

## La industria de los plásticos de ingeniería en México. Caso Nylamid, poli(amidas) PA6, PA12, PA6/12

Joaquin Palacios Alquisira

Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México. Ciudad Universitaria, Circuito Escolar, Coyoacán 04510. México, D. F.

**Resumen.** A finales de la década de los años 50 del siglo pasado, se despertó en México un gran interés por desarrollar la tecnología necesaria para fabricar a gran escala los plásticos llamados de Ingeniería. Los plásticos de ingeniería son materiales poliméricos que presentan propiedades mecánicas excelentes. En la década de los años 60, en PEMEX se había decidido impulsar el desarrollo de la petroquímica como una manera efectiva y directa de apoyar la producción de los derivados del benceno y de otros compuestos básicos que son la base de las materias primas para la producción de monómeros. En un ambiente industrial de gran efervescencia flotaba la idea de impulsar el desarrollo de la petroquímica secundaria y terciaria en México. Varios grupos de ingenieros químicos formados por jóvenes emprendedores con el IQ Jaime Veléz y Alfredo Machorro en la compañía Plastiglas de México decidieron iniciar el proyecto de Producción de Plásticos de Ingeniería con base en la familia de las poliamidas.

**Palabras clave:** Polímeros, derivados del benceno, monómeros, petroquímica, producción de plásticos de ingeniería, poliamidas.

**Abstract.** By the end of the 50's of the XX Century, there was a great interest in Mexico on the development of the necessary technology to big-scale manufacture of the so-called engineering plastics. The engineering plastics are polymeric materials with excellent mechanical properties. During the 60's, it had been decided to promote the development of the petrochemical industry as an effective and direct manner to support the production of benzene derivatives and other basic compounds which constitute the basis of the raw material for the monomers production. In an industrial environment of great effervescence existed the idea of promoting the development of secondary petrochemistry in Mexico. Several groups of chemical engineers formed by young people with entrepreneurial spirit together with Jaime Velez and Alfredo Machorro from the company Plastiglas de Mexico decided to start the project Production of Engineering Plastics based on the polyamides family.

**Key words:** Polimers, benzene derivatives, monomers, petrochemistry, production of engineering plastics, polyamides family.

### La atmósfera industrial en el México de los años 1950-1960

A finales de la década de los años 50 del siglo pasado, se despertó un gran interés a nivel nacional por el desarrollo de la tecnología necesaria para fabricar a gran escala los plásticos llamados de ingeniería. Los plásticos de ingeniería son polímeros que presentan una o varias propiedades excelentes como pueden ser: resistencia a altas temperaturas de trabajo, buenas propiedades mecánicas como los módulos de elasticidad, de flexión y de fricción muy elevados, excelente estabilidad dimensional a elevadas temperaturas, resistencia química, entre otras. Estas características intrínsecas hacen de los plásticos de ingeniería materiales útiles para aplicaciones bajo condiciones de trabajo especiales y a veces extremas, como las que se presentan en la industria farmacéutica, espacial, electrónica, petrolera, etc.

En ese periodo de los años 1960, en PEMEX se había decidido dar un fuerte impulso al desarrollo de la petroquímica para apoyar la producción de los derivados del benceno, como el ciclohexano, el ciclohexanol y otros compuestos que sirven como materia prima para la obtención de monómeros. Los monómeros son reactivos que a su vez, son la materia prima para la obtención de polímeros. Como ejemplos típicos de monómeros podemos mencionar a la caprolactama, el ácido adípico, la hexametileno-diamina; estos son compuestos base para la fabricación de poli(amidas), polímeros comerciales como el Nylon 6, el Nylon 6,6, conocidos también como poli(amidas) PA6, PA6,6. Estos polímeros presentan muy

buenas propiedades fisicoquímicas, por lo tanto se clasifican dentro de los plásticos de ingeniería, pues junto con las resinas ABS, el Teflón, y el poli(óxido de fenileno), son excelentes materiales.

En ese ambiente empresarial de gran efervescencia de los años sesentas, flotaba en el ambiente la idea de impulsar el desarrollo de la petroquímica secundaria y terciaria en México. Varios grupos de ingenieros químicos, emprendedores y bastante jóvenes, como los ingenieros Jaime Veléz y Alfredo López quienes trabajaban como Gerente General y Gerente de Planta de la Compañía Plastiglass de México, decidieron acometer la empresa, tomando a su cargo el proyecto de Producción de Plásticos de Ingeniería. Me tocó en suerte participar en ese proyecto pues hacía poco tiempo, me había incorporado a la planta de Plastiglass de México al terminar la carrera de Ingeniería Química. Esto ocurrió durante los primeros meses de 1969.

### La Planta Plastiglass de México

La planta Plastiglass de México se localiza en el Municipio de Ocoyoacac, Estado de México, el cual rodea al Distrito Federal, por lo que tiene una ubicación geográfica privilegiada, por su cercanía al mercado potencial mas grande de la república. Otro aspecto importante de señalar, es el que se refiere a las facilidades que ofrecía en ese momento el corredor industrial de Ocoyoacac para la instalación de plantas químicas, pues contaba con agua en abundancia, energía eléctrica barata,

buenas redes de comunicación al D.F. y a otras zonas de la república, como el norte, noroeste, sureste, en dirección a las principales capitales de los estados del país. Además es importante recordar que en ese momento en el Estado de México se ofrecían condiciones especiales y favorables en cuanto a los impuestos, para las compañías que se instalaran en sus corredores industriales.

### Proyecto Fabricación de Plásticos de Ingeniería

Al conocerse y empezar a hacerse realidad, el Proyecto para la fabricación a gran escala del monómero de caprolactama, por la Compañía Univex, en su Planta de Salamanca Guanajuato, se abrió un panorama interesante que propició el aprovechamiento de los derivados de la petroquímica secundaria con la mira de enlazarlos dentro de las cadenas de producción, lo cual permitió ofrecer productos poliméricos nuevos, con buenas propiedades como las de los plásticos de ingeniería, materiales sobresalientes, para competir con los metales en algunas de sus aplicaciones, a nivel nacional e internacional.

En Salamanca comenzó la producción de caprolactama de alta calidad, esto es que reunía las características de pureza necesarias para emplearla en las reacciones de polimerización, para la preparación de poli(amida) 6, PA6 y poli(amida) PA6,12

### El grupo de trabajo

En los primeros meses de 1969, fui contratado por Plastiglass como encargado del control de calidad y desarrollo de nuevos productos en la Planta de Ocoyoacac. El momento económico era muy favorable pues había gran demanda de productos poliméricos como los plásticos de ingeniería, pues se pensaba que estos materiales podían sustituir a los metales en muchas de sus aplicaciones importantes. En ese ambiente de gran actividad empresarial y desarrollo de las posibilidades científicas del país, en Plastiglass se decidió hacer un ejercicio interesante de planeación a largo y mediano plazo para introducir a los plásticos de ingeniería en el mercado nacional. El ingeniero Jaime Vélez integró un pequeño grupo, formado por 3 personas quienes trabajamos en el Proyecto Fabricación de Poli(amidas), Plásticos de Ingeniería. El equipo de trabajo era dirigido por el ingeniero Vélez, quién en ese momento era Gerente General de la compañía. El ingeniero Alfredo López M. coordinaba directamente los trabajos de investigación y reportábamos nuestros resultados en reuniones semanales.

Los ingenieros Vélez y López tenían conocimientos profundos sobre la fabricación de los plásticos acrílicos, así como experiencia de varios años dentro de la industria de los plásticos. Ellos conocían muy bien el proceso de fabricación de poli(metacrilato de metilo) PMMA, ya que ese polímero era el producto base de la planta.

### El proceso de polimerización para obtener poli(amidas)

Uno de los proyectos prioritarios del Departamento de Investigación y Desarrollo de nuevos productos era la fabricación de poli(amidas) a partir de caprolactama. El proyecto se desarrolló en una sección de la planta donde se construyeron dos laboratorios con una área de trabajo de 180 m<sup>2</sup>. Se les dotó con el instrumental básico necesario para hacer reacciones de polimerización, cinéticas de las reacciones de polimerización en solución y en masa, así como algunas pruebas físicas y mecánicas de los plásticos que se iban preparando. En cuanto a las actividades de investigación, dedicamos varias semanas de trabajo en la biblioteca, para identificar los procesos y métodos de polimerización de lactamas. Después de hacer el análisis, evaluación y discusión que duró varias semanas, se seleccionaron algunas patentes y dos procesos cuyas características termodinámicas y cinéticas nos permitían fabricar PA6 en masa.

Los procesos de polimerización de la caprolactama se iniciaban en presencia de aniones del tipo de los hidruros metálicos (polimerización aniónica), este compuesto en presencia de una carbodiimida cíclica favorece la reacción de apertura del anillo de la lactama de tal manera que la liberación de calor de la reacción de polimerización se lleva al cabo con baja rapidez, lo cual facilita el control de la reacción y elimina la formación de burbujas y defectos en las piezas vaciadas. Los tiempos de polimerización eran bastante largos especialmente para las piezas muy grandes, pues se requería alrededor de 12 h de reacción en el horno para obtener los cilindros de polímero listos para el maquinado.

Por su naturaleza química, tanto la caprolactama, como el hidruro y la carbodiimida son sustancias higroscópicas, por lo que deben mantenerse en ambientes muy secos y a temperaturas controladas, especialmente el hidruro, ya que reacciona violentamente en presencia de agua. En la zona donde se encuentra construida la planta, la humedad es elevada y las variaciones de temperatura son drásticas, por lo cual fue necesario un control muy riguroso de las materias primas, pues la presencia de agua en el monómero impedía el avance de la reacción, con lo cual se producían frecuentemente, masas viscosas de oligómeros de la caprolactama. Por otro lado, tanto en el verano como en invierno la humedad era muy alta, así que debíamos almacenar al monómero y al iniciador bajo condiciones controladas para que mantuvieran su reactividad. Los reactores de fundición y los reactores de polimerización debían lavarse y secarse con acetona y adicionalmente secarse con calor antes de emplearse en el proceso.

### La fabricación de piezas de poliamida PA6. Planta piloto, hornos, moldes

Uno de los objetivos específicos del proyecto era la fabricación de grandes bloques de poliamida PA6, de forma cilíndri-

ca. Los mayores cilindros se obtenían con una altura de 1.3 m y 35 cm de diámetro. Estas piezas eran las mayores producidas en México y servían para maquinar rodamientos útiles en las líneas de producción en la industria cervecera y también de las plantas de bebidas carbonatadas. Los cilindros también se podían cortar para maquinar piezas como bujes, cojinetes, así como engranes muy grandes. Todas estas piezas son útiles en los equipos de procesos de la industria farmacéutica, electrónica así como también en la editorial. Estas piezas substituyeron a muchas partes metálicas de máquinas, debido a sus características propias como son baja densidad, auto lubricación, alta resistencia a la fricción y a la flexión.

Primero se diseñó una planta piloto en la que usábamos matraces de 10 L de capacidad como recipientes para hacer la fusión, el mezclado e iniciación de la reacción. La polimerización se continuaba en moldes diseñados con la forma deseada para obtener piezas cilíndricas, placas o prismas. Las piezas vaciadas eran curadas en hornos eléctricos de buena capacidad. Una vez probada la técnica de polimerización en masa de las lactamas, se escaló el proceso, ahora empleando reactores mucho mayores donde se iniciaba la reacción para después vaciar a los moldes para continuar la polimerización en hornos de gas con circulación forzada para lograr controlar la temperatura de manera adecuada. Es interesante puntualizar en este momento, que nuestro trabajo en el proceso de polimerización en masa de lactamas, nos dió la oportunidad de analizarlo y plantear a la vez problemas de ingeniería química. Así que nos propusimos abordarlos poco a poco, identificando a las variables críticas de cada uno.

Por ejemplo, estudiamos la termodinámica de la reacción para establecer la liberación del calor que se producía a medida que aumentaba el peso molecular de la poliamida PA6.

Seguir la cinética de la reacción, era relativamente fácil, ya que durante el proceso de polimerización ocurre una contracción de volumen considerable, así que podíamos observar los cambios de la densidad con respecto al tiempo. Fue ese ambiente de libertad de trabajo lo que nos dió la oportunidad de ir proponiendo y diseñando experimentos que a veces resultaban bien y otras muchas veces no nos proporcionaban información útil. Sin embargo, estas experiencias fueron formativas pues permitieron poner en acción y a prueba un buen número de las enseñanzas que habíamos adquirido en la Facultad.

## El control de la calidad de los productos.

### La clase del Maestro Terán Zavaleta

Desde las primeras pruebas de laboratorio, había gran expectativa por conocer a los materiales de ingeniería y sus propiedades sobresalientes. Cuando por fin obtuvimos los primeros cilindritos de PA6 estos medían 15 cm de largo y 2.54 cm de diámetro, tenían un color amarillento como quemado, sobre todo en la base y en la superficie lateral, en la parte superior se podía observar una cavidad profunda prueba del encogimiento que sufre la pieza al avanzar la reacción. Las piezas tenían alta dureza y una buena resistencia a la tensión y a la flexión,

su densidad era adecuada, pero nos preguntamos cual sería el peso molecular de nuestros polímeros. El peso molecular y su distribución fueron desde ese día nuestra preocupación, pues no teníamos medios, no contábamos con algún instrumento para hacer las determinaciones adecuadas. Fue así como empecé a interesarme profundamente en conocer las técnicas analíticas disponibles, para obtener los pesos moleculares de los polímeros. Las pocas referencias que teníamos fueron tomadas de los apuntes de las cátedras del Maestro Julio Terán Zavaleta, quien en sus clases sabatinas de 6 h, nos introdujo a la Ciencia de los Polímeros. Su clase empezaba a las 9 de la mañana y se prolongaba hasta las 15 h con corto receso de 30 min.

Deseo mencionar aquí mi profunda admiración, por el entusiasmo y dedicación a la docencia del Maestro Julio Terán Zavaleta, ya que su trabajo académico hizo posible la formación de un gran número de los ingenieros químicos en el área de los polímeros, quienes dirigieron por años a la industria de los plásticos en México.

Pienso que es interesante recordar que las clases del Maestro Terán eran muy populares, pues el Auditorio A estaba siempre lleno con los alumnos oficialmente inscritos mas un buen número de oyentes que asistían cada sábado con el propósito de escuchar sus enseñanzas y prepararse para la práctica profesional en el área de los plásticos, como se llamaba de manera genérica a las macromoléculas, en esos días. En sus clases el Maestro Terán enfatizaba los aspectos químicos y fisicoquímicos de la obtención e identificación así como las aplicaciones de los polímeros. La clase empezaba con la presentación de los aspectos teóricos, en las primeras horas, en seguida presentaba alguna demostración de cátedra, generalmente espectacular, con luz ultravioleta, infrarojo, ultrasonido, etc., de esa manera lograba mantener la atención del grupo que como ya dije era muy numeroso.

## Las aplicaciones de los plásticos de ingeniería Poliamidas

Las características y propiedades sobresalientes de las poliamidas PA6, PA12 y sus copolímeros, entre las que se pueden citar la autolubricación, fácil maquinado y ligereza, por lo que se logra ahorrar energía, se facilita el trabajo de los motores, se prolonga la vida útil de los equipos, pues la pieza de poliamida absorbe el impacto y por tanto favorece el trabajo silencioso de la maquinaria. También es digno mencionar que las poliamidas de ingeniería soportan pesadas cargas sin fracturarse, son dieléctricas y no generan chispas en su trabajo continuo. Se pueden usar en ambientes altamente combustibles o explosivos, ya que son materiales autoextinguibles. Por estas características las poliamidas pueden substituir con ventaja a metales suaves como el bronce, latón, cobre y aluminio. Los copolímeros Nylon 6/12, se producen por reacción de polimerización directa de los monómeros, por vaciado a presión atmosférica. Por medio de esta tecnología se pueden fabricar piezas de gran volumen, mucho mayor que lo que permite el procesado por extrusión o inyección.

La piezas típicas que se maquinan a partir de poliamidas son: aislantes térmicos y eléctricos, cojinetes, moldes, poleas, catarinas, guías de desgaste, piezas sometidas a un alto impacto, prototipos, engranes, ruedas, rodillos, sellos para válvulas, raspadores, tolvas y piezas de máquinas que se hacen a la medida.

### La búsqueda de nuevas formulaciones para mejorar las propiedades de los plásticos de ingeniería

Después de iniciar la fabricación de las poliamidas a mediana escala, tomamos como una continuación natural de nuestro proyecto, el investigar las posibilidades de mejorar y modificar las propiedades de los productos. En esta segunda etapa estudiamos y propusimos varias formulaciones que introducirían compuestos inorgánicos de la familia de los sulfuros metálicos los cuales al incorporarse a la mezcla de reacción, dieron al producto una mayor lubricación. En nuestras pruebas de laboratorio nos dimos cuenta de que era necesario preparar a los sulfuros en forma de polvos finos. Para hacerlo, debían someterse a una operación de molienda muy intensa y por largos periodos de tiempo, esto se hacía en molinos de bolas, con el propósito de obtener diámetros de partícula promedio del orden de los nanómetros, de otro modo su incorporación al monómero de caprolactama sería muy difícil. Sin darnos cuenta al introducir esta condición, estábamos en ese momento entrando en la era de la nanotecnología. No logramos tener partículas de tamaño suficientemente pequeño para dispersarlas y suspenderlas, pues para ello se requería de un molino molecular para alcanzar las dimensiones nanométricas.

Se llevaron a cabo muchos intentos fallidos al tratar de incorporar compuestos inorgánicos a nuestras formulaciones básicas, ya que en la década de los años 70 era difícil contar con los molinos moleculares y las mezcladoras de alta velocidad que permiten hoy obtener buenas dispersiones en el estado sólido.

Mediante nuevas formulaciones logramos mejorar sensiblemente la auto-lubricación de las piezas, se redujo por lo tanto la fricción en las operaciones de transporte y como consecuencia se prolongó la vida útil de las piezas de poliamida, especialmente de aquellas sometidas a trabajos severos.

### Análisis del impacto ecológico del proceso de producción de Poliamidas.

Las piezas de poliamida PA6 grandes y pequeñas deben maquinarse para eliminar los defectos que aparecen en la parte superior e inferior, así como mejorar la textura de las caras laterales, las cuales conservan en su superficie cantidades de monómero y de oligómero de baja calidad. El maquinado se hace en tornos, que en pocos minutos eliminan las imperfecciones de la superficie de cada pieza. Como resultado de

esta operación se producen rebabas, virutas de poliamida muy parecidas a las que se producen cuando se trabaja la madera. También se producen trozos cilíndricos del material que muestran la contracción en la base, donde se pueden ver algunas impurezas, o sea partículas de materia orgánica o mineral, estas partes se cortan, y junto con las virutas se van acumulando, formando depósitos de residuos muy voluminosos.

### Reciclado primario y secundario de los residuos del proceso

Durante el primer año de producción continua, en varios meses de actividad constante, la cantidad acumulada de residuos era ya considerable así que se presentó al grupo un nuevo reto ¿que hacer con los residuos de la producción? ¿cómo afecta al ambiente la presencia de los residuos de la polimerización de la caprolactama y del maquinado de las piezas de poliamida 6? Nuevamente el grupo de investigación se reunió para revisar la información y estudió del estado del arte en cuanto a la eliminación de desechos sólidos. Fue así como conocimos los trabajos que sobre el tema se estaban ya realizando en los Estados Unidos y en Europa. Después de varias sesiones de discusión, que resultaron bastante interesantes, nos dimos cuenta que era necesario proponer soluciones prácticas para la reutilización de los residuos buscándoles aplicaciones sencillas útiles y prácticas a nivel de la pequeña industria. Los trabajos se orientaron hacia los procesos de reciclado primario, reutilización de los desechos sólidos dentro del mismo proceso de polimerización de caprolactama. En esta dirección se propuso someter a un proceso de purificación por recristalización a los residuos de las reacciones de polimerización incompleta así como a las aguas de lavado y templado de las piezas de PA6.

Los resultados mas prometedores fueron aquellos que se obtuvieron en el área de reciclado secundario, utilización de los desechos para preparar mezclas con otros polímeros, copolímeros o material virgen. Las mezclas se preparan por extrusión, mediante la incorporación de agentes compatibilizantes. Los gránulos producidos se venden a otras industrias para la fabricación de fibras duras para producir artículos de limpieza y otros usos similares, así como de piezas pequeñas de PA6.

En cuanto al reciclado terciario de las poliamidas, llegamos solo a la etapa de análisis de la información existente en la literatura, donde se mencionan procedimientos para hacer la degradación ácida o básica de las poliamidas, regenerando los reactivos de partida.

### Conclusión

Me parece importante señalar que mi participación en este proyecto me permitió incursionar en una amplia gama de actividades centradas en la investigación en áreas como la obtención, caracterización, diseño y control del proceso, manejo de residuos, reciclaje y protección ambiental. La generación de un ambiente de investigación muy activo, es un hecho poco

frecuente en la industria mexicana. Ahora entiendo que ese fue un momento especial en el desarrollo de la industria de los plásticos en México y específicamente en una Compañía como Plastiglass, de tamaño mediano, pues a finales de la década de los años sesenta contaba con 110 obreros, dos ingenieros de proceso, un ingeniero de control de calidad e investigación y un ingeniero administrador de la planta; y el proceso de polimerización en masa de las lactamas se hacía en dos etapas.

Todo esto hizo posible y obligada la participación del grupo de investigación en todas y cada una de las etapas del diseño, construcción, montaje, arranque, control del proceso y de la calidad del producto, para después tomar y estudiar los otros aspectos del proyecto global como el impacto ambiental y más tarde la introducción de productos mejorados a través de nuevas formulaciones.