

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

UTILIZACION DE LOS RESIDUOS DE
LA POLIMERIZACION DEL NYLON 6.6.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE

INGENIERA QUIMICA

P R E S E N T A :

RITA GUADALUPE AVENDAÑO LOPEZ

MEXICO, D. F.

1994

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO

Presidente: Dra. Patricia Quintana Owen.
Vocal: Dr. Víctor Manuel Castaño Meneses.
Secretario: Dra. Ma. Elena Villafuerte y Castrejón.
1er. Suplente: Fis. Lauro Bucio Galindo.
2o. Suplente: M. en C. Irene Hiroko Arita Watabe.

Sitio donde se desarrolló el tema:

Instituto de Física, UNAM.

Dpto. de Física Aplicada y Tecnología Avanzada

Asesor del Tema:

Dr. Víctor Manuel Castaño Meneses

Supervisor Técnico:

M.en C. Alberto Alvarez Castillo

Sustentante:

Srita Rita Guadalupe Avendaño López

Castano
Alvarez
Avendaño
9.

Quiero dedicar este trabajo a:

Mi madre con todo mi cariño por su amor y comprensión y por todo lo que me ha dado hasta ahora.

A la memoria de mi padre con amor y respeto.

A mis hermanos con muchísimo cariño por el amor y apoyo que me han demostrado siempre. Por que son parte de mi formación como persona.

Especialmente a mi hermano Evaristo por su ejemplo y el apoyo que me ha brindado siempre.

A la familia Fabián Avendaño con muchísimo cariño.

RITA GUADALUPE.

AGRADEZCO ESPECIALMENTE A :

Dr. Víctor Manuel Castaño Meneses por su valiosa dirección y apoyo en la realización de esta tesis. Gracias.

M. en C. Alberto Alvarez Castillo por sus aportaciones y acertada dirección en el desarrollo de esta tesis. Gracias.

Todas las pesrsonas que de alguna manera participaron en la realización de este trabajo.

CONTENIDO.

	Pag.
1. INTRODUCCION.	1
1.1. Introducción.	1
1.2. Materiales Compuestos.	2
1.2.1. Compósitos Fibrosos.	4
1.2.2. Compósitos Laminares.	5
1.2.3. Compósitos Particulados.	5
2. CARACTERISTICAS Y PROPIEDADES DEL NYLON 6,6 Y LA RESINA POLIESTER.	5
2.1. Introducción.	5
2.2. Poliamidas.	9
2.2.1. Propiedades Físicas.	12
2.2.2. Propiedades Mecánicas.	13
2.3. Nylon 6,6.	15
2.3.1. Acido Adípico.	15
2.3.2. Hexametilendiamina.	16
2.4. Preparación del Nylon 6,6.	18
2.4.1. Propiedades del nylon 6,6.	20
2.5. Resina Poliéster.	24
2.5.1. Preparación.	25
2.5.2. Polimerización de la resina poliéster.	26

3. SEPARACION Y CARACTERIZACION DE LOS OLIGOMEROS.	30
3.1. Introducción.	30
3.2. Técnica de separación de los oligómeros del nylon 6,6.	31
3.3. Caracterización de los oligómeros.	36
3.3.1. Espectroscopía Infrarroja.	36
3.3.2. Calorimetría Diferencial de Barrido.	39
4. PREPARACION Y CARACTERIZACION DE MEZCLAS DE OLIGOMEROS DE NYLON 6,6 Y RESINA POLIESTER.	41
4.1. Preparación de mezclas.	41
4.2. Preparación de moldes.	42
4.3. Propiedades Mecánicas.	43
4.3.1. Deformación.	44
4.3.2. Esfuerzo.	45
4.3.3. Esfuerzo de fluencia.	46
4.3.4. Dureza.	46
4.3.5. Tenacidad.	47
4.4. Ensayo de Tensión.	47
4.5. Ensayo de Impacto.	50
4.6. Microscopía Electrónica de Barrido.	51
4.6.1. Principios Básicos.	52

5. RESULTADOS.	54
5.1. Caracterización de los Oligómeros.	54
5.1.1. Espectroscopía Infrarroja.	54
5.1.2. Calorimetría diferencial de Barrido.	55
5.1.3. Contenido de Sólidos.	57
5.2. Caracterización de las Mezclas.	58
5.2.1. Ensayo de Tensión.	58
5.2.2. Ensayo de Impacto.	64
5.2.3. Calorimetría Diferencial de Barrido.	66
5.2.4. Microscopía Electrónica de Barrido.	72
6. CONCLUSIONES.	79
7. REFERENCIAS.	83

UTILIZACION DE LOS RESIDUOS DE LA POLIMERIZACION DEL NYLON 6,6.

1. INTRODUCCION.

Uno de los hechos más relevantes de nuestro tiempo es el auge que ha tomado la ecología, es de vital importancia la preservación del medio ambiente. Como resultado de esta situación tan preocupante se ha implementado una normatización para controlar los desechos industriales con la finalidad de abatir la contaminación existente.

Los residuos más peligrosos debido a su toxicidad y alta reactividad son los residuos de las polimerizaciones industriales (oligómeros) debido a que son reactivos en estado latente esperando reaccionar cuando las condiciones sean favorables.

Dentro del contexto de desechos industriales y su repercusión en la preservación ecológica, es de vital importancia separar los sólidos suspendidos en las aguas de desecho, producto de la polimerización, para evitar la contaminación que generan este tipo de industrias. Con esto se pretende contribuir a solucionar el problema de la contaminación ambiental.

El objetivo del presente trabajo es precisamente la utilización de los oligómeros que resultan de la polimerización del nylon 6,6 de la Compañía Du Pont para elaborar un material compuesto, tomando

como elemento matriz a la resina poliéster comercial clave M-70, y como material de refuerzo los oligómeros del nylon 6,6.

1.1.MATERIALES COMPUESTOS.

Muchas de las tecnologías modernas requieren materiales con combinaciones inusuales de propiedades que no se consiguen de los materiales convencionales. La mayoría de los materiales que aparecen en la naturaleza obtienen sus magníficas propiedades de dos o más componentes. Así por ejemplo, muchos tejidos del cuerpo, que tienen una alta resistencia combinada con una enorme flexibilidad, están hechos de fibras resistentes tales como el colágeno, embebidas en una matriz de menor rigidez. Las fibras se alinean de tal manera que proporcionan una rigidez máxima en la dirección de mayores cargas y son capaces de deslizarse unas sobre otras para que el tejido sea muy flexible.

La mayor parte de los materiales utilizados en ingeniería son también combinaciones de dos o más fases dispersas en escala microscópica para obtener propiedades óptimas. La resistencia y la dureza de las aleaciones metálicas y los plásticos ingenieriles se consiguen combinando fases de gran resistencia con fases dúctiles y tenaces.

Cuando se combinan adecuadamente dos de estos materiales, se forma un material denominado "compósito" (término usado como traducción del inglés: composite), cuyas propiedades combinan las cualidades de ambos componentes.^[1]

La industria de estos materiales es nueva, ha habido un rápido crecimiento en el uso de materiales reforzados con fibra en aplicaciones ingenieriles en los últimos años y todo indica que esto continuará. El rápido crecimiento se ha alcanzado principalmente por el reemplazamiento de los materiales tradicionales, en principio los metales.^[2]

En la formación de los compósitos se produce una mezcla de distintas fases (considerando como fase a una porción del material que es homogénea, distinta físicamente y mecánicamente separable, y donde dicho material presenta una composición química y una estructura dada). Por lo general, suele llamarse matriz a la fase continua, mientras que la fase discontinua se le llama material de refuerzo.

El concepto de un sólido consistente en una fase continua y una fase discontinua conduce a una clasificación simple de los diferentes tipos de compósitos.^[3]

- 1) Compósitos Fibrosos
- 2) Compósitos Laminares
- 3) Compósitos particulados

1.1.1. Compósitos Fibrosos.

La resistencia mecánica de los materiales aumenta notablemente si al material se le da forma de fibra. Los compósitos fibrosos se basan precisamente en este principio; al material de refuerzo se le da forma de fibra, por lo que se espera un aumento en la resistencia del material. Una gran cantidad de compósitos fibrosos utilizan como matriz a algún polímero. Los polímeros son poco rígidos y bastante dúctiles; las cerámicas y los vidrios son, por el contrario, materiales rígidos y fuertes, pero muy frágiles. En los compósitos fibrosos se aprovecha la gran dureza de las cerámicas y se evita que se fracturen repentinamente al darle forma de fibra, con lo que la falla del material se vuelve progresiva. Al mezclar la matriz polimérica con las fibras se obtiene un material mucho más resistente y ductil; la matriz polimérica, la cual es ductil protege a las fibras contra fracturas por lo que el compósito presenta mayor resistencia.

El mayor atractivo que presentan los compósitos fibrosos radica en el hecho de que, frecuentemente, se obtiene una gran ganancia extra en la propiedad final del material. La tenacidad es un ejemplo.⁽¹⁾

1.1.2. Compósitos Laminares.

Cuando se necesita que un objeto aplanado demuestre buenas propiedades en todas direcciones, debe elegirse un compósito laminar, constituido por capas de los materiales que intervengan en la manufactura. Un ejemplo es el triplay^[1], integrado por hojas de madera sobrepuestas de modo que la dirección longitudinal de cada una esté en ángulo recto con las láminas contiguas, ligadas con un polímero termoestable. Cuando un tejido (de algodón, papel, fibras de vidrio, asbesto, etc.) se usa como lámina individual, una técnica similar de ligado produce los plásticos laminados, que poseen la rigidez de un plástico y la excelente resistencia dada por el refuerzo transmitido por el tejido.

1.1.3. Compósitos Particulados.

Los compósitos particulados resultan de mezclar sílice, pedacitos de vidrio, o inclusive arena a un polímero durante el procesamiento. Estos materiales resultan mucho menos eficientes para aumentar la dureza. Además existe solo una pequeña ganancia en rigidez y tenacidad, comparados con los compósitos fibrosos. Su principal atractivo radica en su bajo costo y en su buena resistencia al desgaste.

CAPITULO 2.

CARACTERISTICAS Y PROPIEDADES DEL NYLON 6,6 Y RESINA POLIESTER.

2.1. INTRODUCCION.

Las macromoléculas, tanto naturales como sintéticas deben su gran tamaño al hecho de que son polímeras (del griego: muchas partes); es decir cada una de ellas esta formada por muchísimas unidades más simples -todas idénticas, o al menos, químicamente similares-, unidas entre si de un modo regular. A este proceso de unión de muchas moléculas pequeñas para dar origen a moléculas muy grandes se le conoce como polimerización. Los compuestos simples con los que se hacen los polímeros se llaman monómeros. Existen diferentes tipos de polimerización, de acuerdo a la forma en que se unan las moléculas:^[4]

1. Polimerización por condensación, es aquella en la cual las unidades que se repiten estan unidas por medio de enlaces de valencia que resultan de la eliminación de grupos sencillos, tales como H_2O , HCl y NH_3 .

2. Polimerización por adición, es aquella en la cual las unidades que se repiten estan unidas por medio de enlaces de valencia asociados a no saturación; por ejemplo, enlaces dobles o triples.

Generalmente se conocen cuatro grupos de polímeros de interés:

1. Termoplásticos
2. Termofijos
3. Elastómeros
4. Polímeros naturales.

Aunque sus propiedades difieren enormemente, todos los polímeros están formados por moléculas de gran tamaño. Estas moléculas se encuentran unidas mediante enlaces débiles, ya sea por fuerzas de Van der Waals o por enlaces de hidrógeno. Pueden presentarse también entrecruzamientos entre las moléculas, lo cual significa un aumento adicional en las fuerzas de enlace. El punto de fusión de los enlaces débiles es bajo, no muy lejos del valor de la temperatura ambiente (en el caso de los polímeros lineales).

El más común de los polímeros termoplásticos es el polietileno. A este tipo de polímeros se les conoce como polímeros lineales, no se presentan entrecruzamientos entre las moléculas. Debido a lo anterior, al calentar el polímero tiende a ablandarse, los enlaces secundarios mediante los cuales se encuentran unidas las moléculas, se funden y el polímero tiende a fluir como un líquido viscoso.

Los polímeros termofijos conocidos también como resinas, resultan de la mezcla de dos componentes (una resina y un endurecedor), los cuales reaccionan y endurecen, ya sea a

temperatura ambiente o por calentamiento. El polímero resultante presenta por lo general una gran cantidad de entrecruzamientos, lo cual permite que el polímero tenga una fuerza de unión mayor. Dichos entrecruzamientos se forman durante la polimerización, por lo que la estructura del polímero es casi siempre amorfa. Cuando el polímero es sometido a calentamiento, los enlaces secundarios se funden y el módulo elástico del polímero disminuye de valor; sin embargo los entrecruzamientos impiden que el polímero se funda y se presente flujo viscoso. Al fundirse los enlaces secundarios, el polímero se convierte en elastómero. Si el polímero se sigue calentando, llega a un punto en el que se descompone.

Los polímeros termofijos más comunes son las resinas epóxicas y las resinas poliéster, los cuales son ampliamente usados como matrices en polímeros reforzados con fibras.⁽¹⁾

Los elastómeros, también conocidos como hules, son en su mayoría polímeros lineales con ocasionales entrecruzamientos. A temperatura ambiente, los enlaces secundarios han desaparecido, por lo que son precisamente, dichos entrecruzamientos los que mantienen al material unido, sin que se presente flujo viscoso. Los entrecruzamientos permiten además que el material tenga una especie de memoria, tal que al someterle a una carga, regrese a su forma original cuando dicha carga sea retirada. Esto permite que el polímero pueda ser deformado en altos porcentajes y sin embargo mantener su forma original.

Los polímeros naturales pueden ser cualquiera de los anteriores tipos de polímeros, la única condición es que exista en la naturaleza. Existe una gran cantidad de polímeros naturales: el hule, la celulosa, la lignina, los componentes de la madera y paja, así como las proteínas (lana y seda).

2.2. POLIAMIDAS

Las poliamidas son los polímeros de condensación más estudiados y que han alcanzado mayor desarrollo industrial. Las investigaciones que condujeron a la producción de fibras sintéticas a partir de las poliamidas comenzaron alrededor de 1928, cuando W.H. Carothers emprendió una serie de investigaciones acerca de los fundamentos de los procesos de polimerización.^[5]

El número teórico de posibles resinas es bastante grande, basándose en las reacciones de condensación de ácidos dicarboxílicos y diaminas o la polimerización de lactamas; sin embargo solo un pequeño número es comercialmente importante. Los nylons (la palabra nylon no es una marca comercial, sino un término genérico adoptado para denominar a las poliamidas sintéticas hilables) son polímeros caracterizados por el grupo amida (-CONH-) como parte de la cadena polimérica. Químicamente los nylons pueden ser divididos en dos tipos:^[6]

a) Aquellos que se obtienen a partir de una amina y un ácido dicarboxílico.

b) Aquellos que se obtienen de un ϵ -aminoácido.

Es interesante el hecho de que se puedan obtener miles de condensados, cuyas propiedades dependen de la estructura química de los intermediarios. Los únicos productos que han alcanzado, hasta ahora, importancia en la fabricación en gran escala son los polímeros nylon 6,6, 6, 6,10 y 11.

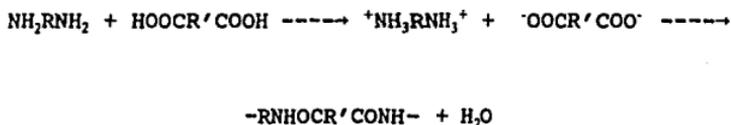
Para expresar la composición química de las poliamidas se emplea un sistema numérico muy práctico; una combinación de dos cifras indica una poliamida obtenida a partir de una diamina y un ácido carboxílico, y cada cifra indica el número de átomos de carbono que tienen respectivamente las cadenas de la diamina y del ácido; primero se escribe el número referente a la diamina. Cuando la poliamida se deriva de un ϵ -aminoácido se indica con una sola cifra, que también indica el número de átomos de la cadena.^[7]

La poliamidación se puede llevar a cabo por diferentes métodos, pero todos ellos se fundan en reacciones orgánicas destinadas a producir grupos $-\text{CONH}-$. Estos métodos son:^[8]

a) Reacción directa de la diamina y el ácido dicarboxílico:



b) Formación de la sal antes de la condensación:



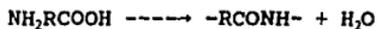
c) Reacción de la diamina con un éster de arilo o alquilo del ácido dicarboxílico:



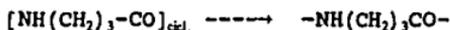
d) Reacción del derivado de formilo de la diamina con el ácido dicarboxílico:



e) Condensación directa de un aminoácido:



f) Ruptura de un anillo de lactama:



g) Reacción de un diisocianato con un ácido dicarboxílico:



De todas estas las más importantes son b), e) y f), las únicas que han alcanzado importancia indiscutible en la producción industrial.

2.2.1. Propiedades Físicas.

Las propiedades físicas y mecánicas de las poliamidas son controladas en gran parte por la cristalización de estos polímeros. La cristalinidad implica punto de fusión; y las poliamidas tienen puntos de fusión bien definidos. Los nylons de las diaminas y de los diácidos son diferentes a los nylon derivados de las lactamas en la orientación del grupo amida a lo largo de la cadena polimérica; y esto, lleva a una diferencia en el punto de fusión de 20°C de unos con otros.

La concentración del grupo amida en el polímero nylon afecta la absorción de agua por este polímero, dado que el agua se asocia con los grupos amida en las áreas amorfas. Esta asociación de agua con el grupo amida es esencialmente un remplazamiento de amida-enlace de hidrógeno amida con una amida-enlace hidrógeno agua. La absorción del agua por la poliamida varía con el contenido del grupo amida en la cadena polimérica.

Una de las propiedades deseables en los termoplásticos de ingeniería es ilustrada por la resistencia de las poliamidas a los solventes. El enlace de hidrógeno es el principal factor controlante de esta propiedad. El enlace debe ser remplazado o roto en el proceso de disolución. Los buenos solventes de los nylons que tienen alto contenido de grupos amida (nylon 6,6 y nylon 6) son los ácidos fuertes (H_2SO_4 , conc., HBr , CCl_3COOH , etc.), estos protonan el átomo de nitrógeno de la amida e impiden enlaces de hidrógeno; el ácido fórmico concentrado, fenoles, compuestos fluorados forman fuertes enlaces de hidrógeno con el grupo amida. Algunas soluciones de sales inorgánicas son solventes de las poliamidas o son absorbidas por ellas.

2.2.2. Propiedades Mecánicas.⁶¹

Las poliamidas fueron diseñadas como termoplásticos de ingeniería para reconocer sus propiedades mecánicas superiores, especialmente a temperaturas elevadas. Estas propiedades son primeramente el resultado de la cristalización parcial de las poliamidas. Los polímeros amorfos por encima de su temperatura de transición vítrea, (T_g) son fluidos o elásticos.

Las poliamidas son susceptibles a la oxidación en la superficie en aire a elevadas temperaturas con acompañamiento de pérdida de sus propiedades mecánicas (resistencia a la tensión, elongación, impacto, etc.). Esta reacción de oxidación no es importante en

muchas aplicaciones, pero limita aplicaciones que involucran grandes exposiciones a temperaturas de 75 a 85°C. Si se adicionan sales de cobre como estabilizador el uso de las poliamidas a elevadas temperaturas es permisible.

El control de la cristalización de los nylons puede ser al menos un control parcial de las propiedades mecánicas. Aquellos nylons que cristalizan rápidamente tales como el nylon 6,6 y el nylon 6, tienen una alta resistencia y aquellos que cristalizan con alguna dificultad, como el nylon 6,9 y sus copolímeros, son más dúctiles. Similarmente puede obtenerse dentro de un tipo de poliamida, un amplio intervalo de propiedades mecánicas por el control del grado de cristalinidad.

La alta cristalinidad da como resultado gran estabilidad dimensional (resistencia/módulo) y baja ductibilidad (elongación/resistencia al impacto), con esferulitas pequeñas se tiene como resultado una alta resistencia y baja elongación. Afortunadamente ambos parámetros pueden ser controlados por la presencia o ausencia de agentes de nucleación.^[6]

Aunque las propiedades mecánicas de los nylons semicristalinos son útiles siempre a elevadas temperaturas, tienen más demanda las aplicaciones que requieren de alta estabilidad dimensional, alta resistencia a la tensión y módulo elevado. Esto se lleva a cabo por la adición de una gran cantidad de agentes inorgánicos reforzantes

como minerales y/o fibra de vidrio. Para hacer efectivo el reforzamiento el agente reforzante debe ser químicamente enlazado a la matriz del nylon.^[6]

2.3. NYLON 6,6.

La poli(hexametilenadipamida), nylon 6,6 es la poliamida de mayor importancia comercial, es ampliamente usada en fibras y plásticos. Los intermediarios del nylon 6,6 son el ácido adípico y la hexametildiamina. El ácido adípico es el principal intermediario para la obtención del nylon 6,6, por que además de ser el componente ácido del polímero, tiene importancia en la obtención de la diamina.^[7]

2.3.1. Acido adípico, $[\text{COOH}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}]$.

El ácido adípico puede obtenerse de un gran número de sustancias químicas, entre ellas benceno, fenol, ciclohexano, ciclohexanol, ciclohexanona, acetileno, tetrahidrofurano, etc.^[8] Un proceso comercial comprende la oxidación de ciclohexano por el aire hasta una mezcla de ciclohexanona y ciclohexanol. La mezcla se oxida a ácido adípico por tratamiento catalítico con ácido nítrico. Es indispensable que el ácido adípico empleado en la poliamidación sea completamente puro y, sobre todo este libre de indicios metálicos procedentes de la fase de oxidación de los catalizadores empleados,

tampoco debe contener ácidos monobásicos o dibásicos que se pueden formar al mismo tiempo que el ácido adípico , durante la oxidación. El mejor sistema de purificación es el de cristalización a partir de una disolución de agua caliente.^[7]

2.3.2. Hexametildiamina, $[H_2N(CH_2)_6NH_2]$.

La hexametildiamina puede prepararse a partir del ácido adípico por deshidratación catalítica en presencia de amoníaco, para dar adiponitrilo, seguida de una hidrogenación. Puede hacerse también a partir de acetileno, tetrahidrofurano y butadieno.^[8]

La diamina se aísla fácilmente y se purifica por destilación en vacío y como en el caso del ácido adípico, es esencial que sea muy pura; es importante la eliminación de las iminas por que provocan la ramificación de las cadenas o actúan como centros de terminación. La diamina es sólida a temperatura ambiente y se decolora fácilmente si se almacena al aire, se suele conservar en metanol o en agua.^[7]

A continuación se presentan algunas propiedades de los intermediarios del nylon 6,6 en la tabla 2.1.^[9]

	Acido Adípico	Hexametilendiamina
Forma	Cristales monoclínicos blancos	Cristales blancos
Punto de fusión, °C	152	40.87
Punto de ebullición, °C	265 a 100mmHg	200 a 760mmHg 132 a 90mmHg 82 a 10mmHg
Densidad, g/cm ³	1.37 (sólido)	0.847 (líquido)
Constante de ionización	$k_1=4.6 \times 10^{-6}$ a 18°C $k_2=3.6 \times 10^{-6}$ a 18°C	$k_2=2.2 \times 10^{-4}$ a 25°C
solubilidad	En agua: 2.8g/100g a 25°C 145g/100g a 100°C En metanol: 32g/100g a 28°C En acetona: 5g/100g a 25°C	En agua: 960g/100g a 30°C En metanol: 400g/100g a 20°C

Tabla 2.1. Propiedades de los intermediarios del nylon 6,6.

2.4. PREPARACION DEL NYLON 6,6.

La consecución del equilibrio estequiométrico necesario para obtener polímeros de reacción por etapas de alto peso molecular se simplifica por la tendencia de la hexametildiamina y el ácido adípico a formar una sal 1:1, que puede aislarse debido a su baja solubilidad en metanol.^[5]

El primer paso en la preparación del nylon 6,6 encierra la formación, aislamiento y purificación de la sal de nylon. Esto asegura un balance de reactivos para la preparación del polímero de alto peso molecular.

Comercialmente el adipato de hexametildiamonio (sal 6,6) se prepara mezclando porciones estequiométricas de hexametildiamina y ácido adípico en agua, en la cual es 47% soluble a 18°C. La solución salina se decolorará entonces con carbón activado y se ajusta a una concentración adecuada (pH=7.6) antes del proceso de polimerización. A 9.5% de la sal en la solución acuosa se tiene un pH=7.6.^[5] Cuando se desea tener una sal cristalina se usa metanol, ya que la sal es insoluble a 25°C. La sal 6,6 forma cristales blancos monoclinicos en forma de diamante, su punto de fusión es de 190-191°C. La sal es regularmente estable cuando está seca o en solución a temperatura ambiente, la polimerización ocurre arriba de 200°C.

La conversión de la sal a polímero implica calentamiento a una temperatura a la cual ocurre la condensación de los grupos $-NH_2$ y $-COOH$, desprendiendo agua y formándose ligaduras $-CONH-$. La operación puede prevenir la pérdida del grupo amina de la sal cuando el vapor es eliminado durante el calentamiento, dado que, el balance adecuado de reactivos se mantiene y se alcanzan cadenas de alto peso molecular. La polimerización comercial del nylon 6,6 se controla por la temperatura y la composición de equilibrio del agua en la fusión.^[8]

En la práctica se ha establecido convenientemente adicionar una pequeña cantidad de reactivos monofuncionales para controlar la longitud de la cadena; por ejemplo 0.2 a 1.5 mol de ácido acético, el cual reacciona con el grupo $-NH_2$ y evita el crecimiento adicional, terminando la cadena.

El peso molecular promedio está dado por la ecuación siguiente:

$$M_n = 2 \times 10^6 / ([-COOH] + [-NH_2] + [\text{estabilizador}])$$

El peso molecular promedio del nylon 6,6 conteniendo 0.75 mol por ciento de ácido acético como estabilizador a $275^\circ C$ bajo una presión de 1 atm es aproximadamente 14000.

Para comenzar la polimerización se necesita una solución acuosa de sal al 10%, la cual se concentra primeramente por evaporación a presión atmosférica, aproximadamente al 60%, luego se carga a un

autoclave junto con ácido acético como estabilizador, de 0.6 a 1.2 moles, dependiendo de la alta o baja viscosidad que se quiera tener al final. Al elevarse la temperatura, el vapor generado purga el aire del recipiente. Después se aplica calor con todas las líneas de salida cerradas. La presión en el autoclave sube lentamente hasta alcanzar 250 psig.

Durante un periodo de calentamiento y de presión constante ocurre suficiente condensación que evita la volatilidad de la diamina. Además operando a 250 psig de presión el punto de ebullición del lote de polimerización sube lo suficiente evitando la precipitación del polímero en fase sólida, lo cual podría ocurrir luego que la sal comienza a polimerizar. Manteniendo una temperatura de 275°C la presión comienza a bajar lentamente hasta alcanzar la presión atmosférica. La experiencia ha hecho posible regular esta relación para evitar el enfriamiento del lote. Finalmente el lote se mantiene a presión atmosférica y a 270°C aproximadamente durante media hora, para permitir el escape del vapor de agua.^[7] Después se aplica nitrógeno a presión y se extruye el polímero en forma de una delgada cinta que se recoge en un volante, provisto de unos rociadores de agua fría. El exceso de agua se expulsa por medio de una tobera de aire; la cinta fría pasa a la cortadora, donde se corta en pequeños trozos (chips), estos se secan en una rejilla aplicando aire caliente .

2.4.1. Propiedades.^[5]

Como plástico, al igual que como fibra, se caracteriza por la combinación de elevada resistencia, elasticidad, tenacidad y resistencia a la abrasión. Las buenas propiedades mecánicas se conservan hasta los 150°C, aunque el límite más adecuado para su utilización como plástico es 125°C. A bajas temperaturas conserva bien la tenacidad y flexibilidad.

La resistencia del nylon 6,6 a los disolventes es buena; solamente los fenoles, cresoles y ácido fórmico disuelven al polímero a temperatura ambiente. El polímero se decolora en aire a temperaturas alrededor de 130°C y se degrada por hidrólisis a elevadas temperaturas.

El nylon 6,6 tiene un peso específico moderadamente bajo, 1.14. Su resistencia a la humedad es mediana, y esta actúa como plastificante aumentando su flexibilidad y dureza.^[5]

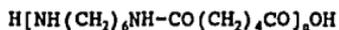
Algunas de las propiedades del nylon 6,6 se resumen en la siguiente tabla. Tabla 2.2.^[5]

Punto de fusión, °C	
En aire:	250
En nitrógeno:	265
Densidad, g/cm³ Fibra:	
Amorfo:	1.14
Cristalino:	1.09
	1.24
Flamabilidad, °C	532
Temperatura de transición vitrea, °C	50
Espectro infrarrojo, cm⁻¹	
Bandas cristalinas	936
	6536
Bandas amorfas	1139
	6757
-NH-	3310
	3300
	3100
	3075
-CH₂-	2930
	2925
	2860
-CONH-	1700
	1640
-CO-	1630
-CONH	1200
	730
	680
Solventes	-Acido acético concentrado conteniendo cloruro de calcio. -Alcohol bencílico caliente. -m-cresol. -Acido fórmico concentrado. -Metanol conteniendo cloruro de calcio o cloruro de zinc. -Acido nítrico concentrado. -Acido sulfúrico concentrado.

Tabla 2.2. Propiedades del nylon 6,6.

A continuación se presentan dos tablas con algunas propiedades de los oligómeros del nylon 6,6. (tabla 2.3. y 2.4.)^[9]

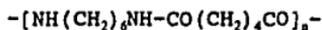
Oligómeros Lineales



n	Peso Molecular	Punto de fusión, °C
1	244.3	193
2	470.7	221-222
3	696.9	246-248
4	923.3	247-249
5	1149.5	247-250
10	2281.1	250-255

Tabla 2.3. Oligómeros Lineales.

Oligómeros Cíclicos



n	Peso Molecular	Punto de fusión, °C
1	236.3	254
2	452.6	243-249
3	678.9	235
4	905.3	273

Tabla 2.4. Oligómeros Cíclicos.

2.5. RESINA POLIÉSTER.

Por definición los poliésteres son productos de la reacción de ácidos dibásicos con alcoholes polihídricos. Los poliésteres insaturados se utilizan generalmente en forma de resinas líquidas, que se reticulan normalmente con un monómero polimerizable, como el estireno, cianurato de trialilo o ftalato de dialilo. En general los poliésteres insaturados son materiales baratos, que se trabajan fácilmente y tienen una capacidad ilimitada de coloración y estabilidad dimensional.^[10]

La resina poliéster es típicamente una solución de polímero poliéster insaturado disuelta en un monómero líquido insaturado, tal como el estireno para aumentar la reactividad. El grado de insaturación en el polímero poliéster y en el monómero líquido determinan la complejidad y características físicas de la red entrecruzada, aunque las propiedades tales como dureza, flexibilidad, resistencia térmica y otras pueden ser modificadas por sustitución con glicoles y ácidos dibásicos saturados en el polímero poliéster. Aunque otros monómeros insaturados pueden ser más reactivos en la mejora de propiedades específicas del plástico entrecruzado, el estireno se usa en las formulaciones comerciales.

2.5.1. Preparación.

La industria petroquímica abastece la mayor parte de los derivados funcionales usados para la manufactura de la resina poliéster. Los glicoles de bajo peso molecular son derivados casi exclusivamente de la oxidación del etileno y el propileno. Los ácidos aromáticos son producidos por la oxidación de xilenos y el anhídrido maléico por la oxidación del benceno. El monómero de estireno se obtiene a gran escala de benceno y etileno.

Inicialmente la resina poliéster insaturada fue una simple composición de propilenglicol, anhídrido maléico y anhídrido ftálico.⁽¹¹⁾ La molécula que se obtiene es como la siguiente:



donde el grupo reactivo es --CH=CH--

Esta molécula se mezcla con monómero de estireno, usado como diluyente, el cual tiene la fórmula: $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH=CH}_2$. A esta mezcla final se le conoce como resina poliéster. Esta formulación clásica ha permanecido esencialmente inalterable y es típica de muchos procesos industriales. Esta familia de resinas poliéster insaturadas es conocida como resina orto-ftálica o resina de usos generales.

Se han desarrollado nuevas familias de resinas poliéster por un proceso de sustitución con mejoras y propiedades especiales, características de ciertos constituyentes orgánicos. Los derivados aromáticos tales como el ácido isoftálico y tereftálico o dioles derivados de bisfenol dan como resultado un alto grado de dureza, rigidez y aumento en sus características térmicas. Los constituyentes alifáticos como el ácido adípico, 1,4 butanediol y dietilenglicol dan productos suaves y flexibles.⁽¹¹⁾

2.5.2. Polimerización de la Resina Poliéster.

A la resina poliéster solo basta agregarle una sustancia llamada catalizador o endurecedor para que se convierta en una masa compacta y transparente. Al ocurrir la polimerización, la resina, que es un líquido viscoso se convierte en un compuesto gelatinoso (desprendiendo gran cantidad de calor), hasta llegar a endurecerse y convertirse en un sólido. La reacción de polimerización es irreversible; es decir, el polímero no puede ablandarse con el calor o regresar a su estado líquido inicial. Sin embargo, no en todos los tipos de resina poliéster el procedimiento se limita únicamente a agregar el catalizador, pues existen algunas especies que requieren de la adición de un diluyente llamado monómero de estireno. Otras como las de color ambarino requieren, además de un promotor o acelerador.

A continuación se presentan las características de los compuestos que se utilizan en la polimerización de la resina:^[12]

1. Monómero de estireno, se utiliza en la resina para reducir la viscosidad de la misma. Es además, un agente de enlace molecular, es decir, favorece la reacción de polimerización al actuar como agente de enlace entre las moléculas de la resina.

La cantidad de monómero que suele agregarse a la resina depende esencialmente de que tan espesa este (densidad de la resina) y de su grado de viscosidad, pero en términos generales se recomienda una concentración de monómero entre un 20 y un 25% en peso.

Puede utilizarse, además, monómero de metili-metacrilato con lo cual se logra un compuesto resinoso de mayor transparencia. Este compuesto no debe exceder, en cantidad, a la proporción fijada de monómero de estireno. El exceso de monómero de estireno en la resina suele producir polímeros muy quebradizos, así como una opacidad mayor.

2. El catalizador o endurecedor es un líquido oleoso, de apariencia turbia. Se agrega a la resina en una proporción entre 1 y 1.5% en peso. Dicho catalizador tiene la función de iniciar la reacción de polimerización.

El tipo más común de catalizador empleado en la resina poliéster, es el peróxido de metil-etil cetona. (Los peróxidos presentan en forma genérica, la estructura R-O-O-R').

El catalizador se agrega a la resina en gotas, mezclándolo perfectamente. Al hacer esto el tono del compuesto cambia inmediatamente (previamente debe agregarse el acelerador, con lo cual el compuesto adquiere un tono rosado), lo cual indica que se ha iniciado la reacción de polimerización, sin embargo, el estado gelatinoso se obtiene hasta que han transcurrido los primeros 10 o 15 minutos, por lo que la resina puede ser vertida en los moldes correspondientes o ser utilizada en la formación de los compósitos.

El exceso de catalizador produce un aumento en la rapidez de la reacción; con gran desarrollo de calor, lo cual puede producir polímeros con grietas o cuarteaduras. Debe tomarse en cuenta que la temperatura ambiente influye de manera notable en la rapidez de la reacción. Por ejemplo, abajo de 15°C la resina no reacciona. Por el contrario, cuando se eleva la temperatura, la mezcla polimeriza y en breve tiempo solidifica.

3. El acelerador o promotor es un líquido ligeramente denso y de color rojizo o violeta oscuro, el cual se agrega en gotas a la resina antes de agregar el catalizador. A la resina con el acelerador se le conoce como "resina preparada".

El acelerador controla la reacción de polimerización, a temperatura ambiente, de tal forma que puede aumentar o disminuir el tiempo de reacción, de acuerdo a la cantidad que se haya agregado. En el caso de la resina poliéster, la cantidad de acelerador no debe exceder el 1% para conseguir un polímero transparente. Con esto se alarga el tiempo de gelado por la mínima cantidad de acelerador, pero se reduce la posibilidad de producir un tinte rojizo o coloración dentro de la masa cristalina.

El acelerador debe mezclarse perfectamente con la resina y con anticipación al empleo de esta. Nunca debe agregarse simultáneamente con el catalizador, debido a que ambos productos forman una mezcla explosiva, sino que deben combinarse en el seno de la mezcla. Los aceleradores más comúnmente empleados en la resina poliéster, son el naftenato de cobalto y el octoato de cobalto. El exceso de acelerador produce un aumento en el tiempo de gelado, al igual que una mayor generación de calor, lo que genera una concentración de la resina. Como resultado se tienen grietas en el polímero.

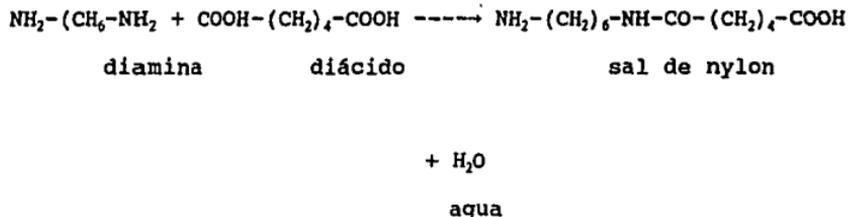
Por todo lo anterior, es importante que se ajuste la dosificación de acelerador y catalizador conforme a los porcentajes recomendados.

CAPITULO 3.

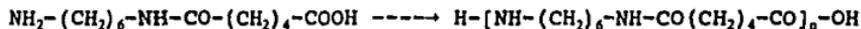
SEPARACION Y CARACTERIZACION DE LOS OLIGOMEROS DE NYLON 6,6.

3.1. INTRODUCCION.

El nylon 6,6 se produce a partir de la policondensación del ácido adípico con la hexametildiamina generando como subproducto agua.^[13] Como ya se mencionó anteriormente, este polímero se prepara en dos etapas, primero reaccionado el ácido con la hexametildiamina para formar la sal de nylon.



Posteriormente esta sal se purifica para continuar con la siguiente reacción para la obtención del polímero nylon 6,6.



Para contrarrestar la reactividad latente de los grupos terminales como son la amina y los ácidos al final de cada molécula polimérica, se utiliza una pequeña cantidad de ácido acético, ya que es un compuesto monofuncional. El resultado del proceso de polimerización es una gama de polímeros con diferentes pesos moleculares, de ahí la distribución de pesos moleculares. Entre los cuales se generan oligómeros (bajo peso molecular, $n=1-10$)⁽¹⁾ que debido a sus bajas propiedades mecánicas no son útiles comercialmente. Estos polímeros son tratados como desecho que junto con el producto secundario de la reacción (agua) forman los lodos de desecho de esta reacción.

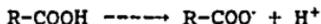
3.2. TECNICA DE SEPARACION DE LOS OLIGOMEROS DEL NYLON 6,6.

Los grupos terminales de los oligómeros del nylon 6,6 son aminas y ácidos; por lo cual es importante especificar el comportamiento de estos grupos funcionales en presencia de agua (que actúa como solvente en los lodos) para poder explicar la reacción de separación de los oligómeros de las aguas de desecho. A continuación se presenta brevemente este comportamiento.

1. Las aminas en presencia de agua generan el ión amonio.



2. Los ácidos en presencia de agua se disocian para generar el ión hidronio y el ión carboxilato.



R puede ser cualquier grupo químico.

Debido a estas dos interacciones con el agua, los oligómeros del nylon 6,6 forman una sola fase, donde el agua se encuentra embebida en estos compuestos, haciendo difícil su separación y la subsecuente utilización de estos materiales.

Aprovechando las características que presentan las aminas y los ácidos en agua y extendiendo estas propiedades a los oligómeros del nylon 6,6, tenemos, que al reaccionar los lodos con una solución básica, se forma por un lado, la sal del ácido correspondiente y por el otro lado el hidróxido de la amina correspondiente.

La separación consiste en lo siguiente:

-Primero se prepara una solución básica, para ser utilizada como reactivo y promover la separación

-Los lodos inicialmente se encuentran a pH ligeramente básico, para lograr la separación se agrega poco a poco la solución básica hasta llegar a un pH completamente básico; siendo esta concentración la requerida para la separación total.

-Una vez separados los lodos en dos fases (oligómeros y agua, ver figura 3.1 y 3.2) se procede a aislar los oligómeros mediante filtrado. Se lava el precipitado varias veces con agua para asegurar que los oligómeros no contengan solución básica.

-Finalmente los sólidos obtenidos de la separación se secan en la estufa entre 70 y 90°C durante 24 horas.

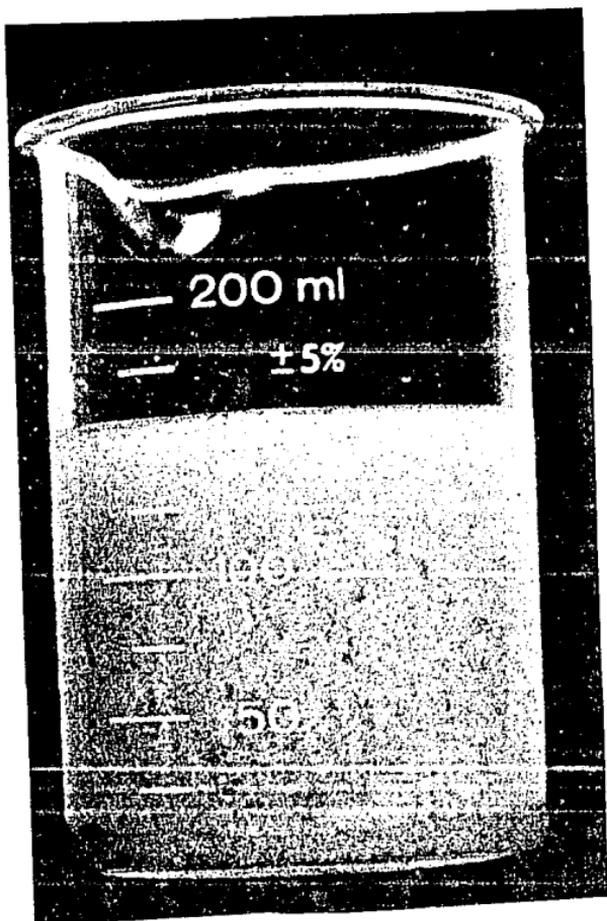


Figura 3.1. Lodos antes de la separación.

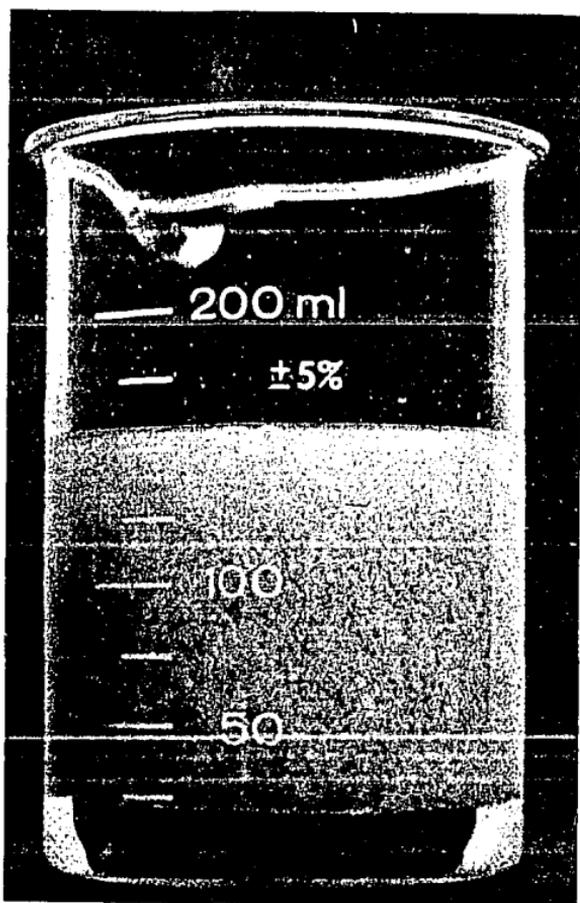


Figura 3.2. Separación de los oligómeros y el agua.

3.3. TECNICAS DE CARACTERIZACION DE LOS OLIGOMEROS.

Los sólidos obtenidos de la separación fueron caracterizados por varias técnicas, infrarrojo y calorimetría diferencial de barrido (DSC, siglas en inglés).

3.3.1. Espectroscopía Infrarroja.

Las bases de este método se apoyan en la interacción de la radiación electromagnética infrarroja con la materia. Esta interacción resulta de la absorción de radiación de cierta longitud de onda.^[14] Como es sabido, una molécula no es una estructura rígida, sino que, a temperatura ambiente los átomos que la componen ejecutan constantemente oscilaciones o vibraciones alrededor de sus posiciones de equilibrio. Las amplitudes de estas vibraciones son muy pequeñas (0.1 a 0.01 Å) siendo sus frecuencias relativamente elevadas (10^{13} a 10^{14} ciclos por segundo). Estas frecuencias son del mismo orden de la magnitud que las de la radiación infrarroja, por lo que cabe esperar una interacción de esta con las vibraciones atómicas de una molécula. En efecto, cuando una molécula recibe radiación infrarroja, las vibraciones moleculares que den lugar a una variación en el momento dipolar de la molécula, absorben por resonancia, toda o parte de la radiación incidente, cuya frecuencia coincida con la de la vibración.^[15]

En el espectro producido, la intensidad de absorción es registrada como función del número de onda o de la longitud de onda; grupos específicos de átomos en la molécula dan bandas de absorción características, cuyo número de onda cae dentro de un intervalo definido sin hacer caso a la composición del resto de la molécula. Esta constancia de absorción de números de onda hace posible la determinación de grupos funcionales presentes en la sustancia que se analiza. De los valores exactos de los números de onda a los cuales se observa la absorción se puede concluir que influencia tienen los grupos adyacentes en la molécula o moléculas vecinas en la vibración del grupo en cuestión.^[14]

Cuando una molécula vibra lo hace como un todo unitario. Rigurosamente es incorrecto hablar de vibraciones de un enlace individual o de un determinado grupo atómico de una molécula. Sin embargo algunos enlaces y grupos atómicos mantienen cierta individualidad dentro de la molécula, en el sentido de que poseen vibraciones características, que afectan fundamentalmente al enlace o grupo considerado y que varían muy poco al pasar de unos compuestos a otros. La existencia de vibraciones características se debe al hecho de que las constantes de fuerza de ciertos enlaces se mantienen casi iguales al pasar de unas moléculas a otras. Esto es así solo cuando el enlace considerado tiene análogos "alrededores" en las diferentes moléculas, con lo que varía muy poco su configuración electrónica.^[15]

En la tabla 3.1. se dan algunas frecuencias características de algunos grupos atómicos.

Grupo Atómico	Frecuencia de Absorción, cm^{-1}
-OH	3100-3600
-OR	1050-1260
-NH ₂	3150-3400
=C=C=	1600-1650
-CH=O	1700-1730
=C-O	1670-1710
-COOH	1700, 2500-3000
-COOR	1720-1740, 1100-1310

Tabla 3.1. Frecuencias de absorción características de algunos grupos atómicos.

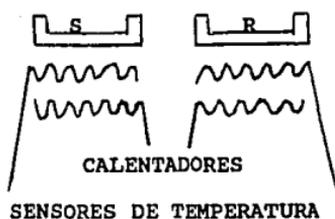
Una molécula, además de algunas vibraciones características, tiene un número mayor de vibraciones de conjunto. Las frecuencias de estas vibraciones dependen especialmente de la configuración geométrica espacial de la molécula, de la masa de los átomos que las componen y de todas las fuerzas de enlace existentes entre ellos. Esto hace que cada molécula posea un espectro infrarrojo único, diferente al de cualquier otra (se exceptúan los isómeros ópticos que tienen idéntico espectro). Por ello, la espectroscopía infrarroja, además del diagnóstico estructural, tiene una aplicación práctica muy extensa e importante para la identificación de compuestos, determinación de pureza y análisis cualitativo y cuantitativo de mezclas.⁽¹⁵⁾

3.3.2. Calorimetría Diferencial de Barrido, (DSC).

La calorimetría diferencial de barrido, DSC (siglas en inglés) es una técnica de no equilibrio calorimétrico en el cual el flujo de calor que entra o sale de una muestra problema y una muestra de referencia es medido como función del tiempo o la temperatura.^[15]

En el DSC la muestra problema y la muestra de referencia son mantenidas a la misma temperatura. Los cambios térmicos en la muestra aparecen como desviaciones de la línea base del DSC, en ambas direcciones, endotérmica o exotérmica dependiendo de si se suministra más o menos energía a la muestra problema con respecto a la muestra de referencia. En el DSC la respuesta endotérmica es usualmente representada positiva sobre la línea base, correspondiendo a un incremento de transferencia de calor de la muestra comparada con la muestra de referencia.^[16]

En la figura 3.3. se muestra esquemáticamente la calorimetría diferencial de barrido y en la figura 3.4. se muestra una curva típica de DSC.



S= muestra

R= referencia

Figura 3.3. Calorimetría diferencial de barrido.

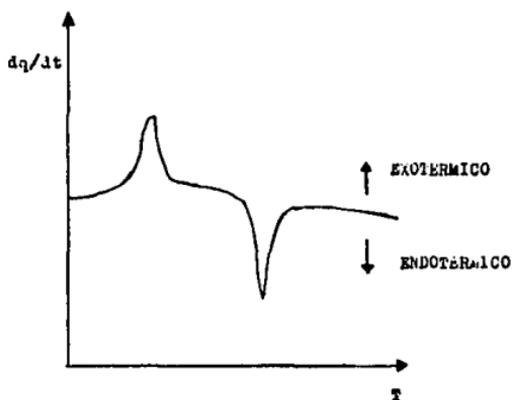


Figura 3.4. Curva típica DSC.

CAPITULO 4.

PREPARACION Y CARACTERIZACION DE LAS MEZCLAS DE OLIGOMEROS DE NYLON 6,6 Y RESINA POLIESTER.

4.1. PREPARACION DE MUESTRAS.

Se prepararon probetas de resina poliéster y oligómeros de nylon 6,6 a diferentes concentraciones. Se utilizó resina poliéster con 20% en volumen de monómero de estireno como diluyente; además se utilizó un acelerador (naftenato de cobalto) y un catalizador (metil-etil cetona), en una proporción de 1% en volumen.

Los oligómeros obtenidos en el proceso de separación descrito anteriormente, se utilizaron para la preparación de las mezclas resina poliéster-oligómeros, variando la concentración de 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0 y 5.0% en peso de oligómeros. A concentraciones mayores de 5% en peso de oligómeros las probetas son completamente flexibles, lo cual hace imposible su manejo.

La preparación de las probetas es sencilla, a una cantidad adecuada de resina se le agrega la cantidad de oligómero, de acuerdo con cada concentración. Se agita la mezcla hasta que quede completamente homogénea, calentando aproximadamente a unos 50°C agitando constantemente. Cuando se tiene una mezcla completamente homogénea, se le agrega el catalizador y el acelerador mezclando perfectamente, luego se vacía en los moldes para que la mezcla

polímerico, este proceso varía de acuerdo a la concentración de oligómero en la resina, a mayor concentración de oligómero el proceso es más tardado. En promedio se tarda una semana, al cabo de esta las probetas se llevan a la estufa a 120°C durante 2 horas para que el curado sea completo.

4.2. PREPARACION DE MOLDES.

Los moldes que se recomiendan para este tipo de muestras son los fabricados con silicón, pues presentan ciertas ventajas de gran utilidad para el tipo de probetas utilizadas.^[17]

1. Vulcanización rápida del molde.
2. El molde puede ser usado varias veces.
3. Ya vulcanizado es flexible, lo que facilita el desmolde de las probetas polimerizadas.

Primero se elaboran varias réplicas de las muestras en aluminio, para este fin se siguen las medidas y forma que se encuentran en la norma ASTM D 1708 ^[18] (pruebas de tensión) y la norma ASTM D 256 (pruebas de impacto)^[19].

A continuación las muestras fueron cubiertas con silicón comercial cuidando de no dejar espacios vacíos. Una vez que se

vulcaniza el silicón, se retira el aluminio y obtenemos finalmente los moldes que se utilizarán para vaciar las mezclas resina-oligómero. El tiempo de vulcanizado del silicón es de 2 días aproximadamente.

4.3. PROPIEDADES MECANICAS.

Los materiales se seleccionan para diversas aplicaciones adecuando las propiedades del material a las condiciones funcionales requeridas por el componente. El primer paso en el proceso de selección requiere que se analice la aplicación para determinar las características más importantes que debe poseer el material.^[20]

Existen diversos ensayos que se utilizan para medir como se comporta un material al aplicarle una fuerza. los resultados de estas pruebas constituyen las propiedades mecánicas del material.

Las propiedades mecánicas de un material se pueden definir como aquellas asociadas a sus reacciones elásticas e inelásticas cuando se les aplica una fuerza. Estas propiedades incluyen entre otras: resistencia a la tensión, resistencia de fluencia, dureza y ductibilidad.^[21]

4.3.1. Deformación.

Cuando un material esta sujeto a fuerzas como las que normalmente imponen cargas de servicio, sus átomos se pueden desplazar de sus posiciones de equilibrio. El desplazamiento de los átomos de sus posiciones de equilibrio constituyen una deformación.

Deformación Elástica. La deformación se llama elástica si los átomos pueden recuperar sus posiciones de equilibrio cuando se retiran las cargas impuestas. Entonces, la deformación elástica es recuperable e indica la elasticidad relativa de un material. Por ejemplo se puede estirar mucho una banda de hule, pero cuando se suelta, regresa a sus dimensiones originales. Una forma un poco diferente de establecer este concepto de elasticidad es decir que es la propiedad que permite al material adoptar de nuevo su forma y dimensiones originales, después que se retira la fuerza de deformación.

Deformación Plástica. Por otra parte, si un material sufre deformación que exceda la capacidad elástica (límite elástico), cuando se retira la carga los átomos ya no regresan a sus posiciones de equilibrio, la deformación es permanente y se llama deformación plástica. La deformación plástica no se recupera y deja a los átomos desplazados de sus posiciones originales cuando se retira la fuerza.

4.3.2. Esfuerzo.

El esfuerzo es el resultado interno que exhibe un material cuando se le imponen fuerzas.

Ley de Hooke. El límite elástico de un material es el esfuerzo más alto que se le puede producir sin que experimente ninguna deformación plástica (permanente). En la mayor parte de los materiales el esfuerzo es proporcional a la deformación, para valores abajo del límite elástico, como sigue:

$$\sigma = E\epsilon \quad (4.1)$$

donde σ =esfuerzo y ϵ = deformación.

Se conoce a esta relación como Ley de Hooke y la constante de proporcionalidad (E) es el módulo de elasticidad o módulo de Young.

Módulo Elástico. Es una medida de la rigidez. Analizando la ecuación 4.1 encontramos que para un esfuerzo dado, los valores más grandes de E producen deformaciones elásticas menores, lo que significa que mientras más alto es el módulo elástico, la respuesta del material a un esfuerzo particular es menor.^[21]

4.3.3. Esfuerzo de fluencia.

El esfuerzo de fluencia es aquel en el cual el deslizamiento se hace notorio e importante. Si se diseña un componente que deba soportar una fuerza durante su uso, debe asegurarse que no se deforme plásticamente. Por ejemplo, el cigüeñal de un motor de automóvil no funcionará adecuadamente cuando se deforme más allá de lo especificado. Por esto debe seleccionarse un material que tenga un alto punto de fluencia.^[20]

4.3.4. Dureza.

Se define como la resistencia de un material a la penetración en su superficie. El número de dureza Brinell (NDB) es un índice de dureza calculado a partir de el área de penetración de una gran masa en el objeto. La indentación se hace con una bola muy dura de acero o de carburo de tungsteno, bajo una carga estandarizada. La dureza Rockwell (R), otro de varios índices de dureza usados se mide por la profundidad de penetración de un pequeño y estandarizado penetrador.^[21]

4.3.5. Tenacidad.

Es una medida de la energía requerida para hacer fallar al material; está en contraste con la resistencia, la cual es la medida del esfuerzo requerido para deformar un material. Un material dúctil con igual resistencia que uno no dúctil, requerirá mayor energía, para fallar y será más tenaz. Para medir la tenacidad se usan las pruebas Charpy o de Izod que solo difieren en la forma de las probetas y en el método de aplicación de la energía.^[22]

4.4. ENSAYO DE TENSION.

El ensayo de tensión mide la resistencia de un material a la aplicación gradual de una fuerza tensora. Un dispositivo se muestra en la figura 4.1. La probeta se fija en la máquina y se le aplica una fuerza F , llamada carga. Un deformímetro o extensómetro se usa para medir el alargamiento de la probeta cuando se aplica la fuerza.^[20]

La prueba de tensión es quizá la más útil de todas las pruebas empleadas para determinar las propiedades mecánicas de un material.

En ella la muestra se estira a una velocidad de deformación constante, midiéndose como una variable dependiente, la carga necesaria para producir cierta elongación.^[23]

Una vez que la muestra ha sido sometida a la prueba, el equipo nos proporciona, como resultado de la misma, una gráfica de carga aplicada contra elongación producida. Los puntos de esta gráfica son convertidos a esfuerzo y deformación mediante las siguientes relaciones:

El esfuerzo ingenieril σ_e , se define como la razón de la carga aplicada a la muestra, a F, a la sección original, A_0 .

$$\sigma_e = F/A_0$$

La deformación ingenieril, ϵ_e , se define como la razón de cambio en la longitud de la muestra a su magnitud original.

$$\epsilon_e = (l - l_0)/l_0$$

Debido a que A_0 y l_0 son constantes, la gráfica esfuerzo-deformación resultante será estandarizada, por lo que se pueden comparar diferentes muestras sin importar sus dimensiones.

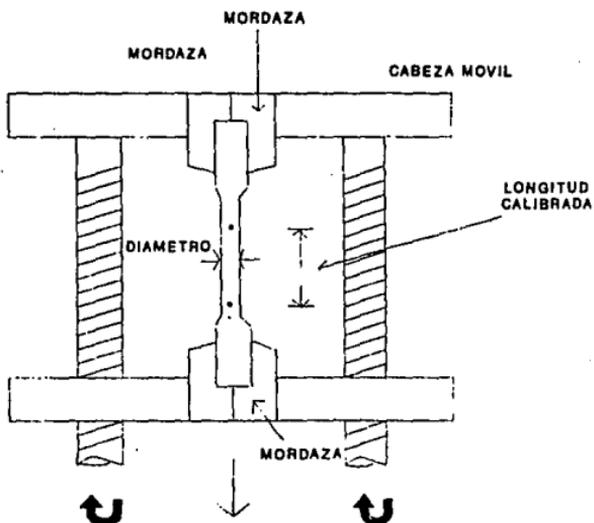


Figura 4.1. Mecanismo de la prueba de tensión.

4.5. ENSAYO DE IMPACTO.^[23]

La prueba de impacto mide la energía necesaria para romper una barra con muesca patrón por una carga bajo impulso, y por lo tanto, es un indicio de la tenacidad en presencia de muescas de un material sometido a una carga de choque.

La figura 4.2 muestra el aparato y la geometría de la muestra para las pruebas de impacto. En este aparato la muestra se coloca transversalmente a una quijadas paralelas que forman parte del mecanismo de la prueba. Un pesado péndulo es liberado desde una altura conocida el cual golpea y rompe la muestra antes de continuar su oscilación ascendente.

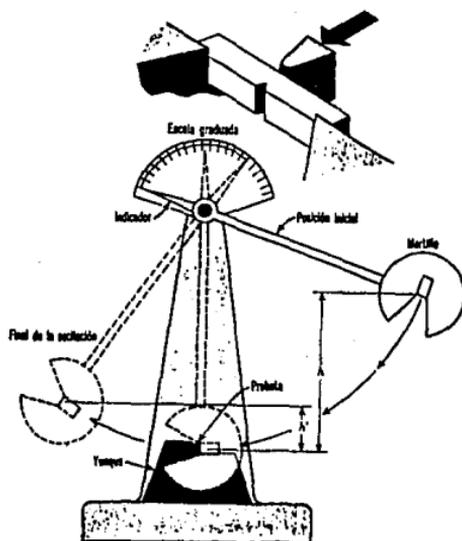


Figura 4.2. Dibujo esquemático de un aparato patrón para pruebas de impacto.

Conociendo la masa del péndulo y la diferencia entre la altura inicial y final, se puede calcular la energía que se absorbe en la fractura. La presencia de la muesca en la probeta y la naturaleza instantánea del impacto aumentan la severidad de la prueba. La concentración en la base de la muesca produce una fractura con muy poca deformación plástica. [2]

4.6. MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO. (SEM)

En el rápido crecimiento tecnológico se ha requerido observar, analizar y explicar los fenómenos que ocurren a escala micrométrica o submicrométrica. La microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) es un poderoso instrumento que permite la caracterización de materiales heterogéneos orgánicos e inorgánicos y la observación de sus superficies en escala local. En esta técnica, el área que se va a examinar es irradiada por un fino haz de electrones que puede ser estático o puede ir barriendo la superficie de la muestra horizontalmente.^[24]

La razón por la cual el SEM es muy utilizado es por la manera completamente tridimensional en que se presenta la superficie del espécimen. Se puede operar de diferentes modos, en muy pequeña escala si se requiere; los diferentes modos de operación dan información acerca de propiedades útiles del material, tales como elementos químicos, potencial eléctrico, campo magnético y cristalografía.

4.6.1. Principios Básicos.

El principio del SEM para examinar un espécimen sólido en modo emisorio, es aproximadamente comparable a un circuito de televisión. En el SEM el objeto es barrido en su superficie por un haz de electrones y los electrones emitidos son colectados y amplificados

para formar una señal de video. Las emisiones varían de punto a punto de la superficie del espécimen y así se obtiene una imagen. Las diferentes propiedades del espécimen causan variación en la emisión de electrones y así se puede obtener información de todas las propiedades del material. El poder de resolución del instrumento no puede ser más pequeño que el diámetro que fue examinado por el barrido de electrones a través de la superficie del espécimen.^[25]

CAPITULO 5.

R E S U L T A D O S.

5.1. CARACTERIZACION DE LOS OLIGOMEROS.

Como ya se mencionó antes los oligómeros de nylon 6,6 fueron caracterizados por varias técnicas, de las cuales se presentan a continuación los resultados obtenidos.

5.1.1. Espectroscopía infrarroja.

La técnica consiste en irradiar la muestra con una fuente de radiación infrarroja (400-4000 números de onda).

en el lado opuesto de la fuente de radiación se encuentra un dispositivo sensando la intensidad de la radiación. En el momento en que el número de onda coincide con la energía necesaria para hacer vibrar un grupo funcional, la muestra absorbe energía de la fuente y el sensor detecta menor energía generando una señal en el espectro. El resultado es una gráfica de intensidad transmitida contra números de onda, donde los picos que aparecen están asociados a los grupos funcionales de la muestra que se analiza, (-CH₂-, CH₃, N-H, etc.)

En la figura 5.1. se presenta el espectro infrarrojo obtenido de los oligómeros de nylon, el cual corresponde con las señales correspondientes al nylon 6,6.^[26] En el espectro se analizan los picos más representativos de esta sustancia.

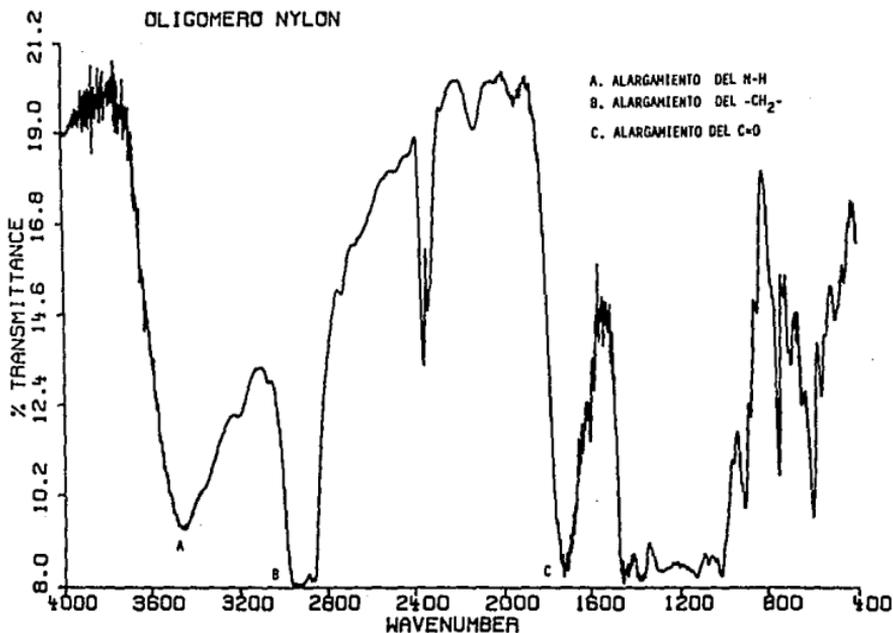


Figura 5.1. Espectro infrarrojo de los oligómeros.

5.1.2. Calorimetría Diferencial de Barrido. (DSC)

En la figura 5.2 se muestra el termograma obtenido usando el aparato DSC 2100 de Dupont para la muestra de oligómeros obtenidos de los residuos de la polimerización del nylon 6,6. La prueba se llevó a cabo de 20 a 320°C con una velocidad de calentamiento de 10°C/min en atmósfera de nitrógeno. En el termograma podemos observar que aparecen tres picos y estos corresponden a tres especies diferentes:^[7]

Especie	Punto de fusion, °C
$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_6\text{NHCO}(\text{CH}_2)_4\text{CONH}(\text{CH}_2)_6\text{-NH}_2$	129-131
Sal de Nylon	191
Dímero Lineal	221-222

La figura 5.2. presenta el termograma de los oligómeros del nylon 6,6; en el cual se observan los tres picos.

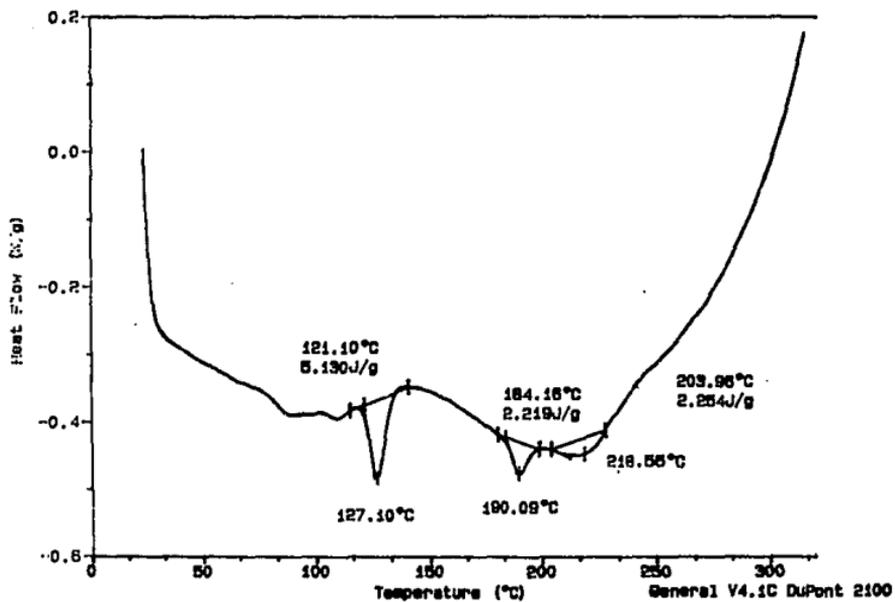


Figura 5.2. DSC de los oligómeros de nylon 6,6.

5.1.3. Evaluación del contenido de sólidos en los lodos.

Para evaluar el contenido de oligómeros en los desechos de la polimerización del nylon 6,6 se siguió el procedimiento descrito a continuación:

Primero se efectuó la separación de varias muestras de lodos previamente pesadas siguiendo el procedimiento de separación descrito anteriormente. Las muestras fueron tomadas al azar de los residuos mandados por la compañía Du Pont, agitando los recipientes con fuerza con la finalidad de homogenizar los lodos.

A los oligómeros ya separados se les quitó el agua remanente mediante el secado en la estufa entre 70 y 90°C durante 24 horas, para asegurar que no queden vestigios de agua en el producto. Posteriormente, se pesaron los oligómeros secos procurando hacer el pesado lo más rápido posible para evitar la rehidratación de los oligómeros ya que son altamente higroscópicos. Finalmente, con los pesos iniciales y finales se obtuvo el porcentaje de oligómeros en los lodos. El resultado es el promedio de las mediciones que se hicieron.

$$\% \text{ oligómeros en los lodos} = 11.0 \pm 2$$

5.2. CARACTERIZACION

DE LAS MEZCLAS RESINA POLIESTER-OLIGOMEROS DE NYLON 6,6.

5.2.1. Ensayo de Tensión.

Para el ensayo de tensión se utilizó la máquina universal de pruebas mecánicas marca Adamel Lhomargy Modelo DY.22. Este aparato mide la resistencia de un material a la aplicación gradual de una fuerza, ya sea tensión o compresión. La máquina universal de pruebas mecánicas proporciona como resultados de la prueba de tensión, gráficas de carga aplicada contra elongación producida; las cuales deben transformarse en gráficas de esfuerzo contra deformación.

Para el esfuerzo:

$$\sigma_e = F/A_0$$

donde σ_e = esfuerzo ingenieril (MPa)

F = carga aplicada (Nw)

A₀ = área transversal de la muestra (m²)

para la deformación:

$$\epsilon_e = (l - l_0) / l_0$$

donde ϵ_e = deformación ingenieril

l - l₀ = elongación producida

l₀ = longitud inicial de la muestra (mm)

l = longitud puntual de la muestra.

Se trabajó con cinco probetas para cada concentración para obtener resultados representativos. Los valores que se presentan en las siguientes tablas son el promedio de las cinco probetas de cada concentración.

Los resultados son los siguientes:

Carga-Esfuerzo.

Lote 1.

§Peso.	Carga (N)	Esfuerzo (MPa)
0.0	838.0	55.0
1.0	875.0	57.95
2.0	840.0	55.70
3.0	685.0	45.35
4.0	670.0	44.40
5.0	248.0	16.40

Lote 2.

↳Peso.	Cargan (N)	Esfuerzo (MPa)
0.0%	838.0	55.00
0.5%	976.0	59.27
1.0%	870.0	57.10
2.0%	935.0	55.90
3.0%	502.0	39.06
4.0%	428.0	24.50
5.0%	272.0	17.10

Elongación- $\%$ Deformación.

Lote 1.

$\%$ Peso	Elongación (mm).	$\%$ Deformación
0.0	0.623	2.80
0.5	1.04	4.70
1.0	0.94	4.24
2.0	1.20	5.39
3.0	1.12	5.07
4.0	0.99	4.44
5.0	0.44	2.00

Lote 2.

$\%$ Peso.	Elongación (mm)	$\%$ Deformación
0.0	0.623	2.80
0.5	0.98	4.40
1.0	0.91	4.00
2.0	1.10	4.94
3.0	0.62	2.78
4.0	0.56	2.51
5.0	0.47	2.13

En la figura 5.3. se presenta una gráfica de esfuerzo contra % en peso de oligómeros de nylon 6,6; en la cual se puede observar que a baja concentración de oligómeros (0.5% en peso) se presenta un valor máximo en el esfuerzo a la tensión, a medida que aumenta la cantidad de oligómeros en las mezclas el esfuerzo a la tensión disminuye.

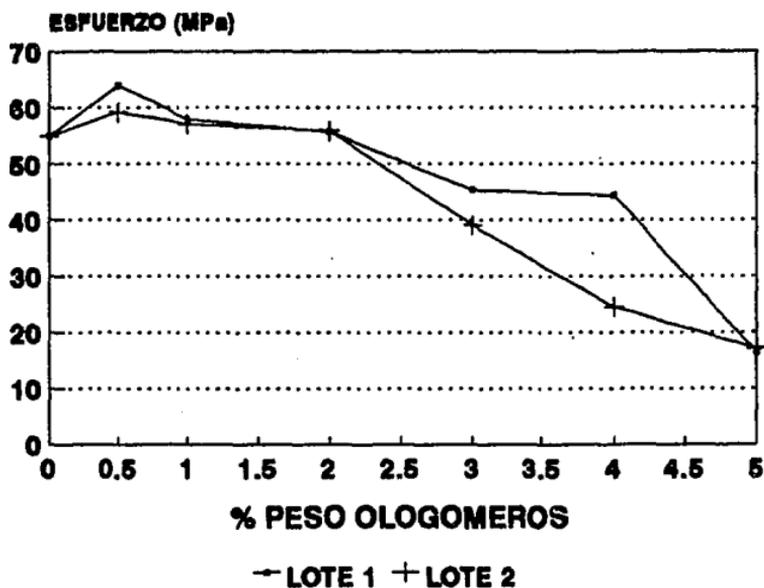


Figura 5.3. Gráfica Esfuerzo-%Peso.

A continuación en la figura 5.4 se presenta la gráfica de % de deformación contra % en peso de oligómeros. El % de deformación aumenta con la concentración de oligómero, llega a un valor máximo en 2% y luego disminuye.

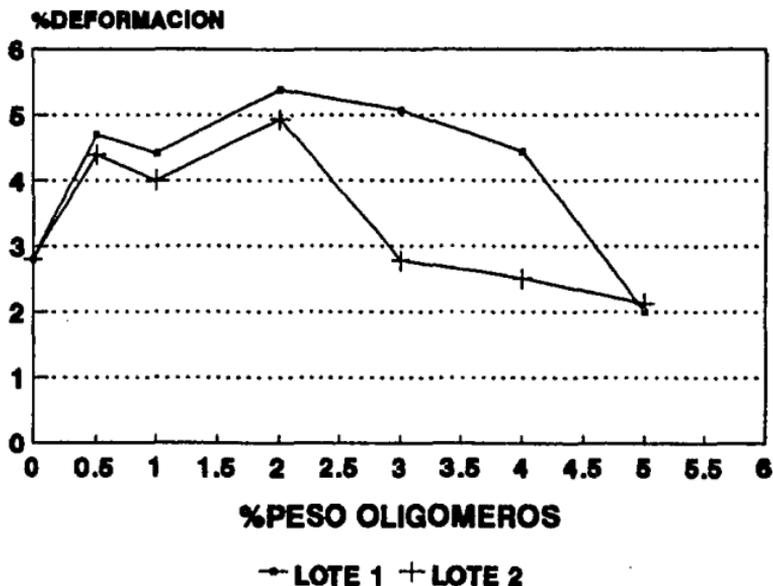


Figura 5.4. Grafica % Deformación-% Peso.

5.2.2. Ensayo de Impacto.

Se prepararon cuatro probetas de cada concentración de acuerdo con la norma ASTM D 256. Se utilizó el equipo Impact Testing Machine tipo Charpy marca Shimadzu.

El peso del martillo del impactómetro utilizado es 3.1774 N y el largo del brazo del péndulo 0.2212 m.

Los resultados de la prueba de impacto son los siguientes, se presentan los promedios de la energía absorbida en el impacto para cada concentración:

Concentración	Energía (J/m)
0.0%	4.17
0.5%	4.8814
1.0%	5.9611
2.0%	5.5713
3.0%	5.5768
4.0%	5.5632
5.0%	5.4735

Tabla 5.1. Resultados de la prueba de impacto.

5.2.3. Calorimetría diferencial de barrido.

A las mezclas preparadas de resina poliéster-oligómeros además de los ensayos mecánicos se les practicó un análisis térmico, usando también el aparato DSC 2100 de Dupont. Las siguientes figuras muestran en comportamiento térmico (DSC) de las mezclas en un rango de temperaturas de 20°C a 320°C en atmósfera de nitrógeno.

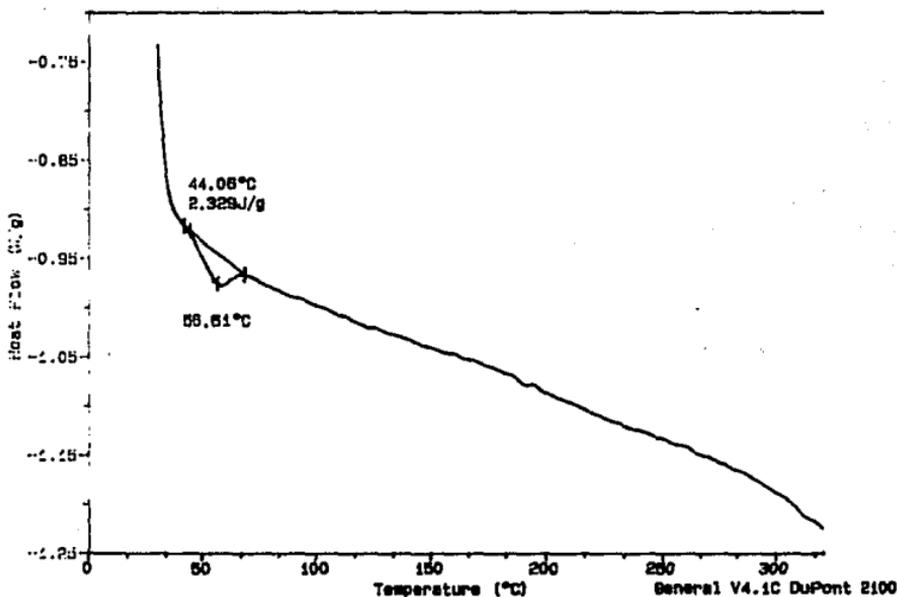


Figura 5.3. DSC mezcla 0.5% oligómeros.

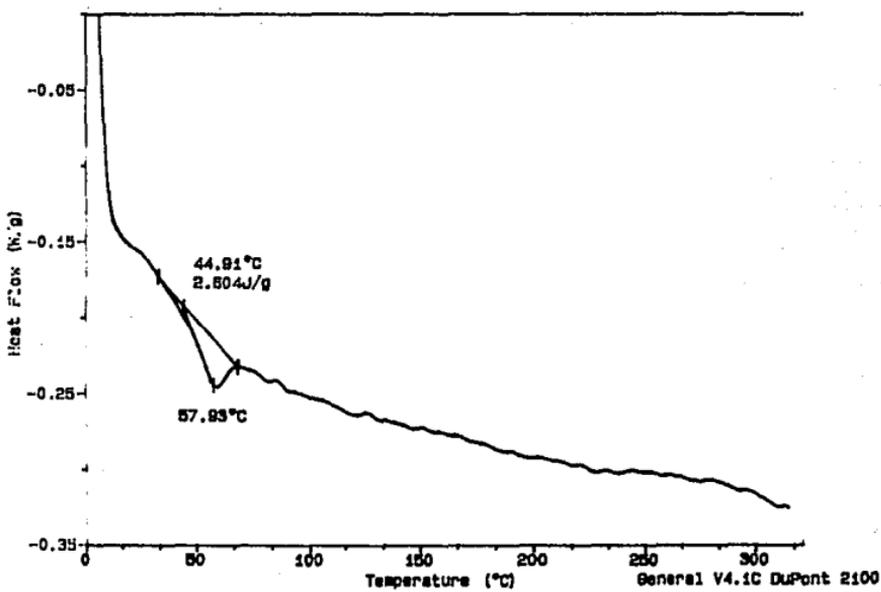


Figura 5.4. DSC mezcla 1.0% oligómeros.

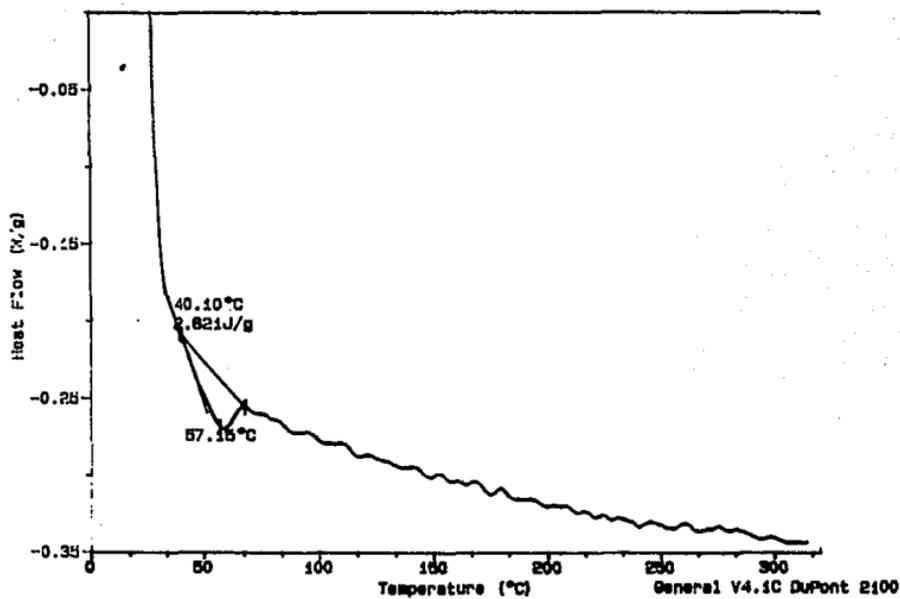


Figura 5.5. DSC mezcla 2.0% oligómeros.

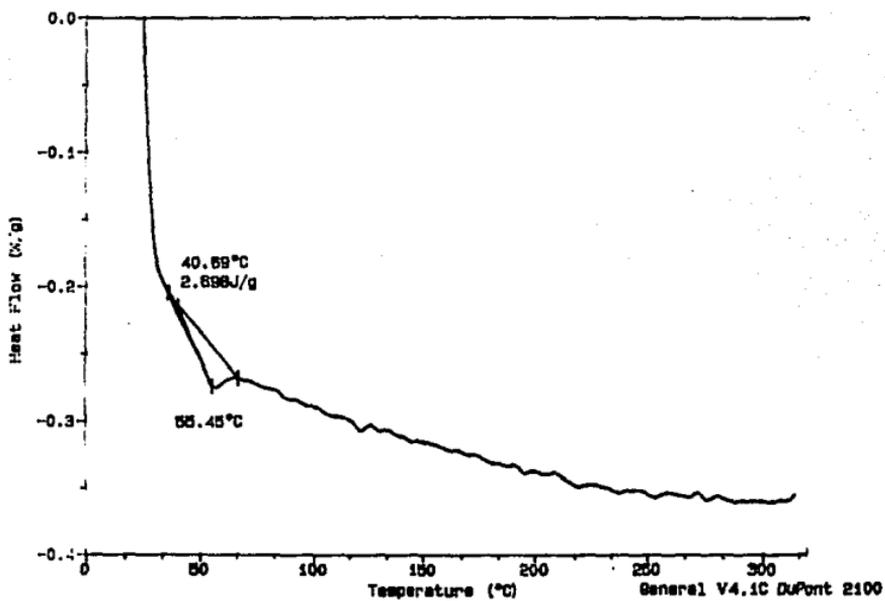


Figura 5.6. DSC mezcla 3.0% oligómeros.

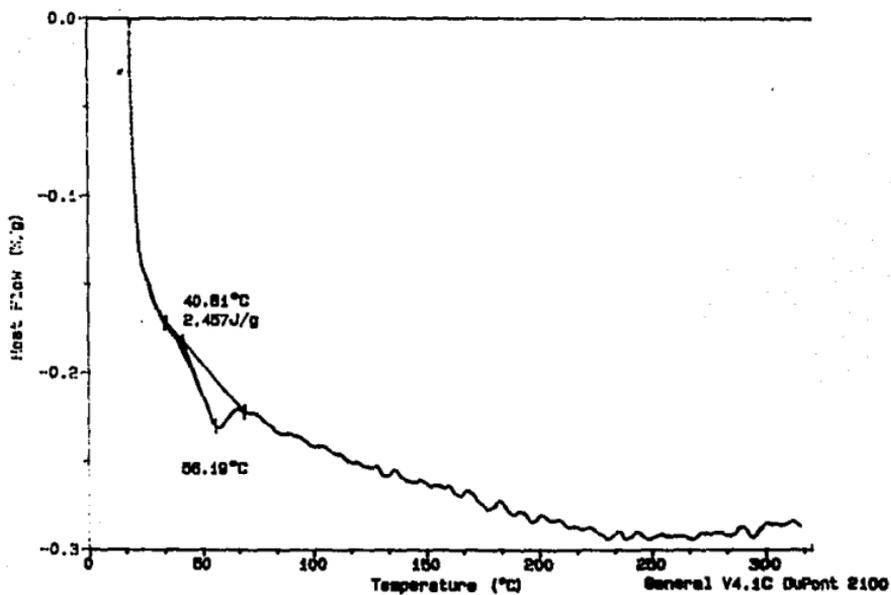


figura 5.7. DSC mezcla 4.0% oligómeros.

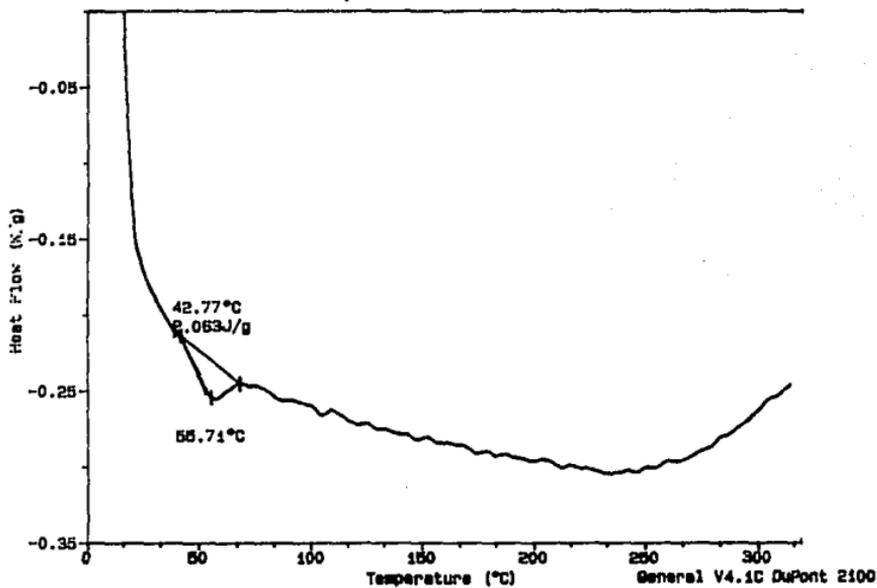
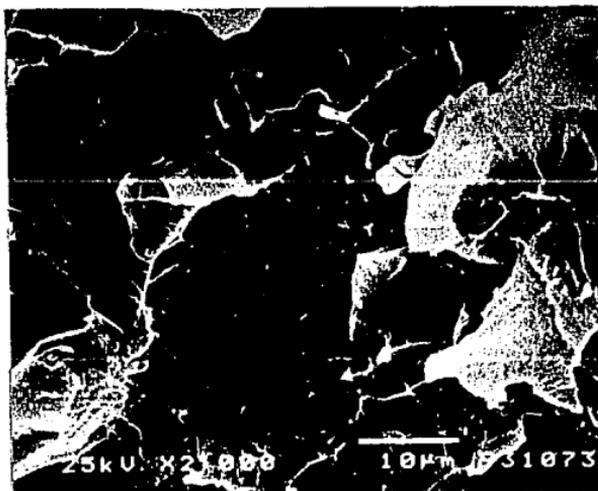


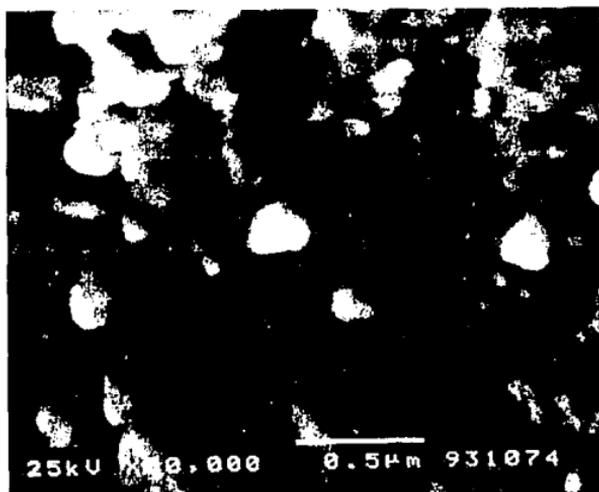
Figura 5.8. DSC mezcla 5.0% oligómeros.

5.2.4. Microscopía electrónica de barrido. (SEM)

A las probetas que se les hizo la prueba mecánica de tensión se les tomaron placas fotográficas de la parte fracturada con el microscópio electrónico de barrido. Se tomaron placas fotográficas de las probetas a 2000 y 50 000 ampliificaciones para cada concentración, las cuales se muestran a continuación.

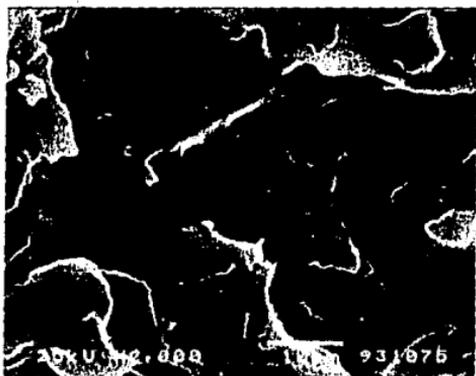


(a)



(b)

Figura 5.9. SEM de la Mezcla 0.5% oligómeros. (a) 2000
amplificaciones, (b) 50 000 amplificaciones.



(a)

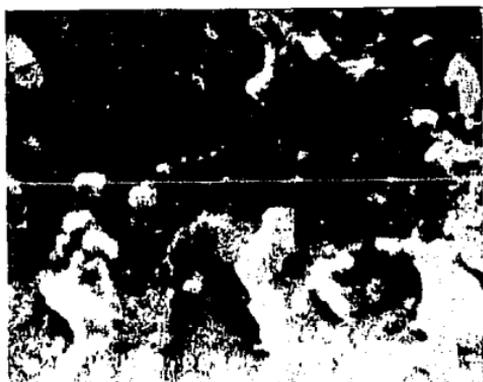


(b)

Figura 5.10. SEM de la mezcla 1.0 % de oligómeros. (a) 2000 amplificaciones, (b) 50 000 amplificaciones.



(a)



(b)

Figura 5.11. SEM de la mezcla 2.0% oligómeros.
(a) 2000 amplificaciones, (b) 50 000 amplificaciones.



Figura 5.12. SEM de la mezcla 3.0% oligómeros.
2000 ampliificaciones..

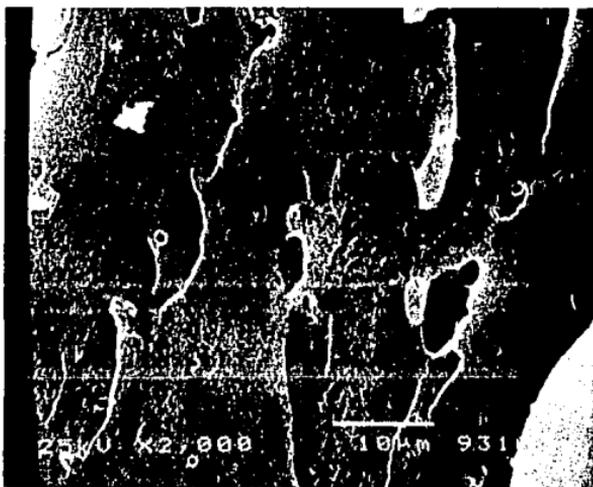


(a)



(b)

Figura 5.13. SEM de la mezcla 4.0% oligómeros.
(a) 2000 ampliificaciones, (b) 50 000 ampliificaciones.



(a)



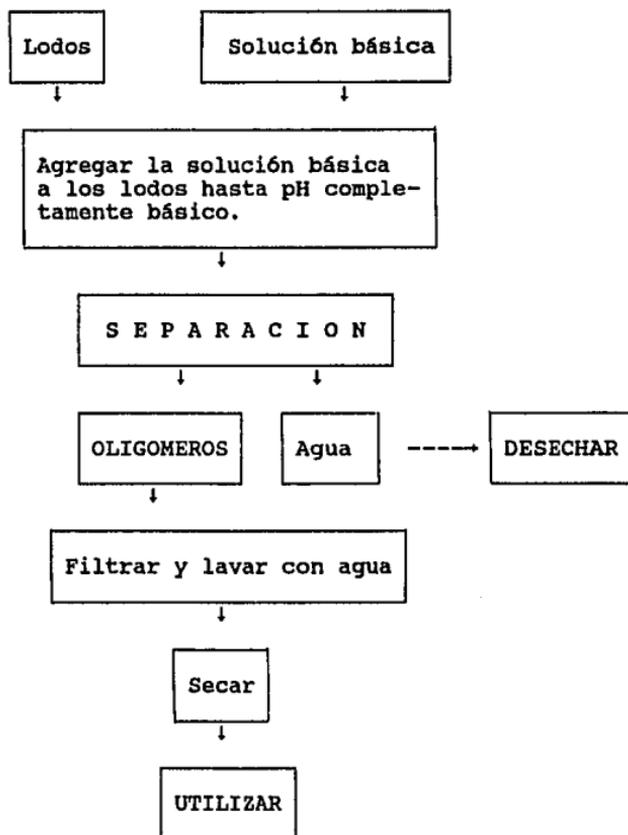
(b)

Figura 5.14. SEM de la mezcla 5.0% oligómeros.
(a) 2000 amplificaciones, (b) 50 000 amplificaciones.

CAPITULO 6
CONCLUSIONES.

De los resultados obtenidos con respecto a la separación de los oligómeros de los lodos de desecho se tiene un método sencillo, práctico y barato para llevar a cabo dicha separación.

A continuación se presenta un diagrama de bloques que explica el método de separación en forma sencilla.



Debido al alto contenido de oligómeros en las aguas de desecho (11.0 ± 2%) se recomienda la inversión en un proyecto de factibilidad para la utilización de los oligómeros, ya que de acuerdo a SEDESOL los desechos poliméricos son considerados altamente tóxicos.^[28,29]

Las mezclas preparadas con los oligómeros del nylon 6,6 y la resina poliéster insaturada arrojan resultados interesantes. De los ensayos mecánicos, podemos decir que la resistencia a la tensión de las mezclas resina poliéster-oligómeros es mayor que la resistencia a la tensión de la resina poliéster pura cuando la concentración de oligómeros en la mezcla es baja. Existe un valor máximo cuando el % en peso de oligómeros en la mezcla es bajo (0.5 %); a medida que aumenta el % en peso de oligómeros la resistencia a la tensión disminuye. Sin embargo el % de deformación aumenta cuando el % en peso aumenta, llegando a un valor máximo en 2.0 % en peso y luego disminuye.

El aumento en la resistencia a la tensión es debido probablemente a que hay entrecruzamientos adicionales entre los oligómeros y la resina poliéster, por lo cual en el análisis térmico (DSC) no se presenta ningún punto de fusión; como se sabe los polímeros termofijos o resinas presentan un gran número de entrecruzamientos, lo cual permite que el polímero tenga una fuerza de unión molecular mayor. Cuando el polímero es sometido a calentamiento, los enlaces secundarios se funden, sin embargo los

entrecruzamientos impiden que el polímero se funda. Por ello, observamos en los termogramas que no hay ningún cambio, si se sigue calentando el polímeros llega un momento en el que se descompone.

Por otra parte, del ensayo de impacto podemos ver que la energía absorbida en la fractura aumentó con respecto al valor de la resina pura en un 30 % aproximadamente y permanece casi constante su valor al aumentar el % en peso de oligómeros en las mezclas. Considerando también los resultados obtenidos en el microscópio electrónico de barrido (SEM), podemos decir que todas las mezclas son homogéneas y presentan ciertos aglomerados (grumos) que son posiblemente zonas dentro del material donde se presentan los entrecruzamientos entre la resina poliéster y los oligómeros; esto es lo que da como resultado el mismo comportamiento térmico para todas las mezclas y los resultados obtenidos en el ensayo de impacto.

En general, el material compuesto resina poliéster-oligómeros de nylon 6,6 presenta mejoras en sus propiedades mecánicas (resistencia a la tensión y tenacidad) con respecto a la resina pura a ciertas concentraciones de oligómero.

Los resultados obtenidos nos muestran como se mejora la resistencia y tenacidad de la resina poliéster al formar mezclas con los residuos de la polimerización del nylon 6,6 (oligómeros). En un principio no podemos decir cuales son las aplicaciones específicas de estos desechos pero si, que pueden ser utilizados.

Este trabajo que consistió básicamente en la separación de los oligómeros de los lodos de desecho de la polimerización del nylon 6,6 y posteriormente su utilización en la preparación de las diferentes mezclas puede conducir a investigaciones más a fondo de la utilización de los oligómeros para aplicaciones específicas, considerando que los oligómeros son desechos de las polimerizaciones industriales y pueden ser aprovechados.

REFERENCIAS.

- [1] Ashby M.F. & Jones D.R. Engineering Materials: An Introduction to microstructures, processing and desing; Vol. 2
Ed. Pergamon Press. Great Britain (1986).

- [2] Derek Hull. Materiales compuestos.
Editorial Reverté. España (1987).

- [3] Guy A.G. Fundamentos de Ciencias de Materiales.
Ed. MacGraw-Hill. México (1981).

- [4] Morrison R.T. & R.N. Boyd. Química Orgánica.
Ed. Addison Wesley Iberoamericana. México (1990).

- [5] Fred W. Billmeyer Jr. Ciencia de los Polímeros.
Ed. Reverté. España (1975).

- [6] J.L. Chruma & R.D. Chapman. Chemical Engineering Progress.
Vol. 81. No.1. (1985).

- [7] Rowland Hill. Tecnología de la fibras artificiales.
Ed. Aguilar. España (1958).

- [8] Encyclopedia of Polymer Science and Technology. Vol. 10
Ed. Interscience Publisher. USA (1969).

- [9] Polymer Handbook. 3ª edición.
Ed. Wiley-Interscience. USA (1989).
- [10] Diccionario de Materiales y Procesos de Ingeniería.
Ed. Labor S.A. España (1970).
- [11] Concise Encyclopedia of Polymer Science and Engineering.
Ed. Wiley-Interscience. USA (1990).
- [12] Rosillo J.A. y Trejo A. Vacíados y encapsulados.
Ed. Poliformas S.A. México (1985).
- [13] Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. Vol. 11
Ed. Wiley-Interscience. USA (1985).
- [14] Norman M. Bikales. Characterization of Polymers.
Ed. Wiley-Interscience. USA. (1971).
- [15] Murcillo J. y R. Madroñero. Aplicaciones Prácticas de la
Espectroscopía Infrarroja. España (1962).
- [16] Phollip E. Slade Jr. & Lloyd T. Jenkins. Thermal
Characterization Techniques.
Marcel Dekker Inc. USA (1970).

- [17] Michael Brown. Introduction to Thermal Analysis.
Great Britain (1988).
- [18] A.S.T.M. Norma: D 1708-84
Standard test method for tensile properties of plastics by use
microtensile specimens.
- [19] A.S.T.M. Norma: D 256-88
Standard test methods for impact resistance of plastics and
electrical insulating materials.
- [20] Donald. R. Askeland. La Ciencia e Ingeniería de los
Materiales. Grupo Editorial Iberoamérica.
México (1987).
- [21] Peter A. Thorton. & Voto J. Colangelo. Ciencia de Materiales
para Ingeniería.
Ed. Prentice-Hall Hispanoamericana. México (1987).
- [22] Lawrence H. Van Vlack. Materiales para Ingeniería.
Cia. Editorial Continental. México (1977).
- [23] Wayne Hayden & Willian G. Moffatt. Propiedades Mecánicas.
Vol.3. Ed. Limusa. México (1968).

- [24] Goldstein Joseph. Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis.
Ed. Plenum Press. USA (1981).
- [25] J. A. Belk. Electron Microscopy and Microanalysis of Crystalline Materials.
Applied Science Publisher. Great Britain (1979).
- [26] Hummel D., Scholl. Atlas der Kunststoff-und Polymeranalyse.
Munchen/Verl. Chem. GmbH, Weinheim (1984).
- [27] Polymer Handbook. 3ª Edición.
Ed. Wiley-Interscience. Pag. IV/65 - IV/67. USA (1987).
- [28] Norma técnica ecológica NTE-CPR-001/88, publicada en el diario oficial de la federación el 6 de junio de 1988.
- [29] Norma técnica ecológica NTE-CPR-002/88, publicada en el diario oficial de la federación el 6 de junio de 1988.