

UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA
Facultad de Ciencias Exactas



"DESCOMPOSICION TERMICA DEL NYLON 66"



Tesis presentada por
JORGE RAMON AVANZA
Para optar al Título de Doctor en Ciencias Químicas

LA PLATA
1969

Someto el presente trabajo realizado en el Departamento de Tecnología Química de esta Facultad, bajo la dirección del Dr. Teodoro G. Krenkel, a consideración de las autoridades correspondientes para optar el título de Doctor en Ciencias Químicas.-

La Plata, junio 1969.-

A mis padres

Agradecimientos

A los doctores Teodoro G. Krenkel y Jorge E. Brioux por sus experimentadas y oportunas sugerencias, que fueron de especial importancia en el desarrollo del trabajo.

Al Doctor Jorge J. Ronco, por haber facilitado la realización del trabajo en los laboratorios bajo su dependencia. Al ing. Antonio Buera por la colaboración prestada.

A Ducilo S.A. y al C.N.I.C.T. por su apoyo económico.-

CAPITULO I.		pag.
	Introducción.- Objetivos del trabajo	11
CAPITULO II.		
	Análisis térmico diferencial de polímeros de Nylon 6-6.	11
	a) En atmosfera de nitrógeno	13
	b) En atmosfera de aire	13
	c) En atmosferas variables	16
CAPITULO III.		
	Análisis térmico diferencial de polímeros de Nylon 6-6 sometidos a distintos tratamientos previos.	
	a) Secado	18
	b) Tratamiento con vapor de agua	27
	c) Tratamiento en fusión	32
CAPITULO IV.		
	Análisis termogravimétrico de polímeros de Nylon 6-6	40
	a) En atmósfera de nitrógeno	43
	b) En atmósfera de aire.	41
CAPITULO V.		
	Discusión de resultados y conclusiones.	46
APENDICE		
	a) Fundamento del análisis diferencial térmico	1
	b) Métodos analíticos de valoración de grupos amino-ter- minales y viscosidad relativa.	2
	c) Fundamento teórico de los métodos de Dave y Chopra y Chaterjee.	3-5
	d) Ejemplos de cálculo de la energía de activación por los métodos de Dave y Chopra y Chaterjee para la des- composición del Nylon 6 6 en atmosfera de nitrógeno y aire respectivamente.	7-8
	f) Gráficos de $\log. k$ versus $1/T$ y $\log. W_R - \frac{dw}{dt}$ versus $1/T$. Para los distintos polímeros en atmosfera de aire y nitrógeno respectivamente	9-21
	e) Cálculo termodinámico del proceso hidrolítico.	22



" DESCOMPOSICION TERMICA DEL NYLON 66 "

CAPITULO I

Existe gran discrepancia en las opiniones concernientes a la descomposición de poliamidas a alta temperatura, y en particular a la de la polihexametilenadipamida.-

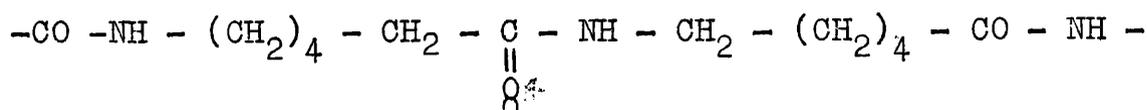
El carácter de las transformaciones que tienen lugar depende principalmente de la forma de realizar la descomposición.-

La discrepancia de opiniones puede explicarse por el hecho que la mayoría de los autores ha enfocado la resolución del problema por el análisis de los productos de descomposición sin hacer mayores consideraciones sobre la forma de realización de la misma.-

Algunos autores consideran que la disminución del peso molecular unida a la pérdida irreversible de las propiedades mecánicas, es el resultado de la ruptura homolítica del enlace peptídico (función amida) y la posterior transformación de los segmentos de tal ruptura (10).-

Straus y Wall (43) por medio del análisis de los productos de descomposición pirolítica, observan que estos son en su mayor proporción anhídrido carbónico y agua. En base a estos resultados sostienen que la mayor parte del proceso de degradación esta causado por la ruptura hidrolítica de la unión peptídica, la cual sería seguida por la descarboxilación de los grupos carbonilos resultantes de tal ruptura, los cuales conducirían a la formación de anhídrido carbónico y agua.-

Estos mismos autores, hacen resaltar que al proceso de degradación total contribuye también un mecanismo de reacción por radicales libres; iniciado por la ruptura homolítica de la unión amida tal como se indica abajo.-



El agua necesaria para la operabilidad del mecanismo hidrolítico sería la que contiene el polímero y que se encuentra muy ligada, por hallarse entre las cadenas del mismo.-

El mecanismo de ruptura hidrolítica puede entonces esquematizarse en base a las opiniones anteriores de la siguiente manera:

Los productos de la descomposición están compuestos por:

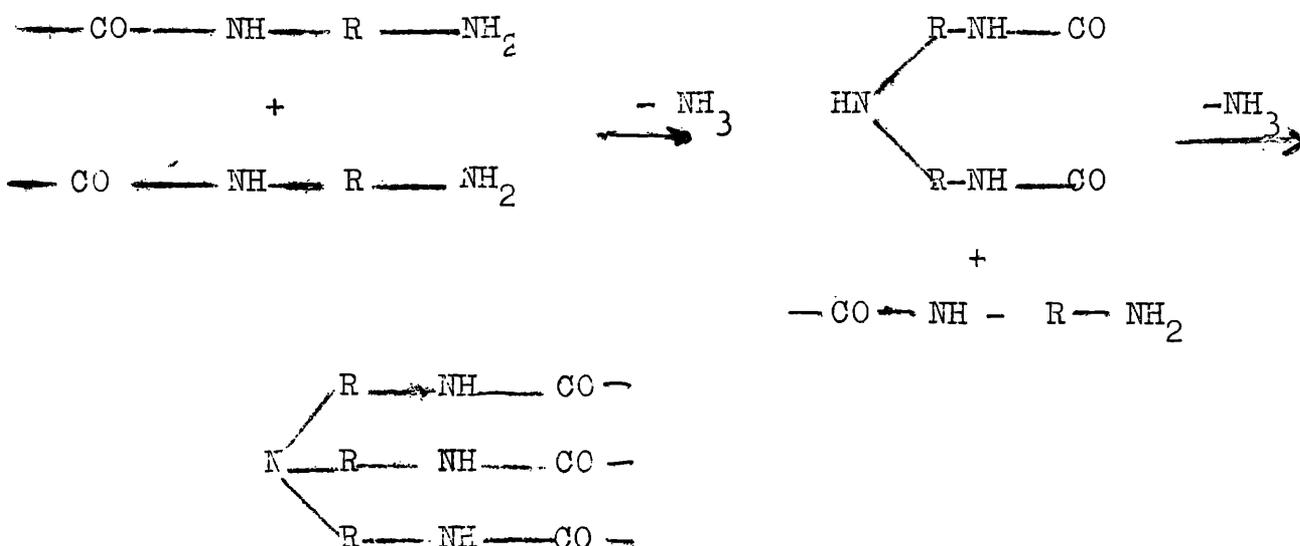
1) Sustancias líquidas que representaban más del 30 % de la cantidad de poliamida originariamente presente. 2) Sustancias sólidas de color negro oscuro, completamente insolubles en solventes orgánicos. Esta fracción representaba un 15-18 % de la cantidad original de muestra. 3) Una fracción constituida por carbonato de amonio y aminos en un 20-25 % del peso de poliamida original y 4) Una pequeña cantidad de productos gaseosos a la temperatura ambiente constituida por anhídrido carbónico amoníaco, hidrógeno, e hidrocarburos tales como metano, etano, etileno, propano, propileno y butilenos; esta fracción representaba el 5 % del peso de poliamida original.-

La fracción de productos líquidos a temperatura ambiente, estaba constituida por una mezcla muy compleja cuya destilación conduce a fracciones de punto de ebullición constante pero constituidas por mezclas de varias sustancias.-

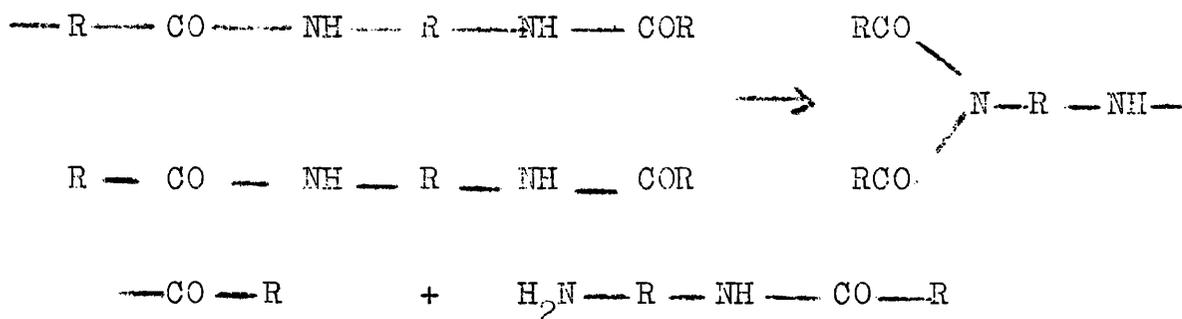
De acuerdo con esta técnica de trabajo y otras evidencias experimentales Rafikov concluye que el mecanismo de degradación de poliamidas, es iniciado por un proceso de tipo hidrolítico, el cual continúa con un proceso homolítico de ruptura de cadenas.-

En atmósfera de aire seco ocurriría una transformación de la poliamida en un producto altamente "Cros-linked" e insoluble.-

Este proceso estaría acompañado por la separación de amoníaco, entre otros productos de descomposición y la dirección en la que se llevaría a cabo sería la formación de aminos y amidas sustituidas por reacción con aminos y amidas de bajo peso molecular. Esta idea propuesta por Ashammer (50) puede expresarse de la siguiente manera:



O a su vez:



Todo lo expuesto anteriormente representa en apretada síntesis los conocimientos publicados que hemos podido encontrar sobre este tema.

Con el objeto de contribuir en parte al esclarecimiento del mismo hemos realizado este trabajo usando como técnicas básicas el análisis Diferencial Térmico y el análisis Termogravimétrico.-

Los trabajos realizados con estas técnicas, la mayoría aplicados a otros polímeros, se han dirigido al estudio de las propiedades y transformaciones que sufren los mismos en el intervalo de temperaturas anteriores a fusión del producto.-

La elección de la técnica del Análisis térmico para el estudio de la degradación, está basado en el hecho de que el mecanismo de degradación, está profundamente influenciado por el modo en que sea realizada la pirólisis.-

El uso del Análisis térmico diferencial y de la termogravimetría ofrece la posibilidad de que los fenómenos se produzcan en forma dinámica, ya que la temperatura varía en ambos casos en forma lineal y creciente. Una descripción sucinta del fundamento del análisis térmico diferencial y de la termogravimetría se da en la pag. 4 y subsiguientes del apéndice.-

Se ha considerado que el estudio de la degradación es importante, desde el punto de vista técnico, ya que el proceso de fabricación, se realiza a temperaturas muy cercanas a las de degradación, con lo que debe extremarse la optimización de las condiciones de proceso.-

Además ciertas aplicaciones, como por ejemplo el uso del Nylon 66 como polvo de moldeo para materiales reforzados con lana de vidrio, requieren temperaturas muy altas y cercanas a las de degradación. Aún en la obtención de hilados la técnica es la de fusión del polímero seco y en atmósfera inerte para luego pasarlo por hileras lo que motiva también condiciones muy especiales de procesamiento, para evitar la descomposición y que constituyen en su conjunto, la compleja tecnología de

la hilatura y estirado para obtener fibras de uso textil y valor comercial.-

ANÁLISIS DIFERENCIAL TÉRMICO

El análisis diferencial térmico (A.T.D.) ha sido ampliamente descrito en tres importantes trabajos "Introducción a la termografía" por Berg (1) y varios capítulos de contribución en los libros de Wendland (2) y Kissinger y Newman (3).-

Existe gran variedad de equipos para la realización del mismo, no sólo en relación a sus características constructivas, sino en cuanto a los rangos de temperaturas de trabajo. Así es que pueden distinguirse claramente equipos de bajas temperaturas comprendidos en el rango de 50 °C a 100 °C y equipos que van desde temperatura ambiente hasta 1500 °C, conocidos como de alta temperatura.-

En ambos casos los mismos vienen provistos para trabajar en atmósferas controladas y en vacío.-

Wendland (4) describe un aparato para A.T.D. que realiza simultáneamente análisis cromatográfico de los productos de descomposición, usando como gas de barrido al helio.-

Los parámetros que afectan las aplicaciones cuantitativas del A.T.D. han sido investigadas por Barral y Rogers (5) y por Yamamoto (6).

Mackenzie (7) sostiene que A.T.D. es uno de los más simples y exacto de los métodos para la evaluación de minerales arcillosos. Junto con Roberston, Mackenzie (8) aplica el A.T.D. a la determinación cuantitativa de halloisita, gibsita etc. en minerales arcillosos.-

Los calores de fusión del estaño, plomo, y aluminio así como para el nitrato de plata fueron determinados por Speros y Woodhouse, con apreciable exactitud por medio del A.T.D.-

Muchos calores de reacción de la descomposición de materiales tales como los sulfatos de tierras raras (9).-

Este método también ha sido utilizado para la determinación de los calores aproximados de explosión de numerosos explosivos.-

Kullerud y Yund (10) han empleado el método para la construcción del diagrama de fases para el sistema NI - S.-

Fleming y Johnson (11) han estudiado la reacción entre aluminio y U_3O_8 .- La reacción CO_3Ca y SiO_2 (12) así como $CO_3Ca - SiO_2 - Al_2O_3$ (13) han sido ampliamente estudiadas por A.T.D.

En el campo de la Química Orgánica resulta interesante el trabajo de Yamamoto (14) quien ha usado el A.T.D. para la identificación de

productos orgánicos. También ha sido usado en la identificación de hidrocarburos aromáticos puros y/o en mezclas (15). Chiu (16) lo ha usado también como método de identificación. Wenciant y Hoiberg (17) lo han aplicado a la identificación de 25 compuestos orgánicos usando atmósfera de argón. En general los picos endotérmicos resultan de reacciones de deshidratación, descarboxilación, sublimación, descomposición y de transiciones de fase. La naturaleza de los picos es tal que es fácil la diferenciación de uno u otro compuesto.-

Se ha aplicado también a la determinación de equilibrio de fases en grasas y sus derivados (18).-

En el campo de los materiales poliméricos, ha sido aplicado muy intensamente; por ejemplo en la determinación cuantitativa de resinas epoxi y sus endurecedores (19).-

Clampitt (20) aplicó la técnica a la determinación de la cantidad de polietileno lineal en muestras del mismo obtenidos en procesos de alta presión. El área del pico endotérmico que aparece a 115 °C está asociada a la fusión del polietileno obtenido a alta presión y por lo tanto algo ramificado mientras que el área bajo el pico endotérmico a 134 °C esta asociada a la fusión del polietileno lineal.-

Mediante la relación de ambas áreas se determina el porcentaje de ambos tipos de polimeros en la mezcla.-

Combinando la cromatografía de gases con el A.T.D. Clampitt y colaboradores (21) determinaron la distribución del cadamonero en un copolimero de acrilato de etilo.-

Inoue, ha hecho determinaciones de porcentajes de cristalinidad en altos polímeros (22).-

Yamamoto aplicando también esta técnica ha podido determinar cualitativamente una serie de polímeros.-

Ke, la ha empleado en las determinaciones de transiciones a baja temperatura en una serie de polímeros.-

La cristalinidad de polimeros ha sido también investigada por Errede y Gregorian (23).-

Strella, (24) ha elaborado una teoría acerca de la manera en la cual la transición vítrea se manifiesta en un termograma y a su vez la ha verificado en el poli metil-metacrilato y en el polipropileno atáctico como una función del peso molecular (25).-

Este mismo autor presenta una teoría acerca de la fusión de polí-

meros y la determinación exacta del punto de fusión de los mismos así como de la fracción cristalina presente en las muestras y la ha confirmado para el polipropileno.-

El A.T.D. ha sido también usado en la determinación del grado de curado de resinas copolímeras de poliéster-estireno (26) Murphy y colaboradores, han estudiado el uso del A.T.D. en la determinación práctica de estabilidad de polímeros (27).-

Chiu (28) ha realizado un trabajo de investigación de propiedades de diferentes polímeros con el A.T.D. usando un aparato de gran sensibilidad y resolución y con cantidades de muestra de aproximadamente 1 mg.-

Murphy y colaboradores (29) ha estudiado por medio de esta técnica la efectividad de distintos catalizadores en el curado de resina glicol-poliéster con ácido maleico para diferentes períodos y formas de realización del curado. Klute y Veikman (30) han medido el calor de polimerización de resinas epoxi comerciales.-

Morita y Rice han hecho estudios sobre la degradación de polímeros naturales tales como celulosa cellobiosa y glucósidos (31).-

Murphy y Hill (32) han detectado por medio del A.T.D. diferencias entre el policloruro de vinilo normal y el irradiado previamente con radiación gama obtenida de una fuente de Cobalto 60.-

Schwenker y Beck han estudiado la degradación de neopreno poliacrilonitrilo y Orlon.-

Con respecto a los trabajos realizados sobre poliamidas con esta técnica son de destacar en especial los trabajos de White (33) quien tratando fibras de nylon 6-6 sin estirar encontró que las mismas presentan un pico endotérmico de fusión simple en el rango de 240-265 °C. Si la misma fibra ha sido estirada hasta un grado de alargamiento superior al 400 % el pico de fusión es doble. White observa el mismo efecto en el Nylon 6 y en el 6-10, el tereftalato de polietlen glicol y ciertas copoliamidas. Este autor sugiere que el A.T.D. puede dar un excelente método de determinación del grado de orientación existente en un polímero lineal.-

Un trabajo similar al anterior es el de Hybart y Platt (34) dando diferente interpretación al efecto que produce el estirado de la fibra.-

Shenker y Zucarello (35) analizan una serie de polímeros entre los que se encuentran poliamidas, y dá los diagramas típicos así como la

forma de preparación de las muestras.-

Gudin (36) y Ambrovick (37), en trabajos sólo conocidos por sus resúmenes en Chemical Abstracts, señalan las curvas de análisis diferencial térmico de poliamidas por ellos preparadas.

ANALISIS TERMOGRAVIMETRICO

La historia y el desarrollo del análisis termogravimétrico así como sus aplicaciones se halla ampliamente descrito en el libro de Duval (38) "Inorganic Thermogravimetric Analysis".-

Gordon y Campbell (39) han presentado un excelente resumen de todos los equipos utilizados hasta el año 1964.-

Recientemente se ha publicado un trabajo donde se propone el uso de determinadas sustancias como patrones para termogravimetría (40) a fin de comparar los datos obtenidos con diferentes equipos.-

En general esta técnica ha sido ampliamente empleada en el estudio de minerales arcillosos.-

Existe un gran número de trabajos que dan diferentes técnicas para la determinación de los parámetros cinéticos en base a datos termogravimétricos.-

Uno de los más conocidos es el trabajo de Freeman y Carroll (41) quien da un método de cálculo y lo confirma, para la descomposición del carbonato de calcio y del oxalato de calcio hidratado.-

Un método más simple, utilizado en el presente trabajo, para la realización del cálculo es el presentado por Dave y Chopra (42).-

En el campo de los materiales poliméricos el A.T.G. ha sido usado para la evaluación de los parámetros cinéticos de la descomposición mediante el método de Ozawa (43) quien da valores para la descomposición del Nylon 6. Muy interesante resulta el método de Lee y Levi (44) ya que calcula empleando como ejemplo al teflón, los parámetros en base a dos corridas realizadas a dos velocidades de calentamiento distintas.

Para analizar más profundamente los mecanismos de reacción y no hacer el cálculo sobre el proceso total es interesante el trabajo de Chatterjee (45) aunque es puramente teórico no dando valor experimental alguno.-

Otro método empleado en el cálculo de los parámetros para la descomposición del Teflón (46) emplea tres velocidades de calentamiento distintas.-

No hemos encontrado trabajos donde se trate la descomposición térmica del Nylon 6-6. El único trabajo con poliamidas es el de Ozawa (43) anteriormente citado, quien determinó la energía de activación para el Nylon 6 a una presión de 10^{-1} mm. de Hg.-

CAPITULO IIMUESTRAS:

Se dispone de tres tipos de polímero perfectamente definidas suministradas por DUCILO S.A. Son ellas el Nylon 6-6 (700) tipo industrial, Nylon 6-6 (680) tipo Mate y Nylon 6-6 (280) tipo Semi-Mate, cuyas características más importantes son las dadas a continuación:

TABLA I

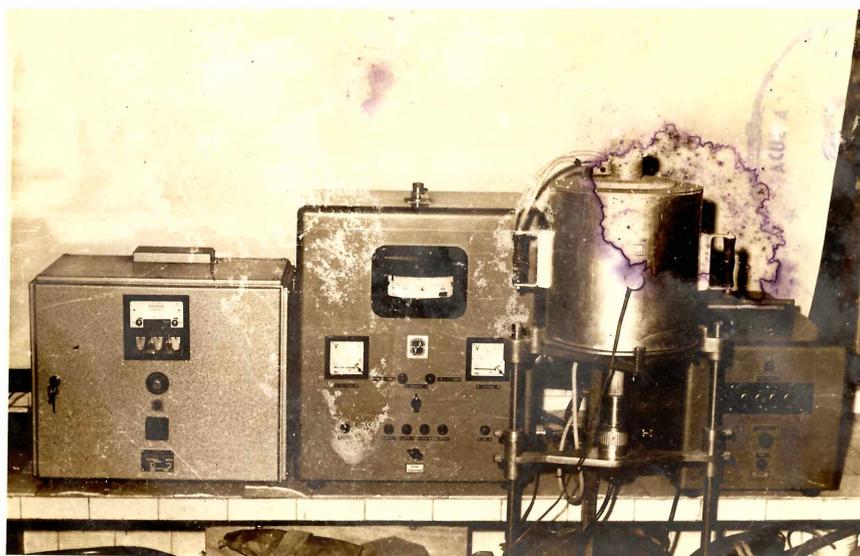
	INDUSTRIAL (700)	MATE (680)	SEMI MATE (280)
Viscosidad relativa	44,2	34,5	34,3
Peso Molecular (promedio numérico)	11.800	10.200	10.300
Ti O ₂ %	0	2,00	0,29
H ₂ O	0,30	0,28	0,25

Estos tres materiales son de circulación normal en el mercado nacional.-

ANALISIS TERMICO DIFERENCIALEquipo Utilizado:

Se trabajó con un aparato Gebruder Netsch (ver fotografía adjunta) que está compuesto fundamentalmente por las siguientes unidades:

- 1) Unidad de control y programación de temperatura
- 2) Horno de calefacción formado por un tubo cilíndrico de carburo de silicio rodeado de aislación térmica.-
- 3) Fuente transformadora de poder para la alimentación del horno
- 4) Registrador milivoltimétrico con dos canales, registro fotográfico.-
- 5) Estabilizador de tensión con salida $\pm \pm 1\%$



CONDICIONES DE TRABAJO

Como velocidad de calentamiento se eligió 10 °C/min. dado que es la máxima velocidad que posee el equipo; se consigue así la mayor definición de pico.-

Como sustancia de referencia se utilizó α alúmina, la cual es una buena línea de base.-

La preparación de las muestras para los ensayos fue la siguiente: el polímero tal como fue provisto por la fábrica fue dividido con ayuda de una hoja de bisturí en fracciones tan pequeñas como fue posible.-

Los ensayos que se realizaron con el objeto de moler la muestra por medio de molinos, no fueron exitosos, obteniéndose siempre como producto final del tratamiento un material amarillento que presupone la degradación parcial del polímero.-

Ensayos que se realizaron con muestras preparadas en la forma descripta más arriba y el material tal cual no revelaron diferencias en los termogramas ya que por previa fusión del producto se logra la homogeneidad necesaria.-

Por este motivo se trabajó siempre con la muestra tal cual fue provista.-

El acondicionamiento de las muestras en el crisol de ensayo fue la siguiente:

Se colocó una capa de α alúmina hasta 1/2 mm. por debajo de la cabeza de la termocupla y sobre esta la muestra problema en una capa de aproximadamente 4 mm.-

La cantidad de muestra utilizada fue en todos los casos de 60 mg.

Se trabajó con las siguientes atmósferas:

- a) Nitrógeno seco
- b) Nitrógeno húmedo

- c) Aire seco
- d) Aire húmedo

El aire seco se obtuvo por lavado de aire comprimido en ácido sulfúrico 98 % pasado posteriormente por una columna de $(OH)N_2$ sólido para retener los posibles vapores de ácido sulfúrico que pudiera arrastrar.-

El nitrógeno utilizado fué el triple banda (menos de 30 ppm de oxígeno) lavado con pirogalol alcalino y secado posteriormente sobre ácido sulfúrico.-

El aire húmedo así como el nitrógeno húmedo fueron tratados para obtener una humedad relativa del 56 % por lavado en tres frascos de solución saturada de nitrato de magnesio, previo tratamiento como en el caso de los gases secos.-

RESULTADOS

ATMOSFERA DE NITROGENO SECO

Los tres tipos de polímero disponible presentan el mismo termograma: las pequeñas diferencias apenas perceptibles surgen únicamente de la presencia de cargas las que ocasionan una pequeñísima diferencia en el tamaño de los picos al utilizar la misma cantidad de muestra.-

En la figura 1-a se puede apreciar un termograma de Nylon 6-6 (700) tipo Industrial en atmósfera de nitrógeno. El mismo presenta los siguientes picos:

- 1) Pico endotérmico de fusión del producto en aproximadamente 264 °C.-
- 2) Pico exotérmico muy marcado con máximo en aproximadamente 310 °C.-
- 3) Pico exotérmico con máximo en 400 °C.-
- 4) Pico endotérmico muy marcado con máximo en 435 °C.-
- 5) Luego del pico anterior la línea base asciende rápidamente hasta aproximadamente 500 °C y baja suavemente hasta alcanzar la línea base lo que ocurre aproximadamente a los 700 °C.-

ATMOSFERA DE NITROGENO HUMEDO.-

Los termogramas son enteramente similares a los obtenidos en atmósfera de nitrógeno seco y también como en el otro caso son iguales para los tres tipos de polímero.-

ATMOSFERA DE AIRE SECO

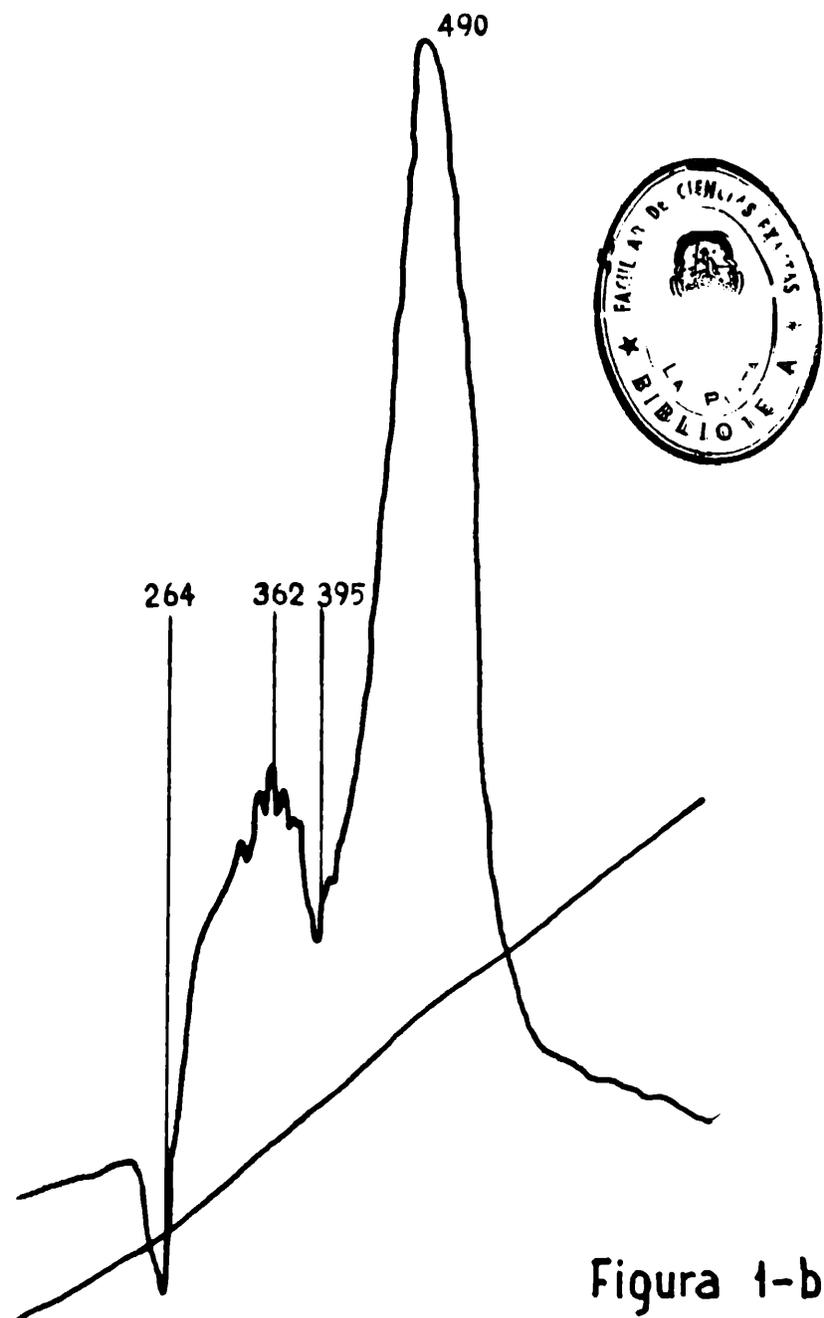
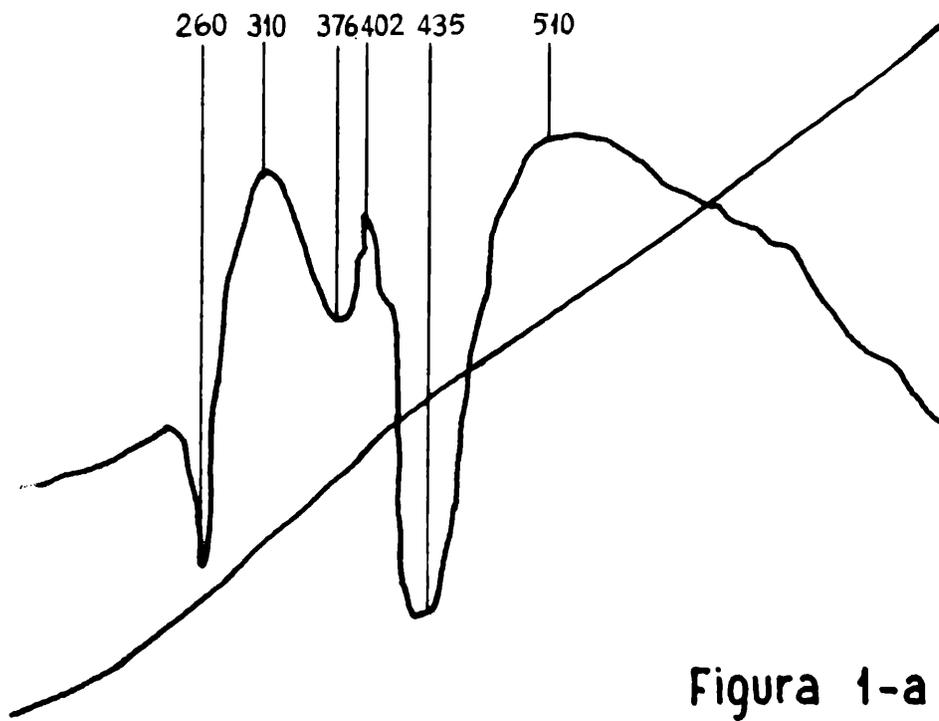
Aquí tampoco existe diferencia entre los tres tipos de polímero. En la figura 1-b puede apreciarse un termograma de Nylon 6-6 (700) obtenido en atmósfera de aire seco. El mismo presenta los siguientes picos:

- 1) Pico endotérmico de fusión del producto en aproximadamente 264 °C.-
- 2) Pico exotérmico complejo con máximo en 362 °C.-
- 3) Pico exotérmico muy grande con máximo en 490 °C.-

Luego del pico anterior la curva desciende rápidamente hasta la línea base.-

ATMOSFERA DE AIRE HUMEDO

Como en el caso del empleo de atmósfera de nitrógeno húmedo respecto a nitrógeno seco no existen diferencias en la forma ni en las temperaturas de los picos, para los diferentes tipos de polímero, con respecto a la muestra tratada en aire seco.-



ANALISIS TERMICO DIFERENCIAL EN ATMOSFERAS VARIABLES

Se ha visto que la forma de los termogramas, está en relación directa con la atmósfera circundante.-

A los efectos de confirmar lo observado se realizaron, una serie de ensayos cambiando sucesivamente la atmósfera durante la corrida.-

Los mismos fueron realizados sobre el Nylon 6-6 (700) tipo Industrial ya que como se ha visto la forma de los termogramas era la misma para los tres tipos de polímero.-

Los resultados pueden observarse en la figura 2.-

El primero está realizado en atmósfera de aire seco y sólo se ha incluido con fines de comparación.-

El segundo está realizado en atmósfera de nitrógeno hasta 360 °C cambiándose en este momento la atmósfera a aire seco; el tercero está realizado en atmósfera de nitrógeno hasta 420 °C y luego en atmósfera de aire. El cuarto en atmósfera de nitrógeno hasta 500 °C y luego en aire. El último está realizado totalmente en atmósfera de nitrógeno y al igual que el primero se ha colocado con fines de comparación.-

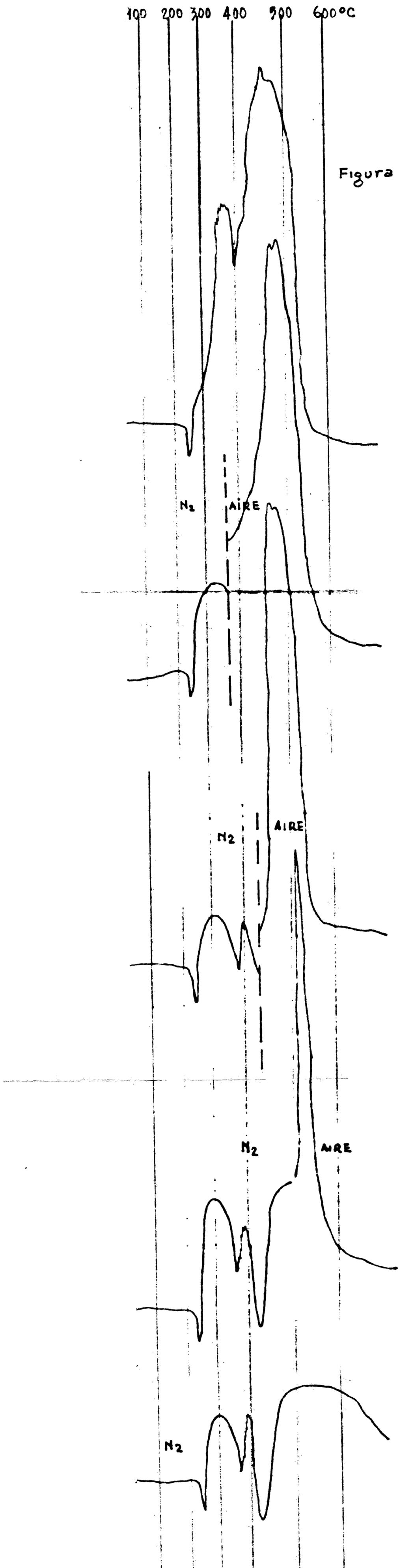
De la observación de la figura se deduce fácilmente que los cambios que se producen son función directa de la atmósfera y que los mismos se suceden en función de las variaciones que se hagan en su composición.-

En los gráficos segundo tercero y cuarto puede observarse una disminución progresiva del pico exotérmico en atmósfera de aire, esto es debido a que la degradación térmica previa en atmósfera de nitrógeno deja menos material para que se degrade oxidativamente; el pico es por ende de menor tamaño, pero conserva la forma original.-

A.T.D En atmosferas variables

100 200 300 400 500 600 °C

Figura N°



INFLUENCIA DEL SECADO DEL POLIMERO DE NYLON SOBRE EL ANALISIS DIFERENCIAL TERMICO.

Dado el hecho de que autores como Strus y Wall (48) y Rafikov (49) concluyen en sus respectivos trabajos, que el mecanismo por el cual se produce la degradación térmica de las poliamidas está ligado fundamentalmente a un mecanismo hidrolítico, y que el agua necesaria para la hidrólisis sería la que contiene el polímero ligada en forma bastante fuerte por encontrarse entre las cadenas del mismo, se planeó la realización de una serie de ensayos sobre los tres tipos de polímero disponible, habiéndose secado previamente las muestras y realizando el análisis diferencial térmico a fin de observar si tal tratamiento influía en la forma del termograma.-

SECADO DE LAS MUESTRAS

Las muestras divididas lo más finamente posible con ayuda de un bisturí fueron colocadas en un tambor desecador utilizando como agente deshidratante pentóxido de fósforo.-

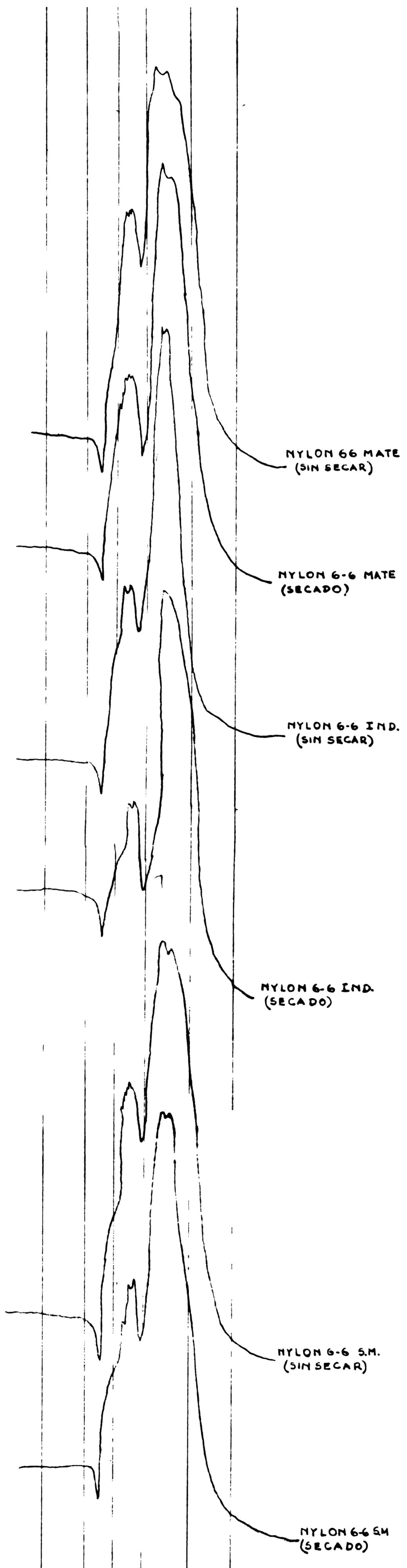
El tambor fué mantenido durante 15 días a 70 °C y a un vacío de 10⁻¹ mm. de mercurio.- Sobre las mismas se hizo el análisis térmico diferencial en la forma descripta a continuación

ATMOSFERA DE AIRE SECO

Se emplearon las mismas condiciones especificadas anteriormente; es decir 10 °C/min como velocidad de calentamiento y 60 mg. de muestra. Se hicieron los ensayos sobre muestras secadas de la manera antes descripta y sin este tratamiento. Los resultados pueden observarse en la figura 3.-

ATMOSFERA DE NITROGENO SECO

Al igual que en el caso de atmósfera de aire seco se procedió en atmósfera de nitrógeno seco, realizando los ensayos en forma paralela con muestras secadas y sin tratamiento.- Los resultados pueden observarse en la figura 4.-



NYLON 66 MATE
(SIN SECAR)

NYLON 6-6 MATE
(SECADO)

NYLON 6-6 IND.
(SIN SECAR)

NYLON 6-6 IND.
(SECADO)

NYLON 6-6 S.M.
(SIN SECAR)

NYLON 6-6 SM
(SECADO)

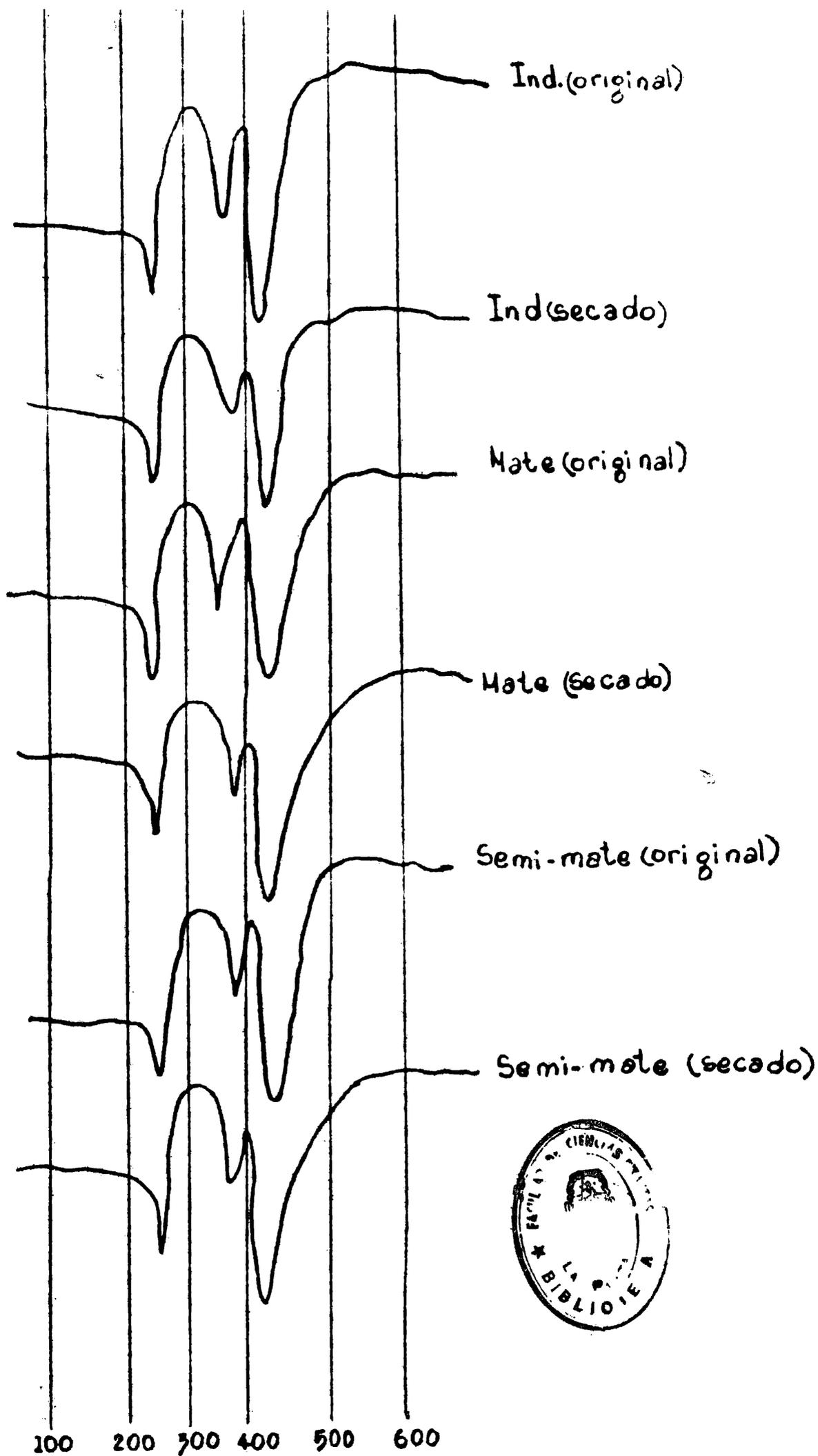


Figura 4

RESULTADOS:

De la observación de la figura 3, surge inmediatamente que no existe diferencia en los termogramas de muestras secadas y sin secar de los tres tipos de polímero.-

Esto posiblemente se debe al hecho de que la oxidación en atmósfera de aire, enmascara el efecto de secar las muestras de la manera antes descrita.-

En el caso de la figura 4, correspondiente a los resultados del Análisis térmico diferencial en atmósfera de nitrógeno, se observan los siguientes hechos:

Los tres tipos de polímero presentan una disminución del tamaño del pico exotérmico con máximo en 400 °C, cuando el mismo ha sido secado, con respecto a la muestra correspondiente original.-

TRATAMIENTO TERMICO DE POLIMEROS DE NYLON EN ATMOSFERA DE VAPOR DURANTE DIFERENTES PERIODOS DE TIEMPO.

Para comparar con el Análisis térmico diferencial de muestras secadas, se realizó un tratamiento inverso. Se expusieron las mismas la acción del vapor de agua saturado de 1,2,5 y 10 Atm. absolutas por distintos períodos de tiempo. Solamente se tuvieron en cuenta los ensayos realizados a 5 y 10 atm. respectivamente, dado que los realizados a 1 y 2 atm. aún en largos períodos de tratamiento no dan ninguna información. No se pudo trabajar a mayores presiones que 10 Atm. dado que el equipo utilizado solamente permite llegar hasta esa presión.-

Equipo para el tratamiento:

Para lograr obtener presiones de vapor de 10 atmósferas se utilizó un autoclave calentado por un baño de aceite, el cual a su vez fué calentado por medio de una resistencia eléctrica variable.-

En el fondo del recipiente se colocó una cantidad apreciable de agua de tal manera de tener la seguridad que el vapor producido fuera saturado.-

Las muestras a tratar se suspendieron en ese recipiente de tal manera que fueran alcanzadas solamente por el vapor.-

Preparación de las muestras:

Con el objeto de standarizar las condiciones de ensayo se utilizaron muestras previamente tamizadas. El material tratado fué de tamaño de partícula tal que quedó retenido en Tamiz nº 10 de la Serie del U.S. Bureau of Standards que corresponde a una abertura de malla de mm.

Los tiempos y presiones así como las temperaturas del vapor de agua saturado correspondiente se consignan en la tabla II.-

Se trataron los tres tipos de polímero de la manera antes descrita.-

TABLA II

PRESION MANOM.	PRESION ABS.	TEMPERATURA	TIEMPO
Atm.	Atm.	°C	h.
10	11	185	3
10	11	185	6
10	11	185	12
10	11	185	24
5	6	160	6
5	6	160	12
5	6	160	24

Apreciaciones visuales:

Todas las muestras que estuvieron sometidas a la acción del vapor de agua a 10 Atm. durante 6, 12 y 24 horas, presentaron el aspecto de haber fundido. Esto no es posible pues la temperatura es demasiado baja.

En el caso de las muestras que estuvieron solamente 3 horas a 10 Atm. no se observó el aspecto de fundidas pero los granos del polímero se aglomeraron aunque no fuertemente.-

Las muestras sometidas a igual tratamiento pero a 5 Atm. de vapor no presentaron este aspecto.-

Las muestras que estuvieron a 10 Atm. se tornaron completamente frágiles, de tal manera que fué posible molerlas en un mortero sin mayor dificultad. Las que estuvieron a 5 Atm. no presentaron tampoco este comportamiento.-

Con las muestras de los tres tipos de polímero que estuvieron a 10 Atm. es imposible formar películas disolviendo las mismas en ácido fórmico y evaporando el mismo, quedan pulverulentas y no forman películas.-

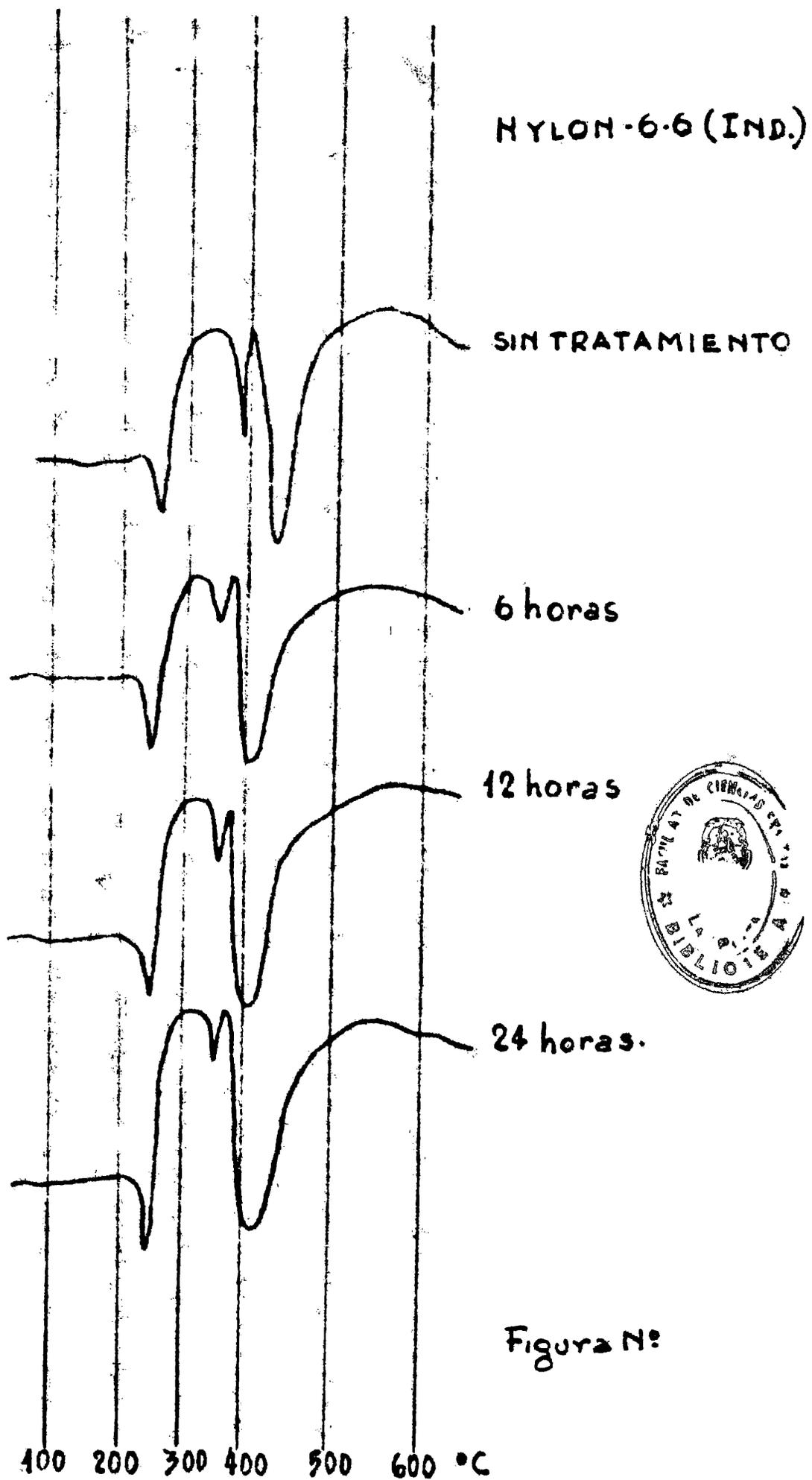


Figura 5

NYLON 6-6 (SEMI MATE)

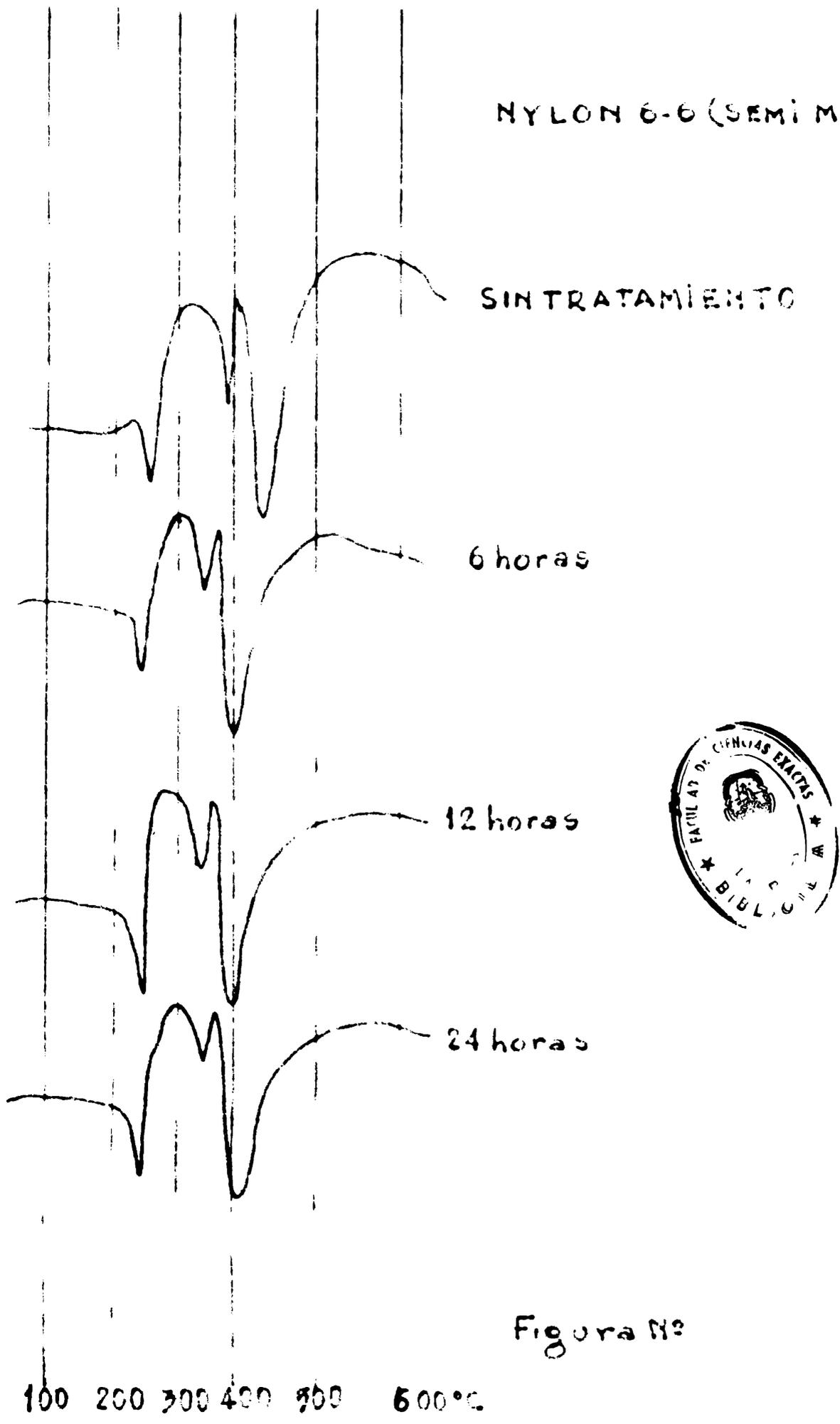
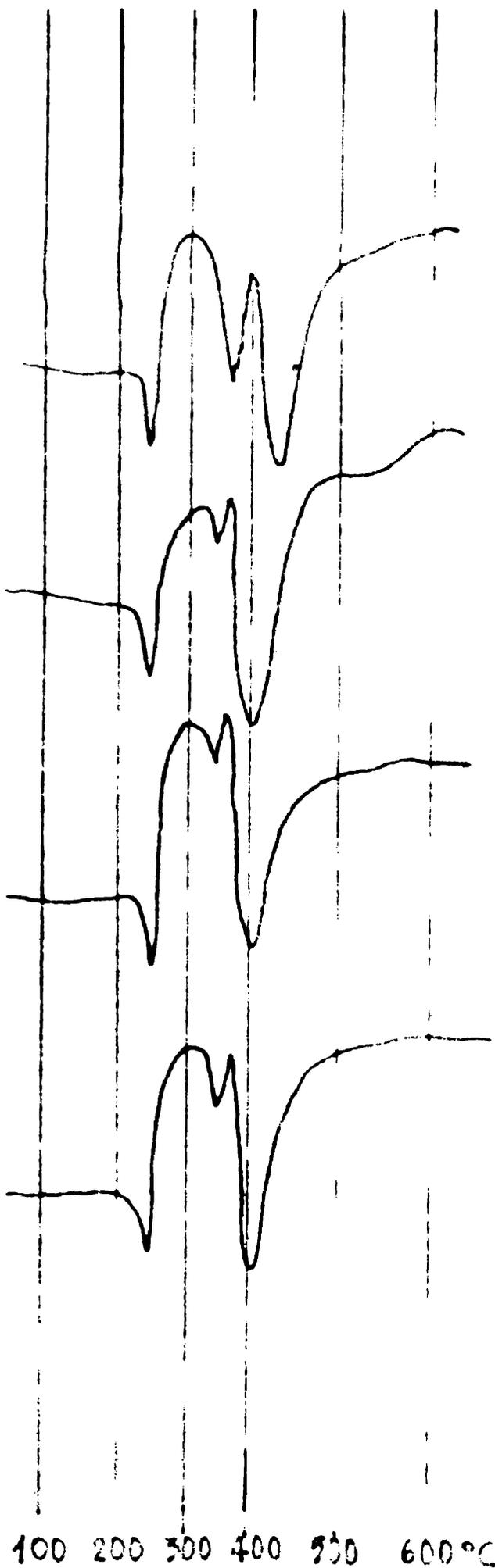


Figura N°

Figura 6



NYLON 6-6 (MATE)

SIN TRATAMIENTO

6 horas

12 horas

24 horas



Figura N°

Figura 7

RESULTADOS:

En las figuras 5, 6 y 7 pueden apreciarse los termogramas de las muestras sometidas 3, 6, 12 y 24 horas a la acción del vapor de agua a 10 Atm. del Nylon 6-6 Tipo Industrial, Semi Mate y Mate respectivamente.-

Observando las mismas se deduce que en todos los casos ocurre un corrimiento del pico exotérmico que en un ensayo normal ocurre a 400 °C, El corrimiento es de aproximadamente 20 °C. La aparente disminución del pico se debe precisamente al acercamiento del mismo hacia el primer pico exotérmico.-

En el caso de las muestras tratadas 6, 12, 24 horas a 5 Atm. este fenómeno no es visible.-

Con el objeto de observar el cambio que se producía con el material, se hizo un espectrograma por difracción de Rayos X y determinación de grupos amino terminales.-

ANALISIS POR DIFRACCION CON RAYOS X

Preparación de las muestras

En el caso de las muestras originales, es decir sin ningún tratamiento, fué necesario solubilizarlas en ácido fórmico 88 % Marca Carlo Erba en la proporción de 10 % P/V. Al extender esta solución con ayuda de una varilla de vidrio sobre una placa también de vidrio y dejar evaporar el ácido fórmico en estufa a 40 °C, queda una película delgada de aproximadamente 9 micrones, la cual se pega al portamuestras del Aparato de Difracción.-

En el caso de las muestras tratadas a 10 Atm. como se ha señalado fué posible molerlas en un mortero de ágata y se hicieron los difractogramas en polvo.-

El polvo de las muestras empleadas en los difractogramas pasó Tamiz N° 100 (ASTM).-

Se usó un aparato Phillips PW 1010, con tubo de cobre. La energía suministrada al tubo fué de 40.000 Voltios con 0,02 Amp (800 Watios).

RESULTADOS:

Los tres tipos de polímero industrial, mate y semimate presentan picos bien definidos en $2\theta = 20,5$ que corresponde para el tubo de cobre

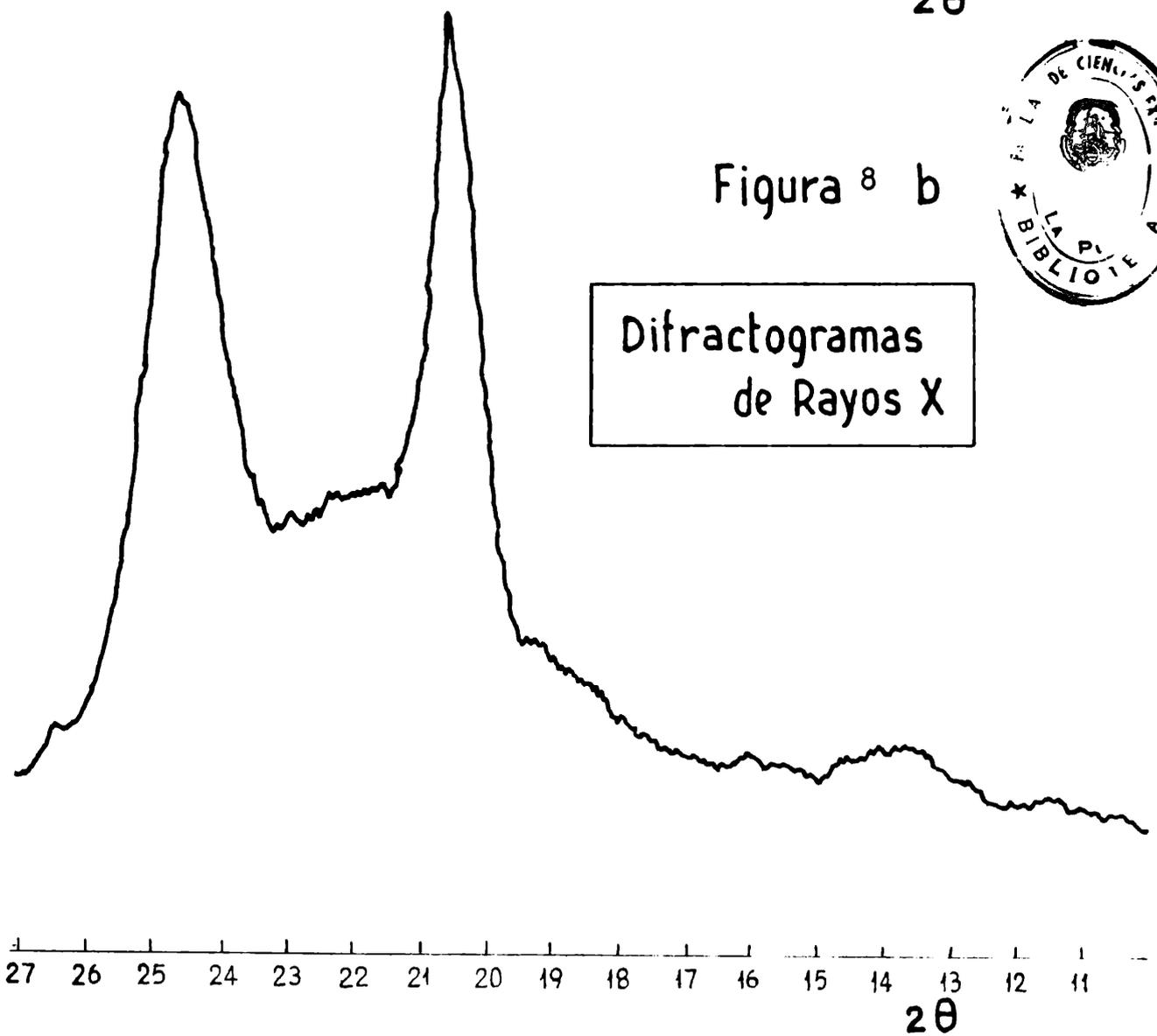
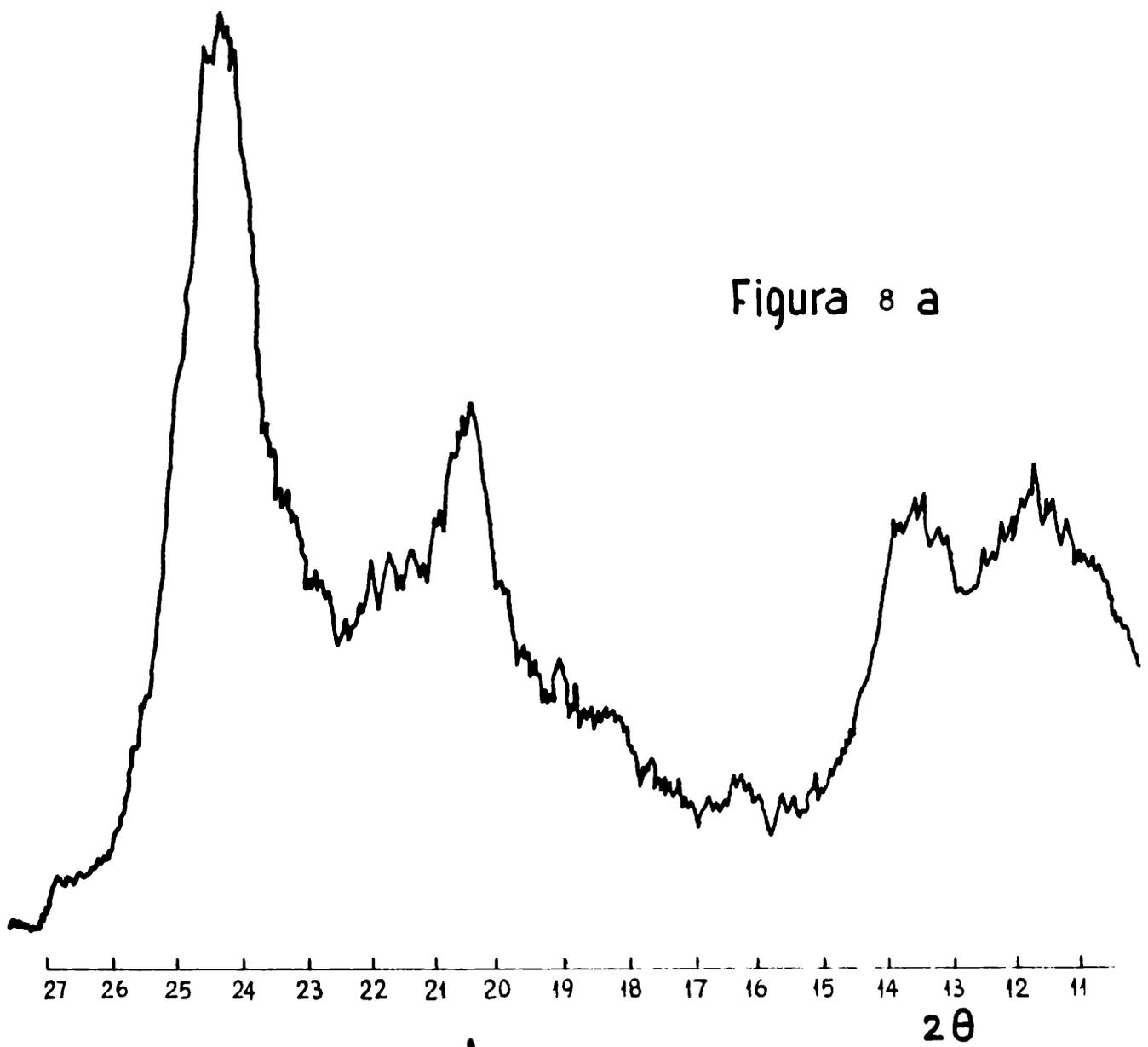
a $d = 4,428$ y $2\theta = 24,3$ que corresponde a $d = 3,662$

En algunos difractogramas el primer pico se encuentra disminuído con un consiguiente aumento del otro, esto no es motivo de diferenciación de los materiales, dado que las muestras fueron preparadas en películas; puede existir, de acuerdo a la forma de preparación de la misma, una orientación preferencial que favorece un determinado plano de difracción en detrimento de otro lo cual se manifiesta en la disminución de un pico con el aumento del otro.-

En caso de muestras en polvo esta orientación preferencial no tiene lugar.-

En la figura 8 se pueden observar los difractogramas de Nylon 6-6 Industrial sin ningún tratamiento realizada en película (a) como se ha explicado y de Nylon 6-6 Industrial que estuvo sometido a la acción del vapor de agua a 10 Atm. durante 24 horas (b).-

Los otros tipos de polímeros tratados por diferentes tiempos presentan difractogramas similares. Analizando la figura 8 (a) y 8 (b) surge:



Difractogramas
de Rayos X



Que las muestras han sufrido un notable aumento de la cristalinidad, lo cual está de acuerdo con las apreciaciones visuales hechas anteriormente, el polímero podía ser molido en un mortero sin ninguna dificultad, cosa que no era posible con el polímero sin tratamiento. Esto indicaría la pérdida de elasticidad del mismo por aumento de la cristalinidad.-

Aunque no es posible, por el método de trabajo, cuantificar el aumento de cristalinidad, el mismo es visible en los difractogramas, debido a la mayor definición de los picos, y disminución del fondo de los mismos.-

Estas conclusiones, están avaladas por trabajos de KOSHIRO.- sobre Nylon 6 (51) (52) (53) (54).- quienes sostienen para el Nylon 6 que un tratamiento del mismo en atmósfera de vapor produce un aumento de la cristalinidad del polímero, mucho mayor que un tratamiento similar en la misma temperatura en ambiente seco.-

DETERMINACION DE GRUPOS AMINO TERMINALES

Utilizando la técnica descrita en la pag. 2 del apéndice se hicieron determinaciones de grupos amino terminales sobre las muestras tratadas a 5 y 10 atm. los diferentes tiempos.-

Los resultados obtenidos están consignados en la Tabla N° III.- Por otra parte se realizó sobre las mismas muestras espectros Infrarrojo, no observándose diferencias cualitativas con respecto a los espectros obtenidos de muestras sin tratamiento.-

De la observación de la Tabla III surge evidentemente que las muestras han sufrido una hidrólisis, que es más marcada en el caso de las muestras tratadas a 10 atm. que a 5 atm.-

Se infiere que es una hidrólisis simple dado que el espectro infrarrojo no presenta aparición de nuevas funciones.-

Se explica también que el polímero se vuelva más cristalino como indica el diagrama de Rayos X al haber sido hidrolizado.-

TABLA N° IIITRATAMIENTO A 10 ATMOSFERAS

	NH ₂ equivalentes/10 ⁶ g. de polímero		
	6 horas	12 horas	24 horas
INDUSTRIAL	163	200,1	397
SEMI MATE	186	232	504
MATE	190	226	475

TRATAMIENTO A 5 ATMOSFERAS

	NH ₂ equivalentes /10 ⁶ g. de polímero		
	6 horas	12 horas	24 horas
INDUSTRIAL	47	53	65
SEMI MATE	49	58	70
MATE	51	61	74

El método de determinación de grupos amino terminales puede verse en la pag. 2 del apéndice.-

MUESTRAS MANTENIDAS EN FUSION DURANTE DIFERENTES PERIODOS DE TIEMPO.

Con el objeto de observar que cambios se producen en el Nylon 6-6 después de haber estado diferentes tiempos fundido, se hicieron dos tipos de ensayos:

En un recipiente de vidrio con dos tubos, uno central y uno lateral, se colocan aproximadamente 10 gr. de polímero de Nylon 6-6 (Ind.). El conjunto se coloca en un horno cilíndrico, calentado eléctricamente, con una regulación de temperatura de ± 3 °C. Por el tubo central se hace pasar nitrógeno seco libre de oxígeno, el cual sale por el tubo lateral.-

La temperatura del horno fué de 282 °C y 294 °C es decir aproximadamente 10 y 20 °C por encima del punto de fusión del producto.-

Con este dispositivo y a las dos temperaturas antes citadas, se mantuvieron las muestras durante 1/2, 1, 2, y 2 1/2 horas. A las muestras así tratadas se les efectuó análisis diferencial térmico. Los resultados obtenidos están incluidos en las figuras N° 9 y N° 10 para muestras tratadas a 282 °C y 294 °C respectivamente.-

Para el otro tratamiento se colocó en un recipiente de vidrio aproximadamente 10 gr. de Nylon 6 6 (Ind). El mismo fué evacuado y llenado con nitrógeno, repitiéndose este tratamiento repetidas veces para tener la seguridad de que no quedara oxígeno, luego de igualar la presión de nitrógeno dentro del recipiente con la atmosférica se cerró a la llama el recipiente. Las muestras así acondicionadas se colocan en el horno anteriormente descrito y se mantuvieron 282 °C durante 1/4, 1/2, 1, 1 1/2, y 2 horas según los casos.

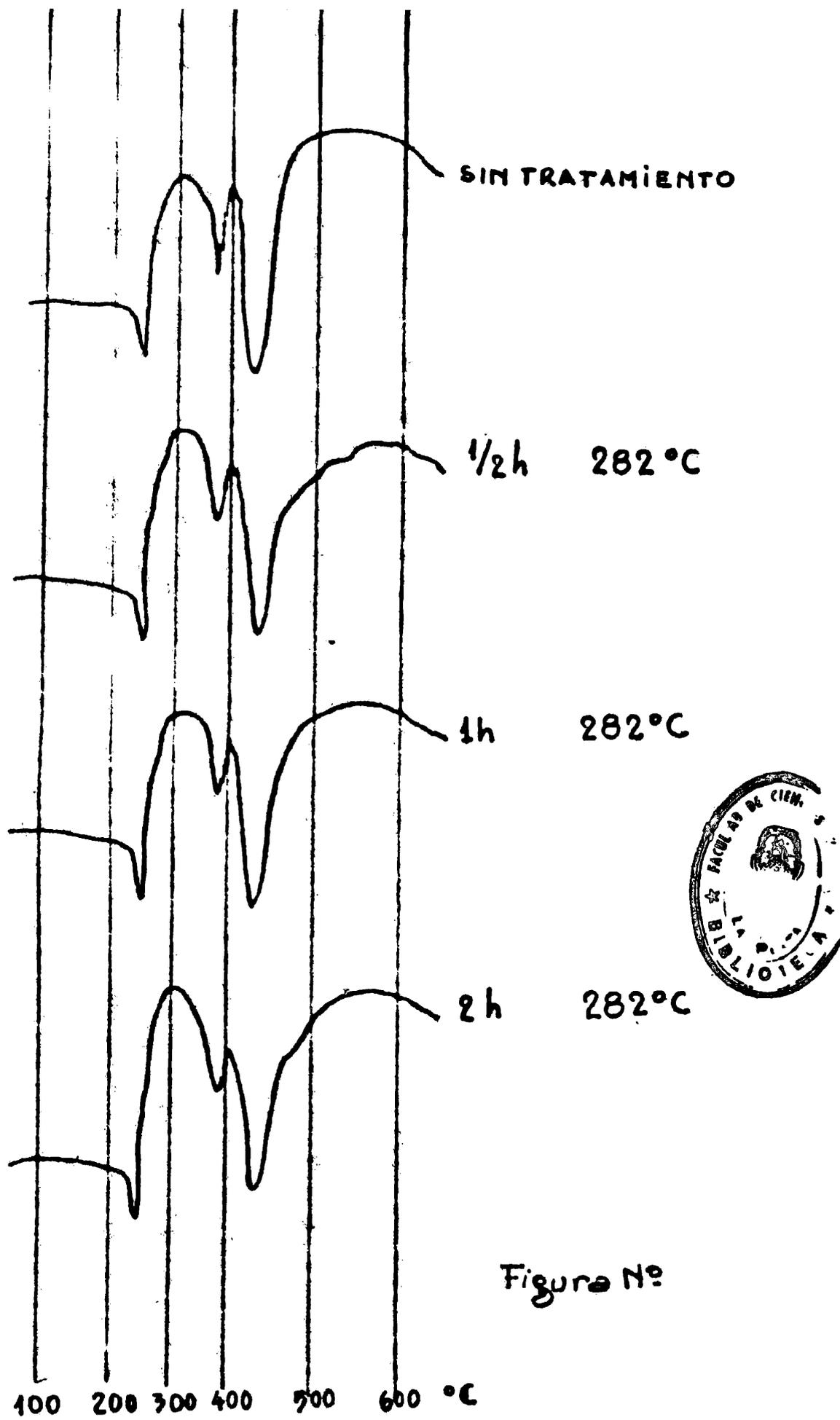


Figura N°

Figura 9

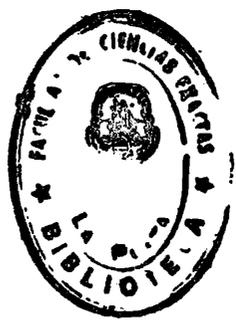
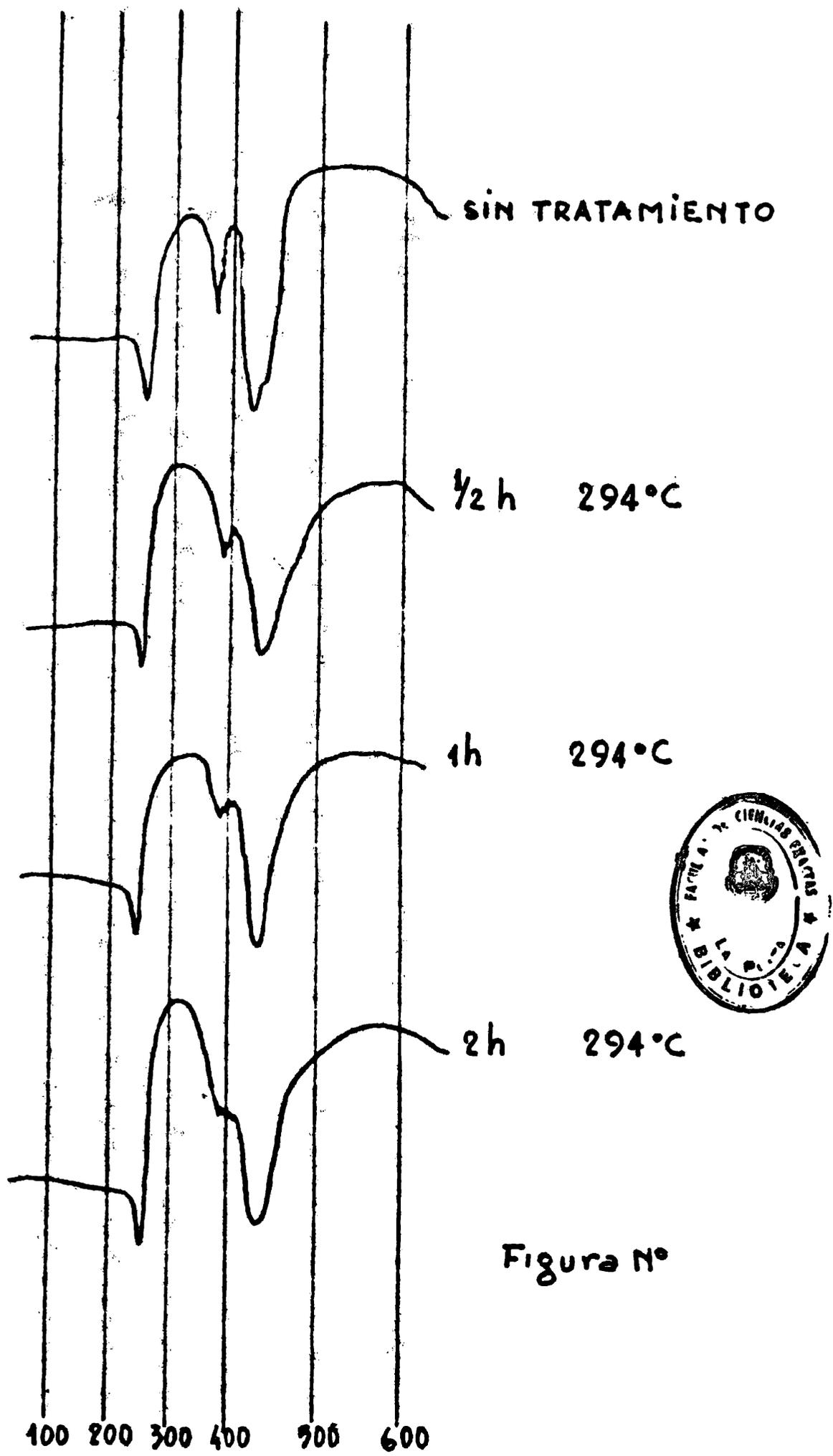


Figura N°

Figura 10

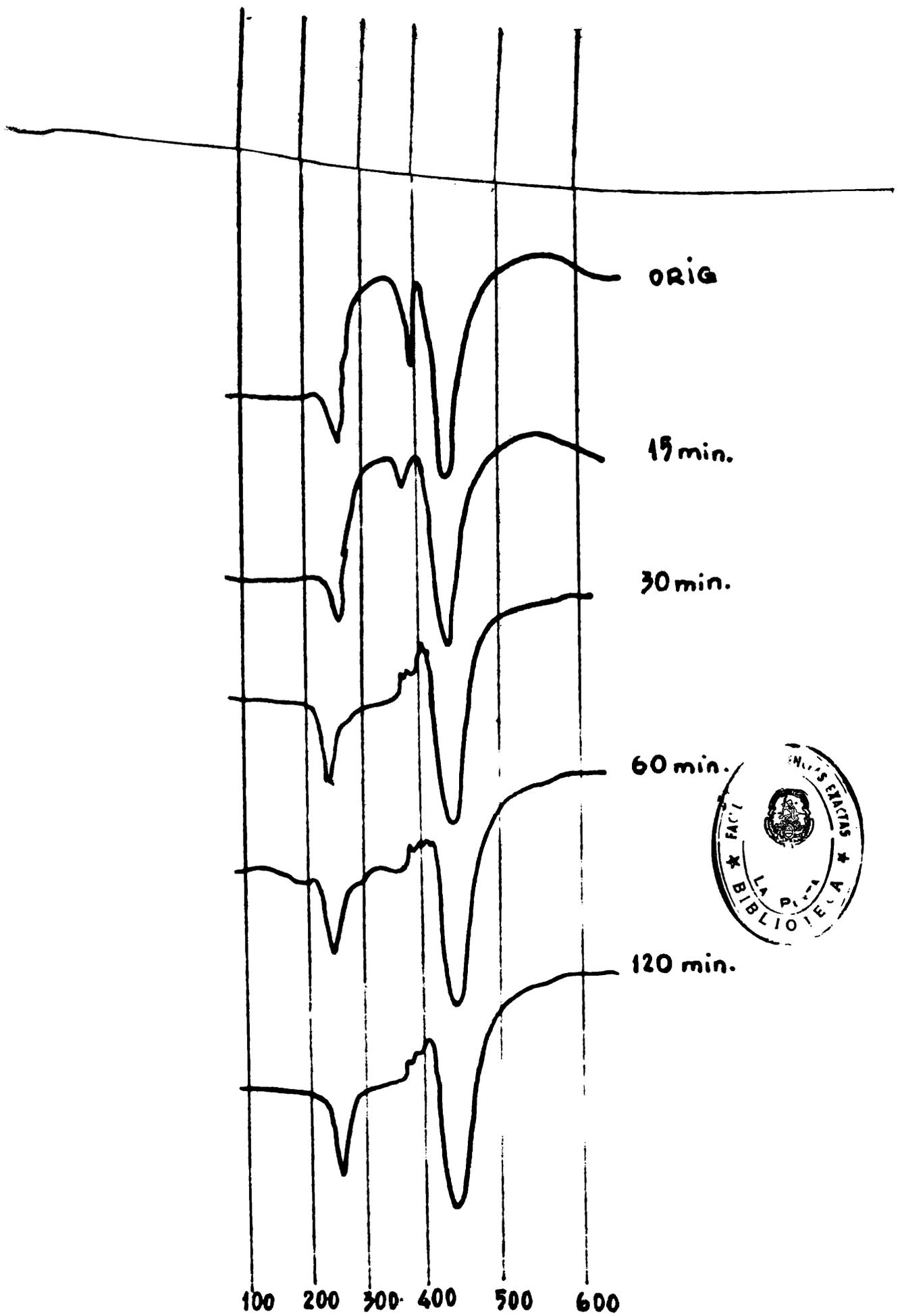


Figura 11

Los resultados obtenidos por análisis diferencial térmico de las muestras así tratadas puede apreciarse en la figura N° 11.-

Observando las figuras 9 y 10, correspondientes al tratamiento térmico con atmósfera circulante se deduce que en ambos casos hay una disminución del pico exotérmico a 400 °C que se hace mayor cuanto mayor es el tiempo de exposición; a su vez esa disminución es más notable a 294 °C.- El resto del termograma es igual al obtenido con la muestra sin tratamiento.-

En el caso de las muestras sometidas a 282 °C con atmósfera estática (figura N° 11) se observa que la muestra que estuvo 1/4 hora no presenta diferencias con el termograma de la muestra original pero en la muestra que estuvo 1/2 hora ha desaparecido prácticamente el pico exotérmico primero, apareciendo un pico exotérmico en aproximadamente 350 °C y muy junto el pico exotérmico con máximo en 400 °C.-

En el resto de las muestras también ha desaparecido el pico exotérmico primero y los dos picos exotérmicos que aparecían en la muestra tratada 1/2 hora se confunden en uno solo con forma dentada.- En todos los casos el pico endotérmico aparece a la misma temperatura y con igual intensidad.-

De lo anteriormente expuesto es evidente, que el tratamiento térmico produce cambios diferentes según sea el recipiente cerrado o abierto.-

Con el objeto de investigar cuales han sido los cambios sufridos se hicieron en ambos casos determinaciones de grupos amino -terminales y de viscosidad relativa de las muestras tratadas.

Los resultados obtenidos figuran en la Tabla IV y V. La técnica de análisis está descrita en la Pag. 2 del apéndice.-

La representación gráfica de los valores de grupos amino terminales versus tiempo de tratamiento para envase abierto corresponden a la curva 1 y 2 de la figura 12 para las muestras, tratadas a 282 °C y 294 °C.- La curva 3 de la figura 12 representa la variación de grupos amino terminales versus tiempo de tratamiento en envase cerrado a 282°C

En la figura 13 se representa la variación de la viscosidad relativa versus el tiempo para envase abierto curvas 1 y 2 a 282 y 294 °C respectivamente, mientras que la curva 3 de la misma figura representa la variación de la viscosidad relativa versus el tiempo para la muestra tratada a 282 °C en envase cerrado.-

TABLA N° IVTRATAMIENTO EN FUSION EN ENVASE ABIERTO

	<u>232 °C</u>			
TIEMPO (min)	15	30	60	90
NH ₂ equiv./10 ⁶ g. de polímero	36,9	37,3	43,3	51
Viscosidad Relat.	56	53	46	44

	<u>294 °C</u>			
Tiempo (min)	15	30	60	90
NH ₂ equiv./10 ⁶ g. de polímero	23,7	32,3	42,7	57,5
Viscosidad Relat.	64	57	47	42

NH₂ equiv./10⁶ g. de polímero para la muestra original 40
 Viscosidad relativa de la muestra original 44.-

TABLA VTRATAMIENTO EN FUSION EN ENVASE CERRADO

	<u>232 °C</u>				
TIEMPO (min)	15	30	60	90	120
NH ₂ equiv./10 ⁶ g. de polímero	38,5	117,3	127,5	134,4	135,0
Viscosidad relat.	57,1	14,9	14,0	13,1	13,2

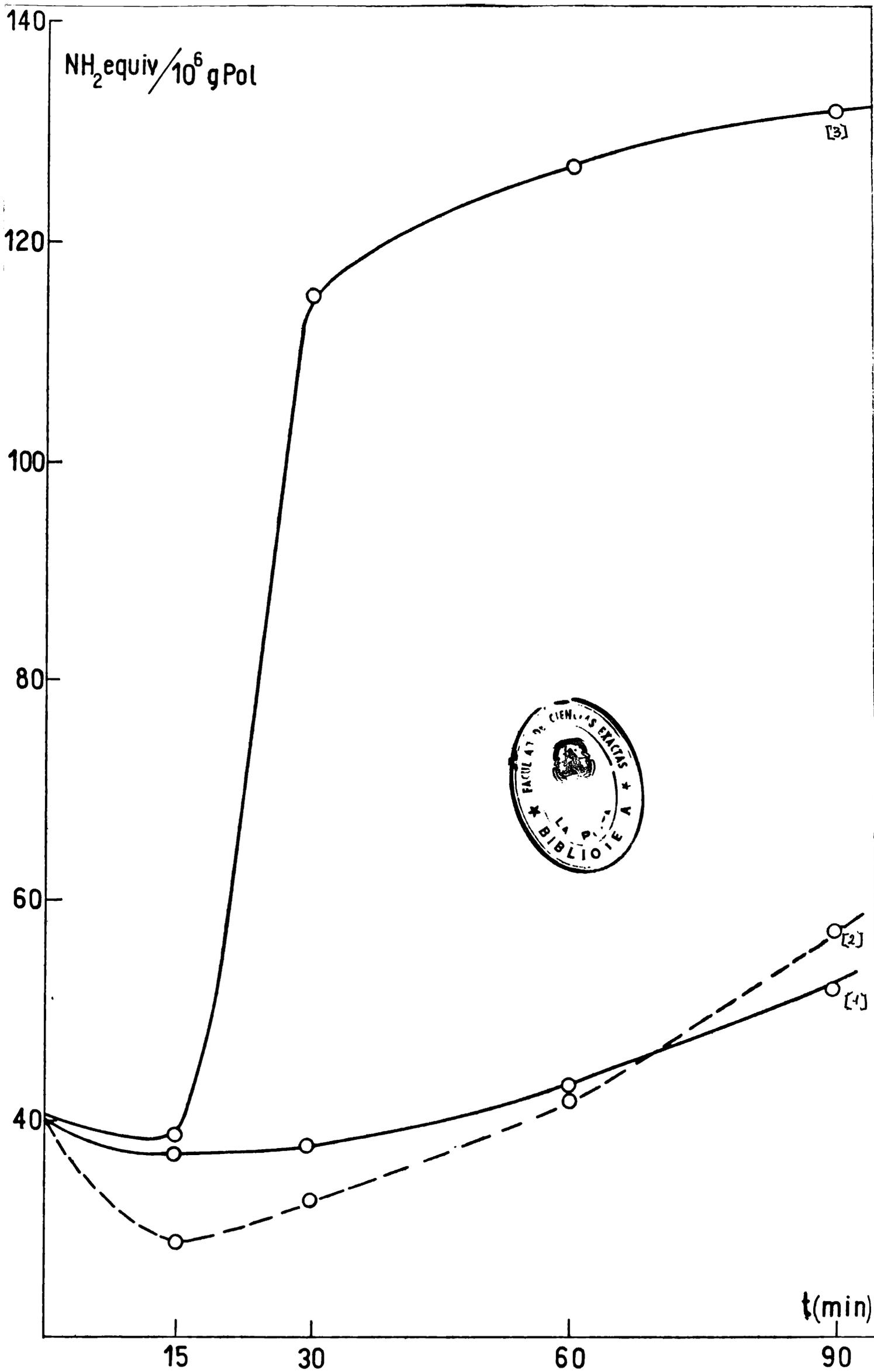


Figura 12

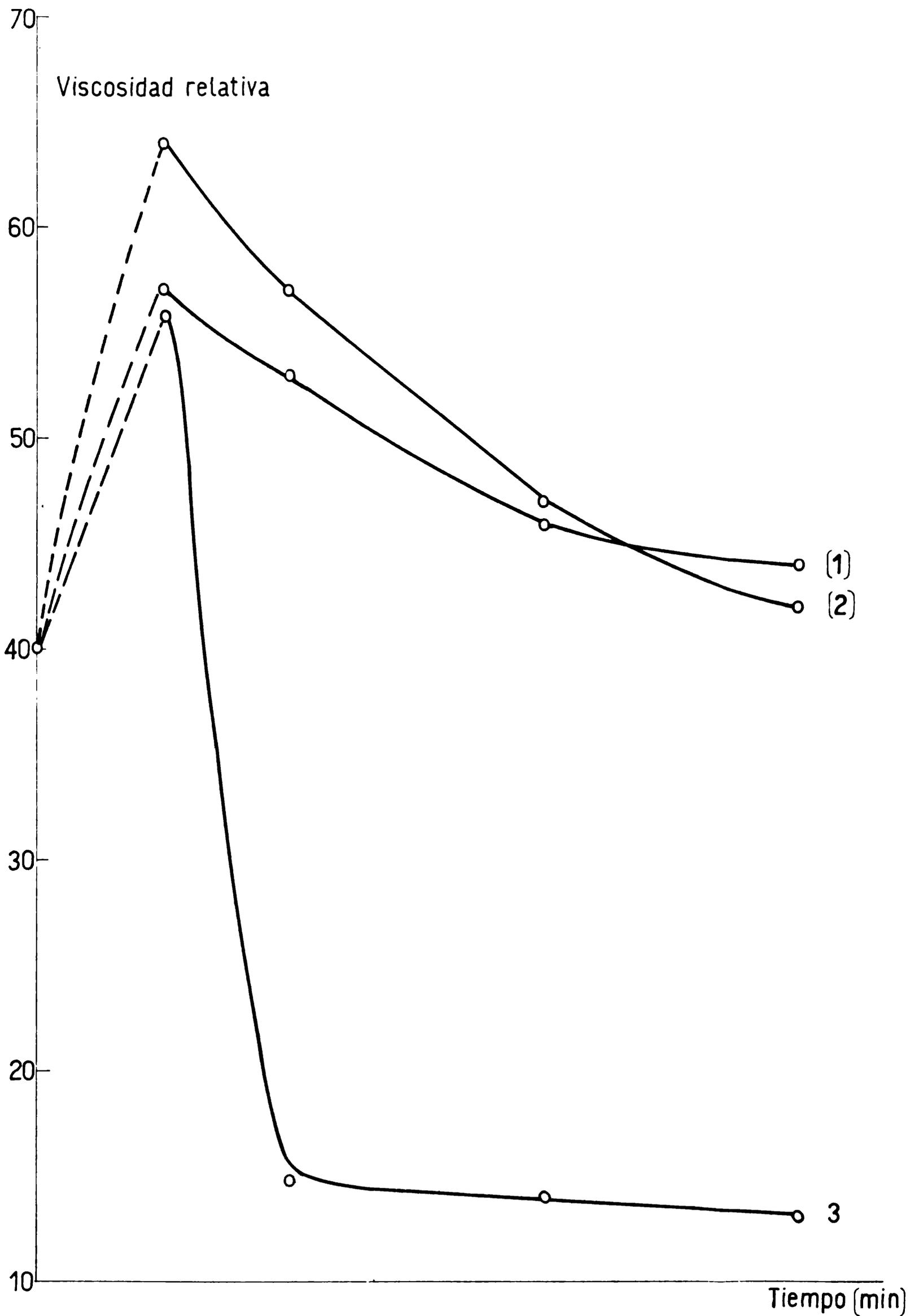


Figura 13

CAPITULO IV
TERMOGRAVIMETRIA

EQUIPO UTILIZADO:

Se utilizó una termobalanza Linseiss, constituida por las siguientes unidades:

- 1).- Balanza de precisión con compensación electromagnética de peso.-
- 2).- Equipo transductor de pérdida de peso en diferencia de potencial.-
- 3).- Unidad de programación y control de temperatura.-
- 4).- Horno eléctrico cilíndrico de carburo de **silicio**.-
- 5).- Vaina de alúmina cocida para lograr atmósferas definidas y calentamiento uniforme.-
- 6).- Fuente de poder para la alimentación del horno.-
- 7).- Registrador potenciométrico X1, X2.-

CONDICIONES DE TRABAJO.-

La cantidad de muestra utilizada fué variable pero osciló entre 60 y 80 mg.-

La velocidad de calentamiento utilizada fué de 10 °C/min.-

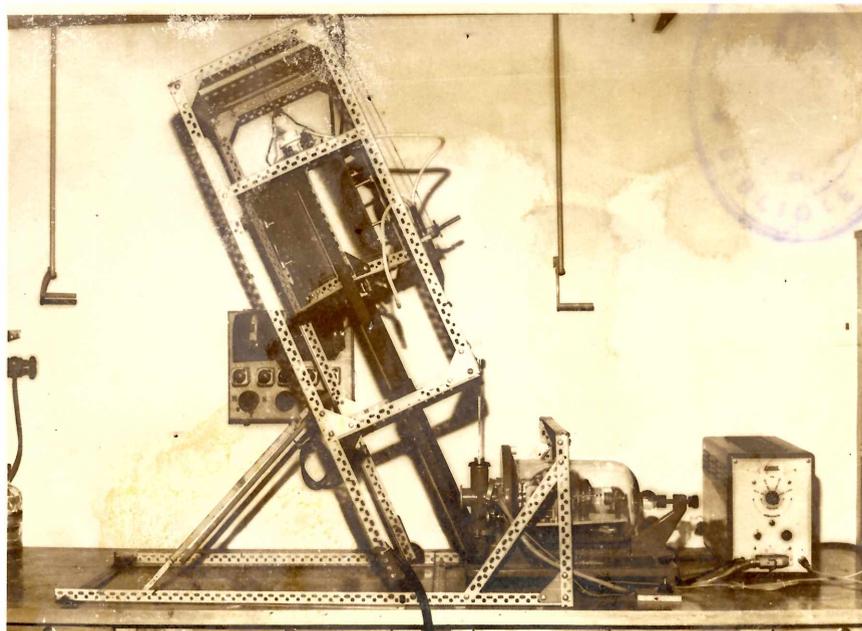
Se trabajó sobre los tres tipos de polímero disponibles.-

Las muestras no sufrieron ningún acondicionamiento previo.-

Se trabajó en Atmósfera de:

- 1).- Aire seco.-
- 2).- Nitrógeno seco.-

En la fotografía adjunta puede observarse la balanza, el transductor y el horno inclinado para poder colocar el crisol que contiene la muestra antes de una corrida.-



ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO EN ATMÓSFERA DE AIRE

En la figura N° 14 se puede observar una curva termogravimétrica de Nylon 6-6 en atmósfera de aire.-

La curva punteada representa la variación de peso que sufre la muestra. La recta de línea llena representa la temperatura en las proximidades de la muestra, expresada en milivoltios para una termocupla de Pt-Pt 10% Rh. Se observó que los tres tipos de polímero presentan curvas semejantes en esta atmósfera.-

Para todos los casos la pérdida de peso comienza a 390 °C. Como puede observarse en la figura la velocidad de pérdida de peso aumenta a partir de esa temperatura. Aproximadamente en 450 °C la velocidad de pérdida de peso tiende a hacerse cero y hace cero en aproximadamente 490 °C.-

A partir de esta última temperatura comienza nuevamente a perder peso pero a velocidad constante, hasta 572 °C donde no hay más pérdida pues la muestra se ha agotado.-

Luego del ensayo solamente queda en el crisol óxido de titanio, TiO_2 , en el caso de que la muestra utilizada lo contuviese como carga.-

La pérdida de peso a velocidad constante representa aproximadamente el 10 % del peso total de muestra utilizada.-

Se hizo "quenching" sobre la muestra en la temperatura donde comienza la pérdida de peso a velocidad constante, observándose que la misma tiene aspecto carbonoso. Se efectuó de esta manera un espectro Infra Rojo, observándose que carece de funciones.-

Sobre las curvas termogravimétricas obtenidas se realizó el cálculo de las energías de activación para el proceso que se produce entre 390 - 490 °C aplicando los métodos de cálculo propuestos por Dave y Chopra (42) y Chatterjee (45) cuyos respectivos fundamentos teóricos se dan en las páginas 3 y 5 del apéndice.-

Un ejemplo de cálculo por cada uno de estos métodos así como los gráficos de $\log l$ versus $1/T$ y $\log w_p - \log dw/dt$ versus $1/T$ para los tres tipos de polímero se dan en la página 11 y sucesivas del apéndice.-

Los valores de energías de activación obtenidos así como los datos de la bibliografía encontrados se dan en la Tabla VI pag. 45

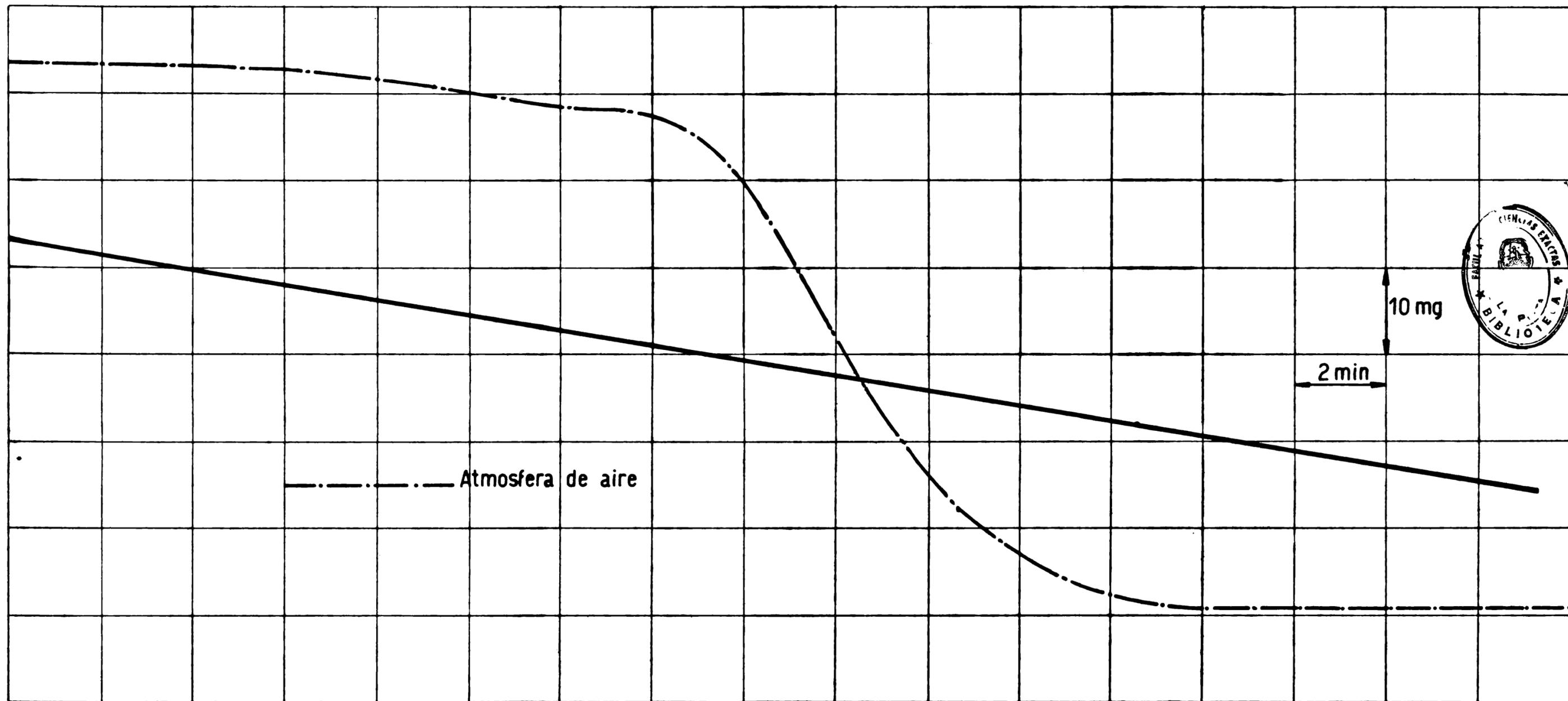


Figura 14

ANALISIS TERMOGRAVIMETRICO EN ATMOSFERA DE NITROGENO

Los tres tipos de polímero utilizado comienzan a perder peso a 375 °C.-

En la figura 15 se puede observar una curva termogravimétrica de Nylon 6-6 (industrial) en atmósfera de nitrógeno. Como en el caso de atmósfera de aire, la curva puntada representa la variación de peso, mientras que la recta llena da la temperatura medida con termocoupla de Pt.- Pt 10 % Rh. expresada en milivoltios. La pérdida de peso se hace nula a 425 °C.-

Esta pérdida no corresponde al peso total de muestra utilizada. Queda en el crisol un residuo que representa aproximadamente el 10 % del peso total; de este residuo se hizo un espectro Infrarrojo, obviándose la carencia total de funciones.-

Con las curvas obtenidas se realizó el cálculo de la energía de activación del proceso global, utilizando los métodos de cálculo de Dave y Chopra y Chatterjee. Ejemplo de los mismos se pueden observar en el apéndice así como la representación de $\log. k$ versus $1/T$.

Los valores obtenidos de la energía de activación figuran en la tabla N° VI pag.45

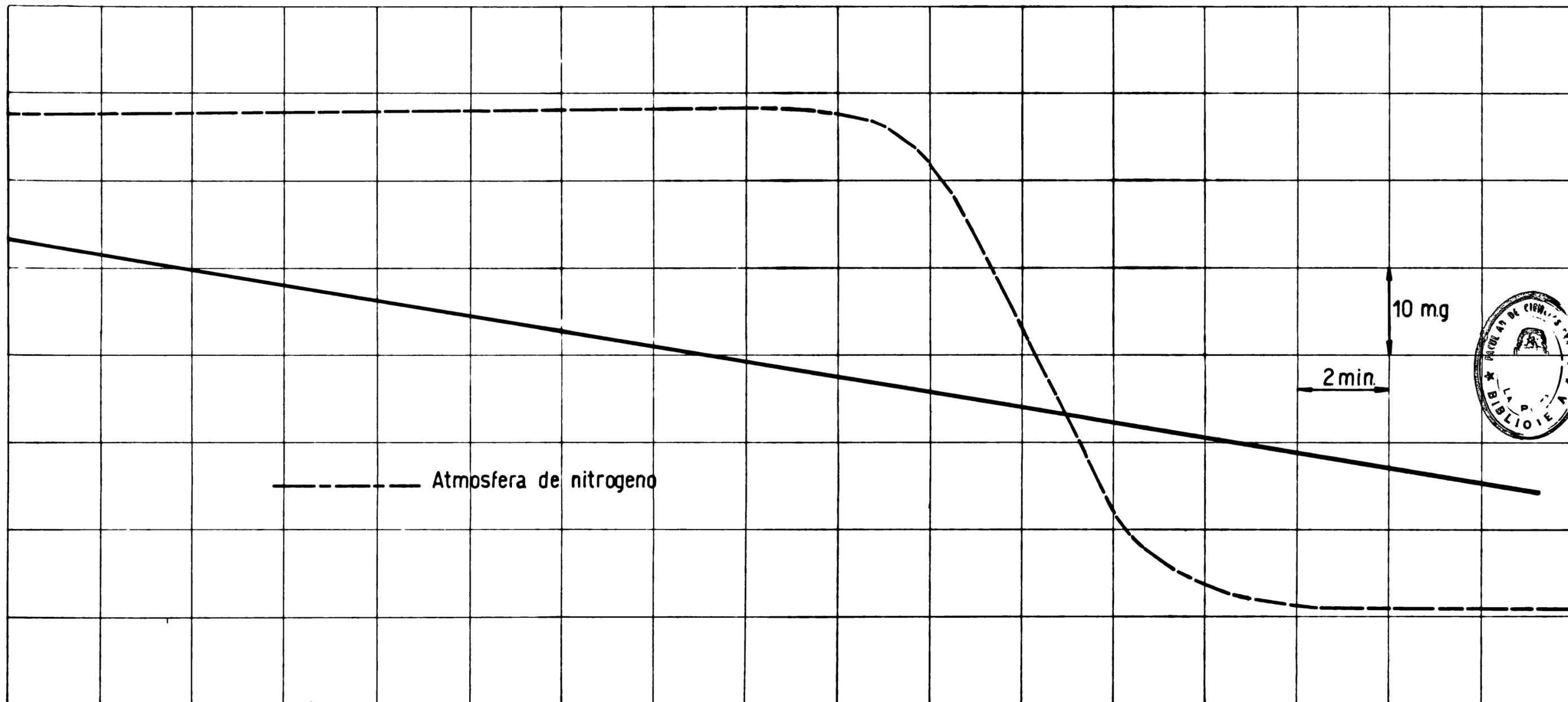


Figura 15

TABLA VIENERGIA DE ACTIVACION PARA LA DESCOMPOSICION DEL NYLON 6-6DATOS EXPERIMENTALES

ATMOSFERA	METODO DE CALCULO	Nylon 6-6 (Industrial)	Nylon 6-6 (semi Mate)	Nylon 6-6 (mate)
AIRE	Dave y Chopra (42)	49 Kcal/mol	48,6 Kcal/mol.	44,6 Kcal/mol.
	Chaterjee (45)	53,7 "	53,5 "	54 "
NITROGENO	Dave y Chopra (42)	47,4 "	48,4 "	44,3 "
	Chaterjee	49,3 "	49,6 "	48,3 "

DATOS BIBLIOGRAFICOS

ATMOSFERA	METODO	Polimero	
Vacío	Isotérmico	Nylon 6-6	Nylon 6-6
	Strauss-Wall (48)	P.M. 13.000 42,0 Kcal/mol	P.M. 13.000 14 Kcal/mol.
Vacío	Termogravim.	Nylon 6	
	Ozawa (43)	39,0 Kcal/mol	
Vacío	Strauss-Wall (48)	Nylon 6	Nylon 6
		P.M. 60.000 34 Kcal/mol.	P.M. 30.000 27 Kcal/mol.

DISCUSION DE RESULTADOS

La figura 1-a y 1-b muestran termogramas de Nylon 66 obtenidos por análisis térmico diferencial utilizando atmósfera de nitrógeno y aire respectivamente.-

La observación de los mismos lleva a las siguientes consideraciones:

- 1).- Ambas curvas presentan un pico endotérmico en aproximadamente 260 °C.- Este pico por lo tanto no está influenciado por las atmósferas utilizadas.-
- 2).- Ambas curvas presentan también un pico exotérmico en el entorno de los 350 °C.-
- 3).- En adelante la forma de ambas curvas cambia
 - 3.1) La obtenida en atmósfera de nitrógeno presenta un pico exotérmico alrededor de los 400 °C; luego uno endotérmico en 45 °C.-
 - 3.2) La curva obtenida en atmósfera de aire presenta un pico exotérmico con máximo en 490 °C.-

Se concluye entonces que ambos diagramas presentan dos picos similares, que representan igual comportamiento de la muestra, independientemente de la atmósfera, y que luego el comportamiento cambia en función del tipo de atmósfera utilizada en el experimento.-

El significado de los distintos picos exotérmicos y endotérmicos obtenidos es el siguiente: los picos que aparecen a 260 °C y 350 °C en ambas atmósferas serán explicados conjuntamente.- Los picos obtenidos a mayores temperaturas deben ser explicados en cada caso particular.-

PICO ENDOTERMICO CON MAXIMO EN 260 °C

Este pico endotérmico representa la fusión del polímero la que como se desprende de los diagramas no es afectada por el tipo de atmósfera utilizada.-

PICO EXOTERMICO CON MAXIMO EN APROXIMADAMENTE 350 °C

Para dilucidar el carácter de este pico se procedió a efectuar los ensayos que se detallan en la pag. 32 y que se visualizan en las figuras 12 y 13 curvas 1 y 2.-

Como puede observarse, surge que en el tratamiento térmico con fusión de las muestras durante los primeros 15 minutos de calentamiento, se produce una marcada disminución del contenido de grupos amino terminales, y un aumento simultáneo de la viscosidad relativa.-

Estos fenómenos se interpretan como un evidente proceso de polimerización y/o entrecruzamiento de cadenas.-

El tratamiento que hemos realizado es enteramente similar al que se somete la muestra en el análisis térmico diferencial, al pasar desde 260 °C a 376 °C, utilizando atmósfera de nitrógeno.-

Dado que la velocidad de calentamiento utilizada ha sido de 10 °C/min. puede considerarse que la muestra permanece en el rango de temperatura antes indicado aproximadamente 10 minutos.-

El pico aparece a 310 °C en el A.T.D., en atmósfera de nitrógeno, puede entonces equipararse a una ubicación en la zona delimitada por la ordenada $40 \text{ NH}_2 \text{ equiv./}10^6 \text{ g}$ de polímero, y la abscisa 15 minutos de la figura 12, y debe por lo tanto ser atribuido a una polimerización y/o entrecruzamiento de cadenas.-

La intensidad del pico antes citado está afectada por la variación de la línea de base, producida como consecuencia del cambio de capacidad calorífica del producto sólido y fundido, como es frecuente en el análisis térmico diferencial (56).-

Con referencia al pico exotérmico que se obtiene en atmósfera de aire a 362 °C, también por iguales razones que las expuestas más arriba, al tratar el pico exotérmico en atmósfera de nitrógeno, representa una polimerización y/o entrecruzamiento de cadenas, aunque el mismo se produce con oxidación simultánea del polímero, la que se pone de manifiesto por la forma dentada del pico.-

PICO EXOTERMICO CON MAXIMO EN 402 °C EN ATMOSFERA DE NITROGENO

Para determinar la naturaleza de este pico se hicieron un conjunto de ensayos que se detallan en pag. 19 y subsiguientes.-

Los distintos tratamientos a que se sometieron las muestras previo al A.T.D., afectan la forma, tamaño y ubicación del pico, así:

- 1.)- El secado profundo, disminuye su tamaño (figura 4) pag. 20
- 2.)- El tratamiento con vapor de agua produce una marcada hidrólisis tal como se desprende de los datos de las tablas II y III, y se pone en evidencia en el termograma obtenido en atmósfera de nitrógeno, con muestras así tratadas,

en un corrimiento del pico hacia menor temperatura (figuras 5, 6 y 7) pag.24 y subsiguientes.

3.)-En las muestras mantenidas en fusión en envase abierto, el pico de 402 °C disminuye su tamaño y tal disminución es función de la temperatura y tiempo de tratamiento (figuras 9 y 10).-

Además en base a los datos de grupos amino terminales se observa, que las muestras sufren una descomposición, leve la que se traduce por un aumento de amino grupos terminales (figura 12 y 13 curvas 1 y 2) pag. 38

4.)-Las muestras mantenidas en fusión en envase cerrado presentan en el A.T.D. las siguientes características:(figura 11) pag.

4.1).-Para las muestras mantenidas 15 minutos, el termograma no es diferente al de la muestra original.

4.2).-Que para mayores tiempos de tratamiento el pico va desapareciendo a medida que aumenta el tiempo de tratamiento y lo mismo ocurre con el pico exotérmico con máximo en 310 °C.

El análisis de grupos amino terminales y viscosidad relativa, efectuado sobre las distintas muestras permite llegar a las siguientes conclusiones: al principio, (primeros 15 minutos de tratamiento)(ver figura 12 y 13 curva 3) la muestra sufre una leve polimerización para luego degradarse rápidamente hasta llegar a un valor constante del contenido de amino grupos terminales.-

Esto pone en evidencia que las muestras han sufrido una marcada descomposición, presuntamente de naturaleza hidrolítica, ya que el polímero contiene originalmente 0,3 % de agua, la que al fundir queda confinada en el envase por estar el mismo cerrado a la llama.-

En envase abierto, este último no tiene lugar puesto que el agua es continuamente arrastrada por la corriente de nitrógeno.-

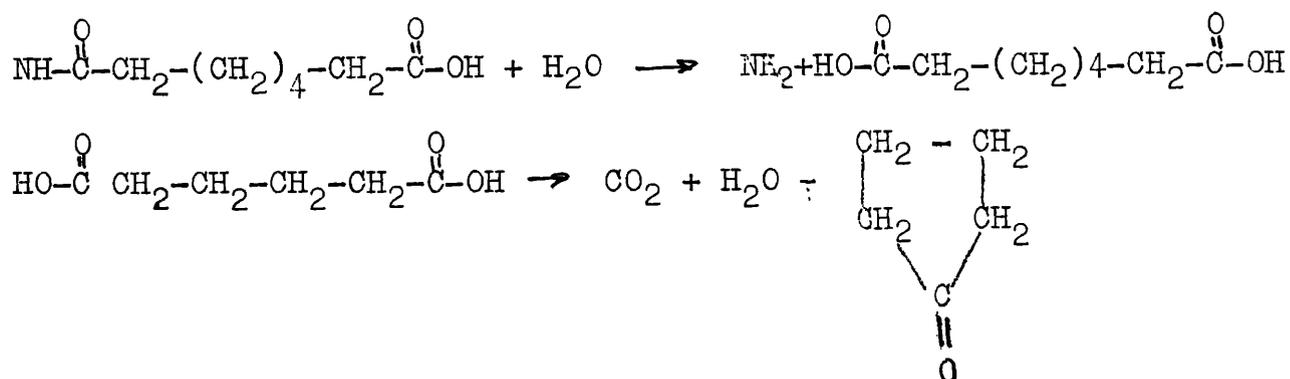
5.)-El análisis termogravimétrico indica que en atmósfera de nitrógeno las pérdidas de peso se manifiestan entre 376 °C y 430 °C (figura 15) pag. 42 correspondiendo al pico exo-

térmico de 402 °C y endotérmico de 435 °C. Se deduce en consecuencia que el pico exotérmico con máximo, en 402 °C se produce con pérdida de peso.-

Resumiendo el pico exotérmico con máximo en 402 °C reúne las siguientes características:

- a).- Se produce con pérdida de peso.-
- b).- Desaparece cuando la muestra se mantiene en fusión en envase cerrado.-
- c).- Disminuye su tamaño si la muestra se mantiene en fusión en envase abierto (degradación parcial).-
- d).- Disminuye su tamaño y tiende a desaparecer cuando la muestra se seca fuertemente.-
- e).- Se corre hacia menor temperatura cuando la muestra ha sido previamente tratada con vapor de agua, aunque no disminuye su tamaño.-

En base a estos resultados experimentales, creemos que este pico puede interpretarse como un pico de descomposición exotérmica, que se produce por un mecanismo de ruptura hidrolítica, seguido de la formación de productos cíclicos (ciclopentanona), anhídrido carbónico y agua, de acuerdo al siguiente esquema:



Realizando el cálculo termodinámico a partir de las energías de enlace (ver apéndice pag. 19) se demuestra que este proceso es netamente exotérmico con una variación de entalpía de 35,9 Kcal/mol.-

Strauss y Wall (55) Rafikcv y Sorokina (49) (57) sostienen que la degradación térmica se realiza a travez de un proceso de ruptura homo-hidrolítico.-

En especial estos últimos señalan que la degradación térmica de poliamidas entre 350-400 °C se produce una enérgica descarcxilación, dado que la cantidad de anhídrido carbónico formado excede cinco veces, la cantidad de grupos carboxilos originalmente presentes.-

El agua requerida para la hidrólisis es continuamente formada por la ciclación del ácido adípico.-

Estas opiniones coinciden con los resultados experimentales, obtenidos en nuestros ensayos y confirman el mecanismo propuesto.-

Como vimos anteriormente, la aparición del pico se produce con pérdida de peso, la que se debe a la pérdida de anhídrido carbónico y productos cíclicos.- El secado hace disminuir la intensidad del pico. Si el pico se debiese a un mecanismo tal como el propuesto, es razonable pensar que la intensidad del pico disminuye cuando la muestra se seca.-

Es comprensible que no desaparezca totalmente, dado que como sostienen la mayoría de los autores (55) (57) es prácticamente imposible eliminar el agua totalmente dado que la misma se halla principalmente entre las cadenas de polímero unida por puentes hidrógeno.-

Las muestras tratadas con vapor de agua presentan un corrimiento del pico hacia menor temperatura. Dado que las mismas sufren una pronunciada hidrólisis durante el tratamiento, también se puede explicar en base al mecanismo propuesto, ya que al haber sufrido anteriormente la hidrólisis de las uniones peptídicas, el pico que representa la ciclación del ácido adípico, tiene más facilidad para producirse, que se evidencia por una menor temperatura en el termograma.-

Al tratar la muestra en fusión en vaso abierto, el pico exotérmico tiende a desaparecer a medida que ha sido mayor la temperatura y tiempo de tratamiento, también es explicable desde el mecanismo de descarboxilación propuesto, ya que la muestra al ser tratada, el agua que contiene el polímero es continuamente removida, y aquí la remoción tiene la posibilidad de ser total, ya que las cadenas se hallan separadas por la fusión y los puentes hidrógeno debilitados.-

PICO ENDOTERMICO CON MAXIMO EN 435 °C EN ATMOSFERA DE NITROGENO

Como vimos anteriormente la pérdida de peso involucra también el pico endotérmico con máximo en 435 °C en atmósfera de nitrógeno.-

También dijimos que el proceso de descomposición total, se produce a través de un mecanismo, inicialmente hidrolítico, y se continúa con un proceso homolítico.-

El proceso de iniciación hidrolítico lo asimilabamos al pico exotérmico con máximo en 402 °C.-



Por la naturaleza endotérmica del pico con máximo en 435 °C y por el hecho de que quede luego de la descomposición carbono como residuo, interpretamos este pico como representando el mecanismo de ruptura de cadenas homolítico, que termodinámicamente es endotérmico.-

Por medio del análisis termogravimétrico no es posible observar los dos procesos separadamente, pero los mismos son visibles por medio del análisis térmico diferencial.-

Como puede verse en la tabla VI pag. 45 los valores obtenidos de las energías de activación para los procesos globales de descomposición en atmósfera de nitrógeno y aire, son concordantes con los dados por otros autores, determinados por otras técnicas y condiciones experimentales diferentes.-

Se ha encontrado que para la descomposición térmica del polietileno la energía de activación es de 60 Kcal/mol, y a su vez que este proceso se lleva a cabo por un mecanismo de radicales libres.-

Si la descomposición de la cadena de poliamida tuviese un mecanismo similar, al de la descomposición de polietileno lineal, el valor de la energía de activación debiera ser cercano a 60 Kcal/mol., no mayor dado que en la poliamida se puede computar la ruptura de la unión C-N, cuya energía de enlace es menor que la de la unión C-C, típica del polietileno.-

Dado que los valores obtenidos 49 Kcal/mol son netamente menores que 60 Kcal/mol el proceso no sería simplemente de radicales libres sino del tipo señalado en este trabajo (48).-

PICO EXOTERMICO CON MAXIMO EN 490 °C EN ATMOSFERA DE AIRE

El análisis termogravimétrico en atmósfera de aire como puede verse en la figura 14 pag. indica que las pérdidas de peso están comprendidas entre 380 °C y 500 °C. Además se observa que solamente queda como residuo dióxido de titanio en el caso que la muestra utilizada lo contuviese como carga.-

Resulta evidente entonces que la pérdida de peso corresponde con el pico exotérmico de 490 °C en idéntica atmósfera.-

Dado el carácter fuertemente exotérmico del pico y el hecho de que no quede residuo excepto la carga, es evidente que dicho pico implica un proceso de descomposición oxidativa y posterior combustión.-

Como puede verse en la figura 14 pag. 42 la curva termogravimétrica-

trica presenta dos sectores bien diferenciados, el primero en forma de sigmoidea y una segunda parte donde la pérdida de peso en función del tiempo para temperatura variable constante.-

La primera parte representa el proceso de descomposición de naturaleza oxidativa dada la atmósfera, mientras que la segunda evidencia una combustión, ya que la velocidad de pérdida de peso, que es una medida de la velocidad de reacción, es constante con respecto a la temperatura, esto último característico de la combustión cuya única variación de velocidad posible es debida a la variación de la presión parcial de oxígeno que en nuestro caso es constante.-

Resumiendo por medio del análisis diferencial térmico no es posible separar en dos picos estos dos procesos los que sin embargo se pueden apreciar por el análisis termogravimétrico.-

CONCLUSIONES

- 1.- En el análisis térmico diferencial en atmósfera de nitrógeno circulante, la descomposición del Nylon 6-6 implica los siguientes procesos posteriores a la fusión del polímero: primero, se produce un pico exotérmico con máximo en aproximadamente 300 °C que representa un proceso de polimerización o entrecruzamiento de cadenas o simultáneamente ambos; luego un pico exotérmico con máximo en 400 °C que representa la descarboxilación producida por la ciclación del ácido adípico, formado por hidrólisis de la unión amida, y por último un pico endotérmico con máximo en 435 °C que evidencia un proceso complejo endotérmico de ruptura de cadenas que conduce a la descomposición total del polímero.-

- 2.- En atmósfera circulante de aire el análisis térmico diferencial del Nylon 6-6 se lleva a cabo por los siguientes procesos posteriores a la fusión: primero al igual que en atmósfera de nitrógeno se produce un pico exotérmico con máximo en aproximadamente 360 °C que representa una polimerización o entrecruzamiento de cadenas e simultáneamente ambos procesos, y a su vez oxidación superficial del polímero; segundo un pico fuertemente exotérmico con máximo en 490 °C que representa un proceso de descomposición oxidativa complejo con posterior combustión.-

- 3.- Por medio del análisis termogravimétrico ha sido posible calcular los parámetros cinéticos de los procesos globales en atmósfera de nitrógeno y aire respectivamente, siendo los valores obtenidos concordantes con los dados por otros autores los que han sido determinados para la descomposición en vacío y por el método isotérmico.- A su vez los valores de energía de activación indican que el proceso de descomposición no responde a un mecanismo de radicales libres simplemente.-



APENDICE

FUNDAMENTO DEL ANALISIS TERMICO DIFERENCIAL

El análisis térmico diferencial es una técnica analítica para el estudio de los cambios físicos y químicos que sufre un material durante el calentamiento o enfriamiento. Estos cambios generalmente involucran la liberación o absorción de calor, así son comunes los estudios de transiciones cristalinas, cambios de estado y descomposiciones por esta técnica.-

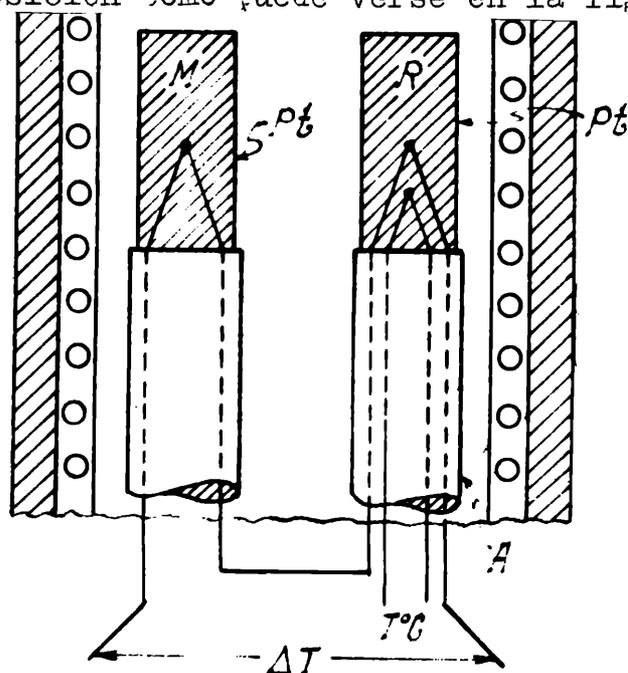
Como técnica analítica, el A.T.D. implica la medida continua de la diferencia de temperatura entre una muestra y un material de referencia térmicamente inerte, ambos calentados a una determinada velocidad.-

Se observará una diferencia de temperatura sólo cuando la muestra sufra un cambio físico o químico. Así la temperatura de la muestra será mayor que la de la referencia si en la misma se está produciendo un cambio exotérmico, y por el contrario será menor cuando la misma sufra un cambio endotérmico.-

Cuando se registra la diferencia de temperatura entre la muestra y la referencia en función de la temperatura creciente, se obtiene una curva conocida como termograma.-

Cuando no ocurren cambios la línea que se obtiene es recta. Deflexiones bajo esta línea indican cambios endotérmicos, por el contrario picos sobre la misma indican cambios exotérmicos.-

El método de medida de la diferencia de temperatura, mediante el uso de termocuplas diferenciales consistentes en dos termocuplas iguales, una colocada en la muestra y otra en la sustancia de referencia unidas en oposición como puede verse en la figura.-



METODOS ANALITICOS

VISCOSIDAD RELATIVA

La viscosidad relativa está definida por la relación entre la viscosidad de una solución de polímero al 8,4 % en peso en ácido fórmico de 90 % y la viscosidad del solvente.-

Se miden los tiempos de escurrimiento de 50 centímetros cúbicos de la solución en una pipeta viscosimétrica Cannon Fenske, cuya constante se determina midiendo los tiempos de escurrimiento de soluciones de viscosidad conocida de glicerina en agua y conociendo la viscosidad absoluta del ácido fórmico y las densidades de la solución y del solvente. Las determinaciones se realizan a 25 °C.-

GRUPOS AMINOS TERMINALES

El polímero de Nylon se disuelve en una mezcla de 85 % de Fenol y 15 % de metanol ambos en peso y de pureza analítica.- La titulación potenciométrica se efectúa con solución 0,05 N. de ácido perclórico en metanol.-

Los grupos aminos se expresan como equivalentes gramo por 10^6 gramos de polímero.-

FUNDAMENTO TEORICO DEL METODO DE DAVE Y CHOPRA

Considerando la reacción general:



La velocidad de desaparición del reactivo A estará dada por la reacción:

$$\frac{-dc}{dt} = k c^n \quad (1)$$

donde k es la velocidad específica, c la concentración del reactivo A y n el orden de reacción con respecto a Z.-

Suponiendo que el peso inicial de reactivo A es X_0 (al tiempo $t = 0$), el peso de A será cero al tiempo $t = t_e$ si la reacción se ha completado.-

La pérdida de peso de A durante el tiempo de la reacción la llamamos X_e .-

Si la reacción es llevada a cabo en una balanza termogravimétrica, la pérdida de peso observada es solamente debida a los productos volátiles.- Su valor no permanece constante durante el curso de la reacción (es decir entre $0 = t = t_e$).-

Considerando un apreciable intervalo de tiempo la velocidad de pérdida de peso ($-dx/dt$) a diferentes intervalos se puede determinar por el trazado de la curva de la balanza (figura n° 15). La temperatura correspondiente también puede ser leído perfectamente.-

La pérdida de peso durante el tiempo de reacción completa será:

$$X_e = \alpha \int_0^{t_e} \left(\frac{-dx}{dt} \right) dt = A$$

donde α es el factor de conversión para convertir la pérdida de peso observado en pérdida de peso del reactivo A.- A es el area total bajo la curva diferencial para la reacción completa (figura N° 16).-

El peso de reactivo a cualquier tiempo de la reacción ($0 \leq t \leq t_e$) esta dado entonces por

$$\begin{aligned} X &= X_0 - (\text{PERDIDA DE PESO HASTA EL TIEMPO } t) \\ X &= \alpha (A - a) \end{aligned} \quad (2)$$

donde

$$a = \int_0^t (-dx/dt) dt$$

Si la concentración se considera en moles (m) la ecuación (1) puede ser escrita como sigue

$$-\frac{dm}{dt} = k \cdot m^n$$

ahora si m_0 es la fracción molar inicial de reactante

$$\left(\frac{m_0}{X_0}\right) \cdot (-dx/dt) = k \cdot \left[\left(\frac{m_0}{X_0}\right) \cdot X\right]^n$$

Luego

$$-\frac{dx}{dt} = k X^n \left(\frac{m_0}{X_0}\right)^{n-1} \quad (3)$$

sustituyendo la ecuación (2) en la ecuación (3)

$$\alpha (-dx/dt) = \left(\frac{m_0}{X_0}\right)^{n-1} k \cdot [\alpha (A-a)]^n$$

despejando k

$$k = \frac{X_0^{n-1} \alpha \left(\frac{-dx}{dt}\right)}{\alpha^n (A-a)^n} = \frac{A^{n-1} \alpha \frac{-dx}{dt}}{\alpha^n (A-a)^n}$$

$$k = \frac{\left(\frac{\alpha A}{m_0}\right)^{n-1} (-dx/dt)}{(A-a)^n} \quad (4)$$

La constante específica k a cualquier tiempo (o temperatura correspondiente) se puede calcular con la ecuación (4).-

Los valores de la ecuación (4) pueden ser determinados perfectamente de un gráfico termogravimétrico, solamente queda indefinido n el orden de reacción.-

Sin embargo graficando los valores de log de k versus la inversa de la temperatura absoluta, asumiendo diferentes órdenes de reacción, el valor correcto será el que haga caer sobre una línea recta los valores representados.-

La pendiente de esta recta da la energía de activación de la reacción.-

Muchas veces las reacciones estudiadas son de primer orden luego la ecuación (4) queda

$$k = \frac{-(dx/dt)}{A-a} \quad (5)$$

La ecuación (5) fué la usada para los cálculos presentados en este trabajo.

Los valores de $-dx/dt$ se obtienen de la curva termogravimétrica (figura N° 14) o del gráfico diferencial de la misma (figura N° 16). Los valores de A y a se obtienen midiendo la superficie bajo la curva diferencial.

METODO DE CHATERJEE

Una reacción de orden n se puede definir por la siguiente ecuación:

$$dW/dt = K W^n \quad (1)$$

donde K velocidad específica

W = peso de material remanente en algún tiempo t; el cual se considera como la masa activa de sustancia bajo pirólisis.- La velocidad específica se puede expresar por la ecuación de Arrhenius y sustituyendo ese valor en la ecuación (1) queda:

$$dW = A W^n e^{-E/RT}$$

tomando logaritmos y ordenando

$$n \log W - \log (-dW/dt) = (E/2,303 RT) - \log A \quad (2)$$

Considerando dos termogramas en los que se han tomado pesos iniciales diferentes de sustancia resulta:

$$n \log W_1 - \log (-dW/dt)_1 = (E/2,303 RT) - C \quad (3)$$

$$n \log W_2 - \log (-dW/dt)_2 = (E/2,303 RT) - C \quad (4)$$

las constantes son las mismas en ambos casos, W_1 y W_2 y los correspondientes $(-dW/dt)_1$, $(-dW/dt)_2$ pueden determinarse de los correspondientes termogramas de esta manera puede evaluarse n el orden de reacción

$$n = \frac{\log (-dW/dt)_1 - \log (-dW/dt)_2}{\log W_1 - \log W_2}$$

De esta ecuación se pueden determinar los órdenes para distintas temperaturas y ver si n cambia durante una reacción particular.-

Teniendo los valores de n el valor de E puede determinarse para cada corrida graficando simplemente

$$n \log W - \log (-dW/dt) \text{ versus } 1/T$$

la tangente dará el valor de $E/2,303 R$, y la intersección de la recta con el eje de las abscisas el valor del log de A.

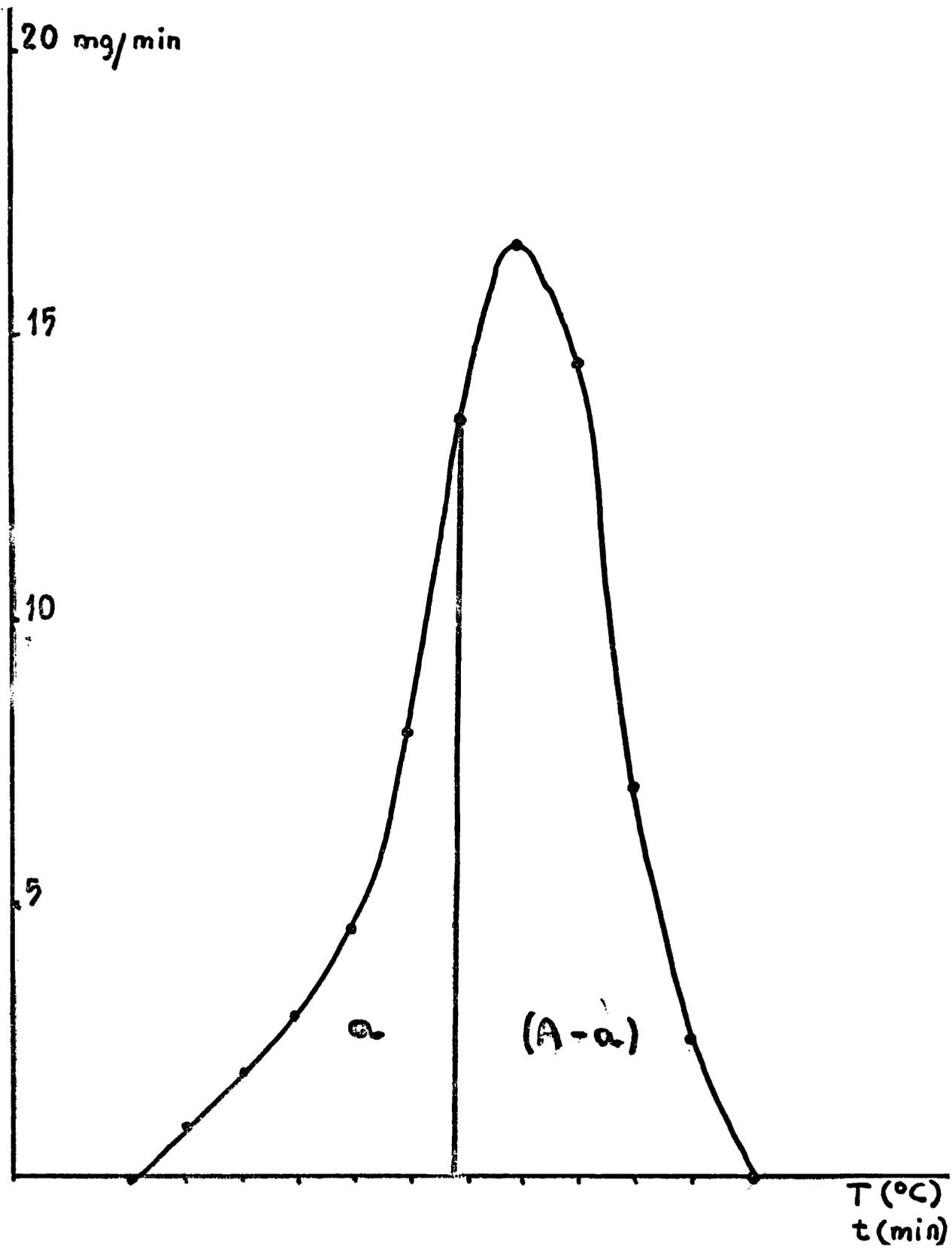


FIGURA Nº 16

TABLA 3.-CORRIDA N° 8

MUESTRA: NYLON 6-6 (semi Mate)

ATMOSFERA: Aire seco

PESO DE MUESTRA: 80 mg.

TIEMPO	dx/dt (mg/min.)		TEMPERATURA (°C)			
0		0				382
1		1				392
2		2				402
3		3				412
4		4,5				422
5		8				432
6		13,5				442
7		16,5				452
8		14,5				462
9		7				472
10		2,5				482
11		1				492
12		1				502
13		1				512
14		1				522
15		1				532
16		1				542
16		1				552
17		1				562
18		0				572
a	(A-a)	dx/dt	T °C	T °K	1/T °K. 10 ⁻³ K	
3	69,5	2	402	675	1,481	0,0287
6	66,5	3	412	685	1,459	0,0451
10,5	62,0	4,5	422	695	1,439	0,0725
18,5	54,0	8,0	432	705	1,418	0,1481
32	40,5	13,5	442	715	1,398	0,3333
48,5	24,0	16,5	452	725	1,379	0,6875

TABLA 4.CORRIDA N° 25

MUESTRA: NYLON 6-6 (Industrial)

ATMOSFERA: Nitrógeno

PESO DE MUESTRA: 66 mg.

TIEMPO	dx/dt (mg./min.)	TEMPERATURA °C
0	0	368
1	1	378
2	1,5	388
3	2,5	398
4	5,5	408
5	10,0	418
6	11,0	428
7	10,0	438
8	9,0	448
9	4,5	458
10	1,25	468
11	0,5	478
12	0	488

a	a/2	(A - a/2)	dx/dt	T°C	T°K	$1/T°K \cdot 10^{-3}$
5	2,5	54,25	1,5	388	661	1,512 0,0276
10	5	51,75	2,5	398	671	1,490 0,0483
21	10,5	46,25	5,5	408	681	1,468 0,1189
41	20,5	36,25	10,0	418	691	1,448 0,2558
63	31,5	25,00	11,0	428	701	1,427 0,492

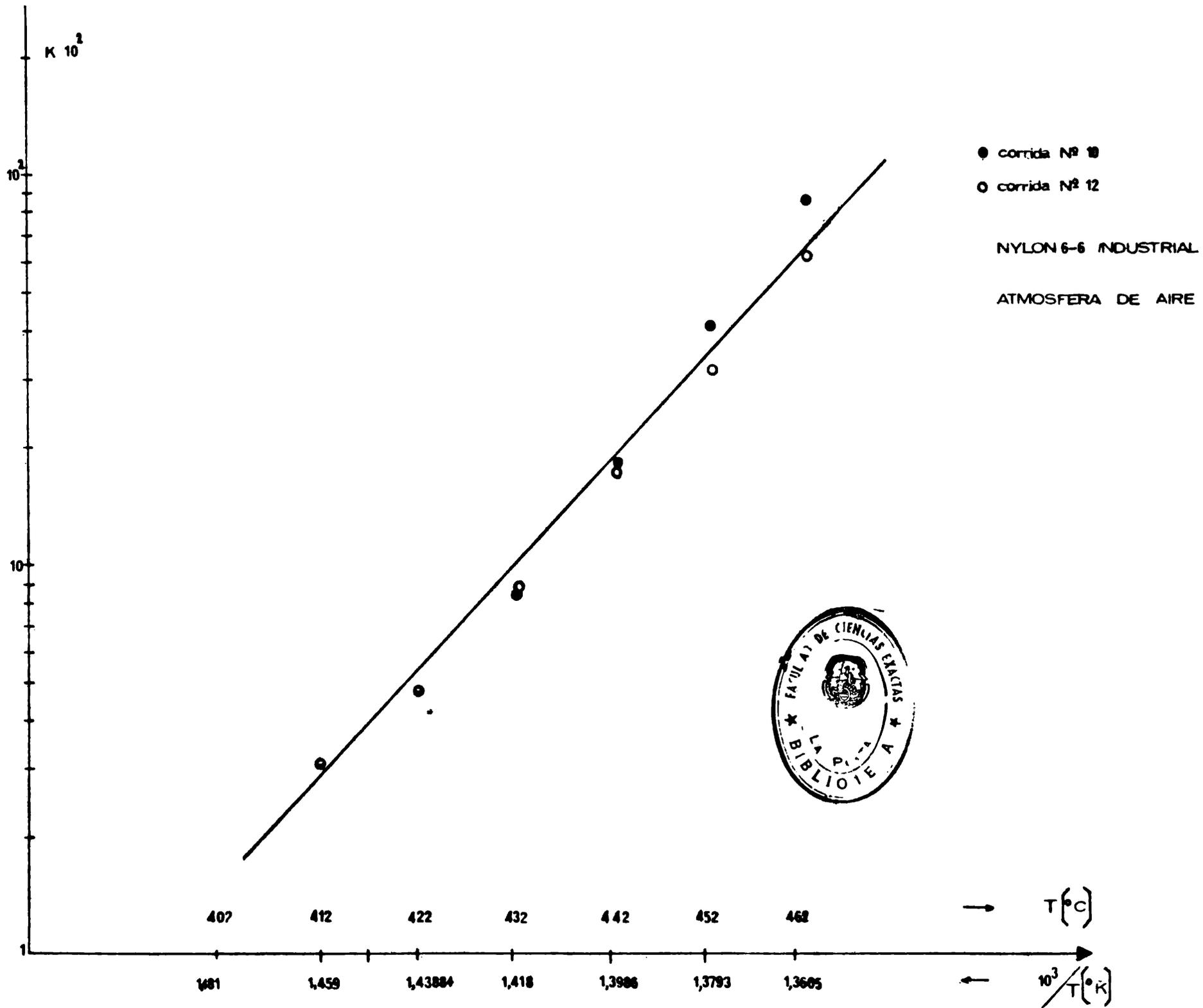
Nylon 6-6 Semi Mate en atmósfera de aire (Corrida N° 2)

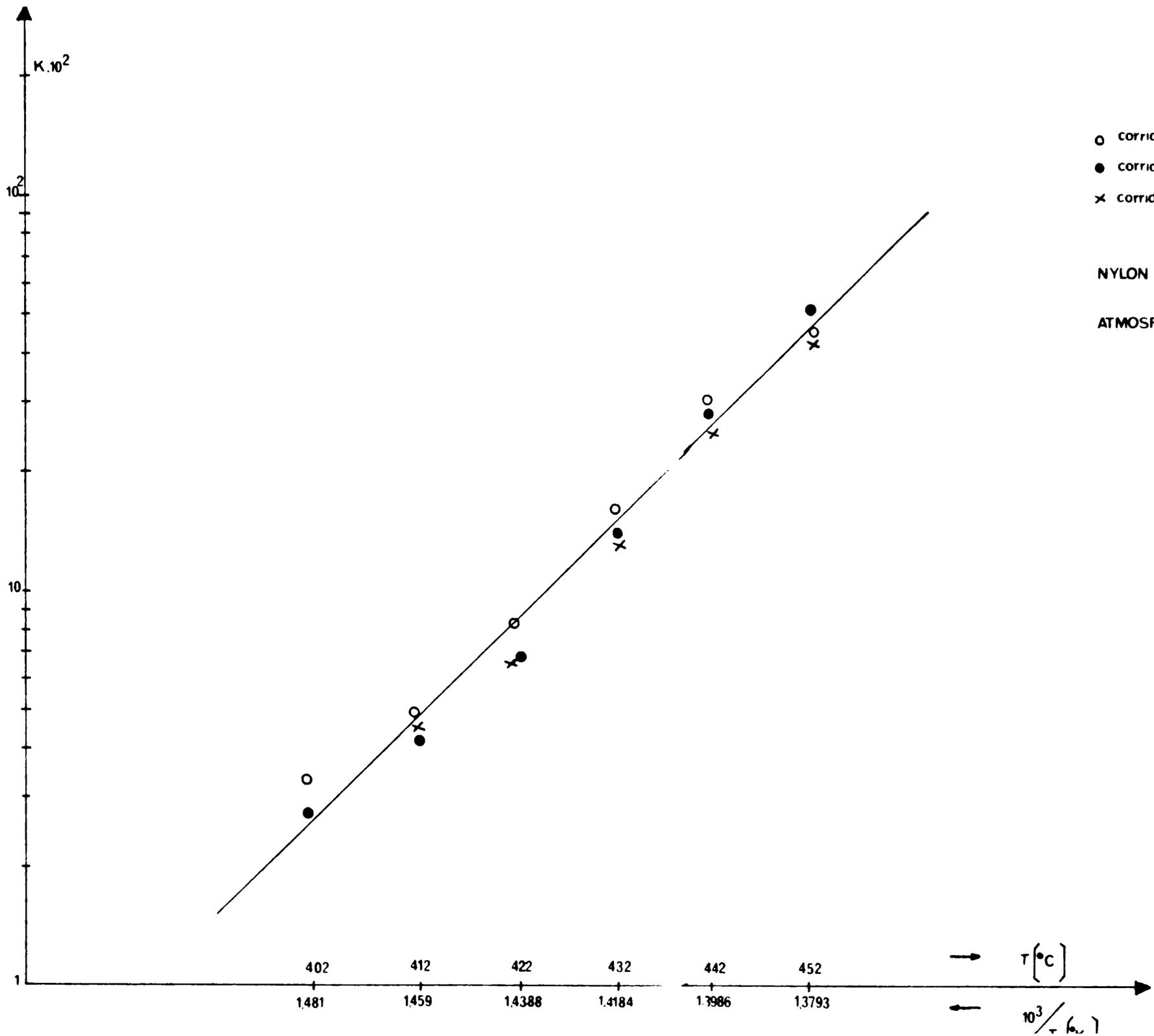
dW/dt	log dW/dt	Wr	logWr	T°C	T°K	1/T 10 ³	log W _r	- log dW/dt
0	--	73,5	--	383	656	--	--	--
1	0,0000	72,5	1,8602	393	666	1,5015	1,8602	
2	0,3010	70,5	1,8481	403	676	1,4792	1,5471	
3	0,4771	67,5	1,8293	413	686	1,4577	1,3522	
4,5	0,6532	63,0	1,7993	423	696	1,4367	1,1461	
8,0	0,9030	55,0	1,7403	433	706	1,4164	0,8373	
13,5	1,1303	41,5	1,6180	443	716	1,3966	0,8373	
16,5	1,2174	25,0	1,3979	453	726	1,3774	0,1805	
14,5	1,1613	10,5	1,02111	463	736	1,3587	-0,1402	
7,0	0,8451	3,5	0,5440	473	746	1,3404	-0,3011	
2,5	0,3979	1,0	0,0000	483	756	1,3227	-0,3979	
1	0,0000	--	--	--	--	--	--	--

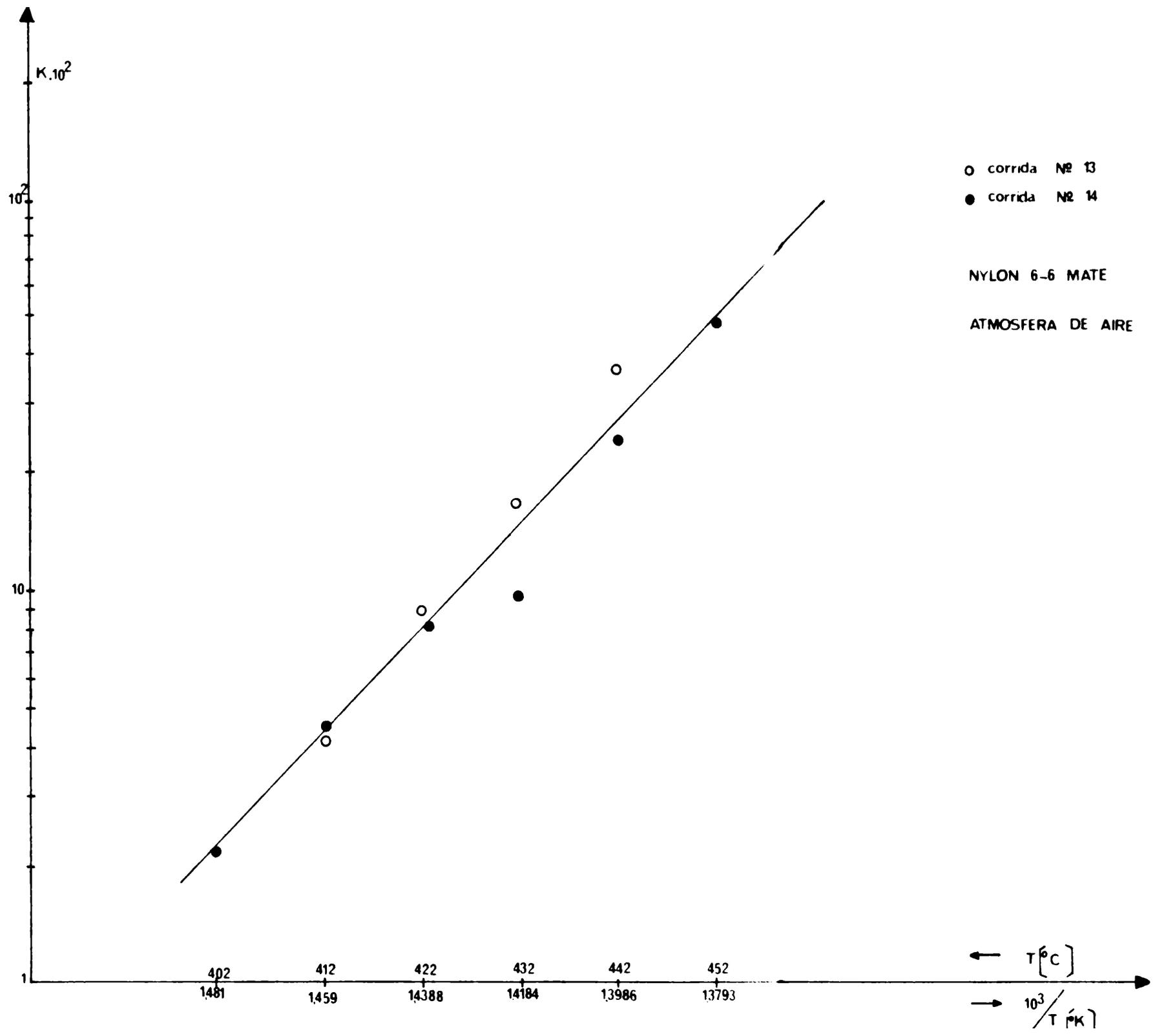
METODO DE CHATERJEE

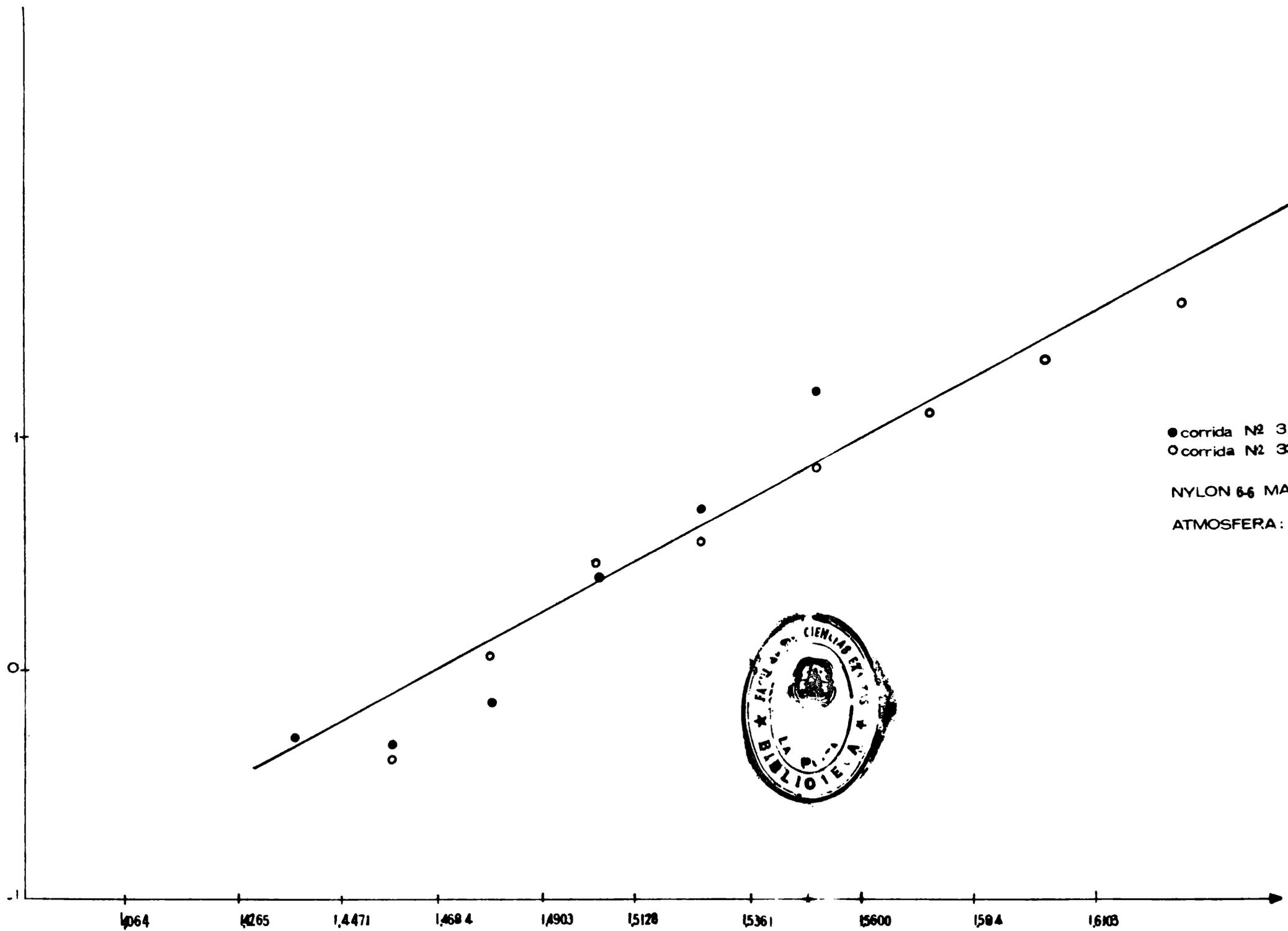
Nylon 6-6 Semi Mate en atmósfera de Nitrógeno (corrida N° 30)

dW/dt	log. dW/dt	Wr	log. Wr	T°C	T°K	1/T 10 ³	logWr-logdW/dt
0	-	60,5	-	338	611	-	-
1	0,0000	59,5	1,7745	348	621	1,6103	1,7745
2	0,3010	57,5	1,7596	358	631	1,5847	1,4586
3	0,4771	54,5	1,7364	368	641	1,5600	1,2593
6,5	0,8129	48,0	1,6812	378	651	1,5361	0,8683
11,5	1,0607	36,5	1,6812	388	661	1,5128	0,5015
12,5	1,0969	24,0	1,3802	398	671	1,4903	0,2833
13,0	1,1139	11,0	1,0413	408	681	1,4684	-0,0726
9,0	0,9542	2,0	0,3010	418	691	1,4471	-0,6532
0	-	-	-	428	701	-	-









$$L_{0,d}W_R = L_{0,q} \frac{dW}{dt}$$

- corrida N° 29
- corrida N° 30

NYLON 66 SEMI MATE
ATMOSFERA NITROGENO



$\frac{1}{T \cdot 10^{-3}}$

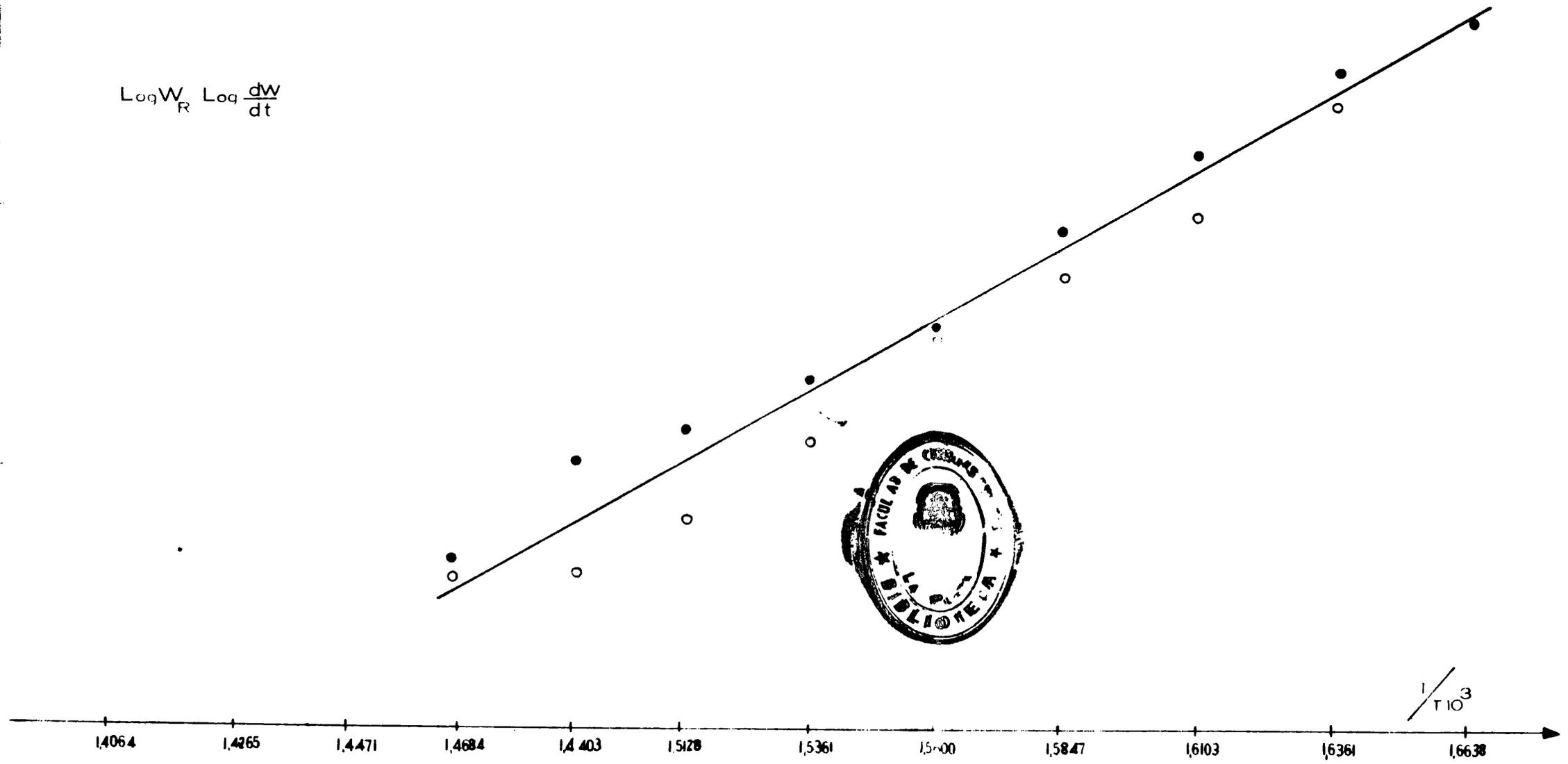
1,4064 1,4265 1,4471 1,468 1,4403 1,5128 1,5361 1,5600 1,5847 1,6103

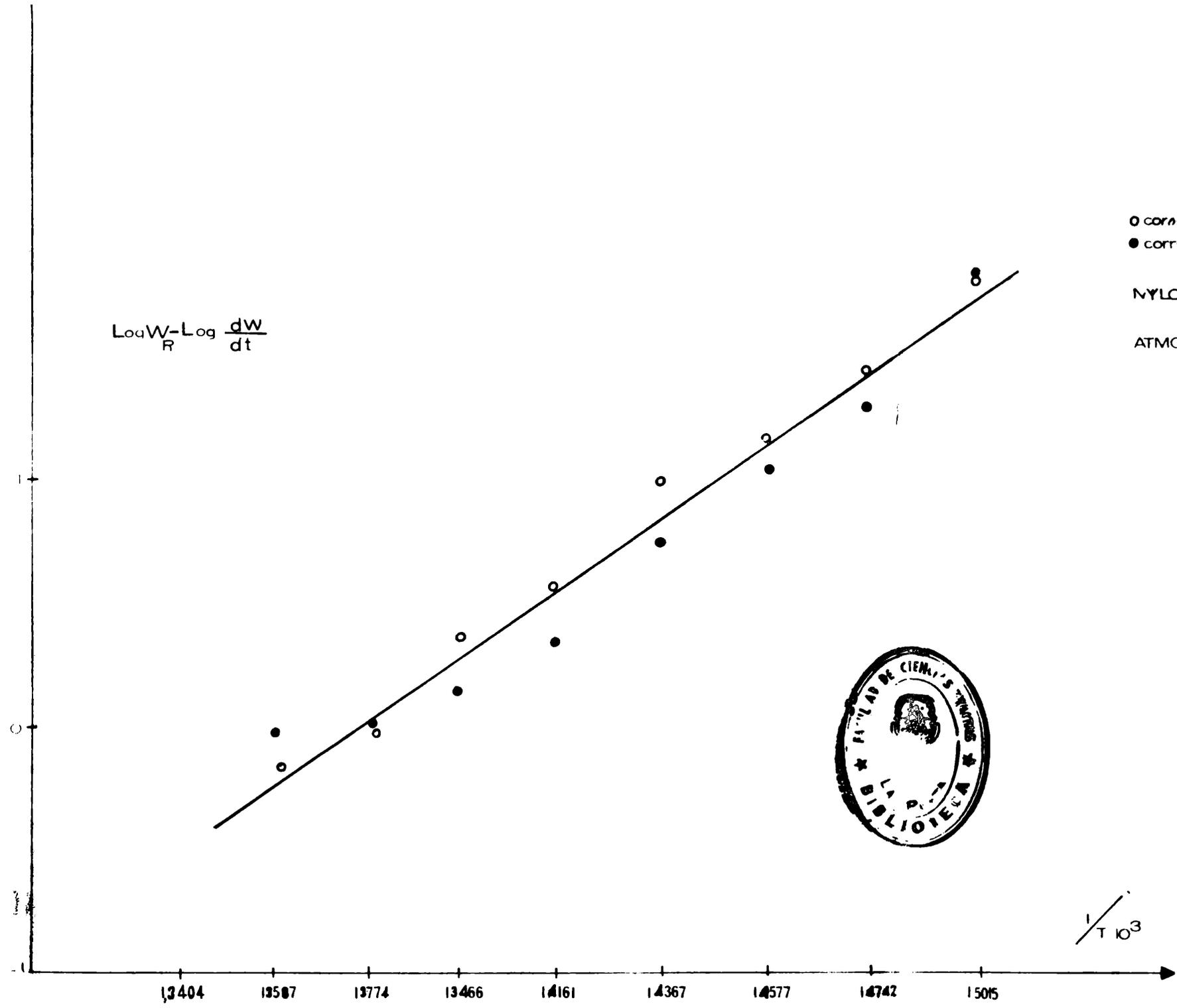
- corrida N
- corrida N

NYLON 6-6 INDUSTRIAL

ATMOSFERA DE AIRE

$\text{Log } W_R$ $\text{Log } \frac{dW}{dt}$

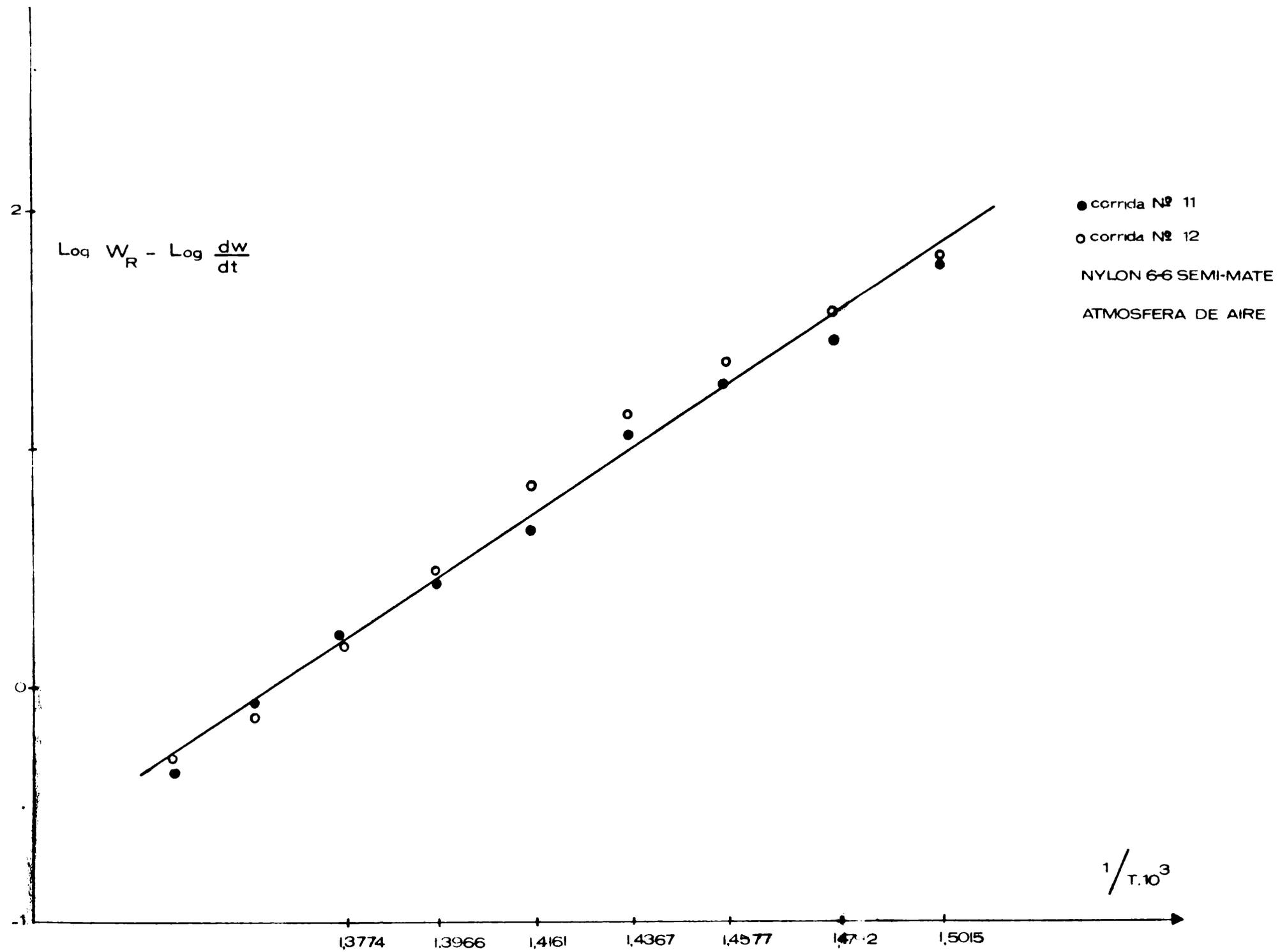


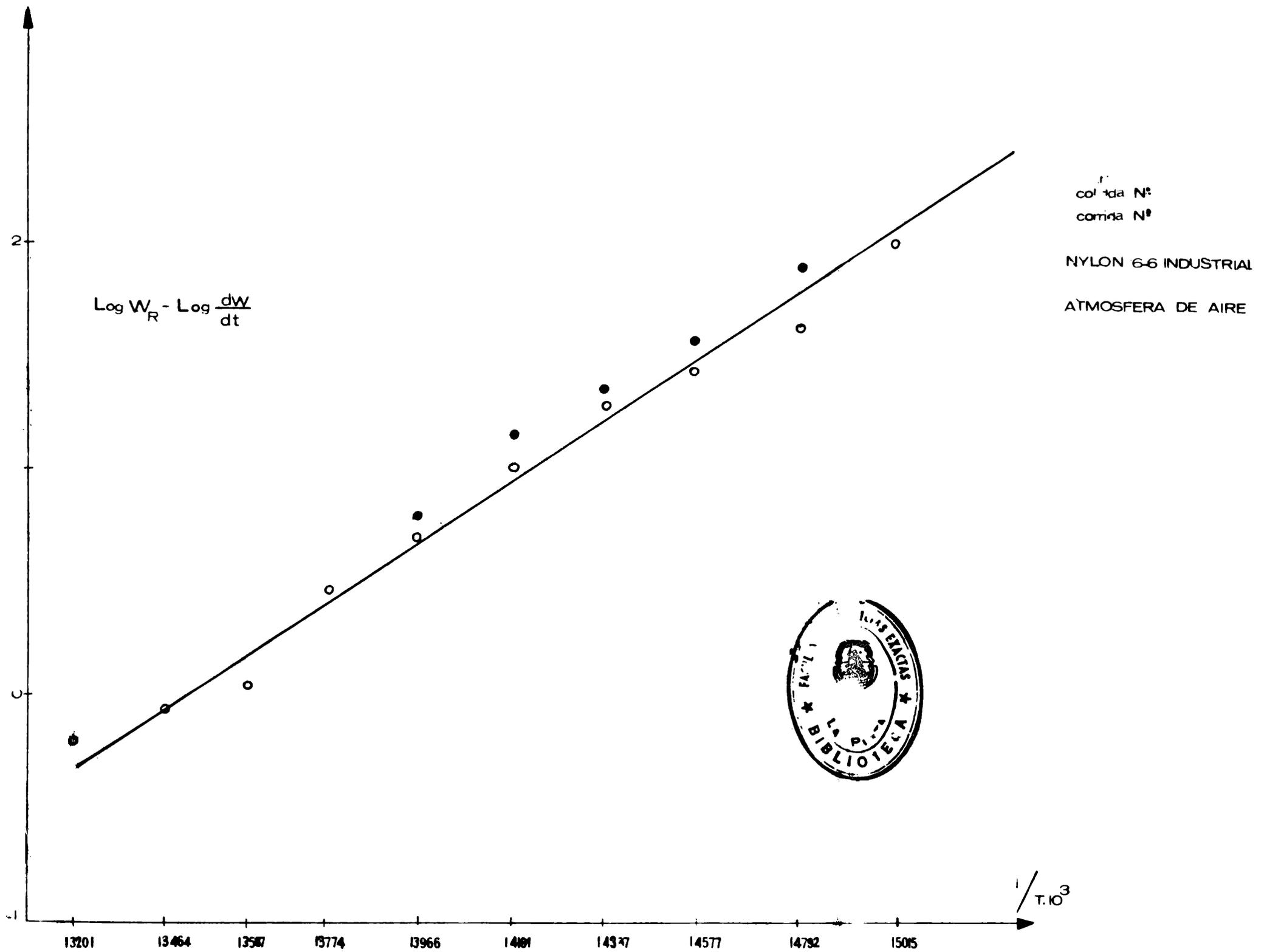


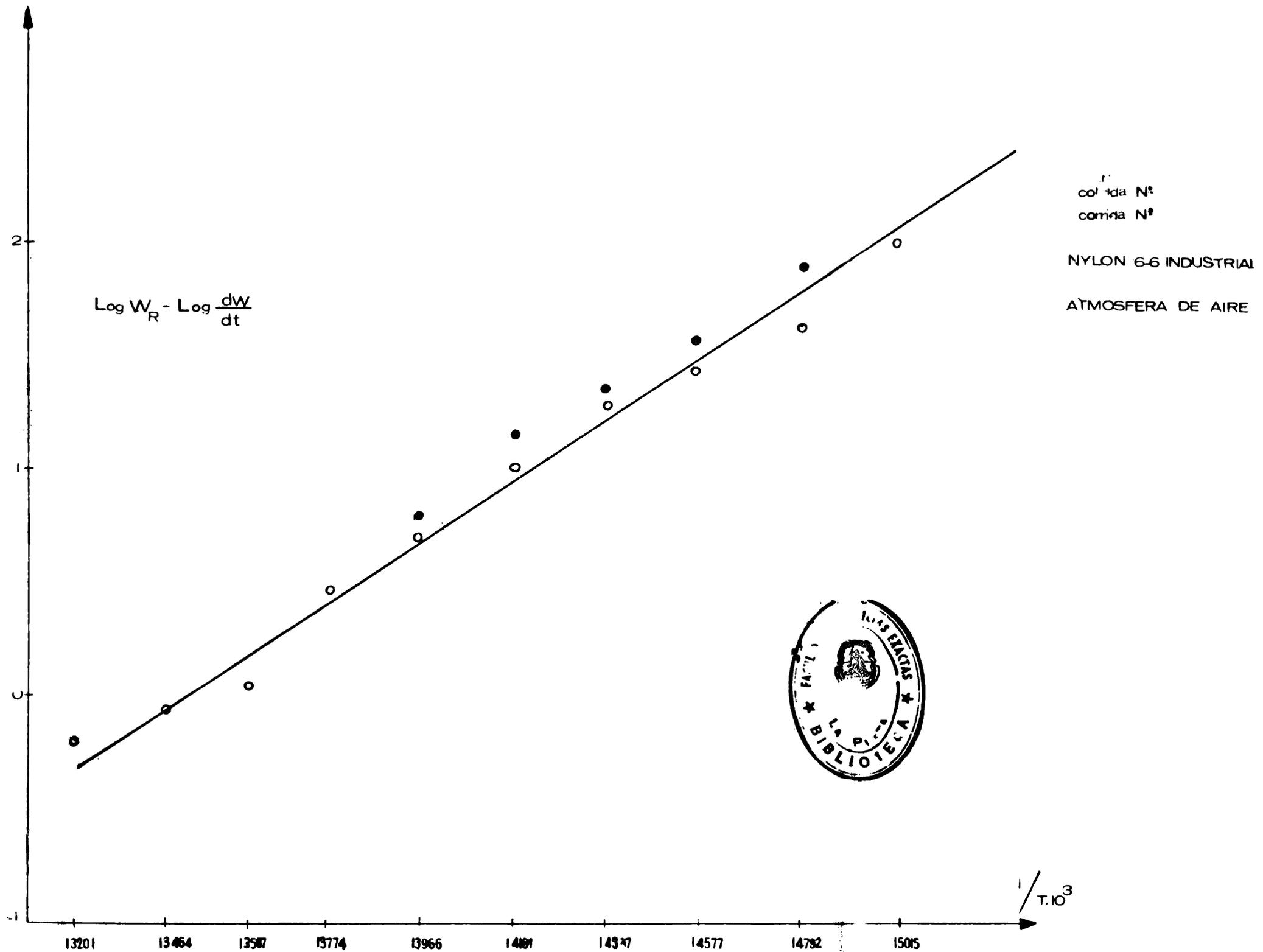
○ corrida N
 ● corrida N

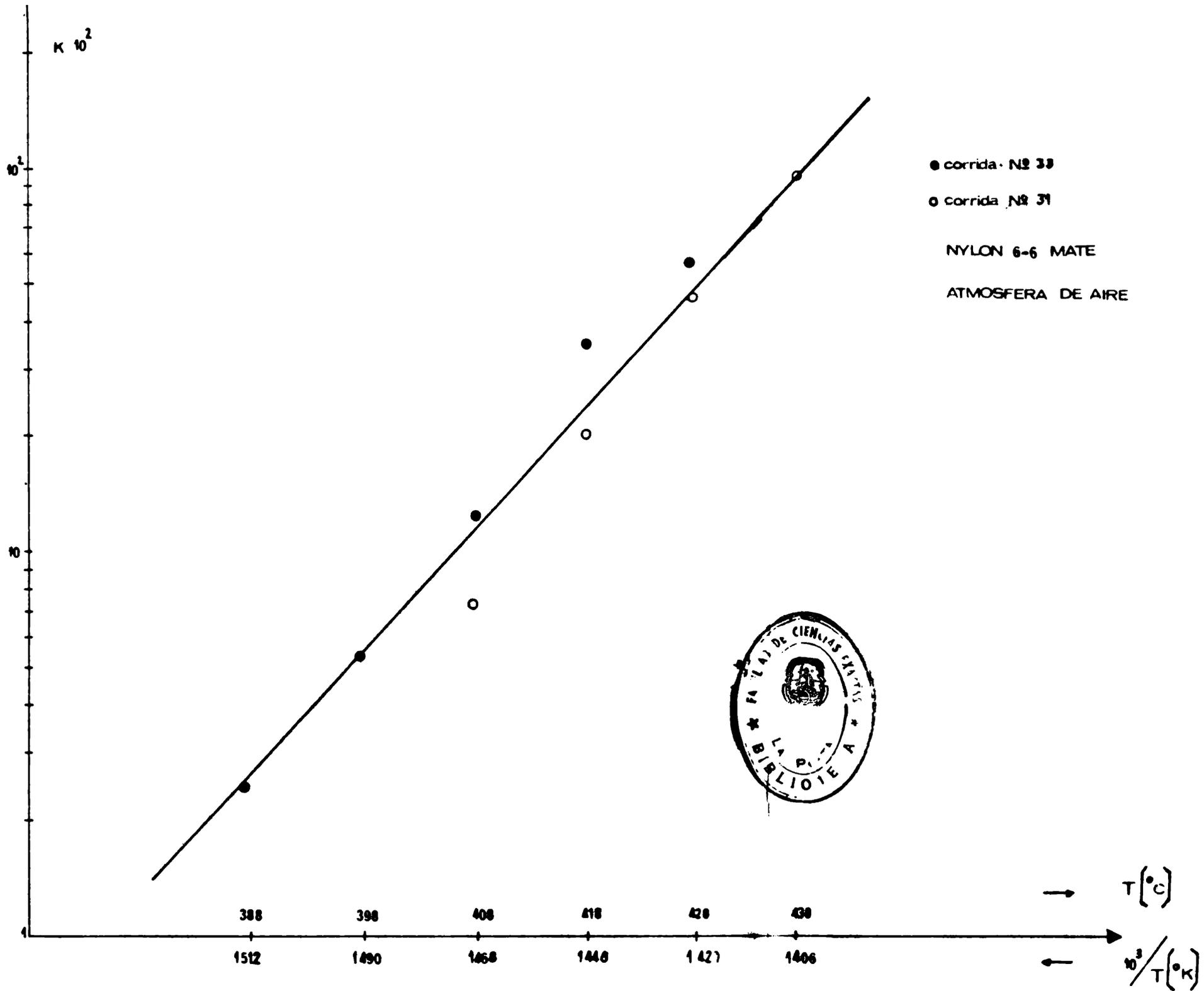
NYLON 6-6 MATE
 ATMOSFERA DE AIRE

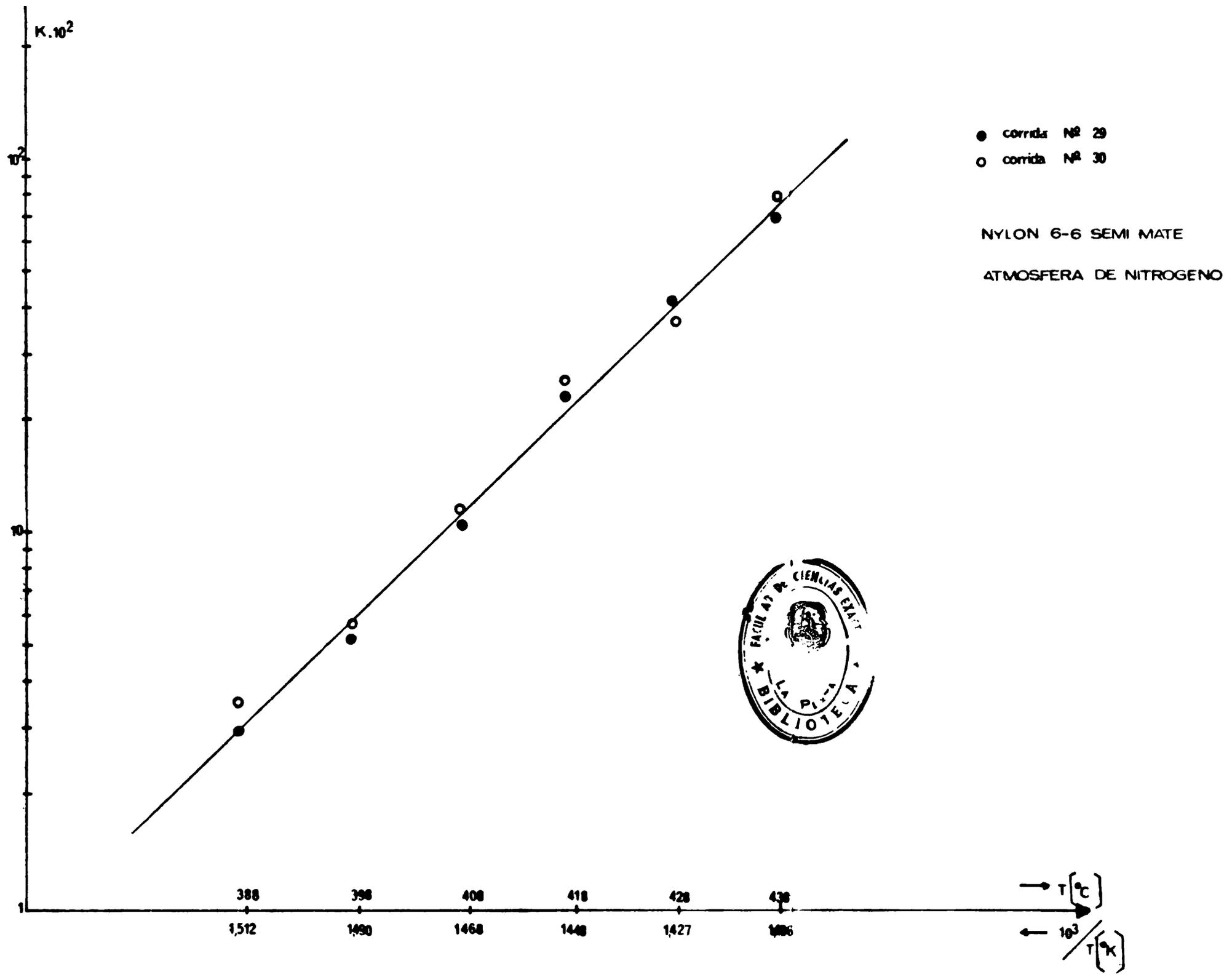


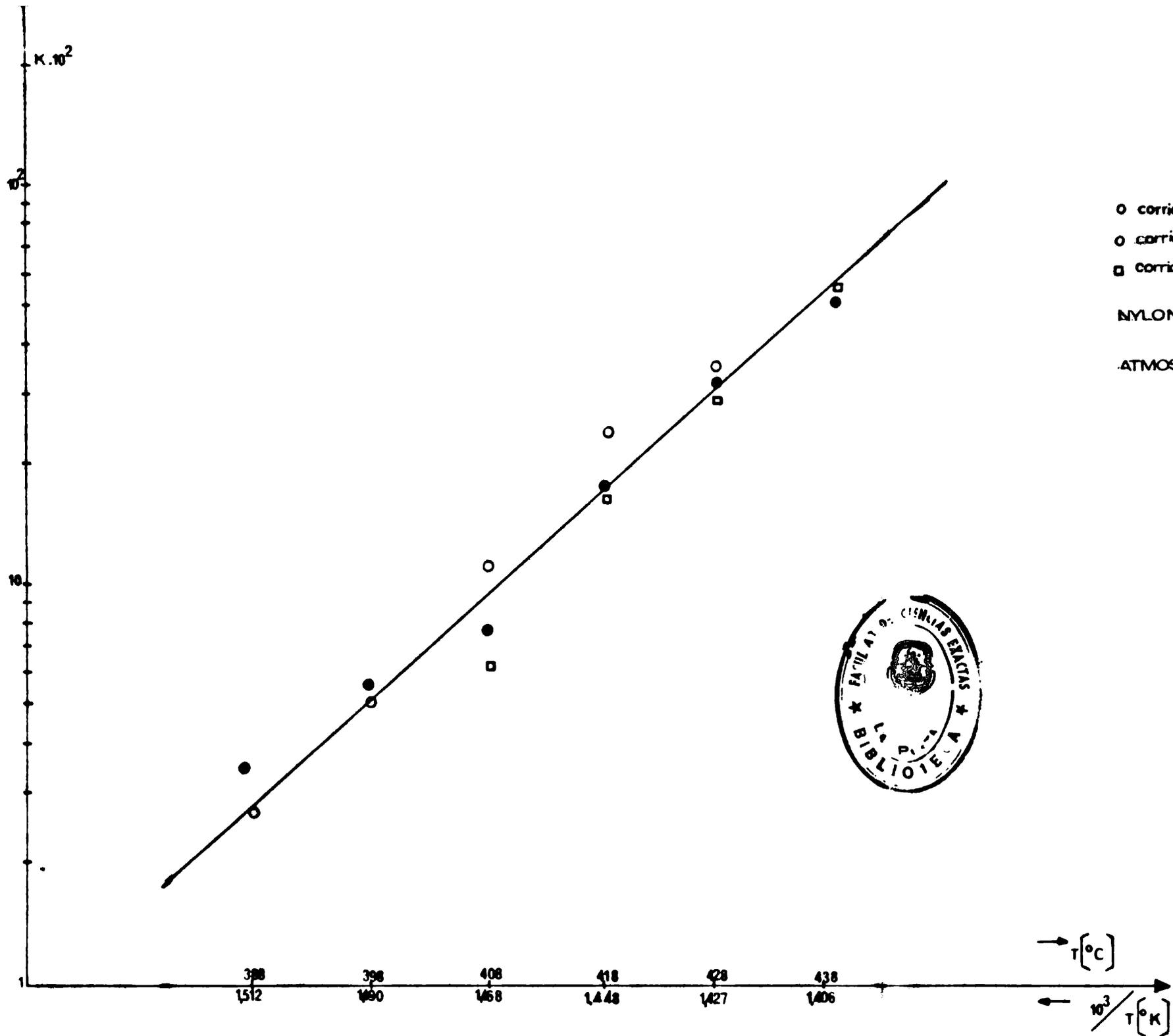












- corrida N° 26
- corrida N° 27
- corrida N° 28

NYLON 6-6 INDUSTRIAL

ATMOSFERA DE NITROGENO

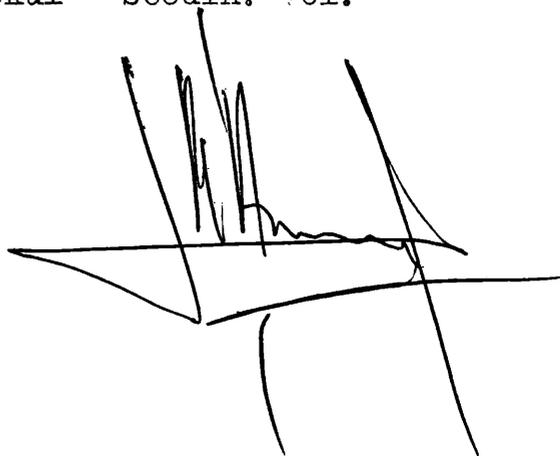


BIBLIOGRAFIA

- (1).- Introduction to Thermography.- Izd.Akad.Nauk SSSR, Moscú.
- (2).- Wendlandt, W.W., in "Technique of Inorganic Chemistry", Vol. 1 H.B. Jonassen and Weissberger, Eds. Interscience, New York 1963.-
- (3).- Kissinger, H.E., Newman, S.B. in "High Polymers Analytical Chemistry of Polymers" Vol. II "Molecular Structure and Chemical Groups" G.M. Kline ed, Interscience, New York, 1962.-
- (4).- Wendlandt, W.W. Anal. Chim. Acta 27,309, (1962).-
- (5).- Barral E.M. Rogers L.B. Anal. Chem. 34, 1101 (1962).-
- (6).- Yamamoto Japan Analyst, 12 26 (1963).-
- (7).- Mackenzie R.C. Acta Univ. Carolinae, Geol. Supp. 1,11 (1961).-
- (8).- Mackenzie R.C. Roberston R.- Acta Univ. Carolinae, Geol. Supp 1, 11, 139 (1961).-
- (9).- Nathans, M.W., Wendlandt W.W.- J. Inorg. Nucl. Chem. 24, 869 (1962).-
- (10).- Kullerud and Yund Journal of Petrology 3, 126 (1962).-
- (11).- Fleming J. D. Johnson J.W. "Exothermic Reactions in Al-U₃O₈ Composites" Reactor Fuel Elements Conf. Oak Ridge, Tenn. Sep. 17-19 (1962).-
- (12).- Rao V.S. Journal Science Indian Research (India) 21 D,249 (1960)
- (13).- Warburton R.S. Wilburn F.W. Physical Chemistry of Glasses 4, 91, (1963).-
- (14).- Yamamoto A. Journal Chemistry Society of Japan 13 109 (1961).-
- (15).- Lewis I.C. Edstrom "Research and Development on Advanced Graphite Materials" Vol. 10.-
- (16).- Wendlandt W.W. Anal. Chim. Acta 28 506 (1963).-
- (17).- Chiu, J. Journal Anal. Chem. 34, 1841 (1962).-
- (18).- Paquet C. Petit J. Oleagineux 17 555 (1962) C.A/8677 (1962)
- (19).- Arnold R.J. Proc, 17 th Ann. Tech Management Conf. C.A. 58-11.135 (1963).-
- (20).- Clampett B.H. Anal. Chem. 35 577 (1963).-
- (21).- Bombaunik K.J. and Clampitt A. Anal. Chem. 35. 1834 (1963).-
- (22).- Inoue m. J. Polymer Science Part. A 1 2697 (1964).-
- (23).- Ernede V. Journal Polimer Science 60 21 (1962).-
- (24).- Strella S. Journal of Applied Polymer Science 7-569 (1963).-

- (25).- Strella S. Journal of Applied Polymer Science 7-1231 (1963).-
- (26).- Johnson G.B. Journal of Applied Polymer Science 6 S19 (1962).-
- (27).- Murphy C. Journal Polymer Science (1962).-
- (28).- Jen Chiu J. Polymer Science Part. C N° 8 pag. 27-40 (1965).
- (29).- Murphy C.B. and J.A. Palm. Journal Polym. Science 28 - 447-453 (1958).-
- (30).- Lute J.L. W. Veikman Journal of Applied Polymer Science 5-86 (1961).-
- (31).- Morita A. Analytical Chem. 2.-65 (1956).-
- (32).- Murphy C.B. and J.A. Hill (nucleonics 18 78 (1960).-
- (33).- White T.R. Nature 175-895 (1955).-
- (34).- Hibart F.J. and J.D. Platt Journal of Applied Polymer Sc. Vol 11 pag 1149 (1967).-
- (35).- Schenker and Zucarello - Journal Polymer Science Part C N° 6 pag. 1-16 (1964).-
- (36).- Gudim L.I. Enst. Vyrokonomolekul Soedin SB.Statut (1964) 153-157 C.A. 63-9297 e
- (37).- Ambrovič SB.Proc.Chem Kak Sust. Sloven Vysokoy Slsoly Tech. (1964) C.A. 63-3098 f.-
- (38).- Duval C. Inorganic Thermogravimetric Analysis.- Elsevier New York 1953.-
- (39).- Gordon S. Campbell C. Anal. Chem. 32 1563 (1960).-
- (40).- Mc.Adie H.G. Analytical Chemistry Vol 39 N° 4 (1967).-
A.E. Newkirk and E.L. Simons Talanta 10 1199 (1963).-
- (41).- Freeman and Carroll - Journal of Phisic.Chem. Vol 62 394 (1967).
- (42).- Dave and Chopra.- Seischrift für Physikalische Chemie Neue Folge, Bd 48 S 257-266 (1966).-
- (43).- Ozawa T.Bulletin of the Chemical Society of Japan. November 1965 pag. 1881.-
- (44).- Lee and Levi.- Journal of Applied Polymer Science. Vol.9 pag. 351-358 (1965).-
- (45).- Chatterjee P. Journal Polymer Science Part. A vol 3 pag. 4253 (1965).-
- (46).- Smith J. Journal Polymer Science. Part. C N° 6 175-178 (1963)
- (47).-
- (48).- Straus and Wall.- Journal of Research of the National Bureau of Standarts Vol 60 N° 1 Enero 1958.-

- (49).- Rafikov and Sorokina.- Visocomolekul Soedin Vol IV N° 11
pag. 1639-1648.-
- (50).- Achammer.- Journal of Research of the National Bureau of
Standarts Vol. 46 N° 5 (1951).-
- (51).- Koshino, A. Vol. 9 pag 69, Journal of Applied Polym. Sc. (1965)
- (52).- Koshino, A. Vol. 9 pag 81, Journal of Applied Polym. Sc. (1965)
- (53).- Koshino, A. Vol. 9 pag 121, Journal of Applied Polym. Sc. (1965)
- (54).- Koshino, A. Vol. 9 pag 127, Journal of Applied Polym. Sc. (1965)
- (55).- Straus and Wall.- Journal of Research of the National Bureau
of Standarts Vol 63A N° 3 (1959) pag. 269-273.-
- (56).- Barrall, E. - Porter, R.- Johnson, J.- Analytical Chemistry
Vol. 36 N° 11 pag. 2172 (1964).-
- (57).- Rafikov y Sorokina.- Visocomolekul - Soedin. Vol.

A large, stylized handwritten signature or scribble in black ink, located in the lower right quadrant of the page. It consists of several sharp, vertical strokes and a horizontal line that intersects them, creating a complex, abstract shape.