

## Síntesis, caracterización y propiedades de nylons 5,m

### *Synthesis, Characterization and Properties of the 5,m Nylons*

Dr. C. Ángel T. Pérez-Rodríguez,<sup>I</sup> Ing. Elser Ferrás-Santiesteban,<sup>I</sup> Ing. Marian Pérez-Pérez,<sup>I</sup> Dr. C. José M. Fernández-Santín<sup>II</sup>

[aperez@facing.uho.edu.cu](mailto:aperez@facing.uho.edu.cu); [elser@facing.uho.edu.cu](mailto:elser@facing.uho.edu.cu); [marian.perez@facii.uho.edu.cu](mailto:marian.perez@facii.uho.edu.cu)

<sup>I</sup>Universidad de Holguín, Holguín, Cuba; <sup>II</sup>Universidad Politécnica de Cataluña, Barcelona, España

#### • Resumen

El trabajo se ha centrado en el estudio de nylons 5,m ( $m = 5; 7; 9$ ), por su potencial aplicación como materiales con propiedades eléctricas activas. Tiene como objetivo el análisis de las propiedades de estos polímeros por su previsible utilización en el sector electrónico. La investigación se ha desarrollado en las áreas de síntesis y caracterización. Se destaca que estas poliamidas son procesables por fusión, poseen elevada estabilidad térmica y pueden obtenerse con alta cristalinidad por enfriamiento lento a partir del fundido. Las películas de los nylons 5,7 y 5,9 son manipulables y poseen características mecánicas aceptables, absorben hasta 1,4 % de agua cuando se exponen en ambiente regulado a 23 °C y 55 % de humedad relativa.

Palabras clave: nylons 5,m síntesis, caracterización, propiedades.

#### • Abstract

This paper was focused on the study of the 5,m nylons ( $m = 5; 7; 9$ ), due to their potential application as materials with active electrical properties. The investigation has been developed in the characterization and synthesis areas, centering our objective on the analysis of the properties of these polymers for their foreseeable implementation in the electronic sector. As a result, the reason that these polyamides are procesable by fusion should be taken into account; they possess high thermal stability and can be obtained with high crystallinity by slow cooling of the melt. The films of 5,7 and 5,9 nylons are operable and possess acceptable mechanical characteristics, absorbing up 1,4 % of water when exposed to an environment regulated to 23 °C and 55 % of relative humidity.

Keywords: 5,m nylons, synthesis, characterization, properties.

## • **Introducción**

Las poliamidas constituyen una familia de polímeros de amplio uso y de gran interés técnico debido a las excelentes prestaciones que poseen. Uno de los atractivos de este grupo de materiales está vinculado a la polaridad del grupo amida, que, en dependencia de la cantidad de grupos metilenos y de la estructura que presenten, puede generar un momento dipolar que derivaría en interesantes propiedades eléctricas de tipo activo en muestras convenientemente polarizadas. En este sentido, los nylons impar-impar (n,m) muestran un gran interés por la capacidad que poseen de organizarse en más de una dirección de puentes de hidrógeno /1/.

Hasta hace algunas décadas, las investigaciones de las poliamidas impar-impar se han centrado en la síntesis, la caracterización y el estudio de la estructura /2-6/; sus propiedades se han relacionado cualitativamente con las del nylon 6,6, para ello se emplea la mayor o menor relación de metilenos a amidas como principio guía. La posibilidad de encontrar en este grupo de polímeros una forma de organización estructural que implique una o más direcciones de puentes de hidrógeno ha motivado un interés creciente en su investigación, y, en particular, como materiales ferroeléctricos /7-9/.

Como esta aplicación demanda normalmente películas delgadas y bajo tensión, el estudio requiere, además de la caracterización, un conocimiento adecuado de las características térmicas, estructurales, mecánicas y de absorción de humedad, lo que constituye el objetivo del presente trabajo. Para cumplir con este propósito se ha obtenido un grupo de poliamidas impar-impar a partir de la 1,5-diamina-pentano y diácidos de 5, 7 y 9 átomos de carbono, a partir de la realización de las siguientes tareas:

- Síntesis y caracterización de los nylons 5,5; 5,7 y 5,9. Exploración de las condiciones experimentales que permitan la obtención de materiales con capacidad de formación de películas.
- Evaluación del comportamiento térmico y mecánico de películas y estudio de la higroscopicidad en ambiente regulado a 23 °C y 55 % de humedad relativa.

## • **Fundamentación teórica**

Las poliamidas sintéticas alifáticas (nylons) se forman como productos de la condensación de monómeros lineales bifuncionales, y se obtienen básicamente por condensación de  $\omega$ -aminoácidos (nylons n) o por condensación de diaminas y diácidos (nylons n,m). En la industria, la síntesis de estos compuestos se realiza, en lo posible, mediante policondensación

térmica en masa fundida. Sin embargo, este método requiere de condiciones especiales para obtener pesos moleculares elevados: los componentes deben encontrarse en una relación estequiométrica rigurosa, no deben producirse reacciones secundarias y el equilibrio debe desplazarse, por eliminación del agua formada, hasta lograr elevadas conversiones. Todo ello hace que en el laboratorio se opte por la policondensación en disolución o interfacial a temperaturas moderadas, más simples en cuanto a técnica se refiere, aunque más caras por los grupos funcionales que son necesarios para lograr la amidación a baja temperatura.

Los nylons impar-impar se obtienen mediante policondensación interfacial con y sin agitación, formándose el polímero en la interfase de dos soluciones que contienen, por separado, cada uno de los monómeros en forma suficientemente reactiva como para que la policondensación se realice a temperatura ambiente /10/. Normalmente se utiliza la diamina libre y el diácido en forma de dicloruro. Se nombran mediante el número de átomos de carbono de la diamina (n) y el correspondiente al diácido (m); la unidad estructural es:



La caracterización química y estructural mediante técnicas viscosimétricas, calorimétricas, espectroscópicas y difracción de rayos X, constituye el eslabón fundamental entre la síntesis y el estudio de propiedades específicas de los polímeros. En este contexto, resultan de gran importancia los análisis de la estructura cristalina; dentro de ellos, marcan una pauta importante los estudios realizados por Bunn y Garner, Kinoshita, Miyake y Matsubara (1966) /3, 4, 11-13/.

Los nylons muestran dos estructuras básicas a temperatura ambiente (formas  $\alpha$  y  $\gamma$ ), a pesar de las diferencias que presenten en cuanto a número entre los grupos amida y metileno de la unidad repetida. La forma  $\alpha$  presenta un empaquetamiento de tipo monoclinico (nylon 6) o triclinico (nylon 6,6) de hojas formadas por cadenas antiparalelas totalmente extendidas y unidas por puentes de hidrógeno. La forma  $\gamma$  corresponde a un empaquetamiento pseudo hexagonal y resulta de un giro de los grupos amida fuera del plano de las hojas.

Tanto en las formas  $\alpha$  como  $\gamma$  los puentes de hidrógeno se forman en una sola dirección. En la forma  $\alpha$  la conformación es totalmente extendida y el plano de los metilenos coincide con los planos amida. En la forma  $\gamma$  los planos amida han girado  $60^\circ$ . La posibilidad de los puentes de hidrógeno en dos direcciones antes mencionada, se encuentra asociada a una alternancia en el giro de los planos amida, y aunque la diferencia es pequeña en cuanto a conformación, sus

consecuencias pueden ser importantes en propiedades como la estabilidad térmica y las eléctricas asociadas a la simetría.

Los nylons 5,m se caracterizaron mediante espectroscopia de infrarrojo (IR) y resonancia magnética nuclear (RMN); para ello se calculó el peso molecular a partir de la medida de la viscosidad intrínseca. El estudio de los procesos de fusión-cristalización se efectuó mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC). La difracción de rayos X de polvo se realizó para cada polímero con muestras directas de la síntesis y con películas obtenidas por enfriamiento lento del fundido. Los ensayos de higroscopicidad y la caracterización mecánica se hicieron con probetas rectangulares de 30\*3 mm obtenidas a partir de películas que se prepararon en una prensa térmica hidráulica de accionamiento manual.

### • Métodos utilizados y condiciones experimentales

#### *Síntesis y caracterización físico-química de los nylons 5,m*

**Síntesis:** Mediante polimerización interfacial con agitación y a temperatura ambiente se obtuvieron las poliamidas impar-impar. Los monómeros utilizados y los nylons 5,m obtenidos se muestran en la tabla 1.

**Tabla 1. Monómeros utilizados y nylons 5,m obtenidos**

Diamina	Dicloruro de		
	Glutarilo	Pimeloílo	Azeloílo
1,5- diamina-pentano	Nylon 5,5	Nylon 5,7	Nylon 5,9

**Viscosimetría capilar:** Las medidas se efectuaron en un viscosímetro capilar Cannon-Ubbelohde tipo semi-micro (modelo 150) termostatzado a  $25 \pm 0,1$  °C en un baño de agua. Se utilizó ácido dicloroacético (DCA) como disolvente, en el rango de concentraciones de 1 a 0,35 %. El peso molecular se calculó a partir de la medida de la viscosidad intrínseca; se aplicaron los parámetros  $K = 3,52 \cdot 10^{-3} \text{ dl g}^{-1}$  y  $a = 0,551$  para el nylon 6,6 en DCA.

#### **Espectroscopia de infrarrojo (IR)**

La espectroscopia infrarroja tiene como principal aplicación la detección de los grupos funcionales presentes en el polímero. En nuestro caso, los espectros fueron registrados en un espectrofotómetro Perkin-Elmer 2000 de tipo transformada de Fourier, con muestras en forma

de películas delgadas, obtenidas por disolución del polímero en trifluoretanol, evaporadas sobre una ventana de bromuro potásico.

### ***Espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN)***

Los núcleos de sustancias orgánicas más usuales en RMN son los de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ . La posición de las señales obtenidas depende, en los dos casos, del entorno electrónico. Los espectros de RMN de protón para las poliamidas impar-impar se registraron en un aparato Bruker AMX-300 que operó a 300,13 MHz y temperatura ambiente. Se emplearon disoluciones limpias en concentraciones de 2-5 mg mL<sup>-1</sup> y se añadió tetrametilsilano (TMS) disuelto en cloroformo deuterado como referencia. Se utilizó como disolvente ácido trifluoracético (TFA) a 23 °C.

### ***Calorimetría diferencial de barrido (DSC)***

Se utilizaron aparatos Perkin-Elmer DSC-4 y DSC-6 Pyris-1 con purga de nitrógeno y cápsulas cerradas de aluminio que contenían de 5-10 mg de muestra, preparadas para asegurar buen contacto térmico con las celdas del instrumento. Sistemáticamente se efectuaron cuatro barridos para observar mejor los fenómenos que ocurren y comprobar la reproducibilidad de los resultados. Las calorimetrías se llevaron a cabo con muestras en forma de film y el polvo de la síntesis. Se registró un primer barrido a una velocidad de 20 °C min<sup>-1</sup>. En este pueden aparecer uno o varios picos de fusión que corresponden a dominios cristalinos diferentes. Inmediatamente después de la fusión se procede al enfriamiento lento de la muestra (10 °C min<sup>-1</sup>). Se pudo observar un mínimo que se identifica con una transición exotérmica, correspondiente a la cristalización del material.

Para determinar la temperatura de transición vítrea del polímero (Tg), se realiza un segundo barrido a la misma velocidad que el primero (este permite, a su vez, verificar la reproducibilidad de las fusiones observadas), seguido de un enfriamiento rápido a la máxima velocidad que permite el calorímetro y un tercer calentamiento a 40 °C min<sup>-1</sup>. El enfriamiento rápido a la máxima velocidad que permite el calorímetro se corresponde con un "quenching" moderado, y no es suficiente como para obtener el polímero amorfo, por lo que la Tg es difícil de observar.

### ***Difracción de rayos X***

La difracción de rayos X constituye uno de los métodos más ampliamente utilizados en el estudio y resolución de estructuras cristalinas de polímeros. El sistema más empleado para el registro de la difracción es el fotográfico sobre película plana o cilíndrica. Las cámaras de

geometría plana poseen un diseño sencillo. En nuestro laboratorio se encuentran disponibles cámaras del tipo Statton (W. H. Warhus, Co.). Estas poseen colimadores de orificio intercambiables en función de la resolución angular deseada, que permiten distancias muestra-película en un intervalo de 1,7 a 32 cm, y pueden usarse en condiciones de vacío o bajo flujos de nitrógeno o helio. Para difractar muestras del polvo cristalino se llena con este un capilar de vidrio sin plomo de un diámetro de 0,7-1,0 mm, para ello se compacta dentro del capilar y se coloca centrado en el colimador, de forma que se logre optimizar el área de incidencia del rayo sobre la muestra. Las películas se fijan al colimador y se orientan respecto al haz de rayos X, según la difracción que se desee registrar.

## **Evaluación de las propiedades mecánicas**

### *Preparación de películas. Control de la cristalinidad*

Se formaron películas por enfriamiento del fundido. Controlando la velocidad de enfriamiento se puede intervenir en la morfología de la muestra, especialmente en el tamaño de esferulita y el grado de cristalinidad.

Las películas se constituyeron en un molde preparado con hojas plegadas de papel de aluminio (la cantidad de hojas regula el espesor) de 35\*35 mm, que se sitúa entre placas metálicas recubiertas también con hojas de aluminio y untadas con una leve capa de silicona para evitar la adherencia. Las placas metálicas se colocan entre los platos de una prensa térmica de laboratorio con control de temperatura y regulación de presión. Inicialmente el polímero se compacta por prensado (a 5 t de presión) en forma de pastilla, se le aplica vacío durante 10 min. La pastilla se coloca en el centro del molde de manera que cuando se alcance la temperatura de fusión y se aplique la presión de moldeo, fluya en todas direcciones con la misma intensidad. La compactación del polímero y una fluencia adecuada permiten obtener películas sin microporos producidos por burbujas de aire, humedad o restos de disolvente, ni líneas de unión debidas al encuentro de flujos en direcciones opuestas, que son causa de irregularidades y defectos.

Para favorecer la cristalización se rebasa la temperatura de fusión lo justo para conseguir buena fluidez (10-15 °C); se eleva la presión a 3 t y se controla la velocidad de enfriamiento. En cuanto al secado, los films obtenidos del fundido se encuentran previsiblemente secos y se trata de mantenerlos así. Para ello se conservan en desecador bajo vacío a temperatura ambiente o inferior a 50 °C.

### ***Higroscopicidad***

La higroscopicidad en los polímeros depende de la polaridad: con el aumento del número de grupos polares en la molécula aumenta la capacidad de absorción de agua por el material. En las poliamidas, la polaridad aumenta con la relación de grupos amida a metileno y la cristalinidad puede variar apreciablemente con la forma de preparación de las probetas. Geometría de las probetas, temperatura y humedad ambiental son también parámetros de evidente influencia que deberán elegirse en función del uso esperado.

La higroscopicidad se puede evaluar midiendo la cantidad de vapor de agua retenido por muestras del polímero inicialmente secas, después de haber sido mantenidas durante un período de tiempo determinado en una atmósfera con humedad relativa y temperaturas controladas.

Los ensayos de higroscopicidad se realizaron con probetas rectangulares de 30\*3 mm y espesores comprendidos entre 0,15 y 0,25 mm, en ambiente regulado a 23 °C y 55 % de humedad relativa. Se siguió la absorción de humedad por pesada a intervalos de tiempo determinados hasta que no se observaron más cambios. Los resultados se expresan como el porcentaje de aumento de peso respecto al inicial.

### ***Ensayos de tracción. Geometría de probetas. Condiciones***

Los ensayos de tracción se llevaron a cabo en un minitensiómetro Miniature Materials Tester (Minimat) de Polymer Laboratories a temperatura y humedad determinadas. El Minimat es un dinamómetro horizontal con velocidad regulable (desde 0,01 hasta 99,9 mm min<sup>-1</sup>) controlado por software para el almacenamiento de datos y el trazado de las curvas tensión-deformación, simultáneamente a la realización del ensayo. La célula de carga permite fuerzas de hasta 200 N; se pudieron realizar las experiencias desde temperatura ambiente hasta 150 °C. El máximo alargamiento que se puede alcanzar es del 900 % (350 % si se usa la cámara de calentamiento) cuando la distancia inicial entre mordazas es de 10 mm.

En cuanto a la geometría de las probetas, cualquiera que sea el tipo utilizado debe lograrse, mediante sollicitación uniaxial, el reparto inicial homogéneo de la tensión a lo largo de toda la sección, y que el estrangulamiento que precede a la rotura se produzca entre las mordazas y no en el punto de fijación. También se debe contar con las limitaciones de las cantidades disponibles de polímero, debido a que en las síntesis a escala de laboratorio, por lo general (y es este el caso) se obtienen cantidades reducidas, lo que limita la obtención de probetas estandarizadas.

Existen normas para la preparación y dimensiones de probetas rectangulares que son las que se han utilizado en los ensayos de tracción del presente trabajo (ASTM D882 y D1708) y se ha procurado ceñirse a ellas en lo posible. Se han utilizado probetas rectangulares de 30\*3 mm y espesores de 0,15-0,25 mm. La desviación principal se localiza en la longitud de las probetas, que es inferior a la exigida, debido a los límites del equipo utilizado en los ensayos.

El ancho de las probetas se midió con un proyector de perfiles Nikon modelo 6C, que se amplificó diez veces, al tiempo que se verificó que los cortes fueran rectos y que no existieran grietas en los bordes. Las medidas del espesor se realizaron con un micrómetro modelo Uno-Check FE, calibrado para 0,05 y 0,295 mm. Se apartaron las probetas que no cumplieran con las condiciones requeridas para las medidas.

Los ensayos de tracción se llevaron a cabo con más de cinco probetas, se realizaron a temperatura ambiente y velocidad de deformación constante de 1 mm min<sup>-1</sup>. A partir de las curvas de tracción-deformación obtenidas se determinaron los parámetros tensión máxima ( $\sigma_m$ , en MPa), módulo de elasticidad (E, en MPa) y deformación a rotura ( $\epsilon_m$ , en %).

## • Resultados y discusión

### Síntesis y caracterización físicoquímica de los nylons 5,m

Los nylons 5,m se obtuvieron por policondensación interfacial con agitación a partir de la 1,5-diamino-pentano y los dicloruros de ácido comerciales mostrados en la tabla 1. La exploración de las mejores condiciones de síntesis que permitieran obtener materiales con capacidad de formación de películas condujo a la preparación de estos, según los pasos que se explican a continuación:

- se disuelven 15 mmol de la diamina y 60 mmol de NaOH, en 105 mL de H<sub>2</sub>O (fase acuosa). Por otro lado, se prepara una disolución con 15 mmol del dicloruro en 105 mL de diclorometano (fase orgánica);
- en un recipiente con tapa y agitador de hélice, se pone a agitar la fase acuosa cuidando que el líquido no se derrame al subir por las paredes; la fase orgánica se agrega lentamente a la fase acuosa con ayuda de un embudo de adición. Al cabo de 30-45 min se da por concluida la reacción;
- se agregan 500 mL de agua destilada al sistema y se agita durante 15 min más, después se filtra, se repite esta operación cinco veces con el sólido obtenido, pero con suficiente agua y sin agitación durante tiempos más prolongados;

- por último, el producto se lava con etanol, acetona y éter dietílico, y se seca a vacío y temperatura de 50 °C.

El peso molecular  $M_v$ , se calculó a partir de la medida de la viscosidad intrínseca. Para ello se aplicó la fórmula empírica del nylon 6,6. Los resultados, junto al rendimiento alcanzado en cada polimerización, se muestran en la tabla 2.

**Tabla 2. Tamaños moleculares de los nylons y rendimiento obtenido**

Nylon	$[\eta]$ dL g <sup>-1</sup> <sup>a</sup>	$M_v$ 10 <sup>-3</sup> <sup>b</sup>	Rendimiento (%) <sup>c</sup>
5,5	0,41	5,4	39
5,7	0,50	8,0	53
5,9	0,53	8,7	57

<sup>a</sup> Calculada en DCA a 25 ± 0,1 °C.

<sup>b</sup> Calculado aplicando la fórmula empírica del nylon 6,6.

<sup>c</sup> Rendimiento alcanzado en la polimerización interfacial.

Se aprecia un incremento del peso molecular de los polímeros en la medida que aumenta el número de átomos de carbono de los diácidos. Rendimiento y peso molecular aumentaron usando un ligero exceso (3-5 %) del dicloruro de ácido. Los mejores resultados, tanto en tamaño molecular como en rendimiento, se obtuvieron con los nylons 5,7 y 5,9, y los peores con el nylon 5,5. Esto pudiera deberse a que los dicloruros son tanto más lábiles frente a la humedad cuanto menor es el número de metilenos. De hecho el nylon 5,5 forma películas demasiado frágiles para el estudio de las propiedades mecánicas y la higroscopicidad.

### ***Espectroscopia de IR y RMN***

Los espectros IR (tabla 3) y RMN de protón (tabla 4) se corresponden, en todos los casos, con lo esperado.

**Tabla 3. Bandas características de IR (cm<sup>-1</sup>) para los nylons 5,m**

Nylon	Amida A	Amida B	C-H st as	C-H st si	amida I	amida II	amida III	amida V	amida VI
5,5	3294	3091	2930	2856	1638	1560	1252	722	632
5,7	3292	3092	2929	2857	1638	1561	1260	712	-
5,9	3292	3091	2926	2855	1638	1560	1250	723	621

Los nylons obtenidos muestran las bandas características que aparecen en las poliamidas. Destaca la posición de la banda de amida V, entre 712 y 723  $\text{cm}^{-1}$ , lo cual es atribuible a la conformación propia de la forma  $\gamma$  en estos polímeros.

**Tabla 4. Desplazamientos químicos de RMN  $^1\text{H}$  en los nylons<sup>a</sup>**

Nylon	$\alpha$ CH <sub>2</sub>	$\beta$ CH <sub>2</sub>	$\gamma$ CH <sub>2</sub>	a CH <sub>2</sub>	c CH <sub>2</sub>	d CH <sub>2</sub>	e NH
5,5	2,77	2,17	-	3,51	1,74	1,49	8,15
5,7	2,73	1,79	1,53	3,64	1,77	1,49	8,72
5,9	2,73	1,78	1,45	3,59	1,78	1,45	8,76

<sup>a</sup> En ppm respecto a la señal de  $\text{CDCl}_3$  que se aprecia a 7,26 ppm

$\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$ , corresponden al primer, segundo y tercer metileno de la unidad del diácido según la unidad repetida de cada nylon

En los espectros de RMN (tabla 4) no se aprecian indicios de ramificación ni irregularidad, aunque en el nylon 5,5 aparecen dos señales a 6,7 y 3,3 ppm, que pueden interpretarse como grupos amida terminal y metilenos unidos a amida terminal, respectivamente. La aparición de estas dos señales es una evidencia del bajo peso molecular de este polímero.

### **Propiedades térmicas**

El estudio de los procesos de fusión-cristalización se efectuó mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC), para ello se realizó la frecuencia de barridos descrita anteriormente. Los resultados del análisis calorimétrico se muestran en la tabla 5 (se indican los valores de la temperatura de fusión  $T_m$  en los dobles picos observados, que se corresponden con dominios cristalinos diferentes).

**Tabla 5. Resultados del análisis calorimétrico de los nylons 5,m**

Nylons	$T_m$ <sup>a</sup> (°C)	$\Delta H_m$ (cal g <sup>-1</sup> )	$T_c$ <sup>b</sup> (°C)	$\Delta H_c$ (cal g <sup>-1</sup> )	$T_m$ <sup>c</sup> (°C)	$\Delta H_m$ (cal g <sup>-1</sup> )	$T_c$ <sup>d</sup> (°C)	$\Delta H_c$ (cal g <sup>-1</sup> )
5,5	217/243	18,1	212	15,1	241	16,2	211	15,2
5,7	208/215	12,1	185	11,4	212	12,0	184	10,8
5,9	208	12,7	171	11,3	188/208	11,5	171	11,1

a y c: barridos de calentamiento a 20 °C min<sup>-1</sup>

b y d: enfriamiento lento a 10 °C min<sup>-1</sup>

Las temperaturas de transición vítrea no pudieron ser determinadas mediante esta técnica, ya que en ningún caso se apreció una desviación significativa de la línea base del termograma, en el intervalo característico de  $T_g$  que se aprecia en las poliamidas alifáticas lineales y que se encuentra, aproximadamente, entre 50 y 70 °C.

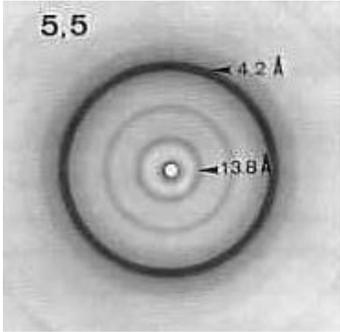
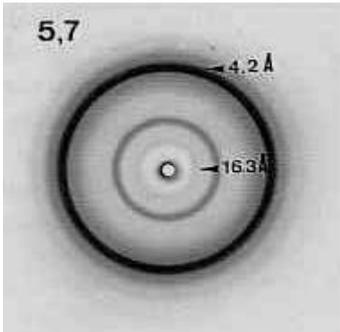
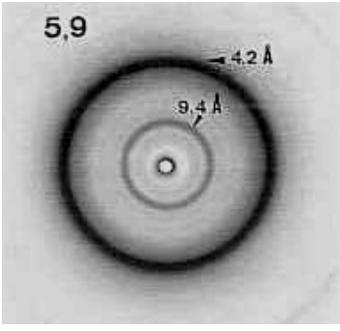
El análisis calorimétrico muestra tres aspectos importantes a tener en consideración para el trabajo con estos productos. En primer lugar, la estabilidad térmica que presentan, evidenciada en lo bien definida que aparece la línea base después de la fusión y en la reproducibilidad de las transiciones observadas, lo que muestra la posibilidad de transformarlos a partir del fundido. En segundo orden, la alta cristalinidad de estos materiales, asociada a los elevados valores de entalpías de fusión ( $\Delta H_m$ ) que muestran. Por último, cristalizan con rapidez, lo que se evidencia en la poca diferencia que existe entre los valores de las temperaturas de fusión ( $T_m$ ) y de cristalización ( $T_c$ ) a partir del fundido, y que disminuye en la medida que aumenta la longitud de la cadena. Estos factores deben tenerse en cuenta en la preparación de las películas que se utilicen para el estudio de las propiedades de dichos materiales.

### ***Difracción de rayos X***

La difracción de rayos X se realizó con el polvo de la síntesis y con películas obtenidas por enfriamiento lento del fundido. En ambos casos se obtienen diagramas de polvo similares, en cuanto a aspecto y espaciados se refiere. En la tabla 6 aparecen los espaciados observados Å ( $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m} = 0,1 \text{ nm}$ ) en la difracción del polvo cristalizado de la síntesis (s) y en películas obtenidas por enfriamiento lento del fundido (f). Las fotos correspondientes a los diagramas de rayos X de las películas se muestran en la última columna.

En todas las difracciones aparece un único espaciado entre 4,1 y 4,2 Å muy fuerte, que se atribuye a la forma  $\gamma$  de las poliamidas /3, 4/. Por otra parte, el espaciado más interno indica un período de repetición propio de una conformación ligeramente contraída. En el caso del nylon 5,9 se aprecia una reflexión de intensidad media, a 9,4 Å, que se puede asociar con la mitad de la unidad repetitiva, pero también en conformación no extendida. La apreciación de que los nylons se organizan según la forma  $\gamma$ , concuerda con la posición de la banda de amida V en los espectros de infrarrojo (tabla 3).

**Tabla 6. Espaciados observados (Å) para los nylons**

Nylon	d <sub>obs.</sub> (s)	d <sub>obs.</sub> (f)	Foto del diagrama de rayos X
5,5	13,72 (m)	13,83 (m)	
	6,77 (d)	6,82 (m)	
	4,10 (mf)	4,21 (mf)	
	-	3,67 (d)	
	-	3,13 (md)	
	-	2,43 (d)	
	-	2,32 (md)	
5,7	16,36 (md)	16,29 (md)	
	8,12 (m)	8,18 (m)	
	4,14 (mf)	4,17 (mf)	
	-	3,74 (d)	
	-	3,34 (md)	
	-	2,92 (d)	
	2,41 (md)	2,44 (d)	
	2,28 (md)	2,31 (md)	
5,9	9,47 (m)	9,43 (m)	
	7,25 (md)	7,54 (md)	
	6,16 (md)	6,28 (md)	
	4,15 (mf)	4,19 (mf)	
	2,41 (d)	2,44 (d)	
	-	2,30 (md)	
	-	2,09 (md)	

s: polvo de síntesis, f: película obtenida por fusión

md: muy débil, d: débil, m: medio, f: fuerte, mf: muy fuerte; 1 Å = 0,1 nm.

## Evaluación de las propiedades mecánicas

### Preparación de películas. Control de la cristalinidad

Por fusión se prepararon películas semicristalinas, sin embargo, las obtenidas a partir del nylon 5,5 se mostraron demasiado frágiles en contraposición con las del 5,7 y 5,9 que resultaron ser flexibles y adecuadas al estudio de las propiedades. Los resultados indican que la viscosidad intrínseca parece ser el factor limitante en la formación de películas delgadas a partir de estos polímeros; existe un valor límite para la misma,  $0,50 \text{ dL g}^{-1}$ , por debajo del cual resulta imposible la obtención de películas.

### Higroscopicidad

La higroscopicidad (%) se determinó para los nylons 5,7 y 5,9. En la tabla 7 se muestran los datos correspondientes a la cantidad de agua que absorben estos materiales cuando son expuestos en ambiente regulado durante tiempos determinados.

**Tabla 7. Porcentaje de agua absorbida por los nylons en ambiente regulado<sup>a</sup>**

Nylon	Tiempo de exposición (días)										
	5	10	15	20	25	35	45	55	65	75	90
5,7	0,2	0,3	0,5	0,6	0,8	1,2	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4
5,9	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,8	1,0	1,2	1,4	1,4	1,4

<sup>a</sup> A temperatura de 23 °C y humedad relativa del 55 %

La capacidad de absorción de agua en los nylons (absorben 1,4 % a 90 días de exposición), disminuye en la medida que aumenta el número de metilenos de forma gradual. En los primeros cinco días de exposición, la cantidad de agua absorbida no rebasa el 0,2 % y el máximo valor lo alcanza entre los 45 y 65 días. El carácter higroscópico de estos materiales se debe tener en cuenta para la manipulación de las muestras fuera del desecador y, sobre todo, para la determinación de sus propiedades.

### Comportamiento mecánico de los nylons 5,7 y 5,9

El estudio del comportamiento mecánico de los nylons 5,7 y 5,9 se realizó con probetas cortadas de los films semicristalinos, preparados por fusión y enfriamiento lento. Los resultados (tabla 8) muestran valores aceptables de las propiedades: módulo (930-1 000 MPa)

y tensión máxima (42-45 MPa) aunque se deben señalar los valores disminuidos de elongación a rotura (6-8 %) que presentan.

**Tabla 8. Comportamiento mecánico de los nylons 5,7 y 5,9<sup>a</sup>**

Nylon	$\sigma_m$ (MPa)	E (MPa)	$\epsilon_m$ (%)
5,7	45	1 000	6
5,9	42	930	8

<sup>a</sup> Realizados a velocidad de deformación constante de 1 mm min<sup>-1</sup>

### • Conclusiones

- Se realizó la síntesis, caracterización y evaluación de las propiedades de los nylons 5,m. Los mejores resultados se obtuvieron en los nylons 5,7 y 5,9 con un 3-5 % en exceso de dicloruros, agitación intensa y adición lenta de la fase orgánica a la acuosa.
- Los nylons son procesables por fusión, poseen elevada estabilidad térmica y pueden obtenerse con alta cristalinidad por enfriamiento lento del fundido.
- En la difracción de rayos X se obtienen diagramas de polvo con un espaciado, o dos muy próximos a 4,1-4,20 Å, característico de la forma  $\gamma$  de las poliamidas, lo que concuerda con la apreciación realizada a partir de los datos de IR.
- La absorción de humedad de estos materiales es de 1,4 % a 90 días de exposición en ambiente regulado (23 °C y 55 % de humedad relativa).
- Las películas del nylon 5,5 son frágiles, sin embargo las del 5,7 y 5,9 son manipulables y poseen aceptables propiedades mecánicas, por lo que puede implementarse el estudio de sus propiedades eléctricas activas.

### • Bibliografía

1. NAVARRO, E., et al. "On the Crystal Structure of Nylon 55". *Macromolecules*. 1996, vol. 29, p. 5406-5415.
2. COFFMAN, D. D., et al. "Polymeric Amides from Diamines and Dibasic Acids". *Journal of Polymer Science*. 1947, vol. 2, núm. 3, p. 306-313.
3. KINOSHITA, Y. "An Investigation of the Structures of Polyamide Series". *Makromolekulare Chem*. 1959, vol. 33, p. 1-20.
4. \_\_\_\_\_. "The Crystal Structure of Polyheptamethylene Pimelamide (Nylon 77)". *Makromolekulare Chem*. 1959, vol. 33, p. 21-31.

5. LIN, J. CH.; LITT, M. H.; FROYER, G. "X-Ray and Thermal Studies of Nylon 5,7". *Journal of Polymer Science*. 1981, vol. 19, p. 165.
6. ACEITUNO, J. E. "Análisis estructural de poliamidas N,3". Tesis Doctoral. Barcelona, Univ. Politécnica de Cataluña, Dpto. de Ing. Química, 1995. p. 95-114.
7. MURATA, Y.; TSUNASHIMA, T.; KOIZUMI, N. "Ferroelectric Behaviour in Some Aliphatic Nylons". *Polymer Preprints*. Japan (english edition). 1996, vol. 45, núms. 1-5, p. 226.
8. MURATA, Y., et al. "Ferroelectric Properties of Polyamides Consisting of Hepta- and Nonamethylenediamines". *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*. 1998, vol. 5, núm. 1, p. 96-102.
9. IYO, T., et al. "Preparation of Ferroelectric Polyamides and Measurements of Internal Electric Field". *Polymer Preprints*. Japan (english edition). 1996, vol. 45, núms. 1-5, p. 226.
10. MORGAN, P. W. "Interfacial Polymerization". En: *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. 2<sup>nd</sup> Ed. Ed. Wiley Interscience Publications, 1987, vol. 8, p. 221-236.
11. BUNN, C. W.; GARNER, E. V. "The Crystal Structures of two Polyamides (Nylons)". *Proc. Roy. Soc. A*. 1947, vol. 189, p. 39-67.
12. MIYAQUE, A. "Infrared Spectra and Crystal Structures of Polyamides". *Journal of Polymer Science*. 1960, vol. XLIV, p. 223-232.
13. MATSUBARA, I. "Lower-Frequency Infrared Spectra (800-200 cm<sup>-1</sup>) and Structures of Polyamides". *Polymer Letters*. 1966, vol. 4, p. 47-53.