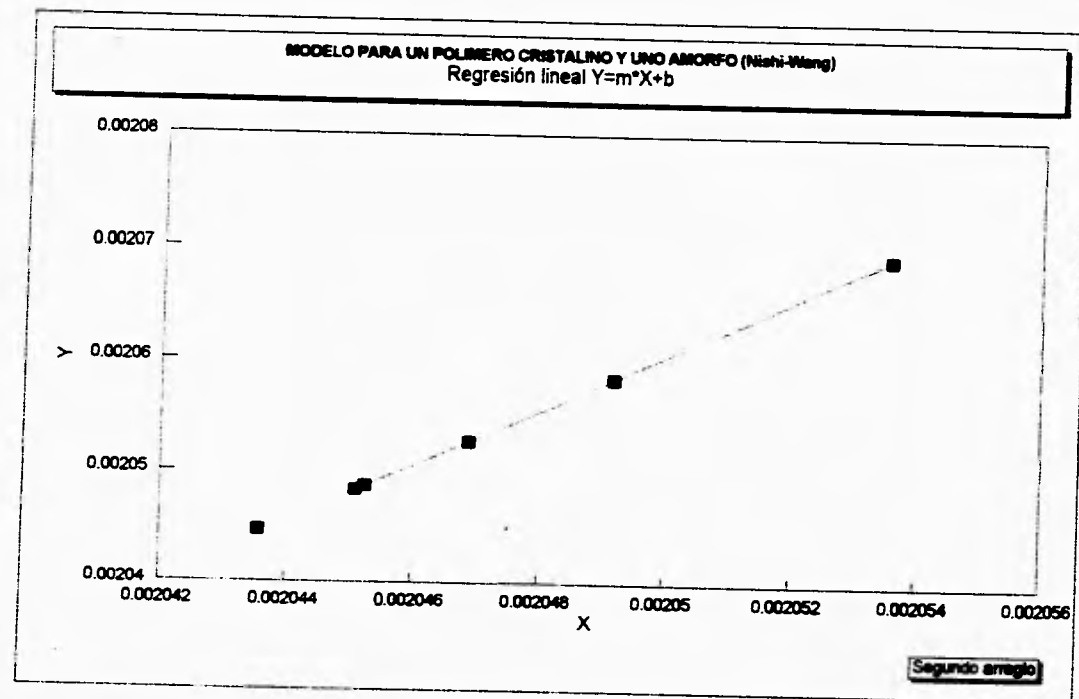
MODELO PARA UN POLIMERO CRISTALINO Y UNO AMORFO (Nishi-Wang)

Segundo arreglo

RESULTADO DE LA REGRESIÓN		% peso N 6	% peso N 6-12	Q996	Q99612	X	Ypredic
Ordenada al origen	-0.0030031	100	0	1	0	2.04357E-03	0.00204455
Error estandar de Y	2.994E-06	99.9	0.1	0.999635	0.000365	2.04525E-03	0.0020487
R	0.91825669	99.8	0.2	0.99927	0.00073	2.04688E-03	0.00205275
No. de observaciones	6	99.5	0.5	0.998172	0.001828	2.04510E-03	0.00204833
Grados de libertad	4	99.25	0.75	0.997253	0.002747	2.04918E-03	0.00205841
		99	1	0.996332	0.003668	2.05357E-03	0.00206926
Pendiente	2.47004145						
Coef. de error estandar	0.36847833						

Tabla 4.14

Gráfica #14



PARAMETRO DE INTERACCION CRITICA

$$X_c = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{m_1^{1/2}} + \frac{1}{m_2^{1/2}} \right)^2$$

23

donde m1 y m2 son los grados de polimerización correspondientes al nylon 6 y nylon 6-12

Xc= 0.49526

Tabla 4.15

DATOS PARA LA ENERGIA LIBRE DE Gibbs

$$\Delta G_M = \Phi_A \Delta H_{AU} + \Phi_B \Delta H_{BU} - T_m \left[\Phi_A \frac{\Delta H_{AU}^C}{T_m A} + \Phi_B \frac{\Delta H_{BU}^C}{T_m B} \right]$$

% peso B	% peso B-47	Q. 00 00	Q. 00 00 03	175439E-06	28169E-09	175439E-06	0999635	0000365	488.76	0.029581
100	0	0.2	0	1.75439E-06	0	1.75439E-06	1	0	489.34	0
99.9	0.1	0.1998	0.0002	1.75263E-06	2.8169E-09	1.75545E-06	0.999635	0.000365	488.76	0.029581
99.8	0.2	0.1996	0.0004	1.75088E-06	5.6338E-09	1.75651E-06	0.99927	0.00073	488.19	0.058701
99.5	0.5	0.199	0.001	1.74561E-06	1.4085E-08	1.75970E-06	0.998172	0.001828	488.08	0.06172
99.25	0.75	0.1985	0.0015	1.74123E-06	2.1127E-08	1.76235E-06	0.997253	0.002747	486.66	0.134799
99	1	0.198	0.002	1.73684E-06	2.8169E-08	1.76501E-06	0.996332	0.003668	485.17	0.212018
98	2	0.196	0.004	1.71930E-06	5.6338E-08	1.77564E-06	0.992616	0.007384	484.56	0.237166
95	5	0.19	0.01	1.66667E-06	1.4085E-07	1.80751E-06	0.981176	0.018824	482.46	0.331504
90	10	0.18	0.02	1.57895E-06	2.8169E-07	1.86064E-06	0.961075	0.038925	479.16	0.482923

Tabla 4.16

CONSTANTES		
R	8.3144	J/Kmol
ΔH_{Au}	25.7719	J/mol
ΔH_{Bu}	101.3394	J/mol
TmA	489.34	K
TmB	476.46	K
XA	1008.849	grado de polimerización adimensional
XB	229.0322	grado de polimerización adimensional

Table 4.17

DENSIDAD EN TODO EL INTERVALO

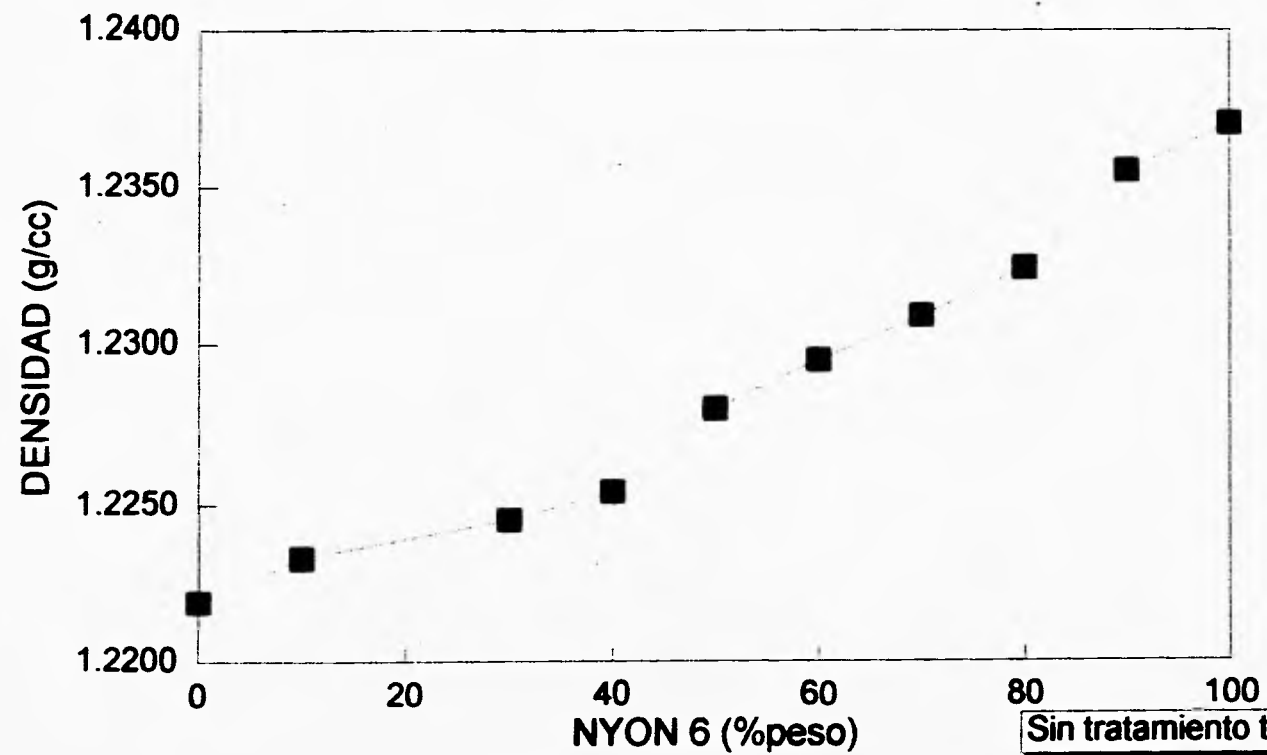
DE COMPOSICIONES

Porcentaje nylon 6	Porcentaje nylon 6-12	Densidad g/cc
0	100	1.2219
10	90	1.2233
30	70	1.2245
40	60	1.2254
50	50	1.228
60	40	1.2295
70	30	1.2309
80	20	1.2324
90	10	1.2355
100	0	1.237

Tabla 4.18

DENSIDAD

GRAFICA # 15



MUESTRAS TRATADAS A 80 °C DENSIDAD EN TODO EL INTERVALO DE

PCR ESPACIO DE 4 HRS

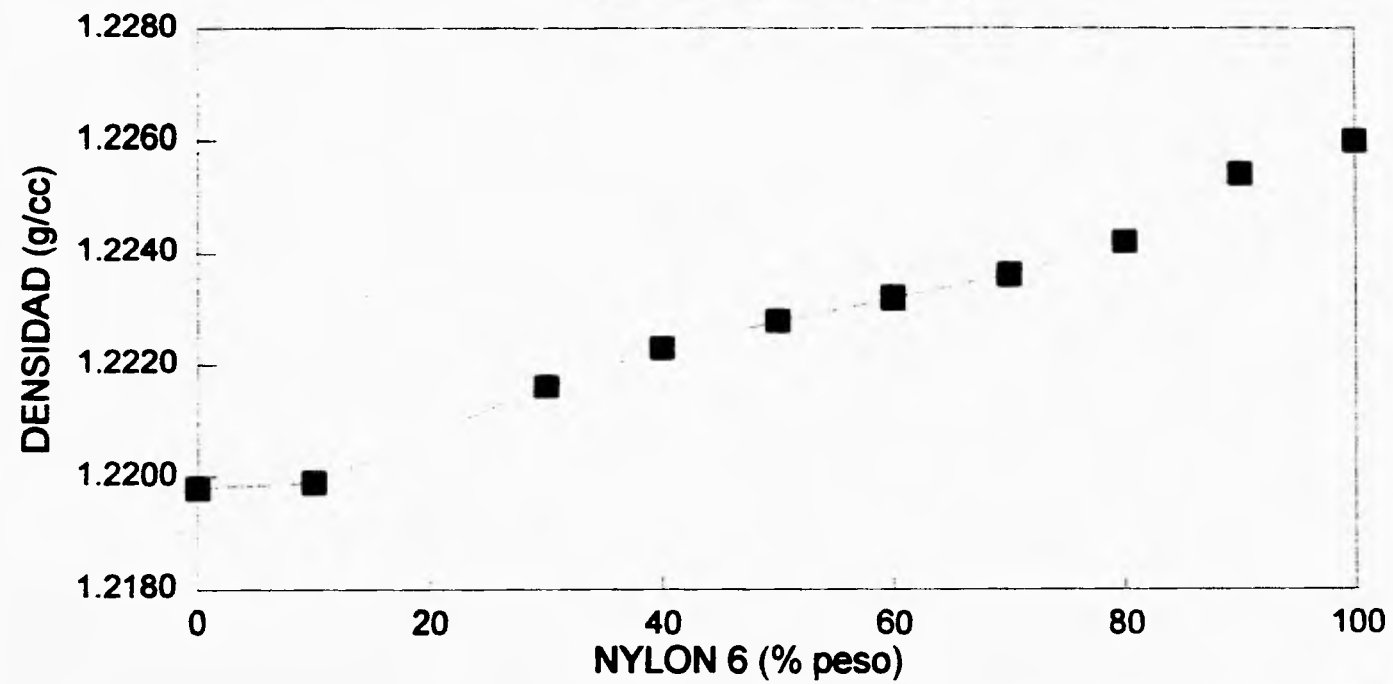
COMPOSICIONES

Porcentaje nylon 6	Porcentaje nylon 6-12	Densidad g/cc
0	100	1.2198
10	90	1.2199
30	70	1.2216
40	60	1.2223
50	50	1.2228
60	40	1.2232
70	30	1.2236
80	20	1.2242
90	10	1.2254
100	0	1.226

Tabla 4.19

DENSIDAD

GRAFICA # 16



Con tratamiento térmico
80 oC por 4 hrs.

MUESTRAS TRATADAS A 80 C

DENSIDAD

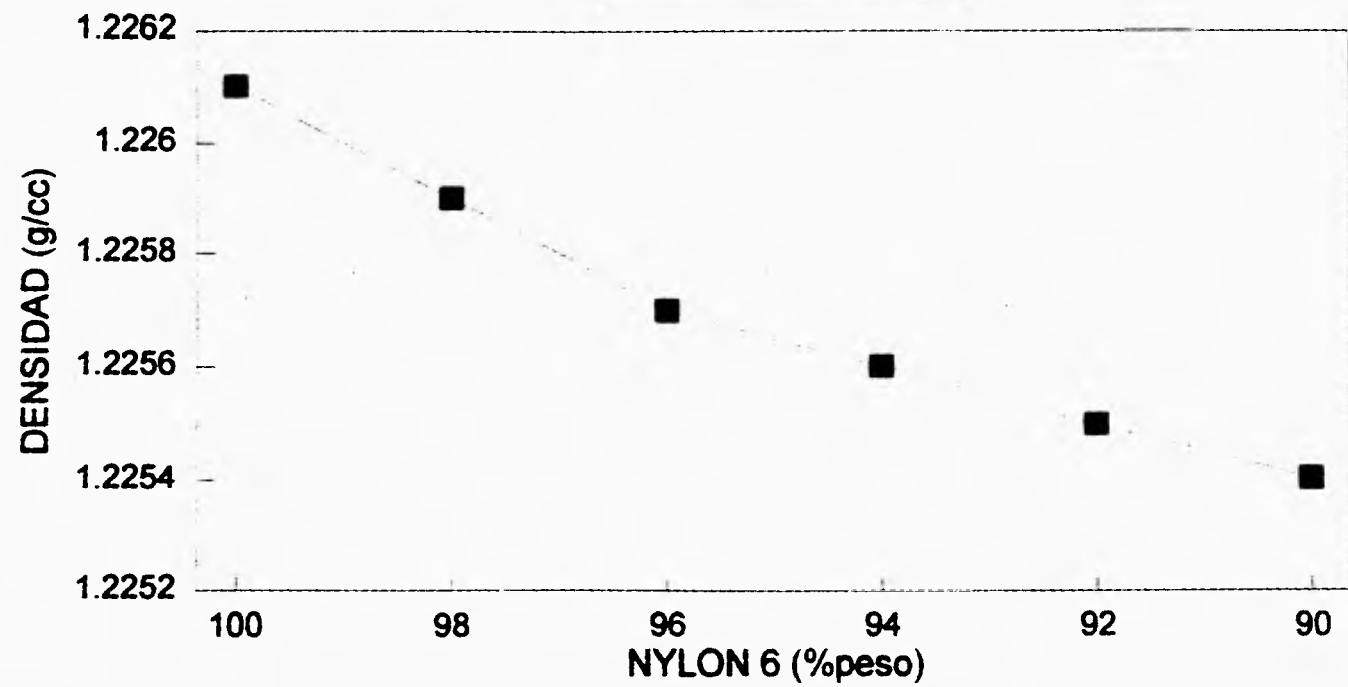
POR ESPACIO DE 4 HRS

Porcentaje	Porcentaje	Densidad
nylon 6	nylon 6-12	g/cc
100	0	1.2261
98	2	1.2259
96	4	1.2257
94	6	1.2256
92	8	1.2255
90	10	1.2254

Tabla 4.20

DENSIDAD

GRAFICA # 17



Con tratamiento térmico
80 oC por 4 hrs.

ANALISIS DE RESULTADOS

TEMPERATURA DE FUSION:

Los Termogramas obtenidos por DSC (Calorimetría Diferencial de Barrido) para cada una de las mezclas mostraron una sola temperatura de fusión, por lo cual las mezclas se consideraron como miscibles aunque por razones que más adelante se discutirán las mezclas son compatibles.

Existe un descenso en las temperaturas de fusión de mezcla, esto es observable en la Tabla 4.1.1 que contiene los mismos datos extraídos de la Tabla 4.1, donde al aumentar la cantidad de nylon 6-12 en las composiciones las temperaturas de fusión disminuyen.

Tabla 4.1.1

% peso nylon 6	% peso nylon 6-12	Temperatura de fusión (K)
0	100	476.46
10	90	476.58
20	80	476.69
30	70	476.72
40	60	476.86
50	50	477.08
60	40	477.52
70	30	478.17
80	20	478.58
90	10	479.16
100	0	489.34

Analizando la Gráfica # 1 desde 1 hasta 0 en fracción volumen de nylon 6-12 (100 % en peso a 0 % en peso de nylon 6-12) se advierte que las temperaturas descienden contrariamente a la fracción volumen de nylon 6-12, lo cual confirma que a menor cantidad de nylon 6-12 las temperaturas de fusión aumentan.

Un subintervalo propuesto para el estudio de miscibilidad fué aplicado a la región de 100 % en peso a 90 % en peso de nylon 6, tal como se presenta en la tabla 4.2.1 (Datos extraídos de la Tabla 4.2).

Tabla 4.2.1

% peso nylon 6	% peso nylon 6-12	Temperatura de fusión (K)
100	0	489.34
99.9	0.1	488.76
99.8	0.2	488.19
99.5	0.5	488.08
99.25	0.75	486.66
99.00	1.00	485.17
98.00	2.00	484.56
95.00	5.00	482.46
90.00	10	479.16

Se aprecia una marcada depresión en las temperaturas de fusión de mezcla al ir aumentando la cantidad de nylon 6-12, esta evidencia se aprecia en la Gráfica # 2 (Temperatura de fusión vs Fracción volumen de nylon 6-12).

PARAMETRO DE INTERACCION.

Los tres modelos que fueron propuestos en el capítulo II para encontrar el parámetro de interacción fueron basados en la ecuación de Nishi Wang con un arreglo $y = mX$ propuesto por Chan Li y Huang (Ref. 11) que describe un sistema de un polímero cristalino y uno amorfo. Se decidió hacer un segundo arreglo

$y = mX+b$ propuesto en este estudio, de tal forma que los resultados obtenidos por cada uno de los arreglos en cuanto al parámetro de interacción fueran comparados al igual que para los siguientes.

Con el criterio de Chen Li y Huang se hicieron cambios a la ecuación modificada de Flory y Huggins para obtener un primer arreglo $y = mX$ y un segundo arreglo más propuesto en este estudio $y = mX+b$, ambos arreglos describen una mezcla de un polímero cristalino y uno amorfo.

Un modelo más que caracteriza a un sistema de dos polímeros cristalinos fué hecho con modificaciones a la ecuación modificada de Flory y Huggins, siguiendo las tendencias arriba mencionadas. Los trabajos, tanto el propuesto por Chen Li y Huang como las siguientes modificaciones hechas sobre las ecuaciones ya existentes, tomando el criterio de estos autores, y los propuestos en este estudio fueron desarrollados en la presente tesis.

Los X_{AB} más favorables en esta evaluación fueron los que tenían un valor más cercano a cero, conjuntamente con el coeficiente de correlación obtenido en cada uno de los arreglos y que para fines prácticos se consideró que los

mejores valores son los que se acercan a uno. A continuación se describen cada uno de ellos:

- Modelo para dos polímeros cristalinos (Modificación a la ecuación de Flory y Huggins) primer arreglo.

El modelo para obtener el parámetro de interacción fué aplicado a un pequeño subintervalo que va desde 99.9 % hasta 99.25 % en peso de nylon 6. Se hicieron varios intentos con diferentes subintervalos y aun con el intervalo completo obteniéndose coeficientes de correlación muy bajos. El motivo por el cual se estuvo trabajando con diferentes subintervalos fué por los resultados de X y de Y obtenidos al aplicar este modelo, los valores se presentan en la Tabla 4.3, y una vez graficados (Gráfica # 3) presentaron varias pendientes con diferente tendencia, por lo cual se escogió el subintervalo arriba mencionado que tuvo un mejor coeficiente de correlación aunque con muy pocos datos para la regresión lineal, esta tendencia se presenta en la Gráfica # 4.

La tendencia de esta pendiente a partir del subintervalo escogido es positiva (Gráfica # 4) con un valor igual a 934012.8, este valor es grande. El resultado del parámetro de interacción obtenido por este modelo fué sacado del inverso de la pendiente como una consecuencia del arreglo $Y = mX$, el cual tiene un valor de $X_{AB}=1.071 \times 10^{-6}$, que es pequeño y cercano a cero, el valor del coeficiente de correlación es de 0.934.

- Modelo para dos polímeros cristalinos (modificación a la ecuación de Flory y Huggins) segundo arreglo.

La diferencia en cuanto al arreglo de este modelo con el anterior, es que este modelo es del tipo $Y = mX + b$, donde b es la ordenada al origen, siendo esta la diferencia. Este arreglo se presenta en la Tabla 4.5 obteniéndose valores de X y de Y expuestos en la Gráfica # 5, en esta, se observan también diferentes pendientes por lo que el subintervalo escogido fué de 99.9 % en peso a 99.25 % en peso de nylon 6-12 y aplicando una regresión lineal para ajustar los datos se obtuvo una pendiente con tendencia positiva cuyo valor es 112347.3074. (Tabla 4.6) y como una consecuencia del arreglo, donde $m = 1/X_{AB} \cdot R$, se obtuvo un valor de $X_{AB} = 1.07 \times 10^{-6}$ el cual es un valor pequeño y cercano a cero. La Gráfica # 6 muestra los datos ajustados.

En una comparación los valores de X_{AB} entre los dos arreglos para el modelo de dos polímeros cristalinos (Modificación Flory y Huggins) se presenta la Tabla 4.3.1

Tabla 4.3.1

MODELO PARA DOS POLIMEROS CRISTALINOS			
Primer arreglo		Segundo arreglo	
Coef. de corr.	X_{AB}	Coef. de corr.	X_{AB}
0.934	1.071×10^{-6}	0.9344	1.071×10^{-6}

Los dos arreglos coinciden tanto en los valores de los coeficientes así como en los valores del parámetro de interacción, considerando que un coeficiente de correlación de una regresión lineal es muy bueno cuando su valor es lo más

cercano a uno, entonces los valores de los coeficientes obtenidos no son tan aceptables aunque son arriba de 0.9. El problema de estos resultados radicó en los pocos datos que contenía el subintervalo para hacer la regresión.

Los valores de X_{AB} infieren compatibilidad

- Modelo para un polímero cristalino y uno amorfo (modificación Flory y Huggins)

Primer arreglo.

Este arreglo es del tipo $Y = mX$ el cual es presentado en la Tabla 4.7, obteniéndose valores de X y de Y, presentados en la Gráfica #7. La tendencia de la gráfica es casi una línea recta, estos datos fueron sometidos a una regresión lineal en un subintervalo de 99.9 % en peso a 90 % en peso de nylon 6, este subintervalo cubre casi todo el intervalo excepto por el dato de 100 % en peso de nylon 6, que no entra por tener un error de tipo logarítmico.

El valor de la pendiente obtenida fué positiva y grande $m = 1243.131$ y como una manifestación del arreglo, el inverso de esta, es el parámetro de interacción $X_{AB} = 8.044 \times 10^{-4}$ presentado en la Tabla 4.8, los datos ajustados se presentan en la Gráfica # 8, donde efectivamente se aprecia una pendiente positiva. El coeficiente de correlación fué de 0.99, el cual es un valor muy aceptable.

- Modelo para un polímero cristalino y uno amorfo (modificación Flory y Huggins)

Segundo arreglo.

El arreglo es del tipo $Y = mX + b$ que se exhibe en la Tabla 4.9, los valores de X y de Y obtenidos a partir de este arreglo se exponen en la Gráfica # 9 la cual

manifiesta un comportamiento casi lineal, por lo que el intervalo para aplicar la regresión lineal fue de 99.9 % en peso a 90 % en peso de nylon 6 (Tabla 4.10).

La pendiente obtenida fué positiva y con un valor de $m = 1.6193 \times 10^2$, y con un parámetro de interacción $X_{AB} = 7.43 \times 10^{-4}$, obteniéndose un coeficiente de correlación de 0.984.

Para fines de comparación entre los dos arreglos se presenta la Tabla 4.4.1

Tabla 4.4.1

MODELO PARA DOS POLIMEROS CRISTALINOS			
Primer arreglo		Segundo arreglo	
Coef. de corr.	X_{AB}	Coef. de corr.	X_{AB}
0.99017	8.044×10^{-4}	0.9848	7.43×10^{-4}

El coeficiente de correlación para el primer arreglo es más aceptable que el segundo arreglo, aunque el X_{AB} es más cercano a cero.

Los dos X_{AB} a partir de este modelo sugieren compatibilidad.

- Modelo para un polímero cristalino y uno amorfo (Ecuación de Nishi Wang)

Primer arreglo

Este arreglo se exhibe en la Tabla 4.11 donde se obtienen valores de X y de Y a partir del arreglo $Y = mX$ y que se exponen en la Gráfica # 11, la cual obedece a varias pendientes, por lo que se escogió un subintervalo que va desde 100 % en peso a 99 % en peso de nylon 6 y aplicando una regresión lineal en este subintervalo se obtuvo una pendiente positiva con un coeficiente de correlación de 0.9569. La $m = -BV_{BU}/\Delta H_{BU}^C = 1.740307$, donde B es la densidad de energía de

interacción. El valor de $X_{AB} = BV_{AU}/RT = -0.01585$. La tendencia de la pendiente después de ajustar los datos se visualiza en la Gráfica # 12.

El valor obtenido de X_{AB} no es un valor tan pequeño como en los anteriores, pero es un valor negativo. Esto infiere compatibilidad.

- Modelo para un polímero cristalino y uno amorfo (Ecuación de Nishi Wang)

Segundo arreglo

El arreglo propuesto se encuentra en la Tabla 4.13, este es del tipo $Y = mX + b$.

Los valores de X y de Y se plasman en la Gráfica # 13, en ella se distinguen varias pendientes por lo que el subintervalo escogido para aplicar una regresión lineal fué de 100 % en peso a 99 % en peso de nylon 6, obteniendo un coeficiente de correlación de 0.9182 con una pendiente positiva.

El valor de $m = -BV_{BU}/\Delta H_{BU}^C = 2.4700$

El parámetro de interacción $X_{AB} = BV_{AU}/RT = -0.2250$

La tendencia de la pendiente así como las datos ajustados se verifican en la Gráfica # 14.

Para fines de comparación entre estos dos arreglos se expone la siguiente tabla:

Tabla 4.5.1

MODELO PARA DOS POLIMEROS CRISTALINOS			
Primer arreglo		Segundo arreglo	
Coef. de corr.	X_{AB}	Coef. de corr.	X_{AB}
0.95692	-0.01585	0.91825	-0.0225

El mejor coeficiente de correlación lo tiene el primer arreglo; el valor más pequeño de X_{AB} es el segundo, entonces este, está más alejado de cero.

El X_{AB} crítico Tabla 4.15 tiene un valor de 0.49525, este valor de X_{AB} crítico es el más grande que todos los anteriores.

Cuando un parámetro de interacción es más pequeño que el crítico entonces hay posibilidades de miscibilidad, aunque en nuestro caso, no hay miscibilidad, solo compatibilidad.

Una tabla general de los distintos modelos con sus respectivos arreglos es la siguiente:

Tabla 4.6.1

MODELOS							
	MEZCLA DE DOS POLIMEROS CRISTALINOS (Modificación Flory y Hugins)		MEZCLA DE UN POLÍMERO CRISTALINO Y UNO AMORFO (Modificación Flory y Hugins)		MEZCLA DE UN POLÍMERO CRISTALINO Y UNO AMORFO (Ec. Nishi Wang)		X_{AB} CRITICO
Arreglo	1er	2do.	1er	2do.	1er	2do.	
R	0.934	0.934	0.9901	0.9848	0.95692	0.91825	
X_{AB}	1.071	1.071X	8.044	7.43	-0.01585	-.0225	0.495
	X 10-6	10-6	X10 -4	X10 -4			

El inconveniente para el primer modelo en sus dos arreglos son los pocos datos tomados para la regresión por lo que se descartó para describir la región de miscibilidad. En el tercer modelo también se usaron pocos valores por lo que se sugiere que el mejor modelo que describe el comportamiento de miscibilidad es el segundo (Modelo para un polímero cristalino y uno amorfo, modificación a la ecuación de Flory y Huggins) en su primer arreglo por tener el coeficiente de correlación más alto, además de que el parámetro de interacción obtenido a partir de este es pequeño, este valor no es cero, por lo tanto hablando termodinámicamente las mezclas no son miscibles en la región propuesta pero son compatibles.

DENSIDAD.

Con respecto a la densidad de las muestras cuyos resultados están en la Tabla 4.18 a las cuales no se les hizo ningún tratamiento para eliminar la posible humedad, presentaron una tendencia de aumento en la densidad al ir aumentando la cantidad de nylon 6, la tabla muestra todo el intervalo de composiciones, esta tendencia es observable en la Gráfica # 15.

Existe una tendencia semejante para los datos que se exhiben en la Tabla 4.19, estas muestras fueron tratadas térmicamente por 4 hrs. a 80 °C, las densidades presentadas fueron menores que las que contenía la Tabla 4.18, esto es debido a la disminución en el contenido de agua en las muestras.

En la Tabla 4.20 el intervalo presentado es de 100 % en peso a 90 % en peso de nylon 6, en el cual, la densidad aumenta al aumentar la cantidad de nylon 6 a la mezcla. Esta característica contribuye al aspecto de la miscibilidad.

CAPITULO V

CONCLUSIONES

- Los valores de X_{AB} obtenidos de los tres modelos en sus dos arreglos son diferentes de cero , por lo tanto, estrictamente en termodinámica las mezclas no son miscibles pero son muy cercanas a cero , por lo cual para fines prácticos el sistema es compatible.
- El modelo que mejor describe el comportamiento en la región considerada como miscible es el de la Mezcla de un polímero cristalino y uno amorfo (Modificación a la ecuación de Flory y Huggins) en su primer arreglo propuesto en este estudio tomando el criterio de Chen Li y Huang, por tener el mejor coeficiente de correlación así como un valor de parámetro de interacción pequeño y cercano a cero, aclarando que el valor obtenido solo indica compatibilidad.
- Con respecto a cada uno de los termogramas obtenidos por calorimetría diferencial de barrido se obtiene una sola T_m la cual tiene un valor intermedio entre la T_m° del nylon 6 y la T_m° del nylon 6-12, lo cual implica compatibilidad.
- Los resultados del cálculo de la Energía Libre de Gibbs fueron valores pequeños aunque no negativos, por lo anterior demuestra compatibilidad en el sistema propuesto.
- El X_{AB} crítico fué un valor menor al de los obtenidos por los diferentes arreglos de los tres modelos propuestos lo cual infiere mayor compatibilidad en el sistema propuesto.

- La densidad aumenta al agregar nylon 6 a la mezcla lo cual contribuye al comportamiento de miscibilidad. En otras palabras al agregar nylon 6-12 a la mezcla la densidad disminuye. La contribución que hace el nylon 6-12 a la mezcla es de agregar cadenas más hidrocarbonadas que la del nylon 6, que disminuye el contenido de agua al hacer la mezcla.
- Por los resultados obtenidos de compatibilidad en este estudio, es posible reutilizar el nylon 6 con nylon 6-12 en forma de mezclas, con el objeto de evitar un problema más de desechos que provocan contaminación.

Lista de símbolos y abreviaturas.

ΔG	Energía libre de Gibbs (J/mol)
ΔG_M	Energía libre de Gibbs de mezclado (J/mol)
ΔH_{AU}^C	Entalpía de fusión de la unidad repetitiva del polímero A (J/mol)
ΔH_{BU}^C	Entalpía de fusión de la unidad repetitiva del polímero B (J/mol)
ΔH_{N6}	Entalpía de fusión del nylon 6 (J/mol)
ΔH_{N6-12}	Entalpía de fusión del nylon 6-12 (J/mol)
ΔS_{AU}^C	Entropía de fusión de la unidad repetitiva del polímero A (J/mol)
ΔS_{BU}^C	Entropía de fusión de la unidad repetitiva del polímero B (J/mol)
Φ_A	Fracción volumen del polímero A (adimensional)
Φ_B	Fracción volumen del polímero B (adimensional)
Φ_{N6}	Fracción volumen del nylon 6 (adimensional)
Φ_{N6-12}	Fracción volumen del nylon 6-12 (adimensional)
μ_{AU}	Potencial químico de la unidad repetitiva del polímero A (J/mol)
μ_{BU}	Potencial químico de la unidad repetitiva del polímero B (J/mol)
μ_{AU}^0	Potencial químico de la unidad repetitiva del polímero A puro (J/mol)

μ_{BU}°	Potencial químico de la unidad repetitiva del polímero B puro (J/mol)
R	Constante de los gases ideales (J/K mol)
Super	Polímero en estado cristalino
índice c	
Tm°_A	Temperatura de fusión del polímero A puro(K)
Tm°_B	Temperatura de fusión del polímero B puro (K)
Tm	Temperatura de fusión de la mezcla (K)
X_A	Grado de polimerización del polímero A (adimensional)
X_B	Grado de polimerización del polímero B (adimensional)
X_{AB}	Parámetro de interacción del polímero A con B (adimensional)
$X_{N6 / N6-12}$	Parámetro de interacción del nylon 6 con nylon 6-12 (adimensional)

BIBLIOGRAFIA

- ¹ MORRISON, R.T., BOYD, R.N., QUIMICA ORGANICA, FONDO EDUCATIVO. INTERAMERICANO, México, (1987).
- ² BRAND, J., IMMERGUT, E.H. HANDBOOK OF POLYMERS, John Wiley and Sons's, New York (1975).
- ³ MATERIALES PLASTICOS, BOLETIN ESPECIAL, INSTITUTO DE PLANEACION Y DESARROLLO S.A. (IPD), 1992.
- ⁴ RODRIGUEZ, Ferdinand., PRINCIPIOS DE SISTEMAS POLIMERICOS. Ed. MANUAL MODERNO., México, (1982).
- ⁵ SHAW, M.T., POLYMER ENGINEERING AND SCIENCE, 22, No. 2, 115 (1982)
- ⁶ MARK, F. Herman., BIKALES, M. Norbert., ENCYCLOPEDIA OF POLYMER SCIENCE AND ENGINEERING, John Wiley and Son's, New York, vol. 3, (1975).
- ⁷ CASTELLAN, Gilbert W., FISICOQUIMICA, Ed. SITESA ADISON WESLEY IBEROAMERICANA, México, (1991).
- ⁸ R.L., SCOTT, CHEM. PHYS., 17, 279 (1949)
- ⁹ PAUL, D.R., NEWMAN S., POLYMER BLENDS. VOL. I Y II ACADEMIC PRESS INC., New York (1978).
- ¹⁰ OLAGOKE, Olabisi., LLOYD, M. Robeson. POLYMER / POLYMER MISCIBILITY, Ed. ACADEMIC PRESS INC. EUA c. 1979
- ¹¹ CHEN Li, HUANG Yuhui et al CHINESE JOURNAL OF POLYMER SCIENCE, 10, No. 4, 294, (1992)
- ¹² American Society for Testing and Materials, Annual Book of ASTM Standards, D1505-85, 1990.
- ¹³ ELLIS, T.S. MACROMOLECULES, 22, No. 2, 742-753, (1989)
- ¹⁴ Mc NAUGHTON J.L., MORTIMER C.T., DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY, Butterworths, USA 1975.
- ¹⁵ ELLIS, Thomas S., POLYMER, 33, No. 7, 1469-1476, (1992).
- ¹⁶ ELLIS, Thomas S., MACROMOLECULES, 24, No. , 3845-3852, (1991)
- ¹⁷ DEOPURA, B.L., SENGUPTA A.K., POLYMER COMUNICATIONS, 24, 287-288. (1983)
- ¹⁸ KALFOGLOU, N.K., SOTIROPOULOU, D.D., EUR. POLYM J., 24, No. 4, 389-394 (1988).

- ¹⁹ NELSON, W.E., NYLON PLASTICS TECHNOLOGY Ed. NEWNES BUTTERWORTHS USA, 1976.
- ²⁰ MANSON, SPERLING. POLYMER BLENDS AND COMPOSITIES Ed. PLENUM PRESS N.Y., 1981.
- ²¹ STRUCTURE AND PROPERTIES OF ORIENTED POLYMERS. Ed. APPLIEA SCIENCE PUBLISHERS LTD. LONDON, 1975.
- ²² CORTINA, Z. Horacio, TESIS DISEÑO, CALCULO, CONSTRUCCION, CALIBRACION Y USO DE UNA COLUMNA DE GRADIENTE DE DENSIDAD PARA EMPLEARSE CON SISTEMAS POLIMERICOS. UNAM, 1995.
- ²³ IBARRA, H.M. Angel TESIS OBTENCION Y CARACTERIZACION TEORICA EXPERIMENTAL DE PROPIEDADES FISICOQUIMICAS DE MEZCLAS NYLON 6 Y NYLON 6-12, UNIVERSIDAD AUTONOMA DEL ESTADO DE MEXICO 1993.