

33



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



COMITÉ PROFESIONALES
FACULTAD DE QUIMICA

CALCULO TEORICO DEL PARAMETRO DE INTERACCION PARA EL NYLON 6/NYLON 6,12

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

INGENIERO QUIMICO

P R E S E N T A :

JUAN MANUEL JUAREZ GONZALEZ



MEXICO, D. F.

2000



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 JOAQUÍN PALACIOS ALQUISIRA

Vocal CARLOS GUZMÁN DE LAS CASAS

Secretario RAMIRO DOMÍNGUEZ DANACHE

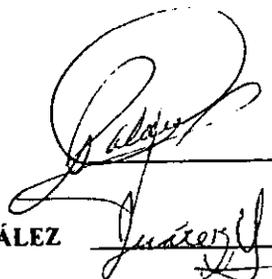
1er sup. MARCO ANTONIO URESTI MALDONADO

2do. sup. MINERVA ESTELA TÉLLEZ ORTIZ

FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM.

ASESOR: DR. JOAQUÍN PALACIOS ALQUISIRA

SUSTENTANTE: JUAN MANUEL JUÁREZ GONZÁLEZ



The image shows two handwritten signatures in black ink. The top signature is for Joaquín Palacios Alquisira, written in a cursive style with a large loop at the top. The bottom signature is for Juan Manuel Juárez González, also in cursive, with a horizontal line drawn underneath it.

Agradecimientos

A mis padres Jesús Juárez y Robertina González.

Sin cuyo apoyo, cariño y ejemplo, no hubiera sido posible este paso más en mi carrera profesional. Gracias

A mis hermanos Jesús y Roberto.

Por darme siempre ánimos y su desinteresada ayuda.

A mis compañeros de la Facultad y todos y cada uno de ellos, pero muy en especial a: Ana Paula Ponce Abad, Juan Andrés Robles, Lourdes Espino, en fin a toda la Generación 93 de IQ's, por su compañía y amistad a lo largo de toda la carrera.

ÍNDICE

1. Introducción	1
2. Objetivos	3
3. Antecedentes	4
3.1 Principios generales en cálculo de equilibrio de fases	4
3.2 Teoría de Flory-Huggins	8
3.3 Limitaciones al modelo de malla propuesto por Flory-Huggins	12
3.4 La entalpía y la energía libre de mezclado	13
3.5 Obtención de las condiciones binodal, espinodal y el punto crítico	15
3.6 Nucleación y crecimiento	17
3.7 Mezclas de polímeros semicristalinos	17
3.8 Modelo de las interacciones fuertes	22
3.9 Cálculo de la entalpía de mezclado	23
3.10 Determinación experimental de la miscibilidad polímero-polímero	25
3.10.1 Claridad óptica	26
3.10.2 Temperatura de Transición vítrea	26
4. Método Experimental	29
4.1 Purificación de los polímeros	29
4.2 Preparación de las mezclas poliméricas	30
4.3 Caracterización	31
4.3.1 Obtención de las temperaturas de fusión y solidificación	32
4.3.2 Determinación de la densidad de las mezclas poliméricas	32
4.3.3 Determinación de la temperatura de fusión de las poliamidas empleando el aparato de Fisher Jones	33
4.3.4 Mezcla Ternaria	34
4.3.5 Transparencia óptica	34
5. Resultados experimentales	35

5.1 Punto de fusión y solidificación del sistema Nylon 6, Nylon 6,12	35
5.2 Densidad	42
5.3 Mezcla Ternaria	54
CAPÍTULO 6, Cálculo Teórico de la miscibilidad de mezclas de poliamidas N6, N6,12	55
6.1 Estimación del Calor de mezclado de Polímeros usando calores de mezclado de los monómeros	55
CAPITULO 7, Conclusiones	69
BIBLIOGRAFÍA	71
APÉNDICE	74

1. INTRODUCCIÓN.

El propósito del presente trabajo es determinar el parámetro de interacción para el nylon 6 y el nylon 6,12, y estudiar la miscibilidad o inmiscibilidad entre ellos, utilizando la ecuación de Nishi-Wang y la temperatura de fusión al equilibrio a partir de datos obtenidos por calorimetría diferencial de barrido. También se presenta un cálculo teórico del parámetro de interacción, empleando el calor de mezclado de los monómeros siguiendo las ecuaciones propuestas por Barlow y Paul (ref. 28 y 29) Adicionalmente se determinó la densidad de los polímeros y de sus mezclas de acuerdo a la norma ASTM D 1505.

El estudio de la miscibilidad de los polímeros, es un campo de interés en la termodinámica y de importancia en las aplicaciones tecnológicas. Ésta es un área de investigación relativamente reciente pues en 1941 aparece publicada la teoría de Flory-Huggins, explicando exitosamente el comportamiento de las disoluciones de polímeros, las cuales presentan una desviación muy importante de la idealidad a pesar de tener calores de mezclado cercanos a cero y a concentraciones muy bajas de polímero (para efectos prácticos se considera baja la concentración cuando la viscosidad de la disolución es aproximadamente igual a la del disolvente puro) La expresión de entropía de mezclado en la teoría de Flory es muy atractiva por su simplicidad, de hecho aplicada a gases se obtiene la entropía de mezclado para gas ideal. Esta expresión de entropía combinatoria se considera como la entropía verdadera para las ecuaciones UNIQUAC y UNIFAC.

La determinación de las propiedades de las macromoléculas no es un problema trivial. Se pueden encontrar reportados diferentes valores de densidad de un polímero, también es común encontrar valores diferentes para la temperatura de fusión. En el caso de la determinación de las densidades de las fracciones amorfa y cristalina de un polímero los valores pueden determinarse usando ya sea IR, NMR o

rayos X, aunque los resultados obtenidos con diferentes técnicas no son necesariamente los mismos. La difracción de los rayos X se permite el lujo de una determinación directa de orden tridimensional, pero hay todavía problemas con las medidas de la cristalinidad absoluta aún para la mayoría los métodos rigurosos, debido a la naturaleza arbitraria de la construcción de la línea base que separa la dispersión cristalina y la dispersión amorfa. Otras técnicas miden propiedades relacionadas al grado de cristalinidad. Los calores de fusión son rutinariamente determinados por calorimetría diferencial de barrido, pero no está libre de incertidumbres. La precisión de la cristalinidad en las medidas de densidad está limitada por la fiabilidad de valores de densidad de las fases amorfa y cristalina. Las estimaciones del infrarrojo y espectros de Raman raramente involucran las verdaderas bandas de la cristalinidad, pero si las bandas asociadas con la regularidad o conformaciones preferidas. El método del NMR mide la fracción de protones inmóviles, pero otros protones además de éstos que se asocian con el estado del cristalino puede estar inmóviles.

Para conocer la miscibilidad o inmiscibilidad entre polímeros es necesario determinar el parámetro de interacción entre ellos. Éste se puede determinar utilizando la temperatura de transición vítrea o la temperatura de fusión al equilibrio (polímeros semicristalinos) obtenidas por calorimetría de barrido y por dispersión de luz.

2. OBJETIVOS.

1. Determinar el parámetro de interacción del nylon 6 y nylon 6,12 con datos de temperatura de fusión obtenidos por calorimetría diferencial de barrido y la ecuación de Nishi-Wang
2. Obtención de la densidad del nylon 6, nylon 6,12 y de sus mezclas
3. Determinación de la cristalinidad de las poliamidas puras y de sus mezclas, a partir de los datos de densidad.
4. Calcular el parámetro de interacción por métodos teóricos y comparar con los resultados obtenidos por temperatura de fusión.

3. ANTECEDENTES

3.1 PRINCIPIOS GENERALES EN CÁLCULO DEL EQUILIBRIO DE FASES.¹

Para un sistema cerrado, en el cual la energía interna del sistema permanece constante, cualquier cambio en la entalpía es compensado por un cambio en la presión o en volumen.

$$dH = V dp + p dV \quad U = \text{constante}$$

La ecuación fundamental de la termodinámica para un sistema cerrado y de composición variable, se puede escribir en términos de la energía libre de Gibbs de la siguiente forma:

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_k}$$

El cambio en la energía libre, la entalpía, la entropía y el potencial químico en las mezclas es definido respectivamente por una diferencia:

$$\Delta F = F - F_0 \quad F \equiv G, H, S, \mu_i$$

Donde F y F_0 representan el valor de la propiedad en la mezcla y en el estado puro respectivamente. Las condiciones de la miscibilidad e inmiscibilidad de un sistema binario están descritas en términos de la condición binodal, esto es tan solo la condición necesaria para el equilibrio físico entre fases:

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \quad i = 1, 2 \quad (3.1)$$

donde α y β son las dos fases presentes, la condición espinodal:

$$D \equiv \left(\frac{\partial^2 \Delta G_M}{\partial x_2^2} \right)_{T,P} = 0 \quad (3.2)$$

y el punto crítico:

$$\text{CST} \equiv \left(-\frac{\partial^3 \Delta G_M}{\partial x_2^3} \right)_{T,P} = D' = 0 \quad (3.3)$$

Donde x_2 es la fracción molar del componente 2. Las relaciones anteriores son ilustradas en la figura 3.1. En la parte superior se muestran las variaciones a presión y temperatura constantes de ΔG_M con respecto a x_2 , en la parte inferior representa al diagrama de fases binario isobárico con una temperatura de disolución crítica superior (UCST, upper critical solution temperature). Nótese que la variación de ΔG_M con respecto a x_2 sigue la línea sólida b'b", lo cual corresponde a la ecuación binodal. Los puntos de contacto definen las condiciones límite para la miscibilidad del sistema, $x_2 < b'$ o $x_2 > b''$. Los puntos de inflexión s' y s'' definen las condiciones espinodales, i.e. para $s' < x_2 < s''$ el sistema es inmisible. Para concentraciones comprendidas entre los puntos s y b el sistema es metaestable.

Las consideraciones anteriores son generales; la forma de aplicarlas para estudiar a un sistema en forma ordenada es la siguiente:

1. Seleccionar una expresión apropiada para el ΔG_M en función de la temperatura, la presión y la composición de la mezcla:

$$\Delta G_M = f(T, p, x_j, \dots)$$

2. Determinar los parámetros característicos de la ecuación anterior,

3. Resolver las condiciones para la binodal, la espinodal y el punto crítico del sistema.

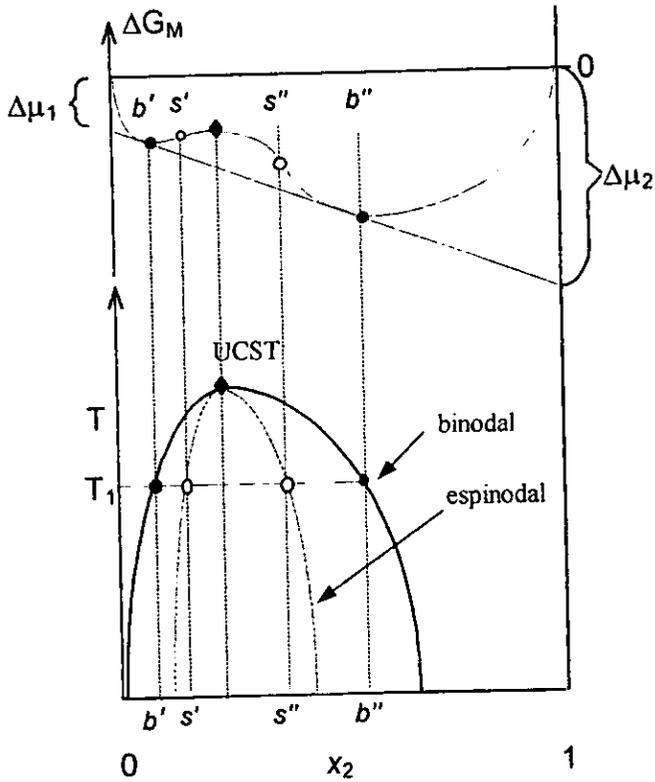


Figura 3.1

En las mezclas de polímeros, otros tipos de diagramas de fases (ilustrados en la figura 3.2) comúnmente se observan, el LCST (lower critical solution temperature), es más frecuente que el UCST.

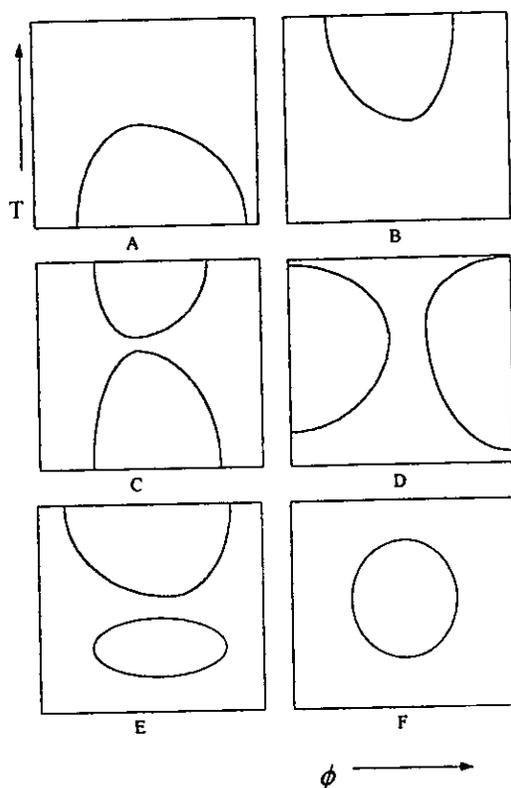


Figura 3.2

Seis diferentes tipos de diagramas de fases para mezclas binarias donde el área sombreada representa la región de separación de fases. A) UCST; B) LCST; C) combinación de las dos anteriores, lo cual es común en disoluciones poliméricas no polares; D) Convergencia de UCST y LCST para formar una región de inmiscibilidad de la forma de un reloj de arena; E) Existencia de dos LCST y un UCST, puede ser observado en disoluciones poliméricas polares, e g, poliácido acrílico y dioxano; F) Ejemplos de este tipo de sistema son nicotina-agua y alcohol polivinílico-agua

Una demostración del cambio en el comportamiento de la separación de fases al incrementarse el peso molecular se muestra en la figura 3.3. Un comportamiento similar se observa al incrementar el peso molecular del polímero para el sistema poliestireno-acetona¹.

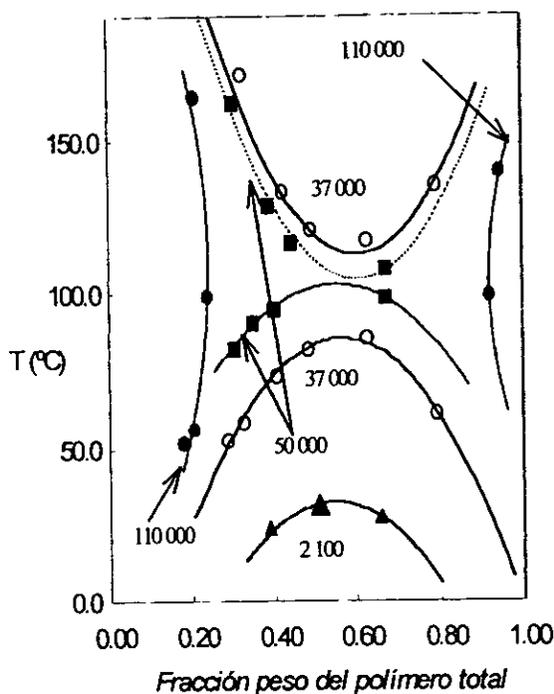


Figura 3.3

Diagrama de fases isobárico para mezclas de pesos iguales de poliestireno y polivinil éter de metileno en tricloroetileno, datos según Patterson (1982)

3.2 TEORÍA DE FLORY-HUGGINS.²

Durante mucho tiempo se creyó que si no existe calor de mezclado, el comportamiento de la mezcla sería ideal, pero en mezclas en donde intervienen

polímeros, a pesar de tener calores de mezclado cercanos a cero, existen grandes desviaciones a la idealidad. En 1941 en forma independiente Flory y Huggins propusieron una descripción termodinámica de una mezcla que contenía al menos un polímero.

En este modelo, mediante la consideración del número de arreglos posibles del polímero y el disolvente en una malla rígida, en la cual la molécula del disolvente y la unidad monomérica del polímero ocupan un sólo lugar del arreglo reticular, es decir, que ambos son del mismo tamaño aproximadamente, tal y como se representa en forma esquemática y bidimensional en la figura 3.4.

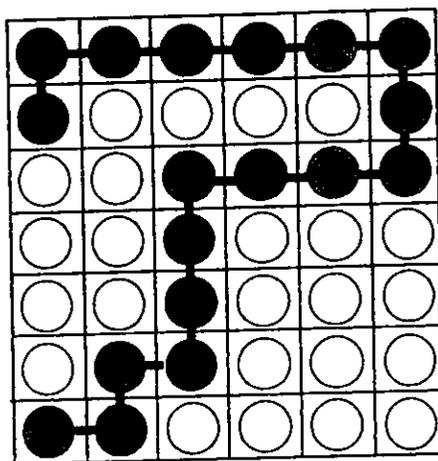


Figura 3.4

- Se considera que la mezcla resultante es incompresible, i. e., que la suma de las fracciones volumétricas es igual a uno.
- El modelo reticular es usado para representar un fluido continuo.
- Una molécula de disolvente ocupa sólo un sitio en la estructura reticular.

- Se considera que la cadena polimérica es muy grande y que el número de sitios que ocupa en la estructura reticular es enorme.
- Se asume que las fluctuaciones en las densidades de bulto no afectan a las variaciones en las concentraciones y en la energía libre de mezclado.
- Cualquier sitio en la malla puede ser ocupado independientemente de sus vecinos, esto implica que se ignoran las restricciones de volumen.
- Las perturbaciones en la estructura de la cadena polimérica con respecto a su configuración ideal son despreciadas.

Con las aproximaciones anteriores podemos calcular la entropía configuracional de la mezcla y considerar a esta como la entropía de mezclado. El resultado al que se llega es muy sencillo, para una mezcla de un polímero y su disolvente es:

$$\Delta S_M = -R(n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2) \quad (3.4)$$

donde ϕ_i es la fracción volumétrica del componente i definido por:

$$\phi_i = \frac{n_i \cdot V_i^0}{\sum_k n_k \cdot V_k^0} \quad (3.5)$$

y V_i^0 es el volumen molar del componente puro i -ésimo (por regla general para el disolvente $i=1$)

Considerando un $\Delta H_M = 0$, el ΔG_M es el siguiente:

$$\Delta G_M = RT(n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2) \quad (3.6)$$

Generalizando lo anterior:

$$\Delta S_M = -R \sum_i n_i \ln \phi_i \quad (3.7)$$

$$\Delta G_M = RT \sum_i n_i \ln \phi_i \quad (3.8)$$

Los cuales se pueden comparar con los respectivos ΔS y ΔG para la mezcla ideal:

$$\Delta S_M = -R \sum_i n_i \ln x_i \quad (3.9)$$

$$\Delta G_M = RT \sum_i n_i \ln x_i \quad (3.10)$$

lo cual nos manifiesta la simplicidad de las expresiones obtenidas por el modelo de malla de Flory-Huggins.

Derivando la ecuación de Flory para la energía libre de mezclado con respecto a n_k podemos encontrar una expresión para la actividad, a_k :

El ΔG de mezclado es expresado de la siguiente forma, para cualquier situación:

$$\Delta G_M = \sum_i n_i (\mu_i - \mu_i^0) \quad (3.11)$$

y derivando parcialmente con respecto a n_k :

$$\left(\frac{\partial \Delta G_M}{\partial n_k} \right)_{T,P} = \mu_k - \mu_k^0 + \sum_i n_i \frac{\partial (\mu_i - \mu_i^0)}{n_k} \quad (3.12)$$

pero en virtud de la ecuación de Gibbs-Duhem para el caso de un sistema isotérmico y isobárico, la ecuación anterior se reduce a:

$$\left(\frac{\partial \Delta G_M}{\partial n_k} \right)_{T,P} = \mu_k - \mu_k^0 \quad (3.13)$$

por definición de fugacidad y actividad podemos escribir entonces:

$$\left(\frac{\partial \Delta G_M}{\partial n_k} \right)_{T,P} = RT \ln a_k \quad (3.14)$$

donde ya podemos sustituir la expresión de Flory para el ΔG y obtener:

$$\ln a_k = \ln \phi_k + \sum_i n_i \frac{\partial \ln \phi_k}{\partial n_i} \quad (3.15)$$

Para el caso de un polímero y su disolvente, la actividad del disolvente es:

$$\ln a_1 = \ln(1 - \phi_2) + \left(1 - \frac{V_1}{V_2}\right) \quad (3.16)$$

V_1 y V_2 son los volúmenes del disolvente y el polímero respectivamente. Con la expresión anterior se pueden calcular las propiedades coligativas de la disolución: Descenso en la temperatura de fusión, aumento en temperatura de ebullición, presión osmótica, descenso en la presión de vapor.

3.3 LIMITACIONES AL MODELO DE MALLA PROPUESTO POR FLORY-HUGGINS.

La simplicidad de las expresiones para entropía de mezclado es muy atractiva, pero hay que examinar cuidadosamente sus limitaciones, que son resultado de la hipótesis y aproximaciones involucradas en la derivación de las ecuaciones:

- Se considera una mezcla incompresible, es decir no hay cambios en el volumen.
- El arreglo propuesto es totalmente aleatorio ignorando las atracciones preferenciales entre moléculas.
- Se ignoran las interacciones entre moléculas, no como atracciones preferenciales, sino como fuerzas de cohesión inherentes a los estados sólido y líquido entre las moléculas que forman el líquido y el sólido.
- Para mezclas formadas por polímeros, los cuales difieren en tamaño, forma o flexibilidad, la adopción de una simple estructura reticular, es irreal.

3.4 LA ENTALPIA Y ΔG DE MEZCLADO.

Las interacciones entre moléculas, tanto en el estado sólido como en líquido son muy grandes, usualmente se toman los componentes puros como referencia.

Para una mezcla binaria en cambio en la energía al formar un contacto entre dos moléculas de especies químicas diferentes es:

$$\Delta \epsilon_{12} = \frac{1}{2}(2\epsilon_{12} - \epsilon_{11} - \epsilon_{22}) \quad (3.17)$$

Para disoluciones en las cuales las atracciones intermoleculares son ocasionadas por las dispersiones de London (o fuerzas de van der Waals), ϵ_{12} aproximado por el negativo de $(\epsilon_{11}\epsilon_{22})^{0.5}$ en el caso de que $\Delta \epsilon_{12} \geq 0$. Si especificamos el número de contactos podemos calcular ΔH_M y al determinar un valor promedio del número de contactos se le puede relacionar con el número de coordinación de la malla, z , con lo cual se tiene:

$$\Delta H_M = z \Delta \epsilon_{12} n_1 \phi_2 \quad (3.18)$$

El cual es el calor de mezclado de van Laar.

El parámetro de interacción en el tratamiento original de Flory-Huggins sólo contiene el término entálpico y se propone que el parámetro de interacción sea definido por:

$$\Delta H_M = R T \chi_{12} n_1 \phi_2 \quad (3.19)$$

de donde se puede escribir en forma inmediata la siguiente ecuación para el parámetro de interacción:

$$\chi_{12} = z \Delta \epsilon_{12} / R T \quad (3.20)$$

Por lo tanto a una temperatura constante es posible expresar la energía libre de mezclado incluyendo las interacciones moleculares como:

$$\Delta G_M = RT(n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2 + \chi_{12} n_1 \phi_2) \quad (3.21)$$

En donde se tienen las contribuciones entrópicas y entálpicas.

El tratamiento anterior para el ΔG_M se puede ampliar a mezclas que sólo contengan polimeros y expresar la energía libre de mezclado en términos del grado de polimerización de los polimeros, sustituyendo el número de moles n_i por una expresión de ϕ_i :

$$\phi_i = \frac{n_i \cdot V_i^0}{V} \quad (3.22)$$

de donde sustituyendo en la ecuación:

$$\Delta G_M = RTV \left(\frac{\phi_1 \ln \phi_1}{V_1^0} + \frac{\phi_2 \ln \phi_2}{V_2^0} + \chi'_{12} \phi_1 \phi_2 \right) \quad (3.23)$$

Donde V es el volumen total de la mezcla, ϕ_i y V_i^0 son respectivamente la fracción volumétrica y el volumen molar del componente i , χ'_{12} es el parámetro de interacción que guarda la siguiente relación $\chi'_{12} = \chi_{12}/V_1^0$. La entropía de mezclado se puede escribir como:

$$\Delta S_M = -RV \left(\frac{\phi_1 \ln \phi_1}{V_1^0} + \frac{\phi_2 \ln \phi_2}{V_2^0} \right) \quad (3.24)$$

y la entalpía de mezclado puede ser expresada en la forma de van Laar:

$$\Delta H_M = RTV \chi'_{12} \phi_1 \phi_2 \quad (3.25)$$

la derivación parcial de ΔG nos permite conocer el potencial químico de la mezcla:

$$\Delta \mu_1 = RT \left(\ln \phi_1 + (1 - m_2^{-1}) + \chi'_{12} \phi_2^2 \right) \quad (3.26)$$

donde m_2 es la razón de los volúmenes molares del componente 2 y 1 (V_2/V_1)

Nótese que el volumen molar de un disolvente y de un segmento del polímero son similares por lo que m_2 representa el grado de polimerización y se puede decir que la entropía de mezclado es función del grado de polimerización, de hecho las ecuaciones anteriores se acostumbra expresarlas en términos del grado de

polimerización y de un volumen de referencia, V_R del segmento de polímero, es decir, el volumen de un monómero que para un propósito práctico se considera a menudo de $100 \text{ cm}^3/\text{mol}$, pero es mejor usar una media geométrica de los volúmenes molares de las unidades poliméricas que intervienen:

$$\Delta S_M = -R \left(\frac{V}{V_R} \right) \left(\frac{\phi_1 \ln \phi_1}{m_1} + \frac{\phi_2 \ln \phi_2}{m_2} \right) \quad (3.27)$$

$$\Delta H_M = RT \left(\frac{V}{V_R} \right) \chi'_{12} \phi_1 \phi_2 \quad (3.28)$$

$$\Delta G_M = RT \left(\frac{V}{V_R} \right) \left(\frac{\phi_1 \ln \phi_1}{m_1} + \frac{\phi_2 \ln \phi_2}{m_2} + \chi'_{12} \phi_1 \phi_2 \right) \quad (3.29)$$

En estas ecuaciones, a diferencia de las anteriores el parámetro de interacción es adimensional.

3.5 OBTENCIÓN DE LAS CONDICIONES BINODAL, ESPINODAL Y EL PUNTO CRÍTICO.

Para obtener la curva binodal es suficiente el dibujar la gráfica de ΔG_M en función de ϕ_1 : si ΔG_M es siempre negativo el sistema será miscible, pero puede darse la situación que aunque el ΔG_M sea siempre negativo presente dos valores de concentración con ΔG_M mínimos y dos puntos de inflexión, como se muestra en la figura 3.1, los dos mínimos corresponden a las concentraciones de las fases conjugadas en equilibrio. Para sistemas cuyas concentraciones se encuentran entre el valor mínimo y el punto de inflexión serán metaestables.

Para obtener la condición espinodal, podemos escribir a ésta de la siguiente forma:

$$\frac{\partial^2 \Delta G_M}{\partial \phi_1^2} = \frac{RTV}{V_R} \left(\frac{1}{m_1 \cdot \phi_1} + \frac{1}{m_2 \cdot \phi_2} - 2\chi'_{12} \right) = 0 \quad (3.30)$$

y el punto crítico como:

$$\frac{\partial^3 \Delta G_M}{\partial \phi_1^3} = \frac{RTV}{V_R} \left(-\frac{1}{m_2 \cdot \phi_2^2} - \frac{1}{m_1 \cdot \phi_1^2} \right) = 0 \quad (3.31)$$

de la última ecuación podemos obtener la concentración crítica:

$$\phi_{1,crit} = \left(\left(\frac{m_1}{m_2} \right)^{\frac{1}{2}} + 1 \right)^{-1} \quad (3.32)$$

como en el punto crítico la condición espinodal también debe cumplirse, sustituyendo el resultado en la condición espinodal se tiene que:

$$\chi_{crit} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{m_1^{1/2}} + \frac{1}{m_2^{1/2}} \right) \quad (3.33)$$

Así pues la condición de miscibilidad para un sistema en términos del parámetro de interacción es que su valor tiene que ser menor al valor crítico, pues es condición necesaria para la miscibilidad del sistema que la segunda derivada del ΔG con respecto a la concentración sea positiva. En la tabla 3.1 se presentan diferentes sistemas y sus respectivos valores críticos para el parámetro de interacción χ .

TABLA 3.1

SISTEMA	m_1	m_2	χ_{crit}
moléculas pequeñas	1	1	2
disolvente-polímero	1	∞	0.5
polímero-polímero	∞	∞	0

3.6 NUCLEACIÓN Y CRECIMIENTO.¹

Las regiones metaestables están localizadas en la parte convexa de la gráfica de ΔG_M vs x_2 donde la condición de la estabilidad del sistema es:

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G_M}{\partial x_2^2} \right)_{T,P} > 0 \quad (3.34)$$

o según Sánchez:

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G_M}{\partial x_2^2} \right)_{T,P} > \beta \left(\frac{\partial^2 \Delta G_M}{\partial x_2 \partial V} \right)_{T,P}^2 \quad (3.35)$$

Donde V es el volumen específico de la mezcla y β es el coeficiente de compresibilidad.

Para que ocurra la separación de fases, en la región metaestable, se requiere una energía de activación de la nucleación. La nucleación es iniciada por fluctuaciones en la densidad. La energía de activación de la nucleación depende de la energía interfacial necesaria para la creación de los núcleos de cristalización y a partir de estos se inicia el proceso de crecimiento y en consecuencia la separación de fases.

3.7 MEZCLAS DE POLÍMEROS SEMICRISTALINOS.¹

En la preparación de mezclas de polímeros deben ser considerados los siguientes factores: Si son polímeros cristalinos o amorfos, si estas mezclas serán preparadas en el estado líquido y finalmente las condiciones en las cuales se realizará el mezclado. Varios factores afectan la miscibilidad de los polímeros: la masa molar, la distribución de pesos moleculares de los polímeros, degradaciones, oxidaciones, reacciones de entrecruzamiento.

Así pues, no es posible considerar como una verdad de validez universal, frases como esta: el polímero A es miscible con el polímero B.

La cristalización en una mezcla polimérica líquida ocurre cuando ésta es enfriada por debajo del punto de fusión de equilibrio T_m^0 , esto es, la temperatura de cristalización siempre es menor o igual a la temperatura de fusión $T_C \leq T_m^0$.

La diferencia $T_m^0 - T_C$ es una medida del subenfriamiento, el cual depende de la rapidez de enfriamiento y del mecanismo de nucleación.

Existen tres mecanismos de nucleación:

1. Nucleación homogénea espontánea, la cual rara vez ocurre en mezclas de polímeros.
2. Nucleación inducida por la orientación, ocasionada por la alineación de macromoléculas y su cristalización espontánea.
3. Nucleación heterogénea, la cual ocurre en una superficie en la frontera de la fase.

Un simple análisis propuesto por Hoffman y Weeks^{5,6}, es usado para determinar T_m^0 . Se dibuja la gráfica de temperatura de fusión T_m , para la mezcla en función de la temperatura de cristalización de la misma T_C , se extrapolan los puntos obtenidos con una línea recta, y T_m^0 , la temperatura de fusión al equilibrio, se obtiene de la intersección de dicha recta con la línea recta de 45° que pasa por el origen que representa la condición, $T_m = T_C$.

La cristalización sigue una serie de etapas: fusión, nucleación, crecimiento laminar, crecimiento esferoidal y crecimiento de los agregados. Dependiendo de las condiciones de la cristalización varias morfologías pueden ser obtenidas, e. g., cristales laminares, dendritas, fibrillas, axialitas, etc.

La rapidez de nucleación puede ser expresada en la forma de la ecuación de Arrhenius.

$$N = N_0 \exp\left(-\frac{(E_0 + \Delta G_0)}{RT}\right) \quad (3.36)$$

N_0 es una medida de la concentración de los segmentos de polímero.

E_0 es la energía de activación para el transporte a través de la interfase líquido-núcleo, ΔG_0 es la energía libre de formación de los núcleos.

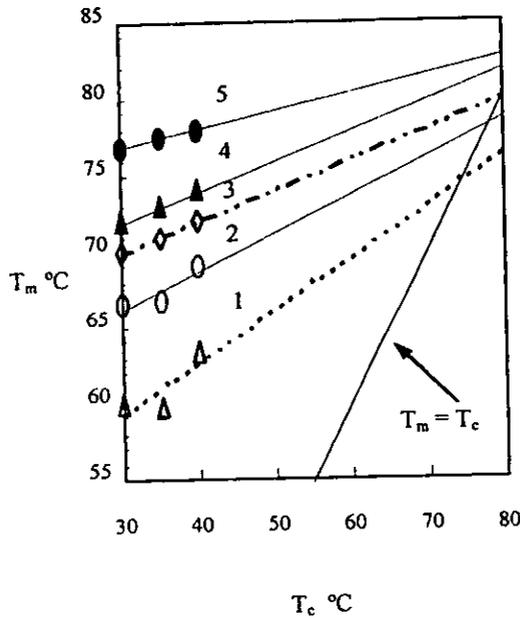


Figura 3.5

Determinación de la temperatura de fusión de equilibrio T_m^0 usando el método de Hoffman-Weeks. En esta gráfica están representados los datos para la mezcla binaria policaprolactama (PCL) / policarbonato (PC) obtenidos por Cheung y Stein⁷ (1994) (1) 100% PCL; (2) 90% PCL; (3) 80% PCL; (4) 70% PCL; (5) 60% PCL.

La cristalización macroscópica es frecuentemente analizada en términos de la ecuación de Avrami:

$$\ln \phi_a = -K_A (t - t_0) n_A \quad (3.37)$$

ϕ_a es la fracción volumétrica de la fase amorfa, t_0 es el tiempo de inducción y K_A y n_A son los parámetros de Avrami.

Hoffman-Lauritzen ⁵ predicen la variación del punto de fusión con el espesor de la lámina del cristal, L :

$$T_m = T_m^0 \left(1 - \frac{2\gamma_e}{\Delta H_f \cdot L} \right) \quad (3.38)$$

T_m^0 es el máximo valor de T_m determinado para un cristal al equilibrio con máximo grosor laminar $L_{\text{máx}}$, γ_e es una energía interfacial.

El punto de fusión T_m crece linealmente con la temperatura de cristalización T_c en un amplio rango de subenfriamiento de acuerdo a la siguiente expresión ⁶:

$$T_m = \frac{T_m^0(2\beta - 1) + T_c}{2\beta} \quad (3.39)$$

Donde β es un factor morfológico.

Es por la razón anterior que al usar de método de Hoffman -Weeks ^{5,6} se extrapolan los puntos experimentales de T_m versus T_c con una línea recta hasta intersectar con la línea de 45° ($T_m = T_c$) y de ahí leer el valor de T_m^0 .

Nishi y Wang ⁸ han demostrado que la temperatura de fusión de una mezcla de polímeros cristalinos es descrita por la siguiente expresión:

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} = - \frac{R \cdot V_{2u}}{\Delta H_{2u} \cdot V_{1u}} \left[\frac{\ln \phi_2}{m_2} + \left(\frac{1}{m_2} - \frac{1}{m_1} \right) \phi_1 + \chi_{12} \phi_1^2 \right] \quad (3.40)$$

Donde 1 y 2 indican el soluto y el disolvente respectivamente, u indica el valor por unidad de polímero, m_i es el grado de polimerización del polímero i , χ_{12} es el parámetro de interacción entre los dos polímeros, ΔH es la entalpía de fusión, ϕ_i es la fracción volumétrica del componente i :

Para mezclas de polímeros con una grado de polimerización muy alto la ecuación de Nishi-Wang se reduce a:

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} = - \frac{R \cdot V_{2u}}{\Delta H_{2u} \cdot V_{1u}} \cdot \chi_{12} (1 - \phi_2)^2 \quad (3.41)$$

Siguiendo la formulación de Nishi-Wang y haciendo uso de una densidad energética de interacción.

$$\frac{T}{T_m^0} = 1 + B_{12} \frac{V_{2u}}{\Delta H_{2u}} \phi_1^2 \quad (3.42)$$

La densidad energética de interacción es definida por Nishi-Wang como:

$$B_{12} = \chi_{12} \cdot \frac{RT}{V_{1u}} \quad (3.43)$$

Es notable que comparando la ecuación de Nishi-Wang (3.42) con la ecuación de Hoffman-Lauritzen (3.38) se ponga de manifiesto que la densidad energética de interacción B es proporcional a γ_e .

Las relaciones que hasta el momento se han escrito sólo son válidas para cuando:

1. Los cristales están en equilibrio morfológico
2. La fusión es conducida en condiciones tales que existe el equilibrio morfológico
3. La presencia del segundo componente no induce cambios en el sistema cristalino.

3.8 MODELO DE LAS INTERACCIONES FUERTES.

Un modelo direccional de interacciones segmentales fue propuesto por Walker y Vause³ (1982) y aplicado a las mezclas de polímeros por Ten Brinke and Karasz⁴ (1984) El tratamiento resulta de reemplazar el parámetro de interacción de Flory-Huggins por:

$$\chi_{12} = \frac{U}{k_B T} + \ln(1 - \lambda) + \ln(1 - q^{-1}) \quad (3.44)$$

donde

$$\lambda = 1 / [1 + q \cdot \exp((U_1 - U_2)/k_B T)] \quad (3.45)$$

U_1 y U_2 son energías atractivas y repulsivas respectivamente.

Este parámetro consta de dos partes: una entálpica y otra entrópica.

$$\chi_h = - \frac{\partial \chi}{\partial \ln T} \quad (3.46a)$$

$$\chi_s = - \frac{\partial T \chi}{\partial T} \quad (3.46b)$$

Los parámetros U_1 , U_2 y q son ajustables. Dependiendo de los valores de estos parámetros, la derivada del parámetro con respecto a la temperatura puede ser negativa o positiva prediciendo respectivamente una temperatura UCST o LCST

$$- \left(\frac{\partial \chi}{\partial T} \right) \cdot k_B T^2 = U_2 + (U_1 - U_2) \cdot \lambda^{-3} \quad (3.47)$$

Donde λ^{-3} actúa como un factor de intensidad de las fuerzas intermoleculares

3.9 CÁLCULO DEL ΔH_M .

Uno de los métodos de determinación del parámetro de interacción es por medio de la entalpía de mezclado de los polímeros, la cual en términos generales, es difícil de medir en forma experimental debido a las altas viscosidades y a los bajos coeficientes de difusión que presentan las mezclas ¹².

En la mayoría de las mezclas de polímeros, el ΔH_M es generalmente positivo y se puede aproximar con el parámetro de solubilidad δ , propuesto por Hildebrand, definido por:

$$\delta = \left(\frac{E^{coh}}{V^0} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.48)$$

donde podemos ver que es una medida de la energía cohesiva entre las moléculas, la cual se puede calcular a través del cambio en la entalpía de vaporización molar de la sustancia:

$$\delta = \left(\frac{\Delta U_{vap}}{V^0} \right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{\Delta H_{vap} - RT}{V^0} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.49)$$

El parámetro de solubilidad sólo sirve para aquellas mezclas poliméricas en donde el calor de mezclado es positivo, es decir, donde las interacciones intermoleculares se deben sólo a las fuerzas de van der Waals, puesto que la conexión entre el parámetro de solubilidad y la entalpía de mezclado se realiza escribiendo las energías de cohesión en términos de las energías intermoleculares ϵ_{11} , ϵ_{22} y la energía cohesiva entre moléculas de diferentes especies químicas en términos del negativo de la media geométrica de las energías intermoleculares para obtener la siguiente expresión:

$$\Delta H_M = n_1 V_1^0 \phi_2 (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (3.50)$$

La ecuación anterior nos pone de manifiesto que el parámetro de solubilidad sólo es capaz de predecir entalpías de mezclado positivas o iguales a cero.

El parámetro de solubilidad para polímeros no es posible determinarlo en forma experimental usando la definición (3.48), pues debido a su gran peso molecular presentan energías de cohesión muy grandes y los materiales no pueden ser vaporizados, sin que ocurra descomposición ², y por lo tanto su entalpía de vaporización debe ser determinada por métodos indirectos.

Uno de los métodos indirectos más usuales para determinar la entalpía de vaporización es el de contribución de grupos, pero estos métodos son más usados para determinar la entalpía de mezclado: UNIFAC ⁹, método cuasiquímico de Guggenheim ¹⁰ y otros derivados de los anteriores.

Existe otro método en el cual se toma como el parámetro de solubilidad del polímero, el punto medio de un intervalo de parámetros de solubilidad de los líquidos que disuelven completamente al polímero¹.

El método de la dispersión del haz de luz que atraviesa el polímero disuelto en varios líquidos y la disolución que presente la mayor dispersión de luz será aquella en la que los parámetros de solubilidad del soluto y del disolvente serán aproximadamente iguales¹.

En ausencia de interacciones específicas, la energía libre de mezclado es generalmente positiva, y en caso de ser negativa la contribución a la miscibilidad será solo por la entropía asociada al mezclado. Aunque cuando la energía libre de

mezclado es positiva se pueden agregar a la mezcla agentes compatibilizantes de tal forma que la entalpía sea negativa.

En general la miscibilidad de los polímeros es favorecida de la formación de interacciones favorables entre las cadenas de polímeros: fuerzas de van der Waals o más grandes como puentes de hidrógeno, transferencia de carga, etc

La entalpía de mezclado se ve afectada por variaciones en la longitud de la cadena, es decir, del grado de polimerización y de la distribución de los grupos alifáticos no sólo afecta la composición del polímero sino la distancia entre los grupos que forman esas interacciones fuertes y favorables como el es caso de mezclas de poliamidas, poliésteres, poliéteres, etc. ¹¹

La aproximación que involucra el parámetro de solubilidad excluye a todas las interacciones más fuertes que las fuerzas de dispersión de London. Como se ha dicho es incapaz de predecir entalpías de mezclado negativas y ante esto se han propuesto modificaciones empíricas al parámetro de solubilidad. Una de ellas es que el parámetro de solubilidad está formado por tres diferentes contribuciones a saber: las de dispersión o de van der Waals, las polares y el puente de hidrógeno.

$$\delta^2 = \delta_D^2 + \delta_p^2 + \delta_H^2 \quad (3.51)$$

La miscibilidad ocurre cuando $\delta_{D,1} \approx \delta_{D,2}$; $\delta_{H,1} \approx \delta_{H,2}$; $\delta_{p,1} \approx \delta_{p,2}$

3.10 DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DE LA MISCIBILIDAD POLÍMERO-POLÍMERO.

En términos termodinámicos miscibilidad significa una sola fase. Varios métodos experimentales pueden ser aplicados para determinar la miscibilidad.

3.10.1 Claridad Óptica¹⁶.

Cuando una película es preparada de una mezcla de polímeros miscibles entre sí es usual encontrarla ópticamente limpia. Si la mezcla es inmisible, las pequeñas cantidades del segundo componente dispersas en la película serán suficientes para hacer opaca a ésta.

La opacidad es consecuencia de que la luz es dispersada. Para que una mezcla heterogénea sea transparente es necesario que las partículas dispersadas presenten un tamaño por debajo de los 100 nm. Similarmente para que sea posible realizar la prueba es necesario que la diferencia entre los índices de refracción de los polímeros puros sea mayor que 0.01 (ref. 1)

Se han desarrollado otras técnicas bajo el mismo principio de la dispersión de luz, pero usando neutrones y rayos X conocidas como SANS (small angle neutron scattering) y SAXS (small angle X-ray scattering) respectivamente.

3.10.2 Temperatura de transición vítrea.

Es aceptado que, utilizando este criterio, una mezcla de polímeros miscibles presenta sólo una temperatura de transición vítrea que se encuentra entre las temperaturas de transición vítrea de los componentes puros ^{17, 27}, si la mezcla presenta dos temperaturas de transición vítrea cercanas a las temperaturas de transición vítrea de los componentes puros el sistema es inmisible. Para determinar las transiciones en las mezclas es común utilizar la técnica llamada calorimetría de exploración diferencial, también llamada calorimetría diferencial de barrido, DSC (differential scanning calorimetry).

Para evaluar el valor de T_g de una mezcla miscible existen varias relaciones.

Ecuación de Fox.¹³

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_{g1}} + \frac{w_2}{T_{g2}} \quad (3.52)$$

Donde w_i es la fracción en peso del componente i y T_g es la temperatura de transición vítrea de la mezcla.

Ecuación de Gordon - Taylor.¹⁴

$$T_g = \frac{w_1 T_{g1} + k w_2 T_{g2}}{w_1 + k w_2} \quad (3.53)$$

$$k = \frac{\Delta\alpha_2}{\Delta\alpha_1}$$

Donde $\Delta\alpha_i$ es la diferencia de coeficientes de expansión térmicas entre la fase cristalina y la fase amorfa de componente i , k generalmente es un parámetro de ajuste de los datos experimentales.

Ecuación de Kwei.¹⁵

Esta ecuación es una modificación a la ecuación de Gordon - Taylor:

$$T_g = \frac{w_1 T_{g1} + k w_2 T_{g2}}{w_1 + k w_2} + q w_1 w_2 \quad (3.54)$$

Donde q , k son parámetros a encontrar. q es una fuerza relativa a las interacciones entre los segmentos de los polímeros.

Ecuación de Lu y Weiss.^{16, 17}

Esta ecuación es una modificación a la ecuación de Gordon y Taylor donde se agrega un parámetro de interacción.

$$T_g = \frac{w_1 T_{g1} + k w_2 T_{g2}}{w_1 + k w_2} - \frac{\chi \cdot R (T_{g2} - T_{g1}) b w_1 w_2}{\Delta C p (w_1 + k w_2) (w_1 + b w_2)^2} \quad (3.55)$$

Donde b es la razón de las densidades amorfas de los polímeros 2 y 1, cuando b es muy cercano a uno, k es la razón del $\Delta C p_2$ entre el $\Delta C p_1$. χ es un parámetro de interacción binario el $\Delta C p$ (la diferencia de la capacidad calorífica antes y después de la temperatura de transición vítrea) es estimado con la regla de Boyer¹⁸:

$$\Delta C p \cdot T_g = 63 + 0.17 T_g \quad (3.56)$$

Donde el $\Delta C p$ está en J/g y la temperatura en K

Ecuación de Cochman.¹⁹

$$\ln T_g = \frac{w_1 \Delta C p_1 \ln T_{g1} + w_2 \Delta C p_2 \ln T_{g2}}{w_1 \Delta C p_1 + w_2 \Delta C p_2} \quad (3.57)$$

Donde el $\Delta C p$ es estimado como lo proponen Lu y Weiss, usando la regla de Boyer, ecuación (3.56).

Ecuación de Brekner-Schneider-Cantow.^{20, 21}

$$\frac{T_g - T_{g1}}{T_{g2} - T_{g1}} = (1 + K_1) w_{2c} - (K_1 + K_2) w_{2c}^2 + K_2 w_{2c}^3$$

$$w_{2c} = \frac{k w_2}{w_1 + w_2} \quad (3.58)$$

k es la variable de Gordon y Taylor, y se puede aproximar por la regla de Simha-Boyer²² cuando las densidades son casi iguales por la razón de T_{g2} / T_{g1} . K_1 cuenta la diferencia energética de la formación de contacto de heterocadenas. En general cuando K_1 es negativo el sistema es miscible. K_2 es relativo sólo a la perturbación en los vecinos de cada polímero que forma mezcla.

4. MÉTODOS EXPERIMENTALES

4.1. PURIFICACIÓN DE POLÍMEROS.

La purificación de las muestras de Nylon se hizo por el método de disolución-precipitación, es decir, disolución del polímero y posterior precipitación.

Se disolvieron 2 g de Nylon en 40 mL de ácido fórmico (ácido metanoico) durante 24 horas, para garantizar una disolución completa, y con agitación, después se filtró la disolución en un filtro de vidrio sinterizado con un tamaño de poro de 10 a 15 μm .

Finalmente el polímero se precipitó con metanol en una relación de 5 volúmenes de metanol por volumen de disolución. En esta etapa, si se desea, se pueden separar distintas fracciones de polímero, puesto que precipitará primero el polímero que posea el mayor peso molecular.

Posteriormente se seca el polímero al vacío con una temperatura de 40 °C durante 96 horas continuas para eliminar todas las trazas de disolvente (punto normal de ebullición del ácido fórmico 100.8 °C)

4.2 PREPARACIÓN DE LAS MEZCLAS POLIMÉRICAS.

Las películas de las mezclas de poliamidas se prepararon usando el método de disolución, como se describe a continuación:

En una primera etapa las mezclas que se prepararon tuvieron las siguientes composiciones: 0, 20, 40, 60, 80 y 100 % en peso de Nylon 6.

Se prepararon disoluciones de Nylon 6 y Nylon 6,12 en ácido metanoico disolviendo 200 mg de la poliamida correspondiente en 4 mL de disolvente (ácido fórmico al 98% en peso)

A partir de las disoluciones de las poliamidas puras, se prepararon las disoluciones con la concentración deseada de cada una las mezclas de Nylon, por ejemplo, para preparar la mezcla con una concentración de 20% en peso de Nylon 6, se tomó una alícuota de 0.2 mL de la disolución de Nylon 6 y una alícuota de 0.8 mL de la disolución de Nylon 6,12 y se mezclaron, de tal forma que se obtuvo 1 mL de disolución con una proporción de 20 % de Nylon 6 con respecto al total de poliamida disuelta.

Se tomó 1 mL de la disolución, preparada de la forma descrita en el párrafo anterior, se extendió sobre la superficie de un vidrio plano y limpio con un área de 25 cm² y se dejó evaporar el disolvente dentro de la campana de extracción durante 24 horas a temperatura ambiente. Por último se evaporaron todas las trazas de disolvente al vacío a una temperatura de 40 °C durante 96 horas.

4.3 CARACTERIZACIÓN.

Las películas obtenidas se caracterizaron, determinándoles:

- Punto de fusión (T_m) y entalpía de fusión utilizando un calorímetro de barrido diferencial Perkin-Elmer Series 7 DSC con una rapidez de calentamiento de 10 °C y 5 °C por minuto previa calibración con indio.
- Punto de fusión determinado por el aparato de Fisher-Jones.
- Densidad de las poliamidas y sus mezclas por medio de una columna con gradiente de densidad.
- Transparencia óptica a la luz visible

4.3.1 Obtención de las temperaturas de fusión y solidificación.

Se siguieron los métodos ASTM D3417 y ASTM D3418 para la determinación los puntos de fusión y cristalización de las poliamidas y la entalpía de fusión.

Se prepararon mezclas de Nylon 6 - Nylon 6,12 con la siguiente composición en peso: 5, 10, 15, 20, 80, 90, 95 % de Nylon 6 y la fracción restante de Nylon 6, 12 como se ha descrito ya en los párrafos anteriores.

A estas películas se les determinó temperatura de fusión, T_m , y entalpía de fusión, utilizando un calorímetro de barrido diferencial General Dupont 2000 DSC, previamente calibrado con indio, a dos distintas rapidezces de calentamiento, 5 °C por minuto y 10 °C por minuto, dentro de un intervalo de temperaturas comprendido entre los cero grados celsius y los 250 grados celsius. Se evitó hacer uso de la misma muestra, esto es debido a la posibilidad de reacciones de degradación y de transamidación, con la que se corrió el DSC a una rapidez de 5 °C por minuto, para determinar la temperatura y entalpía de fusión a una rapidez de 10 °C por minuto.

Una vez que en el termograma se observa que el proceso de fusión se ha llevado a cabo, se detiene el programa de calentamiento y se comienza a enfriar la muestra con la misma rapidez con la que se calentó, esto último se hizo con el fin de obtener la temperatura de solidificación y poder aplicar el método de Hoffman-Week para determinar la temperatura de fusión al equilibrio.

Se intentó determinar las temperaturas de transición vítrea de las mezclas, pero al ser tan cercanas entre sí las temperaturas de transición vítrea de los polímeros puros (existen valores reportados en la literatura para el Nylon 6 que van de los 40 °C a los 60 °C y para el Nylon 6,12 se tiene reportada una temperatura de transición vítrea de 43 °C obtenida por DSC para una rapidez de calentamiento de 0.5 °C por minuto) no

podemos emplear esta propiedad como un criterio para la miscibilidad de los polímeros, pues para obtener resultados confiables es necesario que la diferencia entre las temperaturas de transición vítrea de los polímeros puros sea mayor a 20 °C. En nuestros termogramas no fue posible observar la temperatura de transición vítrea, debido a que el ruido que muestran éstos, para tener una mayor precisión en la determinación de la temperatura de transición vítrea es recomendable usar rapidez de calentamiento menores, e. g. 2 °C/min, e iniciar el calentamiento a una temperatura menor e. g. -10 °C.

4.3.2 Determinación de la densidad de las mezclas poliméricas.

Como una prueba adicional para caracterizar las poliamidas se determinó la densidad de cada mezcla y los polímeros puros para obtener su grado de cristalinidad, puesto que las poliamidas son polímeros semicristalinos.

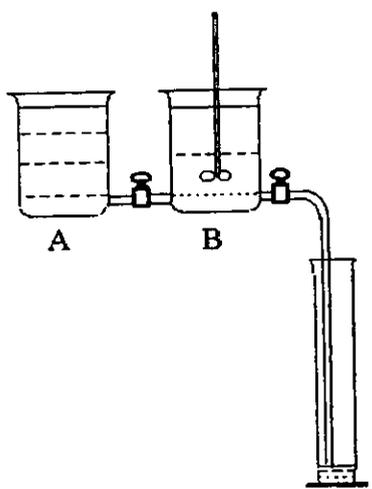
La determinación de la densidad de los polímeros se hizo por el método de la columna de gradiente de densidad, siguiendo la norma ASTM-D1505. (Ver apéndice)

Para formar el gradiente de densidad en la columna se procedió a un llenado continuo por el fondo, empezando por el líquido menos denso y finalizando por el líquido más denso.

El aparato utilizado es el que se muestra en la figura 2.1. El líquido menos denso es colocado en el vaso B y el líquido más denso es colocado en el vaso A. El primer líquido introducido es el más ligero y constantemente es empujado hacia arriba en el tubo por el líquido que empieza a ser introducido y que llega a ser el más denso progresivamente. El líquido del vaso A debe ser introducido al vaso B por flujo directo del fondo del vaso A al fondo del vaso B.

Los líquidos empleados para obtener el gradiente fueron tolueno y tetracloruro de carbono, en el caso de la determinación de densidad de las mezclas de poliamidas. Anteriormente se obtuvo un gradiente utilizando agua y cloruro de sodio con una concentración de 20% en peso, para ahorrar disolventes y observar los posibles problemas que pudiesen ocurrir en el llenado de la columna y comprobar la obtención de un gradiente lineal.

Figura 4.1



Aparato para la preparación de una columna con gradiente de densidad

4.3.4 Determinación de la temperatura de fusión de las poliamidas empleando el aparato de Fisher-Jones.

La determinación del punto de fusión de los Nylons se hizo de acuerdo como lo señala la norma ASTM D-789 para la determinación de la temperatura de fusión de las poliamidas usando el aparato de Fisher.

Las muestras de poliamida tuvieron una masa comprendida entre los 1 y 0.1 mg. Se emplearon rapidezces de calentamiento de 6 grados celsius por minuto. Para realizar

la determinación se utilizaron un par de cubreobjetos circulares de 18 mm de diámetro y espesor del número 2.

El termómetro empleado en este aparato se encuentra graduado entre los 20 °C y los 300 °C con una precisión de 1 °C.

Se coloca una gota de aceite de silicón entre el plato de calentamiento y uno de los cubreobjetos, encima de este se coloca la muestra y finalmente se le cubre con el otro cubreobjetos. Se empieza a calentar la muestra y alrededor de 195 °C se observó a través de la lupa, se anota la temperatura cuando empieza a fundir la muestra y la temperatura en donde finaliza la fusión.

4.3.5 Mezcla Ternaria.¹⁷

Como un criterio más de miscibilidad, se utilizó el método de la mezcla ternaria. Este consiste en disolver por separado a los polímeros en un disolvente común, mezclar las disoluciones y observar la separación de fases.

Se prepararon dos disoluciones de concentración $0.04 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$, una de Nylon 6 y otra de Nylon 6,12. Se mezclaron 10 mL de cada una para formar una disolución que contenía a ambas poliamidas. La disolución es observada al cabo de 72 horas. Si ocurre la separación de fases, se dice que los polímeros son inmiscibles, en caso contrario son miscibles. En este caso la separación de fases no se presentó.

4.3.6 Transparencia Óptica.

Un criterio de miscibilidad es la transparencia óptica. Para que una mezcla de polímeros sea opaca a la luz se necesita que el tamaño de la partícula dispersa sea mayor a 100 nm. Todas las mezclas de poliamidas resultaron transparentes a la luz

5. RESULTADOS EXPERIMENTALES

5.1 PUNTOS DE FUSIÓN Y SOLIDIFICACIÓN DEL SISTEMA NYLON 6 - NYLON 6,12.

El punto de fusión T_m , cristalización T_c y la entalpía de fusión ΔH_m , fueron determinados por calorimetría diferencial de barrido (métodos ASTM D3417 y D3418), utilizando un calorímetro de barrido Perkin - Elmer Series 7, con una rapidez de calentamiento de 5 °C y 10 °C por minuto.

En la Tabla 5.1 se muestran los resultados obtenidos para los puntos de fusión y de solidificación de las mezclas de poliamidas, determinados por DCS a una rapidez de calentamiento de 10 °C/min, en atmósfera inerte de nitrógeno.

TABLA 5.1

% peso Nylon 6	Temperatura de Fusión °C	Entalpía de Fusión J/g
100	211.20	5.582
80	216.58	5.927
60	217.83	7.243
40	218.26	18.04
20	217.64	6.223
0	217.64	8.234

Puntos de fusión y entalpías de fusión para el sistema Nylon 6 - Nylon 6,12 determinados por DCS a una rapidez de calentamiento de 10 °C/min sin curva de enfriamiento. Primera corrida.

En la tabla 5.2 se reportan los datos obtenidos por calorimetría de barrido a dos rapidezces de calentamiento diferentes y con curva de enfriamiento.

TABLA 5.2

% peso Nylon 6	Temperatura de Fusión °C		Temperatura de Solidificación °C	
	H=5°C/min	H=10°C/min	H=5°C/min	H=10°C/min
5	208.32	208.39	179.13	173.55
10	203.37	211.93	181.36	177.45
20	215.38	210.18	179.69	179.13
80	213.46	211.29	177.46	176.34
90	209.67	213.17	176.34	176.34
95	207.37	211.82	176.90	176.90

Temperaturas de fusión y de solidificación determinadas por DCS para el sistema Nylon 6 – Nylon 6,12 con curva de enfriamiento. Segunda corrida.

En algunos termogramas se puede observar que para el Nylon 6,12 y para algunas de las mezclas existen dos picos para la temperatura de fusión, pero en la curva de enfriamiento invariablemente se observa un solo pico bien definido para la temperatura de cristalización.

También se determinó la temperatura de fusión de las mezclas poliméricas utilizando el aparato Fisher-Jones siguiendo la norma ASTM D-789 y cuyos resultados se reportan a continuación.

TABLA 5.3

% peso Nylon 6	Temperaturas de fusión. (°C)		
	T _{m1} promedio	T _{m1} y T _{m2}	T _{m2} promedio
100	206.25	198-212 204-214 205-210 218-224	215.00
95	209.13	208-210 209-211 209.5-212 210-212.5	211.38
90	208.00	203-214 206-215 211-218.5 212-219	216.62
80	205.30	203-210 206-212 207-214	212.00
20	205.67	202-210 207-211 208-212	211.00
10	202.67	200-207 202-206 206-209	207.20
0	206.50	203.5-213 206-214 210-216	214.30

Puntos de fusión determinados por medio el aparato de Fisher-Jones para el sistema

Nylon 6 - Nylon 6,12

Temperaturas de fusión para el sistema Nylon 6 – Nylon 6, 12

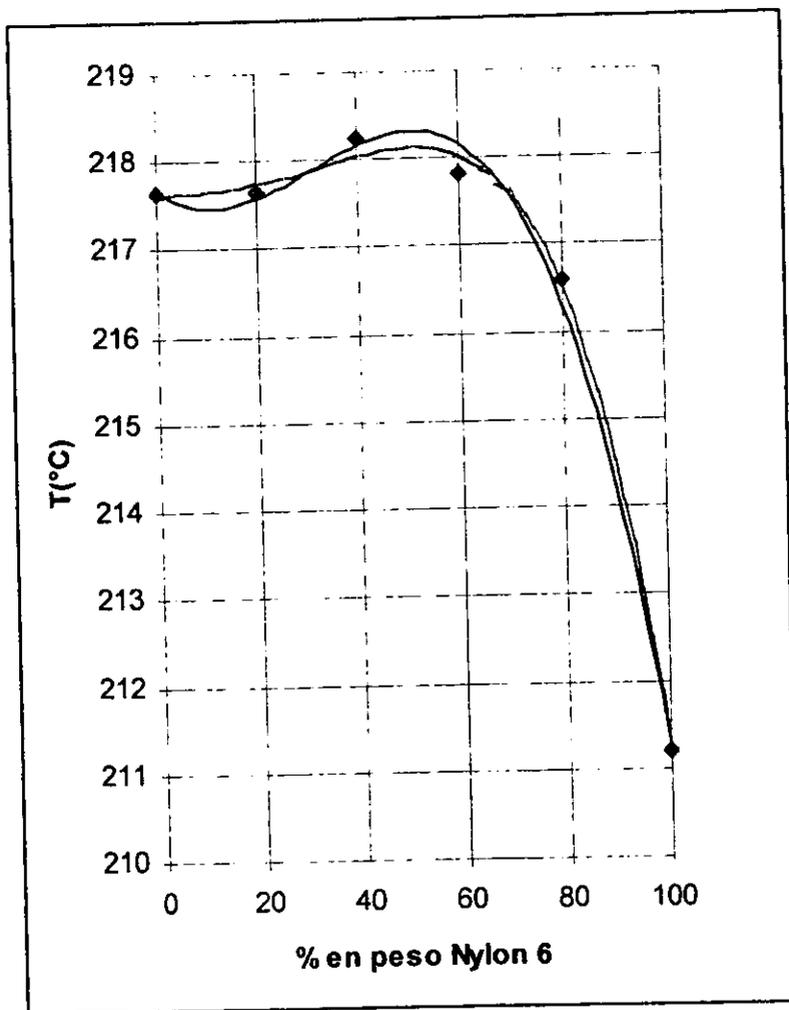


Figura 5.1

Temperaturas de fusión para el sistema N6-N 6,12 determinada por DCS a una rapidez de calentamiento de 10 °C/min Tabla 5.1. La línea es una interpolación con un polinomio de tercer grado ($r=0.9969$) y la punteada es una interpolación con un polinomio de cuarto grado ($r=0.9982$)

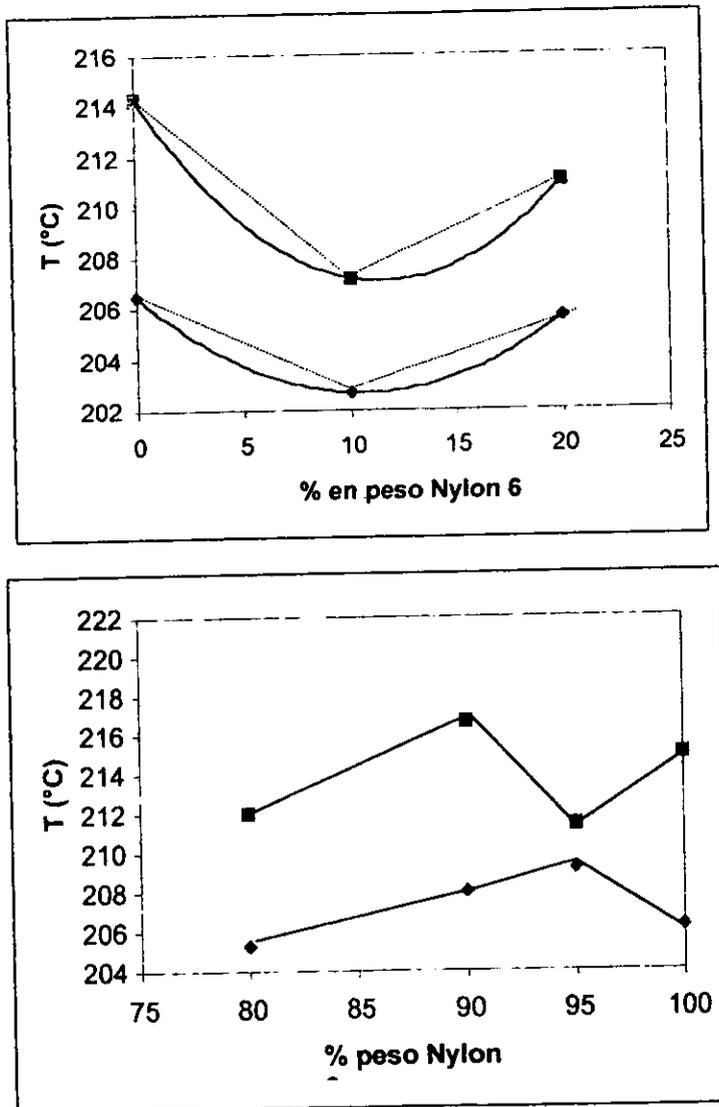


Figura 5.2

Promedio de las temperaturas de fusión determinadas por medio del aparato de Fisher-Jones. Los cuadros representan la temperatura a la cual inicia la fusión y los rombos la temperatura a la cual finaliza.

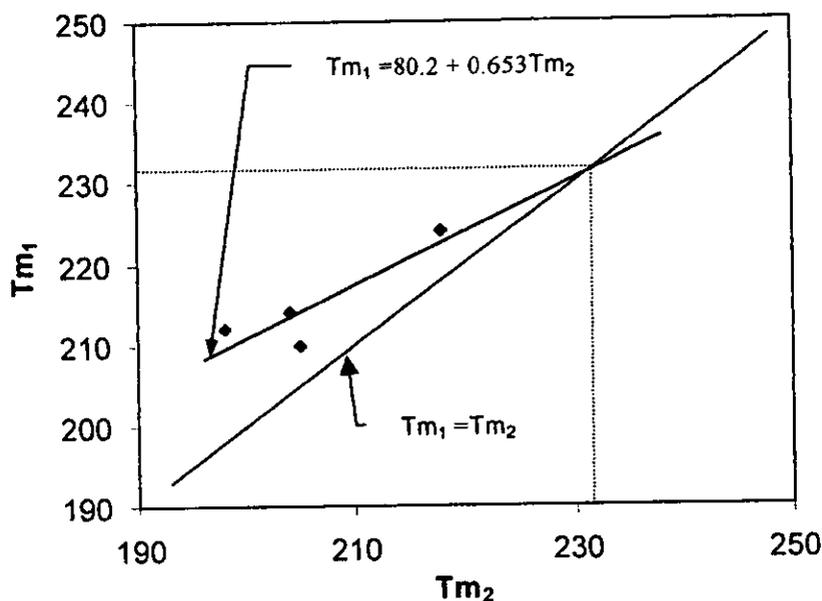


Figura 5.3

Determinación la de temperatura de fusión al equilibrio para el Nylon 6 puro utilizando datos de la Tabla 5.3. ($r=0.885$)

Lo anterior nos permite suponer que en el Nylon 6,12 y en las mezclas existen dos formas cristalinas, por lo que es recomendable realizar un estudio más profundo sobre la estructura cristalina del Nylon 6,12 y la miscibilidad del sistema estudiado.

Es posible observar en las Figuras 5.1 y 5.2 la misma tendencia en la temperatura de fusión determinada por DSC y por medio del aparato de Fisher-Jones para porcentajes bajos de Nylon 6, es decir, la temperatura de fusión está descendiendo en el intervalo comprendido entre 0 y 20% en peso de Nylon 6. Siempre que se añade un segundo componente a un polímero cristalino su temperatura de fusión desciende.

En el intervalo de 80 a 100% de Nylon 6, los puntos de fusión determinados por DCS indican un ascenso en las temperaturas de fusión de las mezclas.

Se determinaron las temperaturas de fusión y de solidificación para el sistema Nylon 6 - Nylon 6,12 a dos diferentes rapidezces de calentamiento, para aplicar el método de Hoffman-Weeks. Con los datos obtenidos se determinó T_m al equilibrio para el Nylon 6, $T_m^0=232$ °C, Como el número de datos experimentales es pequeño, se consideró que se debe continuar la experimentación.

Un hecho interesante es que si realizamos una gráfica con los datos obtenidos por medio del aparato de Fisher-Jones siendo las ordenadas la temperatura de fusión mayor y las abscisas es la temperatura de fusión menor se puede observar que la regresión es lineal, en el caso del Nylon 6 puro la línea cruza con la recta de 45° que pasa por el origen en 232 °C valor que esta muy cercano al reportado en la literatura el cual es de 230 °C (ref. 31) Figura 5.3

La determinación del parámetro de interacción a partir del descenso en la temperatura de fusión para poliamidas alifáticas presenta muchas dificultades tal como lo menciona Ellis³⁰ en su artículo, pues depende de la masa de la muestra y de la rapidez de calentamiento. Ellis recomienda el uso de otros métodos para la determinación del parámetro de interacción como SANS (small angle neutron scattering) y también se podría determinar la miscibilidad por medio de la microscopía electrónica.

Por los hechos enunciados en los párrafos anteriores, en el capítulo seis se presentan los resultados de un cálculo teórico del parámetro de interacción utilizando el calor de mezclado de los monómeros, de acuerdo con el método propuesto por Barlow y Paul (ref. 28 y 29)

5.2 DENSIDAD

La determinación de la densidad de las mezclas se realizó con una columna de gradiente de densidad, siguiendo la norma ASTM D1505, excepto por la temperatura del baño la cual fue de 15 °C. La calibración de los flotantes de vidrio fue realizada por el método de flotación empleando soluciones de tolueno-tetracloruro de carbono. En la siguiente tabla se dan las densidades de los flotantes.

Tabla 5.4
Calibración de los Flotantes

Flotante	Densidad g·mL ⁻¹	Color
1	1.1345	Incoloro
2	1.1120	Incoloro
3	1.0874	Incoloro
4	1.0740	Incoloro
5	1.0479	Incoloro
6	1.0393	Incoloro
7*	1.2572	Rojo
8*	1.1403	Amarillo
9*	1.0274	Azul

Los flotantes 7, 8 y 9 son los únicos flotantes que no fueron calibrados en el laboratorio, pues son estándares normalizados a 23°C y certificados.

Se presentan aquí los resultados para las tres columnas con gradientes de densidad que se prepararon en el laboratorio; las dos primeras columnas fueron hechas con agua y cloruro de sodio, el propósito de estas columnas era observar los posibles problemas que se pudiesen presentar al realizar el llenado de la columna y en la formación de un gradiente lineal, afortunadamente no se presentó ningún problema

en el llenado y tampoco en la formación del gradiente lineal de la densidad. La tercera columna se preparó con tolueno y tetracloruro de carbono, se escogió este sistema porque las poliamidas absorben agua de forma significativa (por ejemplo el Nylon 6 absorbe agua por encima del 8% de su peso) y esto afecta la densidad de la muestra, en cambio las poliamidas no absorben ninguno de los componentes con los que se realizó la columna.

La primera columna fue hecha en una probeta de 500 mL como una columna piloto. Las columnas 2 y 3 se mantuvieron a una temperatura constante de 15 °C con un volumen de líquido de 1700 mL y el tiempo del experimento fue aproximadamente de 45 min, la columna en la que se construyó el gradiente tiene un diámetro de 7 cm y una altura total de 80 cm. Los resultados obtenidos se muestran a continuación:

Columna 1

Altura del flotante mm	Densidad del flotante g·mL ⁻¹
55	1.1345
110	1.112
250	1.074

Columna con gradiente de densidad preparada con agua y salmuera. Temp. 15 °C.

Columna 2

Altura del flotante cm	Densidad del flotante g·mL ⁻¹
-1	1.0874
10.2	1.074
54.8	1.0393

Columna con gradiente de densidad preparada con agua y salmuera. Temp. 15 °C

En la columna 2, la altura del flotante con densidad de 1.0874 le corresponde a -1 cm en la columna, porque dicho flotante se salió de la escala graduada de la columna

la cual tiene marcado el cero a unos cinco centímetros por encima del fondo. El menos uno se leyó colocando una regla graduada de tal forma que la escala continuara por debajo del nivel cero.

Columna 3

Altura del flotante cm	Densidad del flotante g·mL ⁻¹
20.5	1.2572
36.6	1.1403
38.6	1.1345
41.2	1.112
41.7	1.1079
49.6	1.0479
54.3	1.0393

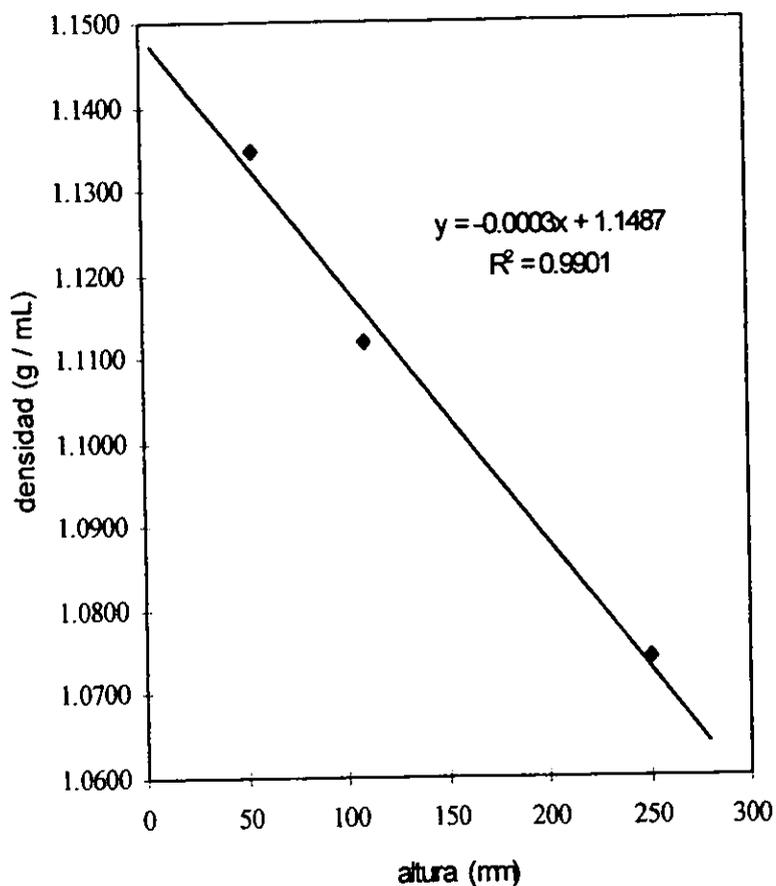
Columna con gradiente de densidad, preparada con tolueno y tetracloruro de carbono. Temp. 15 °C.

La tercera columna fue preparada con tolueno puro (densidad = 0.87 g/mL) y una disolución de tetracloruro de carbono y tolueno (densidad = 1.59 g/mL) La densidad de la disolución fue estimada suponiendo la aditividad de las densidades de los disolventes puros de acuerdo a la siguiente regla:

$$\rho = \rho_1 \cdot \phi_1 + \rho_2 \cdot \phi_2$$

Donde ϕ_k representa la fracción volumétrica del disolvente k y ρ_k la densidad del disolvente, ρ es la densidad de la disolución.

Columna 1



Regresión lineal: $y=a+bx$;

$a=1.1486983$;

$b=-0.00030263809$

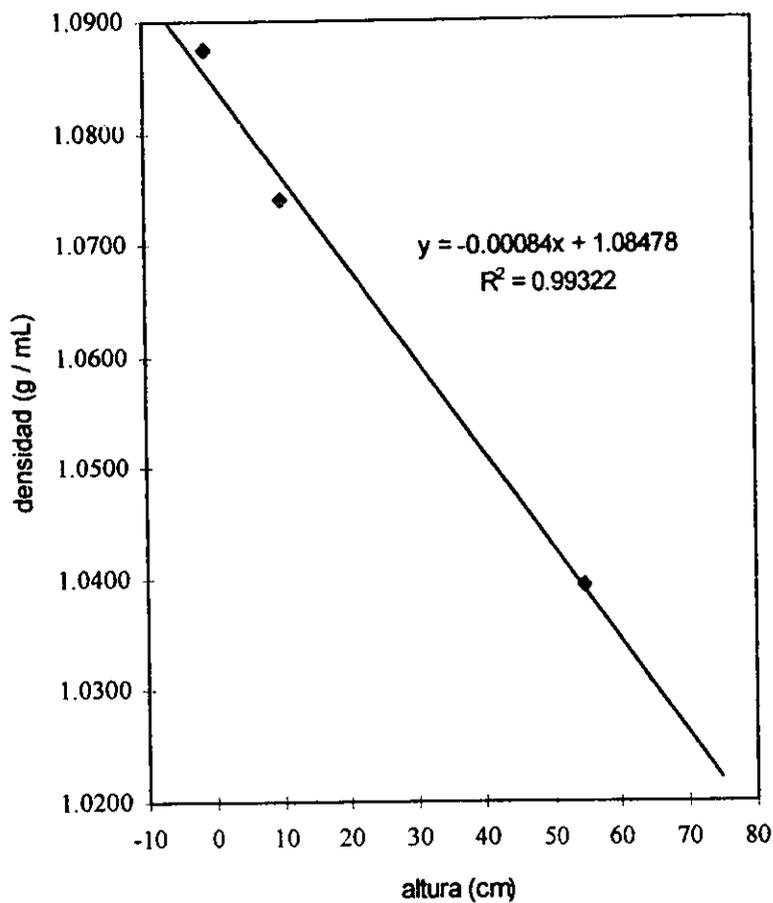
Error estándar: 0.0043042;

$r=0.9950346$

Composición: agua y NaCl

$T=15\text{ }^{\circ}\text{C}$

Columna 2

Regresión lineal: $y=a+bx$ $a = 1.084779$ $b = -0.00083807935$

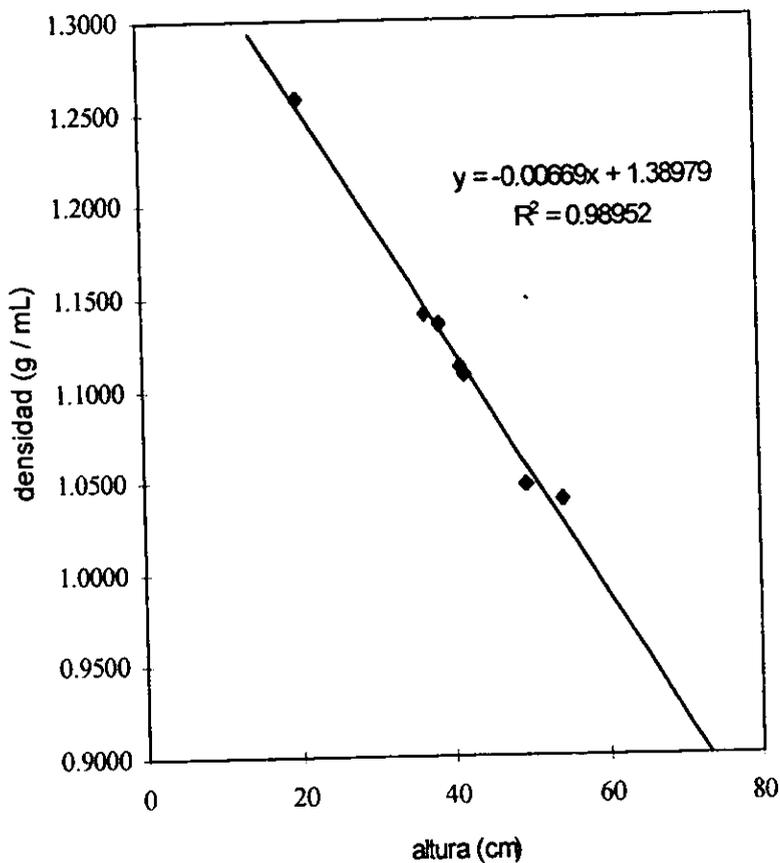
Error estándar: 0.0028905;

 $r = 0.9966046$

Composición: agua y NaCl

 $T = 15\text{ }^{\circ}\text{C}$

Columna 3



Regresión lineal: $y=a+bx$; $a = 1.38979 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$; $b = -0.00668832 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$

Error estándar: 0.0081072; $r = 0.9947478$

Sensibilidad de la columna: $0.000669 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}\cdot\text{mm}^{-1}$

Temperatura de trabajo: $15 \text{ }^\circ\text{C}$; Composición: Tetracloruro y Tolueno

Con esta última columna se determinó la densidad de las películas de polímero (Nylon 6 / Nylon 6,12) y se obtuvieron los siguientes resultados.

Nylon 6 % peso	densidad g·mL ⁻¹
100	1.1536
90	1.1626
80	1.1564
20	1.1509
10	1.1510
0	1.1539

Los resultados están acordes con lo reportado en la literatura (ref. 16) en donde se indica que el intervalo de densidad típico de las poliamidas es entre 1.06 y 1.15 gramos por centímetro cúbico.

Los valores de densidad experimentales obtenidos por medio de la columna de gradiente son más altos que lo comúnmente reportados en la literatura (ref. 16), es decir, 1.13 g/mL para el Nylon 6 y 1.14 g/mL para el Nylon 6,12. A continuación calculamos el porcentaje de aumento con respecto al valor reportado

$$\text{Porcentaje de aumento para el Nylon 6} = 2.08\%$$

$$\text{Porcentaje de aumento para el Nylon 6,12} = 1.22\%$$

En principio esto no debe de ocuparnos mucho, pues es los valores reportados de densidad para las poliamidas no son únicos basta ver la referencia 26. En esta referencia se tienen reportadas las propiedades de diferentes materiales, obtenidas por los fabricantes y las normas ASTM utilizadas.

Por ejemplo uno de los fabricantes *DSM Engineering Plastic Products*, reporta una densidad de 1.15 g/mL para el Nylon 6, pero que es como un promedio de 16

pruebas cuyos resultados de densidad van desde un mínimo de 1.12 g/mL hasta un máximo de 1.16 g/mL.

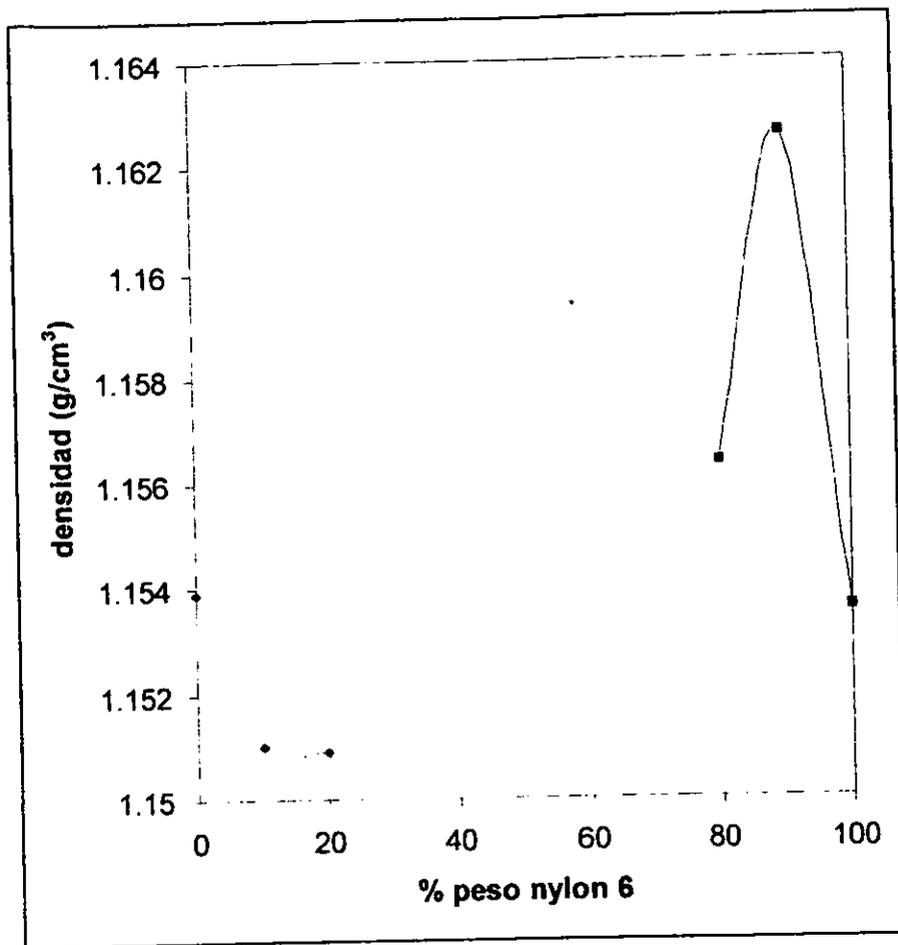


Figura 5.5

Densidad del sistema Nylon 6-Nylon 6,12 como función de la composición a 15°C

En la Figura 5.5 se presenta la variación de la densidad de las mezclas de las poliamidas con la composición en peso.

La presencia de un segundo componente en la mezcla hace descender la densidad en el caso de las mezclas ricas en Nylon 6,12. En el caso de las mezclas ricas en Nylon 6 ocurre lo contrario, pues como se puede ver en la gráfica al aumentar la concentración de Nylon 6,12, se produce un aumento en la densidad.

Como sabemos tanto las temperaturas de transición de primer y segundo orden y la densidad son propiedades que dependen de la historia térmica del material. Es interesante observar que la densidad sigue la misma tendencia que la temperatura de fusión.

Conociendo la densidad, podemos saber la cristalinidad del polímero asumiendo que la densidad del polímero es función de las fracciones amorfas y cristalinas del mismo, decir:

$$w_c = \frac{V_a - V}{V_a - V_c}$$

En donde w_c es la fracción cristalina y V es el volumen específico de la muestra, V_a y V_c son los volúmenes específicos de la fase amorfa y de la fase cristalina respectivamente.

En la literatura¹⁶ es posible encontrar los valores para las densidades de las fracciones amorfa y cristalina de los polímeros las cuales se obtienen por rayos X o bien por espectro de IR como en la tabla de abajo.

Tabla 5.6

Nylon	Densidad ($\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	
	Fase cristalina	Fase amorfa
Nylon 6	1.23	1.09
Nylon 6,12	1.17	1.15

Así se tiene que la fracción cristalina de las mezclas poliméricas, w_c , es la siguiente:

Tabla 5.7

Poliamida	w_c
Nylon 6	0.484
Nylon 6,12	0.197
90 % Nylon 6	0.548
80 % Nylon 6	0.504
20% Nylon 6	0.0508
10% Nylon 6	0.0508

Fracciones cristalinas para Nylon 6, Nylon 6,12 y sus mezclas

Para las mezclas con un alto porcentaje de Nylon 6 se consideraron las densidades de las fases amorfa y cristalina del Nylon 6 como las densidades de las fases amorfa y cristalina de la mezcla y una hipótesis análoga se usó para el caso de las mezclas con un alto porcentaje de Nylon 6,12. Todos los porcentajes de la Tabla 5.7 son en peso.

En la Figura 5.6 se presenta la variación de la cristalinidad de las mezclas de poliamidas con la composición.

La presencia del Nylon 6 disminuye la cristalinidad en las mezclas ricas en Nylon 6,12. En tanto que en las mezclas ricas en Nylon 6 la presencia de la otra poliamida aumenta ligeramente la cristalinidad de la mezcla hasta llegar a un máximo.

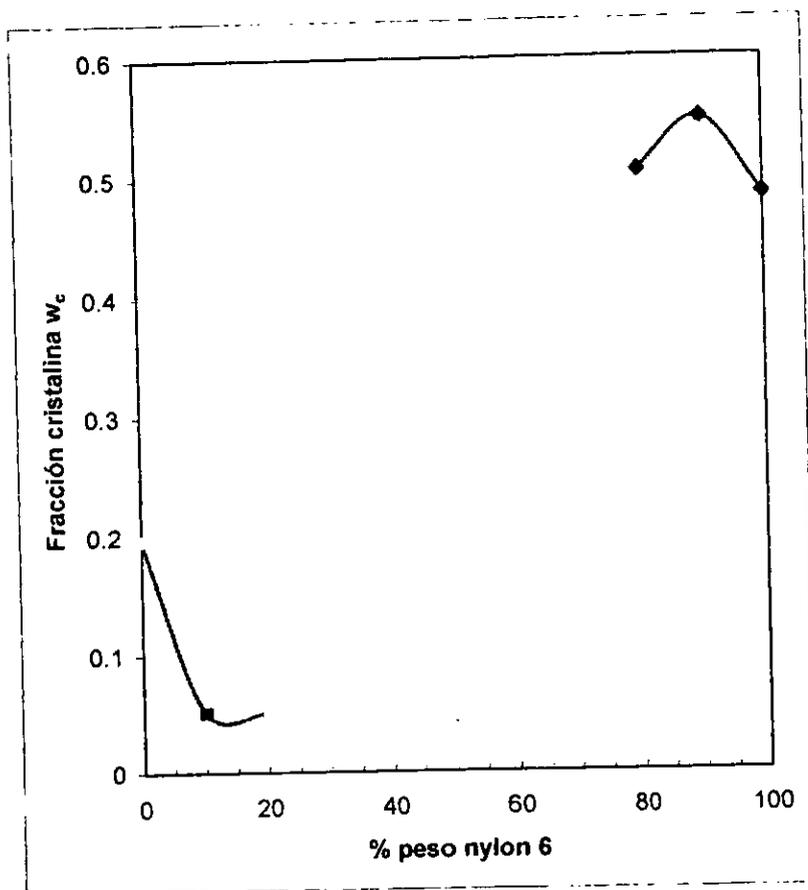


Figura 5.6

Fracción cristalina de las mezclas de Nylon 6 y Nylon 6,12

También se observó que la densidad en el fondo (nivel cero) de la columna era aproximadamente igual aproximadamente al 90% de la densidad del líquido más denso, cuando la suma de los volúmenes de los líquidos en los vasos es casi igual al volumen de la columna. Por ejemplo, para la columna 2 en la cual se utilizó un volumen de 850 mL de una solución saturada de NaCl (densidad 1.20 g/mL aprox.) y un volumen igual de agua (densidad 1 g/mL), la densidad en el fondo de la columna fue de 1.085 g/mL y el estimado es de 1.08 g/mL. En la columna 3 también

se observó que la densidad en el fondo es aproximadamente igual al 90% de la densidad del líquido más denso. También se observó que la densidad en la parte superior de ambas columnas es aproximadamente igual al 102% de la densidad del líquido menos denso.

A continuación se realiza una comparación de valores estimados y de valores experimentales de las densidades en la columna.

Tabla 5.8

Columna 2		Columna3	
Densidad en el fondo exp.	1.085	Densidad en el fondo exp.	1.390
Densidad en fondo estimado	1.08	Densidad en el fondo estimado	1.35
Densidad parte sup. exp.	1.02	Densidad parte sup. exp.	0.9
Densidad parte sup. estimado	1.02	Densidad parte sup. estimado	0.89
Gradiente experimental	-8.4×10^{-4}	Gradiente experimental	-6.7×10^{-3}
Gradiente estimado	-8×10^{-4}	Gradiente estimado	-6.1×10^{-3}

Se puede observar una gran correspondencia y congruencia entre los datos experimentales y los valores estimados, además de ser interesante el hecho de que la densidad en el fondo, al parecer, sólo depende del líquido más denso y que la densidad en la parte superior de la columna sólo depende del líquido más ligero. Esto a primera vista implica la formación de un gradiente lineal de densidad. Para corroborar esta primera observación, sería conveniente realizar un estudio profundo de las ecuaciones de balance que gobiernan a este sistema.

3.3 MEZCLA TERNARIA

Como ya se ha descrito en el capítulo anterior, se prepararon disoluciones de ambas poliamidas en ácido fórmico y se mezclaron volúmenes iguales de las disoluciones de la misma concentración e igual a 0.04 g/mL, al cabo 72 horas fue observada la disolución resultante. No se observó la separación de fases. Según este criterio los dos polímeros son miscibles, pero este criterio no es concluyente. Puesto que el ácido fórmico puede ser el agente compatibilizante en el caso que las poliamidas sean inmiscibles, es decir, que la mezcla ácido metanoico, PA6 y PA6,12 sea miscible no implica que la mezcla PA6 y PA 6,12 sea miscible.

El ácido metanoico tiene una $pK_a = 3.74$, lo que indica que puede fácilmente ceder un protón, el cual puede ser aceptado por los grupos amidas de las poliamidas, dando origen al puente de hidrógeno. Cuando se dan este tipo de interacciones la miscibilidad se ve favorecida.

6. CÁLCULO TEÓRICO DE LA MISCIBILIDAD DE MEZCLAS DE POLIAMIDAS N6-N6,12.

6.1 Estimación del Calor de Mezclado de Polímeros Usando Calores de Mezclado de los Monómeros.^{28,29}

La calorimetría es usada como la técnica principal para entender la termodinámica del mezclado de moléculas modelo de bajo peso molecular, escogidas para representar a los polímeros orgánicos de interés. Los resultados para pequeñas moléculas son usados en la predicción de la miscibilidad entre los polímeros correspondientes. La morfología presente en estas mezclas se ve fuertemente influida por el método de preparación.

En muchos casos se ha observado que la miscibilidad de los polímeros es resultado de una entalpía de mezclado negativa contribuyendo a una energía libre de mezclado global negativa.

Para una mezcla binaria la entropía puede ser expresada en términos del modelo de Flory-Huggins.

Una mezcla que presenta una sola fase, requiere una energía libre de mezclado negativa $\Delta G_M < 0$. Y adicionalmente la segunda derivada con respecto a la composición de ΔG_M debe ser positiva. Las contribuciones entálpicas en el caso de mezclas de polímeros usualmente dominan la energía libre de mezclado. La entalpía de mezclado es fundamental para entender la miscibilidad polímero-polímero.

La entalpía de mezclado en los polímeros generalmente es positiva y se puede aproximar a través del parámetro de solubilidad.

Sin embargo hay sistemas donde ΔH_M es negativo debido a la presencia de interacciones fuertes como puente de hidrógeno, transferencia de carga, ion-dipolo, etc.

Como el sistema de polímeros que se estudió presenta la posibilidad de establecer interacción fuertes, para ser más específicos, puentes de hidrógeno entre los grupos amidas presentes es conveniente usar este método para tener una primera aproximación a la entalpía de mezclado del sistema.

Cuando se emplea el método se tienen inconvenientes, pues según la estructura del modelo del polímero, podemos llegar a tener diferentes valores de ΔH_M .

ΔH_M es difícil de medir en forma directa en el caso de los polímeros debido a las grandes viscosidades y a las bajos coeficientes de difusión involucrados.

Por las razones anteriores se deberá estimar ΔH_M empleando el calor de mezclado de las moléculas modelo.

En este caso usaremos a los monómeros correspondientes de cada polímero como moléculas modelo y a partir de las entalpías de mezclado de los monómeros se obtendrá una densidad energética de mezclado como sigue:

$$B_{ij} = RT\chi_{ij} = \frac{\Delta H_M}{V \phi_i \phi_j} \quad (6.1)$$

Y a partir de la densidad energética, se calcula el parámetro de interacción.

La densidad energética de interacción para la mezcla de dos polímeros, Nylon 6,12 en este caso modelado por caprolactama (C) y laurilactama (L), y Nylon 6 en este caso modelado por caprolactama (C), es estimado como:

$$B = b_{23} \phi_2' + b_{13} \phi_1' - b_{12} \phi_1' \phi_2' \quad (6.2)$$

Donde la notación de los subíndices en la fórmula tienen el siguiente significado: 1 = C, 2 = L y 3 = C, es decir, 1 y 2 corresponden a los monómeros del "copolímero" y 3 corresponde al monómero del "homopolímero".

En la ecuación anterior b_{ij} es la densidad energética de interacción del par ij en la mezcla de los monómeros, para nuestro caso es la entalpía de mezcla de los monómeros por unidad de volumen.

Y las fracciones en volumen de los componentes 1 y 2 en el copolímero son ϕ_1' y ϕ_2' respectivamente. B es la densidad energética de interacción del homopolímero y del copolímero en la mezcla.

Para determinar la composición equivalente de los monómeros en la mezcla polimérica se consideró que los pesos moleculares número promedio M_n son de 41 kg/mol para el Nylon 6 (lo que corresponde a un grado de polimerización, $m = 362.8$) y 15 kg/mol para el Nylon 6,12 ($m = 48.4$), valores correspondientes a las polimeros comerciales³⁰. Los resultados de la composición equivalente de los monómeros se muestran en la Tabla 6.1.

Con la composición equivalente y haciendo uso de Figura 6.1 calculamos la densidad energética de la mezcla de los monómeros dividiendo la entalpía de mezclado entre el volumen de la mezcla.

El volumen de la mezcla de monómeros se aproxima con ecuación (6.3):

$$V = x_1 V_1 + x_2 V_2 \quad (6.3)$$

Donde el subíndice 1 se refiere a la caprolactama y el 2 a la laurilactama y los volúmenes molares de los monómeros se estimaron con empleando el método de contribución de grupos (Apéndice), x_i es la fracción mol de i .

TABLA 6.1

Nylon 6 % mol	Nylon 6,12 % mol	Caprolactama x_1	Laurilactama x_2
10	90	0.73	0.27
20	80	0.76	0.24
30	70	0.79	0.21
40	60	0.82	0.18
50	50	0.85	0.15
60	40	0.88	0.12
70	30	0.91	0.09
80	20	0.94	0.06
90	10	0.97	0.03

Composición equivalente de caprolactama y laurilactama para mezclas de Nylon 6 y Nylon 6,12

Para realizar el cálculo de la entalpía de mezclado de caprolactama y laurilactama, se usó el programa *UNIFAC Calculator* para determinar los coeficientes de actividad, considerando la entropía combinatoria (ecuaciones de Flory) como la verdadera se calcula la entropía en exceso. Con los coeficientes de actividad se calcula la energía de Gibbs en exceso:

$$G^E = RT \sum N_i \cdot \ln \gamma_i$$

Con la definición de G en exceso es posible determinar, la entalpía en exceso.

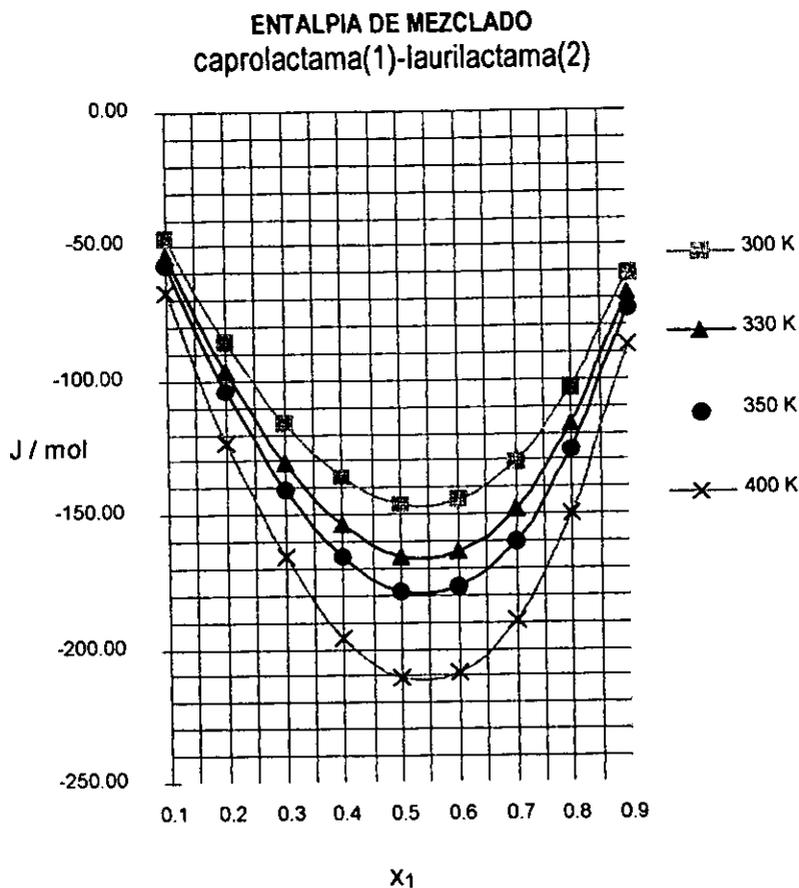


Figura 6.1

Entalpía de mezclado para el sistema caprolactama-laurilactama en función de la fracción mol de caprolactama a diferentes temperaturas. El cálculo de las entalpías de mezclado fue realizado utilizando el método UNIFAC y con ayuda del programa "UNIFAC Calculator" (ref. 36).

TABLA 6.2

Caprolactama	Laurilactama	b_{ij} (J/mL)	b_{ij} (J/mL)	b_{ij} (J/mL)
x_1	x_2	350 K	330 K	300 K
0.73	0.27	-1.044	-0.998	-0.914
0.76	0.24	-0.994	-0.950	-0.911
0.79	0.21	-0.940	-0.900	-0.822
0.82	0.18	-0.856	-0.817	-0.749
0.85	0.15	-0.756	-0.720	-0.659
0.88	0.12	-0.653	-0.620	-0.566
0.91	0.09	-0.524	-0.499	-0.457
0.94	0.06	-0.357	-0.340	-0.311
0.97	0.03	-0.183	-0.174	-0.159

Densidad Energética de Interacción (b_{ij}) para caprolactama y laurilactama.

Conociendo las densidades de interacción para los monómeros procedemos a calcular las densidades de interacción de las mezclas de poliamidas con la ecuación 6.2 y a partir de las densidades energéticas de interacción con la ecuación 6.1 se determina el parámetro de interacción, el cual tiene unidades de volumen molar elevado a la potencia -1 , para obtener el parámetro de interacción adimensional se multiplica este parámetro de interacción por un volumen de referencia en este caso de $100 \text{ cm}^3/\text{mol}$. Las cantidades ϕ'_j son fijas. Para determinar las fracciones volumétricas de los polímeros, a partir de las fracciones mol se estimó una densidad de los polímeros de 1.14 g mL^{-1} para el PA6,12 y de 1.13 g mL^{-1} para el PA6. Los resultados de este cálculo se reportan en las Tablas 6.3 a la 6.5.

Tabla 6.3

Fracción mol de PA6	Fracción mol de PA6,12	B polímero J/mL 300 K	Fracción volumétrica PA6	Parámetro de interacción χ
0	1	0	0	0
0.1	0.9	-0.146	0.0366	-0.1661
0.2	0.8	-0.146	0.0788	-0.0805
0.3	0.7	-0.132	0.1279	-0.0473
0.4	0.6	-0.120	0.1858	-0.0317
0.5	0.5	-0.105	0.2550	-0.0223
0.6	0.4	-0.091	0.3393	-0.0162
0.7	0.3	-0.073	0.4441	-0.0119
0.8	0.2	-0.050	0.5779	-0.0082
0.9	0.1	-0.025	0.7550	-0.0055

Cálculo Teórico del Parámetro de Interacción χ para el sistema PA6, PA6,12 a

300 K

Tabla 6.4

Fracción mol de PA6	Fracción mol de PA6,12	B polímero J/mL 300 K	B polímero J/mL 330 K	B polímero J/mL 350 K
0	1	0	0	0
0.1	0.9	-0.146	-0.160	-0.167
0.2	0.8	-0.146	-0.152	-0.159
0.3	0.7	-0.132	-0.144	-0.150
0.4	0.6	-0.120	-0.131	-0.137
0.5	0.5	-0.105	-0.115	-0.121
0.6	0.4	-0.091	-0.099	-0.105
0.7	0.3	-0.073	-0.080	-0.084
0.8	0.2	-0.050	-0.054	-0.057
0.9	0.1	-0.025	-0.028	-0.029

Cálculo teórico de las densidades energéticas de interacción para el sistema PA6-

PA6,12 a 300, 330 y 350 K

Tabla 6.5

Fracción mol de PA6	Fracción mol de PA6,12	χ adimensional 300 K	χ adimensional 330 K	χ adimensional 350 K
0	1	0	0	0
0.1	0.9	-0.1661	-0.1648	-0.1627
0.2	0.8	-0.0805	-0.0763	-0.0752
0.3	0.7	-0.0473	-0.0470	-0.0463
0.4	0.6	-0.0317	-0.0315	-0.0311
0.5	0.5	-0.0223	-0.0221	-0.0219
0.6	0.4	-0.0162	-0.0161	-0.0160
0.7	0.3	-0.0119	-0.0118	-0.0117
0.8	0.2	-0.0082	-0.0081	-0.0080
0.9	0.1	-0.0055	-0.0055	-0.0054

Cálculo del parámetro de interacción para el sistema PA6-PA6,12 a diferentes temperaturas.

Para terminar de describir termodinámicamente el sistema, procedemos a calcular la entropía de mezclado, la energía de Gibbs de mezclado y la entalpía de mezclado, utilizando las ecuaciones (3.27), (3.28) y (3.29) presentadas en el capítulo 3. Los grados de polimerización son calculados utilizando los pesos moleculares número promedio. Se considera un volumen de mezcla de 1 cm^3 . Los resultados se muestran a continuación:

TABLA 6.6

PA6 Fracción volumétrica	PA6,12 Fracción volumétrica	χ 300 K	ΔH_M 300K J·cm ⁻³	ΔS_M 300K· J·cm ⁻³ K ⁻¹	ΔG_M 300 K J·cm ⁻³
0.037	0.963	-0.1661	-0.146	$9.046 \cdot 10^{-5}$	-0.173
0.079	0.921	-0.0805	-0.146	$1.775 \cdot 10^{-4}$	-0.199
0.128	0.872	-0.0473	-0.132	$2.678 \cdot 10^{-4}$	-0.212
0.186	0.814	-0.0317	-0.120	$3.624 \cdot 10^{-4}$	-0.229
0.255	0.745	-0.0223	-0.105	$4.606 \cdot 10^{-4}$	-0.244
0.339	0.661	-0.0162	-0.091	$5.591 \cdot 10^{-4}$	-0.258
0.444	0.556	-0.0119	-0.073	$6.486 \cdot 10^{-4}$	-0.268
0.578	0.422	-0.0082	-0.050	$7.036 \cdot 10^{-4}$	-0.261
0.755	0.245	-0.0055	-0.025	$6.455 \cdot 10^{-4}$	-0.219

Potenciales termodinámicos para el sistema PA6-PA6,12 a 300 K

Tabla 6.7

PA6 Fracción volumétrica	PA6,12 Fracción volumétrica	χ 330 K	ΔH_M 330K J·cm ⁻³	ΔS_M 330K J·cm ⁻³ K ⁻¹	ΔG_M 330 K J·cm ⁻³
0.037	0.963	-0.1648	-0.160	$9.046 \cdot 10^{-5}$	-0.189
0.079	0.921	-0.0763	-0.152	$1.775 \cdot 10^{-4}$	-0.211
0.128	0.872	-0.0470	-0.144	$2.678 \cdot 10^{-4}$	-0.232
0.186	0.814	-0.0315	-0.131	$3.624 \cdot 10^{-4}$	-0.250
0.255	0.745	-0.0221	-0.115	$4.606 \cdot 10^{-4}$	-0.267
0.339	0.661	-0.0161	-0.099	$5.591 \cdot 10^{-4}$	-0.284
0.444	0.556	-0.0118	-0.080	$6.486 \cdot 10^{-4}$	-0.294
0.578	0.422	-0.0081	-0.054	$7.036 \cdot 10^{-4}$	-0.287
0.755	0.245	-0.0055	-0.028	$6.455 \cdot 10^{-4}$	-0.241

Potenciales termodinámicos para el sistema PA6-PA6,12 a 330 K

Tabla 6.8

PA6 Fracción volumétrica	PA6,12 Fracción volumétrica	χ 350 K	ΔH_M 350K J·cm ⁻³	ΔS_M 350K J·cm ⁻³ K ⁻¹	ΔG_M 350 K J·cm ⁻³
0.037	0.963	-0.1627	-0.167	$9.046 \cdot 10^{-5}$	-0.199
0.079	0.921	-0.0752	-0.159	$1.775 \cdot 10^{-4}$	-0.221
0.128	0.872	-0.0463	-0.150	$2.678 \cdot 10^{-4}$	-0.244
0.186	0.814	-0.0311	-0.137	$3.624 \cdot 10^{-4}$	-0.264
0.255	0.745	-0.0219	-0.121	$4.606 \cdot 10^{-4}$	-0.282
0.339	0.661	-0.0160	-0.105	$5.591 \cdot 10^{-4}$	-0.300
0.444	0.556	-0.0117	-0.084	$6.486 \cdot 10^{-4}$	-0.311
0.578	0.422	-0.0080	-0.057	$7.036 \cdot 10^{-4}$	-0.303
0.755	0.245	-0.0054	-0.029	$6.455 \cdot 10^{-4}$	-0.255

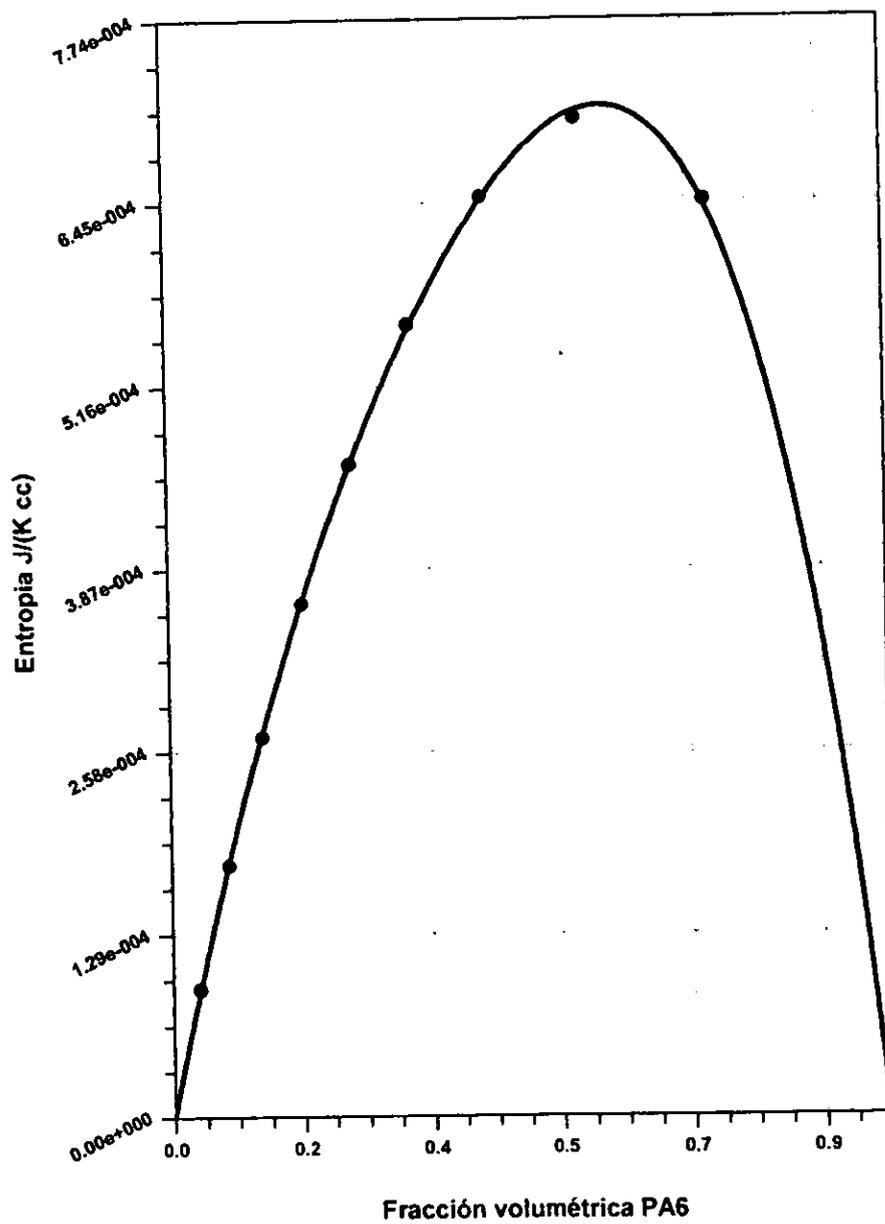
Potenciales termodinámicos para el sistema PA6-PA6,12 a 350 K

En las gráficas siguientes, se puede observar que los potenciales termodinámicos calculados: entropía, entalpía, energía de Gibbs y el parámetro de interacción, son favorables a la existencia de una sola fase, es decir que los polímeros estudiados son miscibles entre sí, según el cálculo teórico realizado. La determinación calorimétrica de la miscibilidad no fue posible.

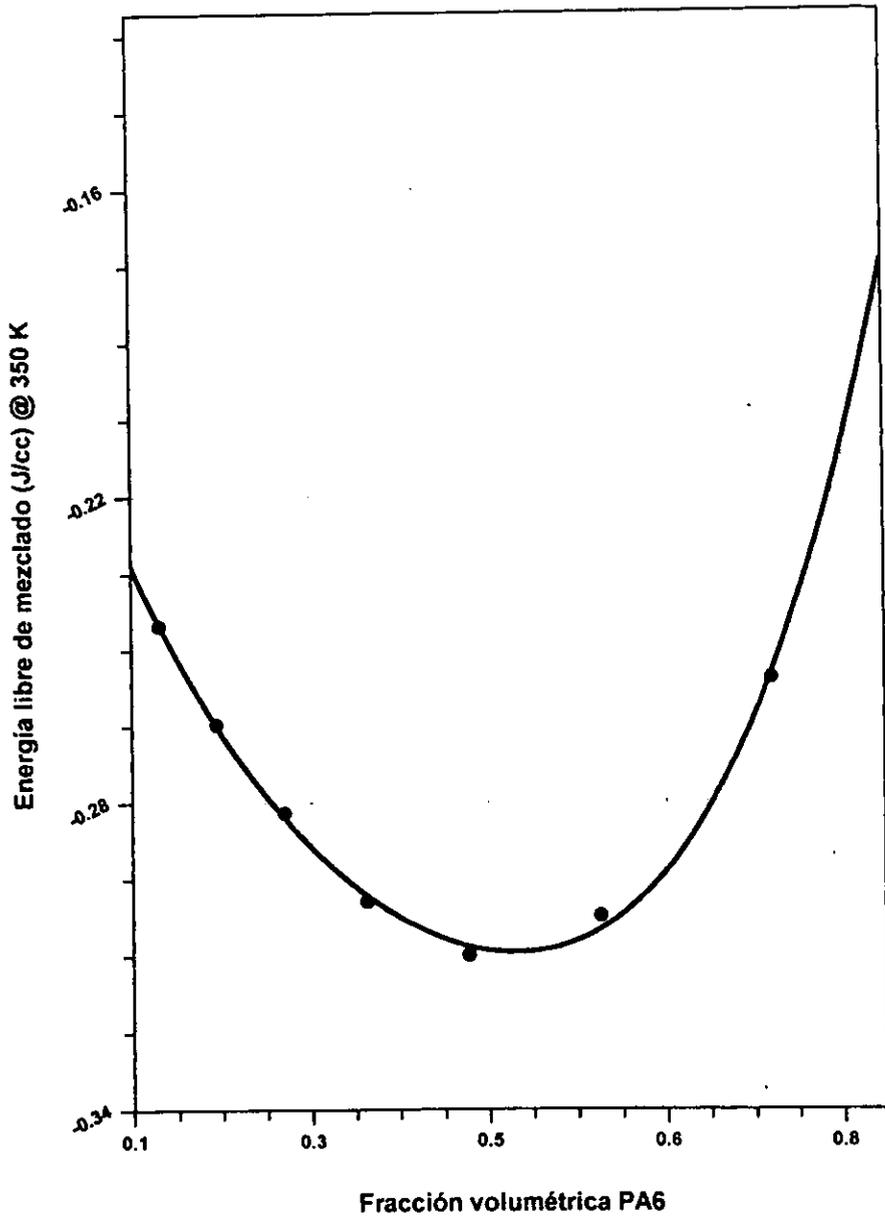
El parámetro de interacción y la energía libre de mezclado disminuyen al aumentar la temperatura, para este cálculo. El parámetro de interacción disminuye al aumentar el inverso de la temperatura, y la relación que guardan puede aproximarse con un regresión lineal.

De los resultados reportados en las tablas y de la gráfica del parámetro de interacción en función de la composición, se determina un mínimo en la composición correspondiente al 5 % en volumen de Nylon 6.

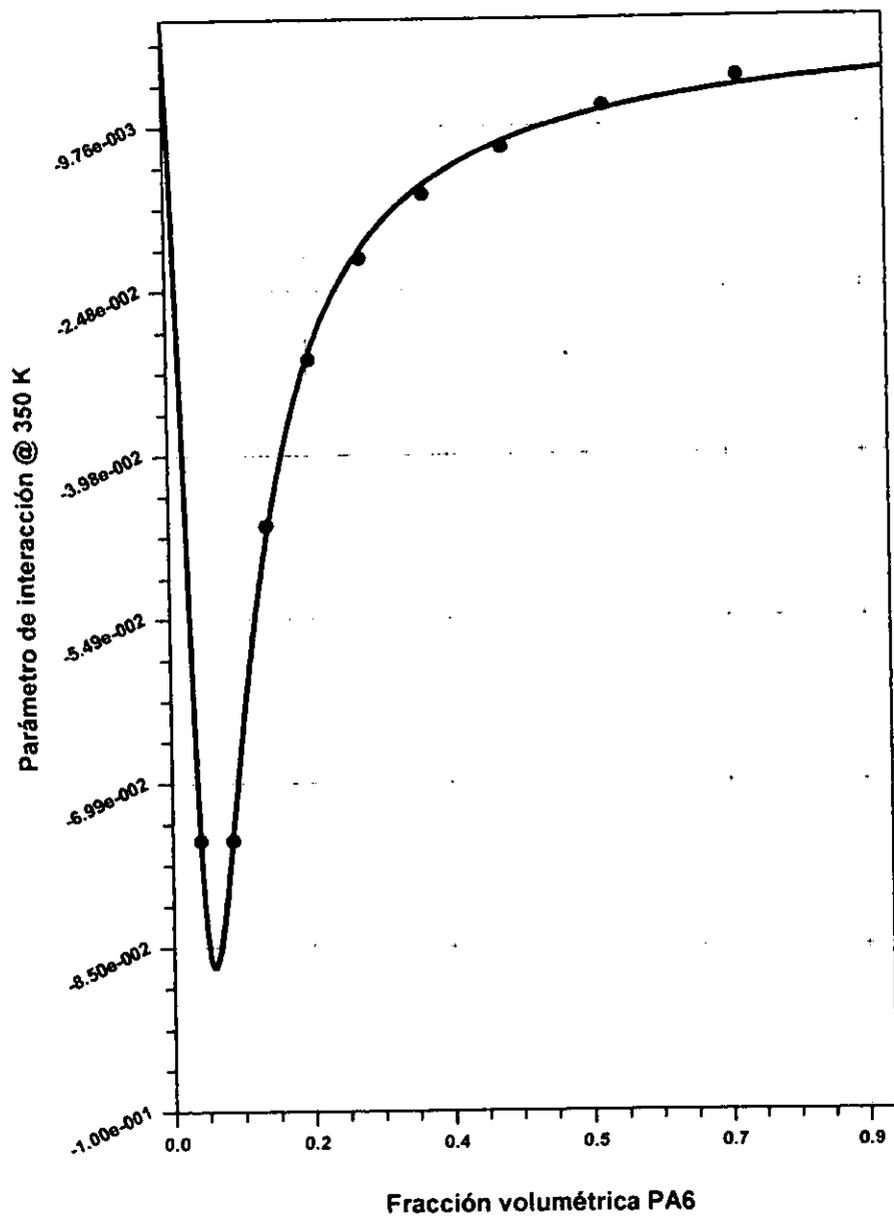
Entropía de mezclado

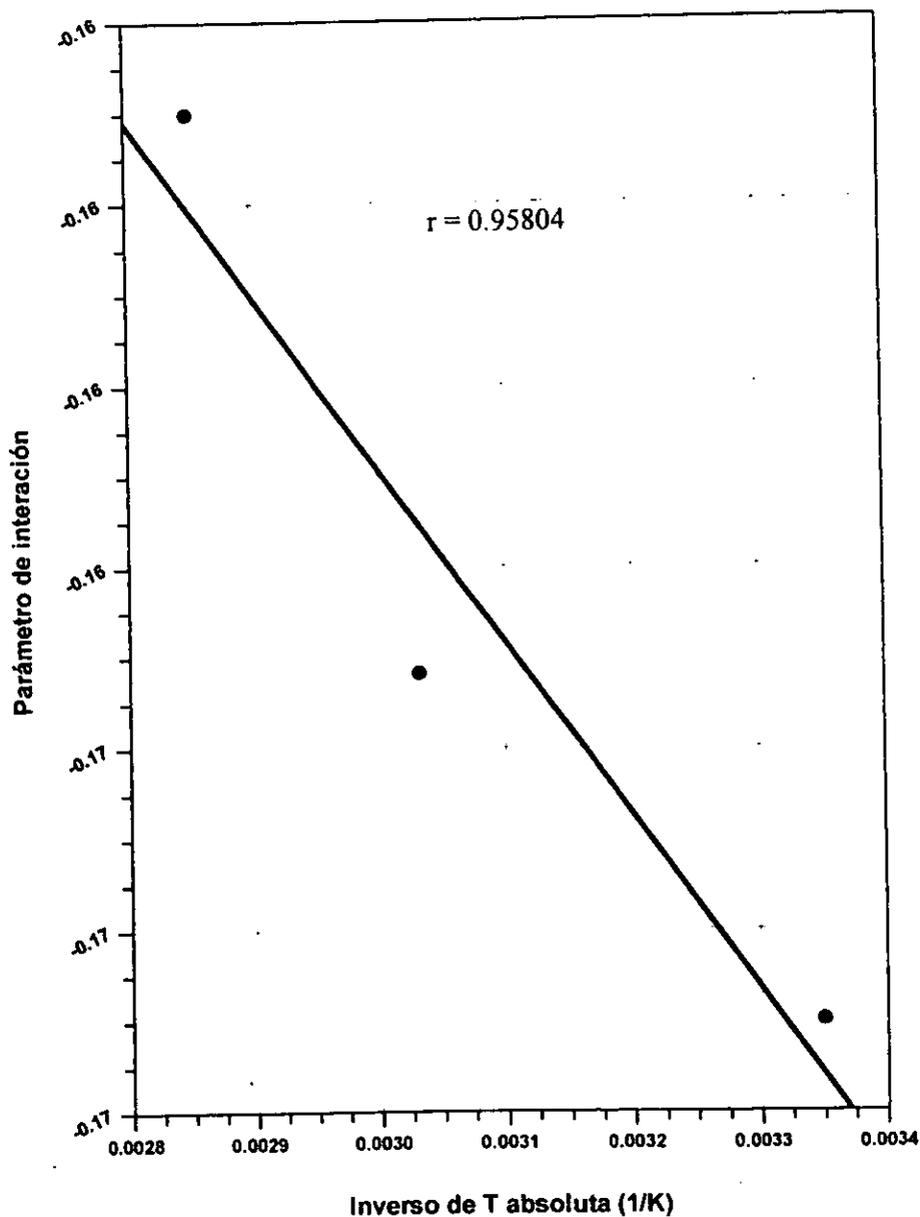


Energía libre de mezclado



Parámetro de interacción



Parámetro de interacción en función de $1/T$ 

7. CONCLUSIONES

CONCLUSIONES.

1. Utilizando la prueba de la mezcla ternaria, se concluye que los polímeros son miscibles en presencia del ácido metanoico.
2. La presencia de Nylon 6,12 aumenta ligeramente la fracción cristalina de las mezclas ricas en Nylon 6 y la presencia de Nylon 6 disminuye la fracción cristalina de las mezclas ricas en Nylon 6,12
3. El cálculo teórico del parámetro de interacción determinó que el sistema es miscible en toda proporción encontrando un mínimo alrededor de 5 % en volumen de Nylon 6.
4. El parámetro de interacción teórico y el inverso de la temperatura guardan una relación que puede aproximarse con una regresión lineal.
5. El parámetro de interacción aumenta al aumentar la temperatura.
6. La energía libre de mezclado disminuye al aumentar la temperatura.
7. Un estudio previo de este sistema (ref. 32), determinó el parámetro de interacción a partir del descenso en la temperatura de fusión llegando a la conclusión que solo es miscible en un pequeño intervalo, es decir, que el sistema presentaba una ventana de miscibilidad muy estrecha; pero no utilizó el método de Hoffmann-Weeks para determinar la temperatura de fusión al equilibrio y por lo tanto sus resultados no son confiables.

8. Debido a la dificultad encontrada para determinar la temperatura de fusión al equilibrio en las poliamidas en este trabajo, y además para este sistema en particular, la determinación de la temperatura de transición vítrea, se recomienda utilizar otros métodos experimentales para determinar el parámetro de interacción, por ejemplo microscopía electrónica, SAXS, etc.

9. Durante la formación del gradiente de densidad en las columnas preparadas, se observó que la densidad en el fondo de la columna es el 90% de densidad del líquido más denso empleado y en la parte superior de la columna la densidad es aproximadamente igual al 102% de la densidad del líquido más ligero empleado (cuando la suma de los volúmenes de los líquidos en los vasos es igual al volumen de la columna) Esto es un hecho interesante pues las densidades en el fondo y en la parte superior de la columna sólo dependen de las densidades de los líquidos empleados.

BIBLIOGRAFÍA.

1. Utracki, L.A., *Polymer Alloys and Blends: Thermodynamics and Rheology*, Hanser-Publishers, New York-Viena, 1989.
2. Flory, P.J., *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press; Ithaca N.Y., 1953.
3. Hoffman, J. D.; Weeks J. J., *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, 1962.
4. Nishi, T.; Wang, T. T., *Macromolecules*, 1975, **8**, 909.
5. Hoffman, J.D., *Polymer*, 1982, **23**, 656.
6. Fox, T. G., *Bull. Am. Phys. Soc.*, 1956, **1**, 123.
7. Gordon, M; Taylor, J. S., *J. Appl. Chem.*, 1952, **2**, 493.
8. Kwei, T. K., *J. Polym. Sci. Lett. Ed.*, 1984, **22**, 307.
9. Lu, X.; Weiss, R. A., *Polymer Prep. (Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.)*, 1991, **32**.
10. Lu, X.; Weiss, R. A., *Macromolecules*, 1991, **24**, 4381.
11. Boyer, R. F., *J. Macromol. Sci. Phys.*, 1973, **137**, 487.
12. Brekner, J. J.; Schneider, H. A.; Cantow. H. J., *Polymer*, 1988, **29**, 78.
13. Brekner, J. J.; Schneider, H. A.; Cantow. H. J., *Makromol. Chem.*, 1988, **189**, 2085.
14. Couchman, P. R., *Macromolecules*, 1978, **11**, 1156
15. Simba R.; Boyer. R. F., *J. Chem. Phys.*, 1962, **37**, 1003.
16. Paul. D. R.; Barlow, J. W., *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, 2nd Ed., John Wiley, New York 1987. vol. 4, pag. 483
17. Olabisi, O.; Roberson, L. M.; Shaw, T. M., *Polymer-Polymer Miscibility*, Academic Press Inc., London-New York 1979.
18. Manson; Sperling, *Polymer Blends and Composites*, Plenum Press, London-New York 1976.
19. Paul; Neuman, *Polymer Blend*, Academic Press Inc., London-New York 1978.
20. Patersson, D., *Macromolecules*, 1969, **2**, 672.
21. Tompa, H., *Polymer Solutions*, Butterwords Sci. Publ., London 1956.

22. Walker J. S.; Vause, *Eight Symposium on Thermophysical Properties*, Am. Soc Mech. Eng. 1982, **1**, 1982.
23. Brinke; Karasz F. E., *Macromolecules*, 1982, **17**, 815.
24. Turnbull, D.; Fisher, *J. Chem. Phys.*, 1949, **17**, 71.
25. Avrami, M., *J. Chem. Phys.*, 1939, **7**, 1103.
26. Catalogue from MatWeb <http://www.matweb.com>
27. Côté, Brisson, *Macromolecules*, 1994, **27**, 7329-7338.
28. Landry J.T., Teegarden M., *Macromolecules*, 1991, **24**, 4310-4321
29. Paul. D. R.; Barlow, J. W., *Macromolecules*, 1989, **22**, 374-380
30. Ellis, S. *Macromolecules*, 1989, **22**, 742-752
31. Immergut E.H., Brandrup J., *Polymer Handbook*, Second Edition John Wiley and Sons, New York, 1975.
32. Tesis, Martínez de Jesús, Graciela, *Estudio termodinámico de mezclas de poliamidas Nylon 6, Nylon 6/12*. Facultad de Química, UNAM, 1996.
33. Tesis, Cortina Zepeda, Horacio, *Diseño, cálculo, construcción, calibración y uso de una columna de gradiente de densidad para emplearse en sistemas poliméricos*, Facultad de Química, UNAM, 1995.
34. Tesis, Ibarra Hernández, Miguel Angel, *Obtención y caracterización teórica y experimental de propiedades fisicoquímicas de mezclas de nylon 6 – nylon 6/12*, Facultad de Química, UAEM, 1993.
35. Sandley, S., *Models for thermodynamics and phase equilibria*, Dekker, New York 1994.
36. UNIFAC Activity Coefficient Calculator, B. Choy, D. Reible, Department of Chemical Engineering, University of Sidney-Louisiana state University, versión 3.0, septiembre 1996.

APÉNDICE

A.1. POLIAMIDAS Y PROPIEDADES

Polimero	Fabricante	$10^{-3} M_n$ g·mol ⁻¹	$10^{-3} M_w$ g·mol ⁻¹	T _g °C	T _m °C
Nylon 4	Chevron Research	150	471	59	267
Nylon 4,6	Allied Chemical	22.3	100	58	291
Nylon 6 (Zytel 211)	Du Pont	41	120	40	223
Nylon 6,6	Du Pont	31	92.5	45	262
Nylon 6,9	Aldrich Chem. Co.	15	80.5	28	210
Nylon 6,10	Aldrich Chem. Co.	12.5	87.5	25	222
Nylon 6,12	Du Pont	15	65.5	40	219
Nylon 11	Rilsan Corp.	25	65	29	189
Nylon 12	Rilsan Corp.	16	57	35	180
policaprolactona	Aldrich Chem. Co.			-60	58

A.2 PROPIEDADES DEL NYLON 6

Nombres comerciales: Akulon K, Capron, Maranyl B, Nylacast, Orgamid, Ultramid B

PROPIEDADES FÍSICAS

Densidad	1.13 g·cm ⁻³
Flamabilidad	Auto Extinguible
Índice de Oxígeno Limitante	25 %
Resistencia a la radiación alfa	regular
Índice de refracción	1.53
Resistencia la radiación UV	regular
Absorción de agua (en 24 horas)	2.7 %

PROPIEDADES ELECTRICAS

Constante dieléctrica @ 1MHz	3.6
Fuerza dieléctrica	25 kV·mm ⁻¹
Factor de disipación @ 1MHz	0.2 @ 1kHz
Resistividad superficial	$5 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$
Resistividad volumétrica	$5 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}^{-3}$

PROPIEDADES TERMICAS

Temperatura de deflexión - 0.45 MPa	200 °C
Temperatura de deflexión - 1.8 MPa	80 °C
Mínima temperatura de trabajo	-40 °C
Conductividad térmica @ 23 °C	0.24-0.28 W m ⁻¹ K ⁻¹

Coefficiente de expansión térmica	$95 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
Máxima temperatura de trabajo	80-160 °C
PROPIEDADES MECANICAS	
Resistencia a la abrasión ASTM D1044	5 mg/1000 ciclos
Coefficiente de fricción	0.2-0.3
Dureza	M82
Resistencia al impacto Izod	30-250 J m ⁻¹
Módulo tensil	2.6-3.0 GPa
Resistencia tensil	78 MPa

A.3 PROPIEDADES DEL NYLON 6,12

Nombres comerciales: Grilon C, Zytel 6/12

PROPIEDADES FISICAS

Densidad	1.06 g·cm ⁻³
Flamabilidad	Auto Extinguible
Índice de Oxígeno Limitante	22 %
Resistencia a la radiación alfa	regular
Índice de refracción	1.54
Resistencia la radiación UV	regular
Absorción de agua (en 24 horas)	0.25 %

PROPIEDADES ELECTRICAS

Constante dieléctrica @ 1MHz	3.1-3.8
Fuerza dieléctrica	27 kV·mm ⁻¹
Factor de disipación @ 1MHz	0.028
Resistividad superficial	$10^{12} - 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$
Resistividad volumétrica	$10^{10} - 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}^{-3}$

PROPIEDADES TERMICAS

Temperatura de deflexión - 0.45 MPa	130-180 °C
Temperatura de deflexión - 1.8 MPa	55-90 °C
Condutividad térmica @ 23 °C	0.28 W m ⁻¹ K ⁻¹
Coefficiente de expansión térmica	$120-130 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
Máxima temperatura de trabajo	70-? °C

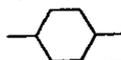
PROPIEDADES MECANICAS

Elongación a la ruptura	100-250 %
Dureza	95-120R
Resistencia al impacto Izod	5-70 J m ⁻¹ (sin mella)
Módulo tensil	2.1 Gpa
Resistencia tensil	52-61 MPa

A.4 ESTRUCTURA DE POLIAMIDAS ALIFATICAS.

Poliamida	Estructura	No. de CH ₂ por grupo amida
nylon 4	$[-(\text{CH}_2)_3\text{CONH}-]_n$	3
nylon 4,6	$[-(\text{CH}_2)_4\text{NHCO}(\text{CH}_2)_4\text{CONH}-]_n$	4
nylon 6	$[-(\text{CH}_2)_5\text{CONH}-]_n$	5
nylon 6,6	$[-(\text{CH}_2)_4\text{CONH}(\text{CH}_2)_6\text{NHCO}-]_n$	5
nylon 6,9	$[-(\text{CH}_2)_6\text{NHCO}(\text{CH}_2)_7\text{CONH}-]_n$	6.5
nylon 6,10	$[-(\text{CH}_2)_6\text{NHCO}(\text{CH}_2)_8\text{CONH}-]_n$	7
nylon 6,12	$[-(\text{CH}_2)_6\text{NHCO}(\text{CH}_2)_{11}\text{NHCO}-]_n$	8
nylon 11	$[-(\text{CH}_2)_{10}\text{CONH}-]_n$	10
nylon 12	$[-(\text{CH}_2)_{11}\text{CONH}-]_n$	11

A.5 CONTRIBUCIÓN POR GRUPO AL VOLUMEN MOLAR DE POLÍMEROS.

Grupo	V _i cm ³ /mol	Grupo	V _i cm ³ /mol
CH ₂	16.45	C ₆ H ₄ (fenil disustituido) 	61.4
CHCH ₃	32.65	CONH (amida)	24.9
C(CH ₃) ₂	50.35	C ₆ H ₁₀ 	87.8

A.6 ABSORCIÓN DE AGUA AL EQUILIBRIO A 23 °C PARA POLIAMIDAS

Tipo de nylon	50 % H.R.	Saturación
6	2.7	9.5
6/6	2.5	8
6/10	1.5	3.5
6/12	1.3	3
11	0.8	1.9
12	0.7	1.4

A.7 CONSTANTES RETICULARES PARA POLIAMIDAS

Nylon	cristal	Dimensiones en nm						
		a	b	c	α	β	γ	Z
3	Monoclínico	0.933	0.478	0.873			60	4
4	Monoclínico	0.929	0.797	1.224			144	8
6,6	Triclínico	0.490	0.540	1.720	48.5	77	63.5	1
6	Monoclínico	0.956	0.802	1.720			68	8
7	Triclínico	0.490	0.540	0.985	41	77	63	1
8	Monoclínico	0.980	0.830	2.240			65	8
6,10	Triclínico	0.495	0.540	2.240	49	76.5	63.5	1

Z = número de moléculas por celda elemental

A.8 PROPIEDADES DEL NYLON 6 Y NYLON 6,12

Propiedad	Nylon 6	Nylon 6, 12
Punto de fusión al equilibrio ref 16,	270°C	----
Punto de fusión ASTM D789, °C	200-220	200-218
Parámetro de solubilidad, $(J \cdot m^{-3})^{1/2}$	27 800	-----
densidad del cristal, g/cm^3	1.24	1.22
densidad fase amorfa, g/cm^3	1.09-1.11	1.09-1.10
densidad comercial, g/cm^3	1.16	1.14
Temperatura de transición vítrea,	40-60 °C	43 °C
Entalpía de Fusión, kJ/mol cristal	18.1-20	28
M_n , kg/mol	41	15
dispersión, M_w/M_n	2.92	4.37
C_p , J/ kg K	1675	1670
Dureza, Shore D	83	81
Conductividad térmica, W/m K	0.24	0.22
coeficiente de expansión lineal, K^{-1}	8.1×10^{-5}	9.0×10^{-5}

A.9 MÉTODO NORMALIZADO PARA DETERMINACIÓN DE DENSIDAD DE PLÁSTICOS POR LA TÉCNICA DE COLUMNA DE GRADIENTE DE DENSIDAD.

Esta norma está listada bajo a la designación D 1505; el número inmediato que sigue a la designación indica el año de adopción original o, en caso de revisión el año de la última revisión. El número dentro del paréntesis indica el año de la última revisión.

Esta norma ha sido aprobada para el uso en agencias del Departamento de Defensa de los Estados Unidos.

Este método cubre la determinación de densidad para plásticos sólidos.

Este método está basado en la observación del nivel al cual la especie examinada flota en el líquido de la columna exhibiendo esta última un gradiente de densidad.

La norma ISO comparable con este método es la R-1183-1987

Documentos de referencia.

ASTM Standards

D 941. Método para la determinación de densidad y densidad relativa de líquidos por el picnómetro bicapilar.

Terminología.

Definición.

Densidad de plásticos. La masa por unidad de volumen de un material a 23°C, es expresada como sigue:

$$D^{23C}, \text{ g/cm}^3$$

Importancia y uso.

La densidad de un sólido es una propiedad la cual convenientemente medida es frecuentemente usada como un medio de seguir los cambios físicos de una muestra, como una indicación de la uniformidad de la cantidades de muestra, y un medio de identificación.

Este método está diseñado para obtener resultados con una seguridad mejor al 0.05%

Aparatos

- Tubo de gradiente de densidad.

- Baño de temperatura constante. Es un medio de controlar la temperatura del líquido en el tubo entre $23 \pm 0.1^\circ\text{C}$. El agua alrededor del tubo controlado la temperatura de ésta por medio de un termostato es un método satisfactorio y conveniente.
- Flotantes de vidrio. Un número suficiente de flotantes calibrados de vidrio cubriendo el rango de densidad a ser estudiado y aproximadamente distribuidos a lo largo de este rango.
- Picnómetro. Usado para la determinación de las densidades de los flotantes de vidrio.
- Líquidos. Utilizados para la preparación del gradiente de densidad. (Tabla 1)
- Es muy importante que ninguno de los líquidos usados en el tubo experimente un efecto de solvente o químico sobre los especímenes examinados durante el tiempo de inmersión.
- Higrómetros. Para determinar la humedad del aire.
- Balanza Analítica, con una sensibilidad de 0.0001g.
- Sifón o arreglo de tubos. Para la obtención del gradiente en el tubo. Esta pieza del equipo debe ser construida de tal forma que el flujo de líquido pueda ser regulado entre 10 y 5 mL/ min.

Examen del Espécimen.

La prueba de espécimen consiste en una pieza del material sometida a la prueba. La pieza debe ser cortada de una forma conveniente para su fácil identificación, pero de dimensiones tales que permitan una mayor seguridad en la determinación de su posición cuando esté suspendida en el seno del líquido.

Sistema	Rango de densidad g/cm^3
Metanol-alcohol bencílico	0.80-0.92
Isopropanol-agua	0.79-1.00
Isopropanol-etilén glicol	0.79-1.11
Etolanol-tetracloruro de carbono	0.79-1.59
Tolueno-tetracloruro de carbono	0.87-1.59
Agua-bromuro de sodio	1.00 -1.41
Agua -nitrato de calcio	1.00-1.60
dibromuro de trimetileno-bromoetileno	1.99-2.18
bromoetileno-bromoformo	2.18-2.89

Preparación de las columnas de gradiente de densidad.

Preparación de los flotantes de vidrio. Preparar los flotantes de vidrio por un método convencional de forma aproximadamente esférica y lisos, teniendo un diámetro máximo de menos de un cuarto del diámetro interno de la columna. Preparar una disolución (de 400 a 600 mL) de los líquidos a ser usados en el tubo de gradiente de tal forma que la densidad de la disolución sea aproximadamente igual a la menor densidad deseada. Cuando los flotantes se encuentren a la temperatura del cuarto, se dejan caer suavemente dentro de la disolución.

Guarde los flotantes que caen de forma lenta y descarte aquellos que cayeron rápidamente.

Calibración de los flotantes de vidrio.

Colocar un cilindro en un baño a temperatura constante $23 \pm 0.1^\circ\text{C}$. Cuando el cilindro esté lleno a las dos terceras partes de la disolución de los dos líquidos, de la cual la densidad puede variar dentro del rango deseado. Después que el cilindro y la disolución se encuentren a la temperatura de equilibrio, coloca el flotante en la disolución, y si se hunde agregar el líquido más denso por el medio adecuado con una buena agitación hasta que el flotante revierta la dirección de su movimiento. Si el flotante asciende, agrega el líquido menos denso por el medio adecuado y con una buena agitación hasta que el flotante revierta la dirección de su movimiento.

Cuando el movimiento inverso ha sido observado, se reduce la cantidad de líquido en adiciones equivalentes a 0.001 g/cm^3 de densidad. Cuando la adición equivale a 0.001 g/cm^3 de densidad y ocasiona el cambio en el movimiento, o cuando el flotante permanece completamente estacionario por alrededor de 15 min, el flotante y el líquido están en un balance satisfactorio. Después de la vigorosa agitación, el líquido puede continuar moviéndose por un considerable tiempo, para estar seguro del movimiento observado hay que esperar 15 min. después de que la agitación ha sido detenida antes de observar el flotante.

Cuando el balance se ha obtenido, llenar en un picnómetro limpio y seco con una disolución y colocado en un baño a $23 \pm 0.1^\circ\text{C}$ por el suficiente tiempo para alcanzar la temperatura de equilibrio. Determina la densidad de la disolución por los métodos normalizados (Método ASTM D 941) realiza *in vacuo* las correcciones. Registra esta densidad como la densidad del flotante. Repita el procedimiento para cada flotante.

Procedimiento

Moja tres representativas muestras con el líquido menos denso de los dos líquidos usados en el tubo y suavemente colócalos en el tubo. Espera a que los especímenes dentro del tubo alcancen el equilibrio, lo cual requerirá de 10 min. o más.

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

Cuando un tubo graduado sea usado, lea la altura de los flotantes y especímenes usando una línea que atraviese su centro de gravedad. Cuando un catetómetro es usado, mida la altura de los flotantes y de los especímenes a partir de un nivel arbitrario usando una línea que atraviese su centro de gravedad. Si el equilibrio no es obtenido, la muestra posiblemente esté absorbiendo líquido.

Muestras anteriores pueden ser removidas sin destruir el gradiente arrastrándolo suavemente o lentamente con una canasta de alambre atada a un alambre más largo. Esto puede ser hecho convenientemente con un motor de reloj. Es esencial que este procedimiento sea realizado a una rapidez bastante baja (aproximadamente 30 min. / 300 mm de longitud de columna) para que el gradiente no sea perturbado.

Cálculos

Las densidades de las muestras pueden ser determinadas gráficamente o por cálculos a partir de los niveles en los cuales las muestras permanecieron estacionadas por los siguientes métodos:

Cálculos gráficos. A partir de una gráfica posición del flotante versus densidad del flotante sobre una carta lo bastante grande para poder leer con seguridad ± 1 mm y la deseada precisión de la densidad. Marca las posiciones de las muestras sobre la carta y las de sus correspondientes densidades.

Cálculos numéricos. Calcula la densidad por interpolación como sigue:

$$\text{Densidad a } x = a + [(x - y) (b - a) / (z - y)]$$

donde:

a & b = densidad de dos flotantes

y & z = distancia de los dos flotantes, a & b respectivamente.

x = distancia de la muestra desconocida.

Reporte.

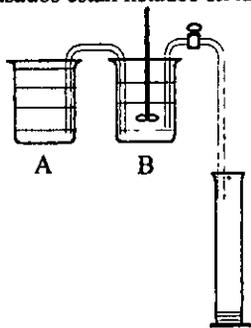
El reporte deberá incluir lo siguiente:

- La densidad reportada como D^{23C} , en gramos por centímetro cúbico como una media de tres representativas muestras.
- Número de muestras examinadas.
- Sensibilidad del gradiente de densidad en gramos por centímetro cúbico por milímetro.
- Identificación completa del material examinado y fecha del examen.

A.9.1 PREPARACIÓN DEL TUBO DE GRADIENTE.

Método A. Llenado continuo con el líquido entrando al tubo de gradiente llegando progresivamente al menos denso.

Ensambla un aparato como se muestra en la figura 1, usando vasos del mismo diámetro. Selecciona una cantidad apropiada de los dos líquidos adecuados los cuales serán previamente liberados del aire disuelto por un pequeño calentamiento o bien aplicando vacío. Los líquidos típicamente usados están listados en la Tabla 1.



El volumen del líquido más denso usado en el mezclador (vaso B) debe de ser igual al menos a la mitad del volumen total deseado en el tubo de gradiente. Un volumen estimado del líquido de menor densidad requerido en el vaso A para establecer el flujo de A a B es obtenido de la siguiente desigualdad.

$$V_A \geq \frac{V_B d_B}{d_A}$$

donde:

V_A volumen de líquido inicial en el vaso A,

V_B volumen de líquido inicial en el vaso B,

d_A densidad del líquido en el vaso A

d_B densidad del líquido en el vaso B

Un pequeño exceso (no mayor al 5%) sobre la cantidad que indicaría la igualdad es necesaria para obtener el flujo de "A" a "B" y obtener el gradiente lineal en la columna. Coloca un volumen apropiado del líquido más denso dentro del vaso B con el tamaño apropiado. El sifón principal entre el vaso B y el gradiente deberá estar cerrado. El caudal de este último sifón deberá ser regulado.

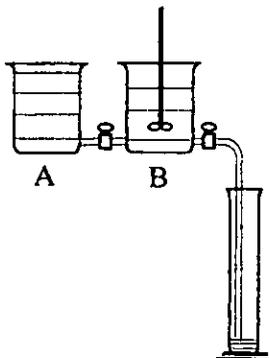
Coloca una cantidad apropiada del líquido menos denso dentro del vaso A. El sifón entre el vaso A y el vaso B deberá estar cerrado. Empieza a agitar a una velocidad alta en el vaso B y ajustar la velocidad de agitación de tal forma que la superficie del líquido no fluctúe de forma importante.

Abra los dos sifones de manera simultánea, ajuste el flujo dentro del tubo de gradiente a una rapidez muy baja, permitiendo al líquido fluir hacia abajo por las paredes del tubo. Llena el tubo hasta el nivel deseado.

Método B. Llenado continuo con líquido entrando al tubo de gradiente llegando progresivamente al más denso.

El método es esencialmente el mismo que el método B con las siguientes excepciones:

- El más ligero de los líquidos es colocado en el vaso B.
- El líquido introducido dentro de la columna de gradiente es introducido en el fondo de la columna.
- El primer líquido introducido es el más ligero y constantemente es empujado hacia arriba en el tubo por el líquido que empieza a ser introducido y que llega a ser el más denso progresivamente.
- El líquido del vaso A debe ser introducido al vaso B por flujo directo del fondo del vaso A al fondo del vaso B.
- El llenado del tubo por este método es más rápido que los métodos A o B. la válvula entre los vasos A y B deberá tener una abertura igual o mayor a la válvula de salida.



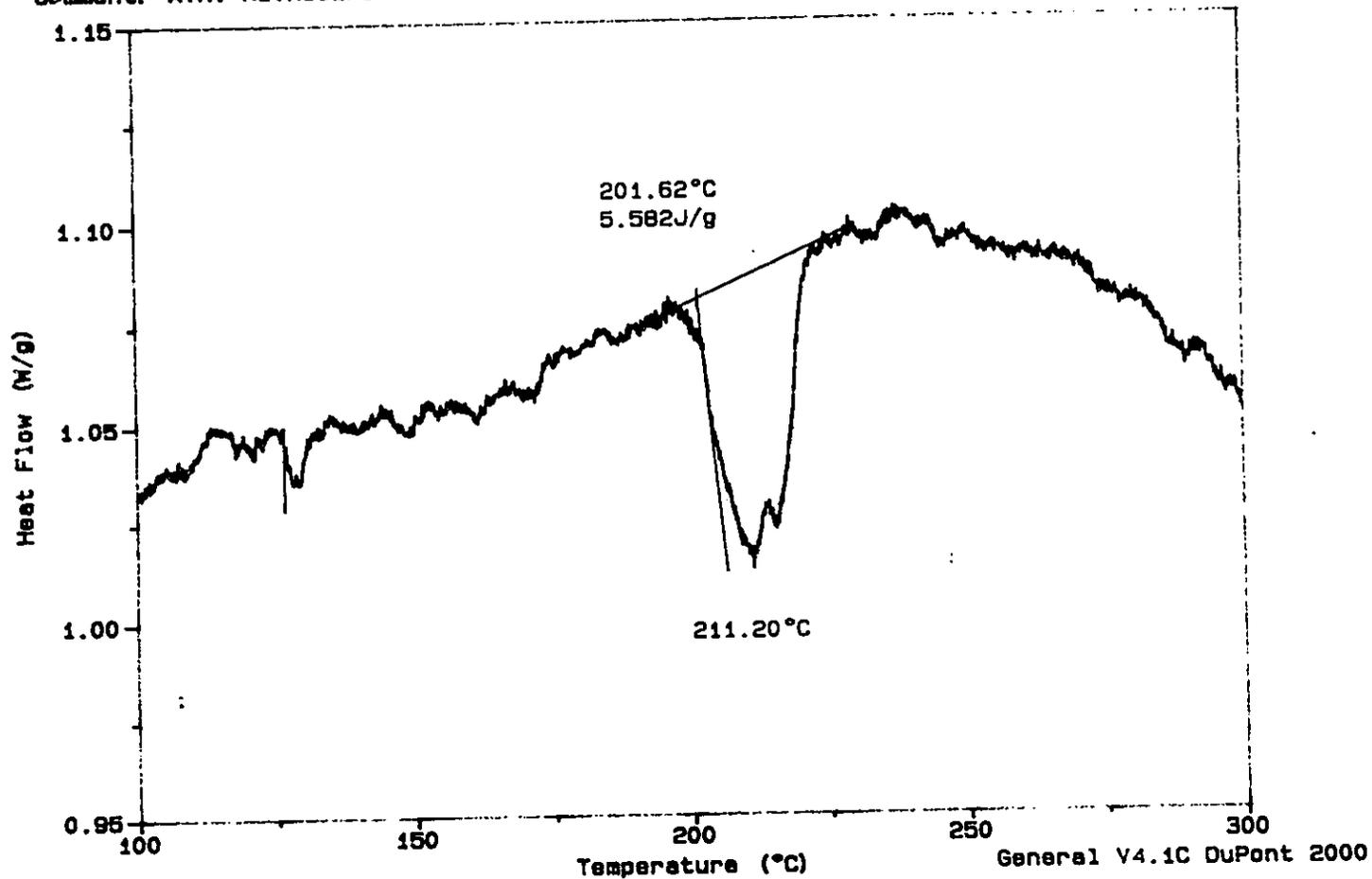
SÍMBOLO	SIGNIFICADO	UNIDADES SI
a_k	Actividad de k	adimensional
n_i	Cantidad de sustancia de i	mol
C_p	Capacidad calorífica a presión constante	$\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$
γ_i	Coefficiente de actividad	adimensional
β	Coefficiente de compresibilidad	Pa^{-1}
α	Coefficiente de expansión térmica	K^{-1}
N_0	Concentración de segmentos de polímero	
k_B	Constante de Boltzmann	J/K
R	Constante universal de los gases	$8.3144 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$
ρ	Densidad	kg/m^3
b_{ij}	Densidad energética de interacción del par i j	J/m^3
B_{ij}	Densidad energética de interacción entre la sustancia i y la sustancia j	J/m^3
E_0	Energía de activación del transporte interfacial	J/mol
E^{coh}	Energía de cohesión	J/mol
ϵ_{jk}	Energía de cohesión del par de moléculas j y k	J
γ_e	Energía interfacial	J m /mol
U	Energía interna	J
G	Energía libre de Gibbs	J
G^E	Energía libre de Gibbs en exceso	J/mol
ΔG_M	Energía libre de mezclado	J
ΔG_0	Energía libre de nucleación	J/mol
H	Entalpía	J
ΔH_{iu}	Entalpía de fusión molar del cristal i	J/mol
ΔH_M	Entalpía de mezclado	J
ΔH_{vap}	Entalpía de vaporización	J/mol
S	Entropía	J/K

ΔS_M	Entropía de mezclado	J/K
λ	factor de intensidad de las fuerzas intermoleculares	adimensional
w_c	Fracción cristalina en peso	adimensional
x_i	Fracción mol de i.	adimensional
w_i	Fracción peso de i	adimensional
ϕ_i	Fracción volumétrica de i	adimensional
ϕ_a	Fracción volumétrica de la fase amorfa	adimensional
m_i	Grado de polimerización del polimero i	adimensional
z	Número de coordinación de malla	adimensional
χ_{crit}	Parámetro de interacción crítico	adimensional
χ_{ij}	Parámetro de interacción entre la sustancia i y la j	adimensional
δ	Parámetro de solubilidad	$\text{J}^{0.5} \text{m}^{-1.5}$
K_A, n_A	Parámetros de Avrami	
M_n	Peso molecular número promedio	kg/mol
μ_i	Potencial químico de i	J/mol
μ_i^0	Potencial químico normal de i	J/mol
p	Presión	Pa
T	Temperatura absoluta	K
T_c	Temperatura de cristalización	K
T_m	Temperatura de fusión	K
T_m^0	Temperatura de fusión al equilibrio	K
T_g	Temperatura de transición vítrea	K
t_0	Tiempo de inducción	s
k	variable de Gordon y Taylor	adimensional
V	Volumen	m^3
V_R	Volumen de referencia de segmento polimérico	$\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$
V_i^0	Volumen molar de i	$\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$
V_{iu}	Volumen molar del cristal i	$\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$

Sample: NYLON 1 LAB.108
Size: 2.1000 mg
Method: NYLON
Comment: ATM.-NITROGENO H=10°C/MIN

DSC

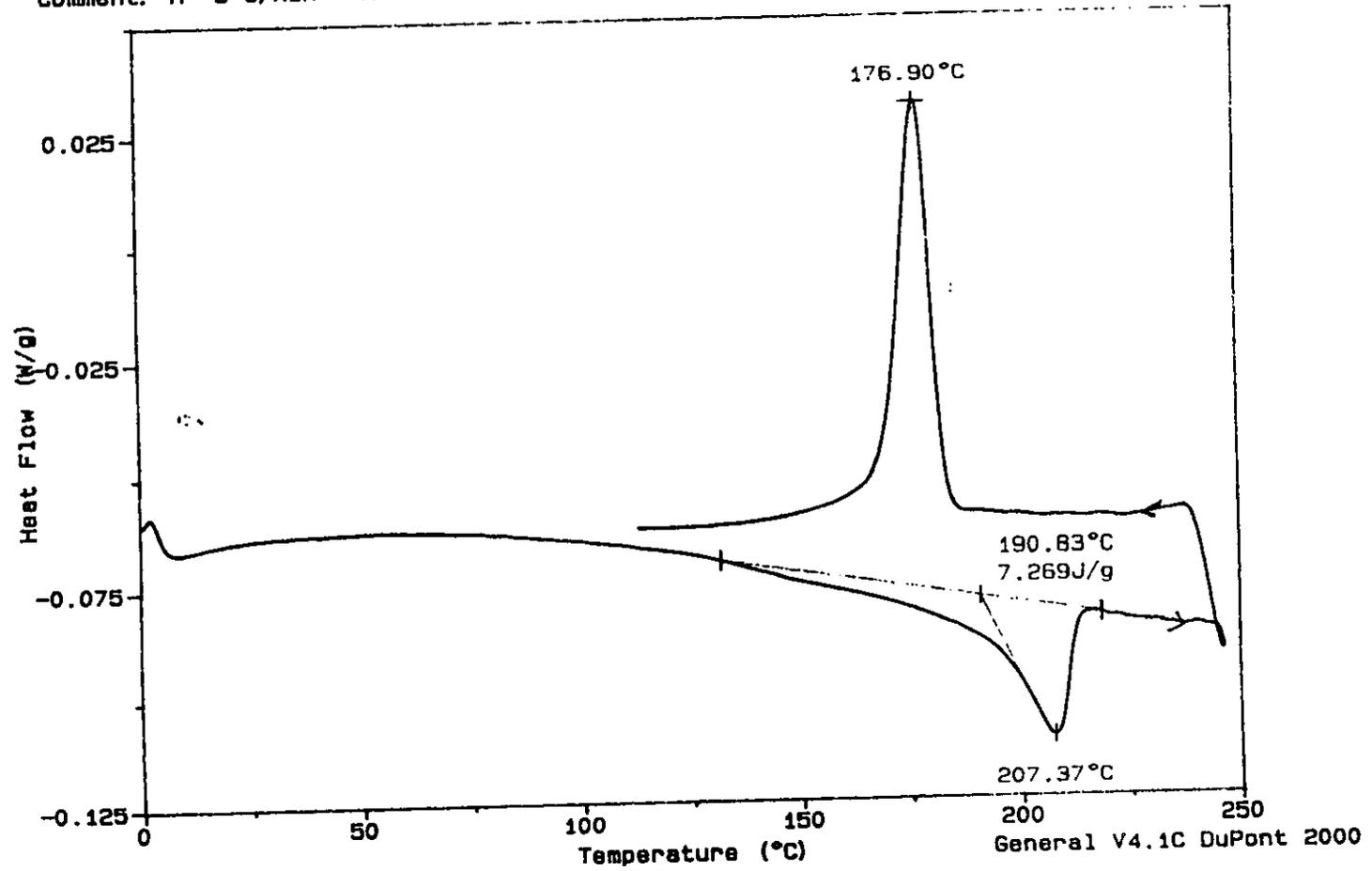
File: NYLON1
Operator: MP
Run Date: 13-Jun-97 03:03



Sample: N6 5% .12
Size: 39.0000 mg
Method: NYLON
Comment: H= 5°C/MIN ATM.= NITROGENO

DSC

File: C: N6512
Operator: MP
Run Date: 20-Aug-97 18:18



Sample: NYLON 6 5% . 12

Size: 15.5000 mg

Method: NYLON

Comment: H=10°C/MIN ATM.= N2

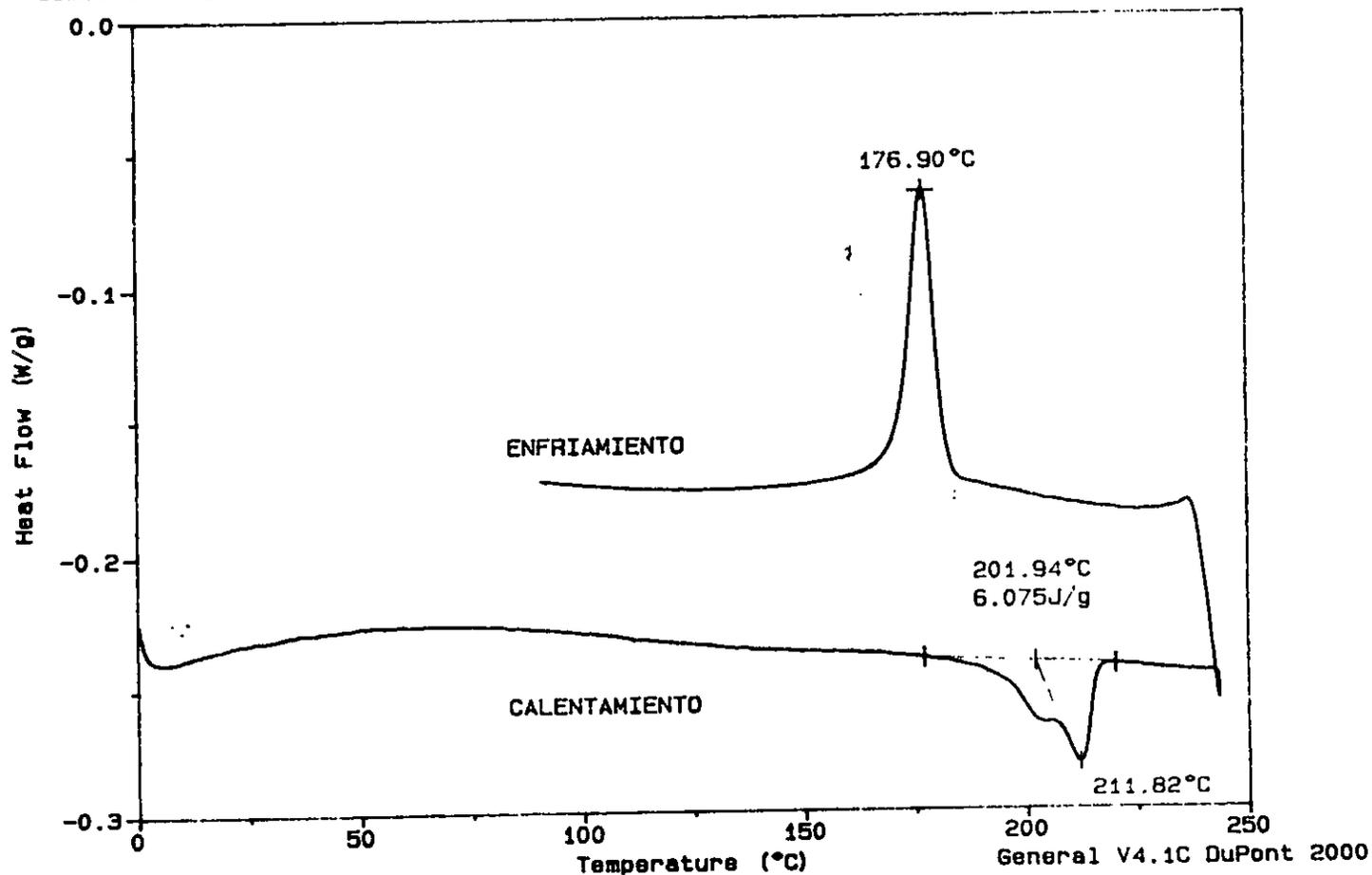
DSC

File: C: N6512

Operator: MP

Run Date: 27-Aug-97 16: 10

Paneles cerrados



Sample: N6 80% .12

Size: 21.1000 mg

Method: NYLON

Comment: H= 5°C/MIN ATM.= NITROGENO

DSC

File: C:N68012

Operator: MP

Run Date: 19-Aug-97 17:05

