

Propiedades de mezclas obtenidas a partir de poliamidas y poliesteramidas derivadas de los ácidos tartárico y succínico

Properties of blends obtained from polyamides and polyesteramides derived from tartaric and succinic acids

Dr. C. Ángel Tomás Pérez-Rodríguez^I, MSc. Márian Pérez-Pérez^{II}, Dr. C. José María Fernández-Santín^{III}, Dr. C. Sebastián Muñoz-Guerra^{III}, Dr. C. Abdelilah Alá^{III}
aperez@uho.edu.cu

^I Dpto. Física y Química, FACCA, Grupo de Investigación de Materiales y Ambiente, Universidad de Holguín, Holguín, Cuba;

^{II} Departamento de Ingeniería Industrial, FACIT, Universidad de Holguín, Holguín, Cuba;

^{III} Departamento de Ingeniería Química, Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales de Barcelona, Universidad Politécnica de Cataluña, España.

Recibido: 5 de diciembre de 2017

Aprobado: 2 de mayo de 2018

Resumen

El trabajo tiene la finalidad de evaluar las propiedades de mezclas obtenidas a partir de poliamidas y poliesteramidas derivadas de los ácidos tartárico y succínico, debido a su posible aplicación práctica en el sector de la biomedicina. La investigación está relacionada con las temáticas de caracterización, estructura y propiedades. La miscibilidad se evaluó por métodos térmicos, comprobando la compatibilidad mediante las propiedades mecánicas en seco. Las mezclas muestran una transición vítrea y un pico de fusión único entre los de los componentes. Se estudió el comportamiento mecánico en húmedo y la higroscopicidad en ambiente regulado a 23 °C y 55 % de humedad relativa. Entre los resultados, se destacan los siguientes: las películas son homogéneas y el efecto plastificante del agua es menos acusado; las mezclas poseen mayor resistencia y tenacidad que los componentes; las temperaturas de transición vítrea únicas, demuestran la miscibilidad de estos sistemas.

Palabras clave: mezclas, poliamidas y poliesteramidas, ácidos tartárico y succínico, propiedades térmicas y mecánicas.

Abstract

The project was conceived with the purpose of evaluating the properties of blends obtained from polyamides and polyesteramides derived from tartaric and succinic acids. The investigation was developed in the characterization, structure and property areas. The miscibility was evaluated by thermal methods, checking the compatibility by means of the mechanical properties in dry. The blends show a glass transition and a single peak among those of the components. The mechanical behavior in humid and the hygroscopicity in a regulated environment at 23 °C and 55 % of relative humidity were studied. Some of the most important results are: the films are homogeneous and the plasticizer effect of water is less pronounced; the blend shows a bigger resistance and tenacity than that of the components; the single vitreous transition temperatures demonstrate the miscibility of these systems.

Keywords: blends, polyamides and polyesteramides, tartaric and succinic acids, mechanical and thermal properties.

Introducción

El interés creciente del sector biomédico en la utilización de polímeros biodegradables y biocompatibles, debido al uso que pueden tener en implantes, prótesis, suturas reabsorbibles, injertos vasculares o en la dosificación de fármacos, justifica el desarrollo de nuevos materiales biodegradables, siendo este un tema de gran trascendencia. Aunque en la actualidad los procesos de síntesis siguen generando nuevos polímeros, las mezclas de éstos han pasado a ocupar un lugar importante en las investigaciones, debido a que posibilitan el rápido desarrollo de productos con propiedades mejoradas respecto a las que poseen los constituyentes de partida.

Las mezclas de polímeros se pueden definir como un sistema de diferentes materiales poliméricos, sin ningún enlace covalente entre ellos y con un grado de miscibilidad determinado; se distinguen las mezclas miscibles, inmiscibles y las parcialmente miscibles. La miscibilidad está ligada al concepto termodinámico de homogeneidad, a la existencia de una fase única y a la isotropía en las propiedades [1, 2].

En la preparación de las mezclas que se analizan en el presente trabajo, se utilizaron polímeros obtenidos por policondensación en disolución a partir de los ácidos tartárico y succínico, hexanodiol y hexametiléndiamina [3]. Una de las características de estos materiales es la formación de puentes de hidrógeno, aspecto determinante en su estructura y en la de sus derivados. La combinación en ellos de zonas amorfas con dominios cristalinos, les confiere gran flexibilidad y excelentes propiedades mecánicas. Sin embargo, el carácter hidrofílico del grupo amida hace que absorban humedad, lo que altera considerablemente sus propiedades mecánicas. En base a lo anterior y debido al efecto plastificante que ejerce el agua, se estudia la influencia de la absorción de humedad en ambiente controlado, sobre las prestaciones mecánicas de las mezclas que se obtienen.

El objetivo del trabajo es estudiar las propiedades de las mezclas poliméricas obtenidas a partir de poliamidas y poliesteramidas derivadas de los ácidos tartárico y succínico, lo que incluyó la caracterización de los componentes de partida y de las mezclas; el estudio de la absorción de agua en ambiente regulado (23 °C y humedad relativa del 55 %) y su influencia en el comportamiento mecánico y la evaluación de las propiedades mecánicas de las mezclas y su miscibilidad, mediante ensayos de tracción, técnicas calorimétricas y ensayos térmicos dinamomecánicos.

Fundamentación teórica

Las mezclas de polímeros han sido ampliamente estudiadas [4-7], principalmente las constituidas por polímeros amorfos y/o cristalinos. Las investigaciones en esta área del conocimiento se han dirigido, fundamentalmente, al análisis de la miscibilidad [8-13], la compatibilidad [14-16] y las propiedades térmicas y mecánicas en las mezclas [17-20].

Las condiciones de compatibilidad para sistemas binarios se han descrito en mezclas para las que uno o los dos compuestos que las originan son amorfos [1, 2, 14-16]. Sin embargo, las formadas por polímeros cristalinos han visto restringido su estudio probablemente por la incompatibilidad que manifiestan la mayoría de ellas. Por otra parte, las mezclas de poliamidas y de estas con poliésteres, han sido analizadas más desde un punto de vista teórico que práctico [21-23].

La compatibilidad en las mezclas está dada por sus propiedades finales pero pueden usarse, como guía, métodos fisicoquímicos que permitan visualizar las fases o detectar el grado de miscibilidad o interacción entre los componentes.

Un criterio de miscibilidad es que la mezcla tenga una única temperatura de transición vítrea (T_g), que debe ser intermedia entre la de sus componentes puros. También se interpreta como una interacción favorable, sin llegar a la miscibilidad, cuando existe algún acercamiento entre los valores de la T_g de los componentes por separado. Un método empleado para estudiar la miscibilidad de las mezclas es el análisis térmico, utilizando la técnica de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) [7, 8].

Entre las T_g de los componentes debe existir una diferencia mínima, que se estima en unos 15 °C, para que el criterio de miscibilidad sea aplicable. Cuando esta diferencia es menor, se recomienda emplear otras técnicas, más sensibles, que permitan verificar la exactitud de los resultados. En este sentido, el análisis térmico dinámico (siglas en inglés DMTA) brinda resultados más exactos sobre las transiciones en polímeros. Este ensayo suministra información cuantitativa de la variación que experimenta el módulo de elasticidad (E) durante las transiciones termodinámicas o relajaciones del material, pudiéndose detectar la transición α , asociada a segmentos de la cadena principal, y otras transiciones (β , γ , etc.) correspondientes a movimientos moleculares locales. La técnica es particularmente adecuada para estudiar la transición vítrea, pues suele ser más sensible que la calorimetría, especialmente con polímeros cristalinos [24].

En DMTA se registran las variaciones del módulo de almacenamiento (E') o módulo elástico y la tangente de pérdidas ($\tan \delta$) en función de la temperatura. Las transiciones se asocian a cambios bruscos de E y picos de pérdidas. Es decir, el módulo cambia con la temperatura de modo suave, pero en las transiciones lo hace bruscamente en un intervalo cuya posición y amplitud dependen de la naturaleza de la muestra, de su historia termomecánica y de la frecuencia del ensayo. Las pérdidas son máximas en dicho intervalo y menores tanto antes como después de la transición. La posición del pico viene a coincidir con la inflexión en la caída del módulo y permite expresar, de forma bastante precisa, la temperatura a la que se produce la transición [24].

La dependencia de cada propiedad con la composición de la mezcla es función de la propiedad considerada, de la naturaleza de los componentes (vítrea, gomosa o semicristalina), del estado termodinámico de la mezcla y de su estado mecánico (orientada, isotrópica, etc.). Por regla general, no debe existir correspondencia entre las propiedades de una mezcla con el promedio en peso de los componentes que la forman, aunque para ciertas propiedades puede ser una aproximación válida denominándose regla de aditividad, ley de mezclas o, a veces, comportamiento ideal [21-23].

Para describir la dependencia de la T_g con respecto a la composición de la mezcla, la regla de aditividad no es adecuada proponiéndose algunas basadas en relaciones termodinámicas [25]. La más simple, denominada ecuación de Fox [14, 16], frecuentemente utilizada en los copolímeros, es:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{W_A}{T_{gA}} + \frac{W_B}{T_{gB}} \quad (1)$$

donde: W y T_g corresponden a la fracción en peso y a la temperatura de transición vítrea respectivamente

A y B se refieren a los componentes

Materiales y métodos

Los sistemas estudiados se prepararon a partir de la poliamida base P6DMLT (Polidimetil L-tartaramida), obtenida del ácido tartárico modificado y la diamina, de estructura derivada del nylon 6,4 y que contiene sustituyentes laterales del tipo metoxi [3]. Por policondensación con un diácido trímero obtenido a partir del ácido succínico y hexanodiol, se obtuvo la poliesteramida con 10 % de éster, P6STE₁₀A₉₀. La nomenclatura utilizada para describir las poliesteramidas es P6STE_xA_y, donde el dígito

6 indica el número de metilenos presentes en el diol y la diamina, siendo x e y los porcentajes de grupos éster y amida en la cadena polimérica.

Las mezclas objeto de estudio, se formaron a partir de la unión de la P6DMLT y de la P6STE₁₀A₉₀, en diferentes proporciones. La nomenclatura utilizada para nombrarlas es M010p, donde M significa mezcla, 0 y 10 corresponden a las cantidades de grupos éster de los polímeros de partida y p es la proporción, en peso, de la poliamida. Se han preparado por disolución conjunta en cloroformo y evaporación controlada del disolvente en una cápsula de Petri obteniendo, de esta forma, las películas de las que se cortaron las probetas para los ensayos. Para el mezclado se utilizaron cantidades en peso de la poliamida de 50 y 75 %, denominando los sistemas como M01050 y M01075.

En el trabajo, además de la valoración inmediata de aspecto y consistencia tras la preparación de la mezcla y de la determinación final de las propiedades mecánicas, se han utilizado la microscopía óptica, el análisis térmico, la difracción de rayos-X y los ensayos termodinámomecánicos.

Caracterización

Viscosimetría: 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 como disolvente, en el rango de concentraciones 1 a 0,35 %. El peso molecular se calculó a partir de la medida de la viscosidad intrínseca, aplicando los parámetros $K = 3,52 \cdot 10^{-3} \text{ dl} \cdot \text{g}^{-1}$ y $a = 0,551$ para el nylon 6,6 en ácido dicloroacético (DCA) y utilizando la ecuación de Mark-Houwink [26].

$$[\eta] = K \cdot [\overline{Mv}]^a \quad (2)$$

donde. K y a, dependen de la naturaleza del polímero y del solvente y de la temperatura.

Cromatografía de permeabilidad en gel (GPC): se ha utilizado un cromatógrafo Waters equipado con dos columnas de 1 000 y 10 000 Å de estireno-divinilbenceno, termostatzadas a 35 °C, con detector de índice de refracción. El eluyente lo constituyó una mezcla de cloroformo/ortoclorofenol (95/5 v/v) con flujo de $0,5 \text{ ml min}^{-1}$. El volumen inyectado fue de 50 microlitros y la concentración de las muestras 5 mg ml^{-1} . El registro digitalizado se trató con el programa Máxima 820 (Waters). Los pesos moleculares se refieren a un calibrado con patrones de poliestireno.

Calorimetría diferencial de barrido (DSC): como técnica de análisis térmico se ha empleado la calorimetría diferencial de barrido (ASTM D-3418-15) [27], para verificar si en la mezcla se observa la temperatura de transición vítrea (T_g), única e intermedia entre las de los componentes, lo que es considerado como criterio de miscibilidad. Se utiliza un Perkin-Elmer DSC-4 con purga de nitrógeno y cápsulas cerradas de aluminio, conteniendo 5 – 10 mg de muestra. Sistemáticamente se han efectuado cuatro barridos a fin de observar mejor los fenómenos que ocurren y comprobar la reproducibilidad de los resultados. Las calorimetrías se llevaron a cabo con muestras en forma de película y el polvo de la síntesis, registrando un primer barrido a una velocidad de $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Inmediatamente después de la fusión, se procede al enfriamiento lento de la muestra ($10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$), pudiéndose observar un mínimo que se identifica con una transición exotérmica, correspondiente a la cristalización del material (T_c). Para determinar la T_g , se realiza un segundo barrido a la misma velocidad que el primero (este nos 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 $40\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. El enfriamiento rápido a la máxima velocidad que permite el calorímetro, corresponde con un "quenching" moderado y no es suficiente como para obtener el polímero amorfo por lo que en algunos casos, la T_g es difícil de observar.

Ensayos termodinámomecánicos (DMTA): los ensayos de DMTA se efectuaron en un analizador Rheometrics PL-DMTA MK3. Las probetas utilizadas fueron de 60 x 6 mm y espesores de 0,45-0,55 mm. Se trabajó en modo de flexión con doble apoyo a frecuencia de 1 Hz. La muestra se amordazó en el marco, situándola de forma horizontal y centrada respecto a la situación del vástago que transmite el movimiento. El calentamiento se efectuó en atmósfera de nitrógeno a $2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ en el rango de temperaturas de 25 a $120\text{ }^{\circ}\text{C}$. Los límites en estos valores, estuvieron determinados por el nivel de frío con nitrógeno líquido y la proximidad del punto de fusión de las muestras.

Difracción de rayos-X: para evaluar cualitativamente el grado de cristalinidad de las muestras, se emplearon cámaras de rayos-X de geometría plana del tipo Statton (W. H. Warhus, Co.). Estos equipos poseen colimadores de orificio intercambiables en función de la resolución angular determinada para la muestra, permitiendo distancias muestra-película en el intervalo de 1,7 a 32 cm. Las películas se fijan al colimador, orientándolas respecto al haz de rayos-X según la difracción que se desee registrar.

Microscopía óptica

En el trabajo se ha utilizado la microscopía óptica de polarización Nikon Labophot (Nikon Instruments Inc.) para valorar el grado de homogeneidad de las películas obtenidas.

Preparación de películas. Control de la cristalinidad

Los productos se han procesado a partir de disoluciones, con evaporación controlada del disolvente para la obtención de las películas. En este caso se puede intervenir en la elección del disolvente y la velocidad de evaporación. Hay que elegir una concentración inicial adecuada, asegurar que la disolución es limpia y homogénea y cuidar de la uniformidad de condiciones durante la evaporación. La disolución se ha vertido en una cápsula de Petri de 75 mm de diámetro colocada normalmente en vitrina, sobre una superficie plana y donde no existan vibraciones, que se tapa o deja al descubierto en dependencia de la velocidad de evaporación.

En cuanto al secado, existe mayor dificultad pues para asegurar la expulsión del solvente habría que mantenerlos por encima de la Tg del material y esto, a su vez, puede provocar la cristalización en muestras preparadas deliberadamente con baja cristalinidad. Las películas se han mantenido en desecador bajo vacío a temperatura ambiente o inferior a 50 °C.

Higroscopicidad

Los ensayos de higroscopicidad fueron realizados con probetas rectangulares de 30 x 3 mm y espesores comprendidos entre 0,25 y 0,3 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 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. Se utilizaron las normas ASTM D882-12 [28] y D1708-13 [29], usando probetas rectangulares de 30 x 3 mm y espesores de 0,25 - 0,3 mm. El ancho se midió con un proyector de perfiles Nikon modelo 6C, amplificando diez veces y verificando que los cortes fueran rectos y que no existieran grietas en los bordes. Las medidas del espesor

se hicieron con un micrómetro modelo Uno-Check FE, calibrado para 0,05 y 0,295 mm. Todos los ensayos se efectúan con más de cinco probetas, se realizan a temperatura ambiente y velocidad de deformación constante de 1 mm.min⁻¹. A partir de las curvas de tracción-deformación obtenidas, se determina la tensión máxima (σ_m , en MPa), módulo de elasticidad (E, en MPa) y deformación a rotura (ε_m , en %).

Resultados y discusión

Caracterización física

La viscosidad intrínseca $[\eta]$, el peso molecular viscosimétrico $[\overline{M}_v]$, peso molecular promedio en número (M_n) y la polidispersidad (PD) de los componentes y las mezclas, se determinaron por viscosimetría capilar y GPC. Los resultados se exponen en la tabla 1. Se aprecia que los polímeros de partida así como las mezclas, son de tamaño adecuado y polidispersidad aceptable.

TABLA 1. CARACTERÍSTICAS DE LOS COMPONENTES Y LAS MEZCLAS

Polímeros	W_A (%) a	$[\eta]$ (dL g ⁻¹)	$\overline{M}_v 10^{-3}$ b	$M_n 10^{-3}$	PD
P6STE ₁₀ A ₉₀	0	1,06	31,0	17,1	4,6
M01050	50	1,58	64,2	23,5	8,7
M01075	75	1,89	89,4	39,7	5,8
P6DMLT	100	2,34	135,0	388,0	2,2

^aPorcentaje en peso de P6DMLT

^bCalculado aplicando la ecuación de Mark-Houwink con los parámetros viscosimétricos del Nylon 6,6

Resultados obtenidos al aplicar el análisis térmico y la difracción de rayos-X

Los termogramas en DSC se efectuaron según los múltiples barridos descritos anteriormente, representados por **a** (primer barrido de calentamiento a 20 °C min⁻¹), **b** (enfriamiento lento a 10 °C min⁻¹) y **c** (calentamiento a 40 °C min⁻¹). En las figuras 1 y 2 se presentan los resultados de los termogramas DSC para M01050 y M01075. Las temperaturas de transición vítreas se determinaron en muestras del fundido en el propio calorímetro, enfriadas lo más rápidamente posible. En la figura 3 se muestran los termogramas en la región de T_g para los componentes y las mezclas.

En las figuras 1 y 2 se observa que la fusión (curva **a**) está precedida de una depresión exotérmica, lo que indica una cristalización justo antes de fundir. El punto de fusión

prácticamente coincide con el de P6DMLT y es reproducible como se aprecia en las figuras (curva c).

Paralelamente se llevó a cabo la difracción de rayos-X para comprobar la cristalinidad y detectar posibles cambios estructurales en las muestras. En la figura 4 se muestran los termogramas DSC y la difracción de rayos-X para P6DMLT, M01075 y P6STE₁₀A₉₀.

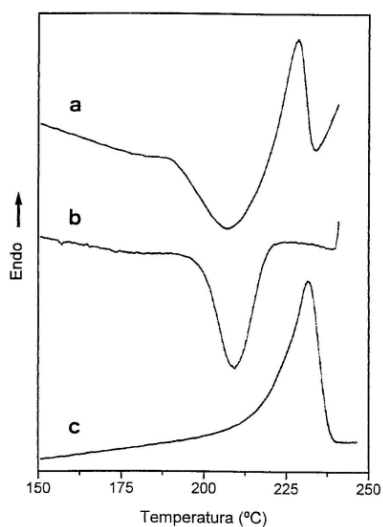


Fig. 1. Termogramas DSC para M01050.

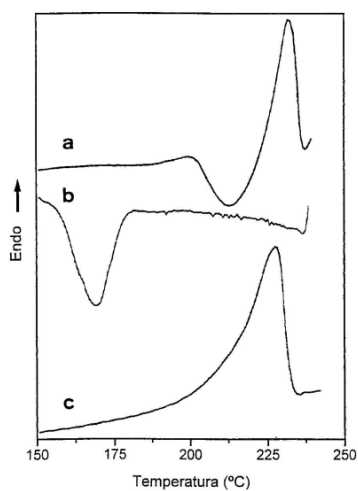


Fig. 2. Termogramas DSC para M01075.

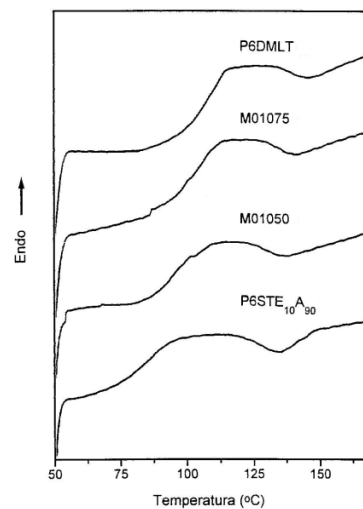


Fig. 3. Tg para P6DMLT, M01075, M01050 y P6STE₁₀A₉₀.

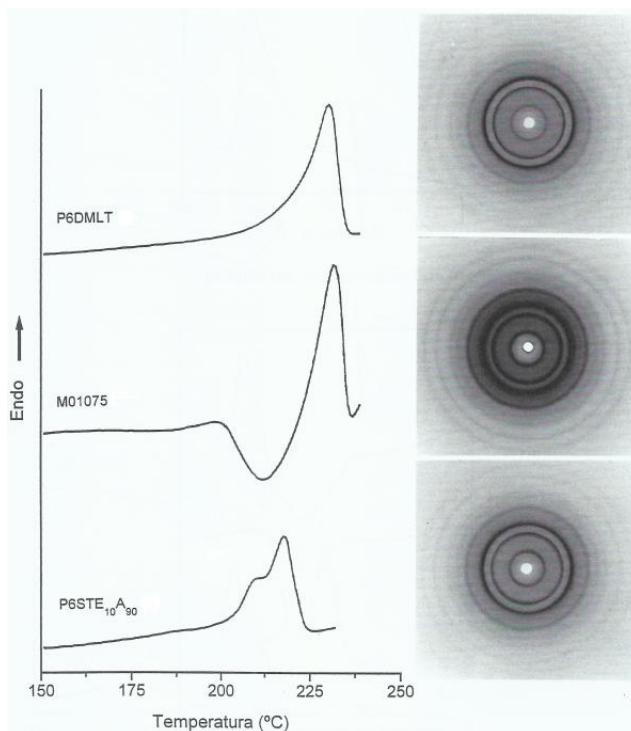


Fig. 4. Termogramas DSC y difracción de rayos-X (a la derecha) para P6DMLT, M01075 y P6STE₁₀A₉₀.

Las características térmicas de los componentes y las mezclas, se muestran en la tabla 2.

TABLA 2. CARACTERÍSTICAS TÉRMICAS DE LOS COMPONENTES Y LAS MEZCLAS

Polímero	T _m (°C) ^a	ΔH _m (cal g ⁻¹) ^a	T _c (°C) ^b	ΔH _c (cal g ⁻¹) ^b	T _g (°C) ^c
P6DMLT	230	8,2	203	6,1	106
M01050	229	4,1	208	8,1	94
M01075	232	4,7	171	7,3	98
P6STE ₁₀ A ₉₀	220	7,8	188	6,9	87

^a Primer calentamiento a 20 °C min⁻¹

^b Enfriamiento lento a 10 °C min⁻¹

^c Tercer calentamiento a 40 °C min⁻¹, después de haber enfriado rápidamente la muestra (fig. 3)

La ausencia de cristalización previa a la fusión en muestras enfriadas lentamente del fundido, indica que en este tipo de proceso se alcanza mayor cristalinidad que en la evaporación. En lo que concierne a los difractogramas (fig. 4), no se aprecian cambios en los espaciados característicos respecto a los de los polímeros de origen, correspondiendo estos a la forma II descrita con anterioridad [30]. La cristalinidad en las mezclas es inferior a la de los componentes puros, a juzgar por los calores de fusión que son aproximadamente la mitad.

El análisis de la dependencia de las temperaturas de transición vítreas con la composición, muestra desviaciones negativas tanto respecto a la ley lineal, como a la relación inversa de Fox. En la tabla 3 se muestran los resultados de los cálculos realizados utilizando la ecuación (1).

TABLA 3. TRANSICIÓN VÍTREA PARA M01050 Y M01075

Polímero	T _g (°C) ^a	T _g (°C) ^b
P6DMLT	106	106
M01075	98	100,5
M01050	94	95,5
P6STE ₁₀ A ₉₀	87	87

^a Obtenidos mediante DSC a 40 °C min⁻¹

^b Calculado mediante la ecuación de Fox.

En la figura 5 aparece la variación de la T_g con la composición de las mezclas binarias M01050 y M01075. Una tendencia que se observa en los sistemas estudiados, es que la desviación negativa de las T_g de las mezclas aumenta respecto al promedio ponderado de las de los componentes en estado puro, en la medida en que se incrementa la proporción de P6STE₁₀A₉₀. Cuando el componente de menor temperatura de transición vítreas en la mezcla posee capacidad de cristalización, se origina una fase amorfa que

está muy enriquecida en el componente de mayor Tg, lo que provoca las desviaciones negativas en la relación Tg-composición observadas en la figura 5.

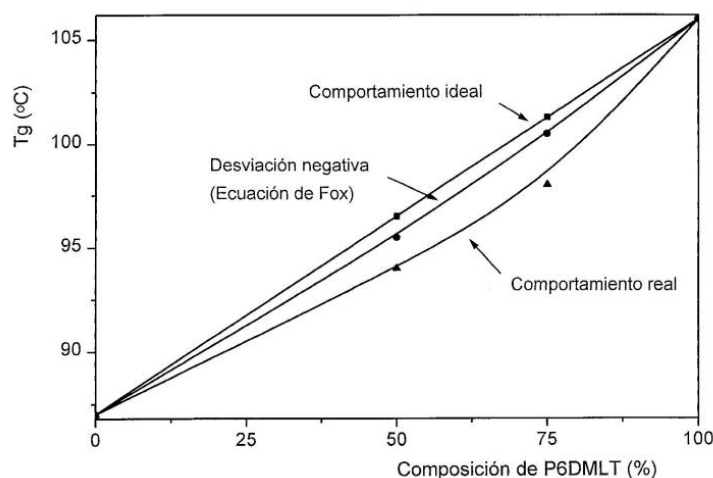


Fig. 5. Variación de la Tg con la composición de las mezclas binarias M01050 y M01075.

Ensayos de DMTA:

En cuanto a si las temperaturas de transición vítreas de las mezclas son únicas debe decirse que la proximidad de los valores con las de los componentes, así como la resolución de la técnica de DSC, no permiten afirmaciones concluyentes, por lo que se complementa la información con el análisis de DMTA en el rango de 25 a 120 °C. Los resultados obtenidos para los componentes y la mezcla M01050, se resumen en la tabla 4.

TABLA 4. RESULTADOS DE LOS ENSAYOS DE DMTA PARA LOS COMPONENTES Y EL SISTEMA M01050^A

Compuesto	Transición térmica α (Tg) (°C)
P6DMLT	95
M01050	86
P6STE ₁₀ A ₉₀	81

^a Ensayos realizados con probetas rectangulares a frecuencia de 1 Hz, velocidad de calentamiento de 2 °C min⁻¹ y en atmósfera de nitrógeno

En las figuras 6 y 7 se muestra la variación del módulo de almacenamiento (E') y la tangente de pérdidas (tan δ) en función de la temperatura para los componentes y la mezcla M01050. Aquí se observa con mayor claridad que la Tg es única, lo que significa miscibilidad en el sistema.

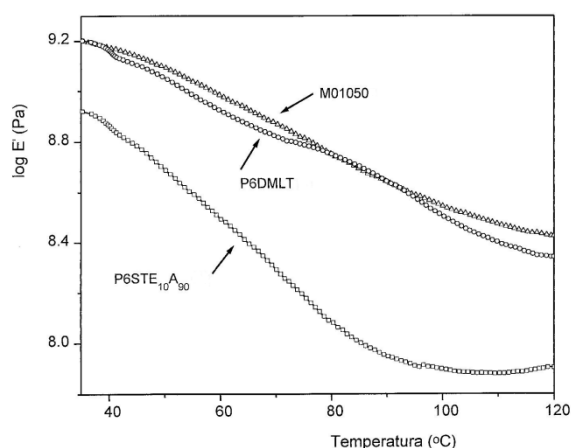


Fig. 6. Variación de E' con la temperatura para P6DMLT, M01050 y P6STE₁₀A₉₀

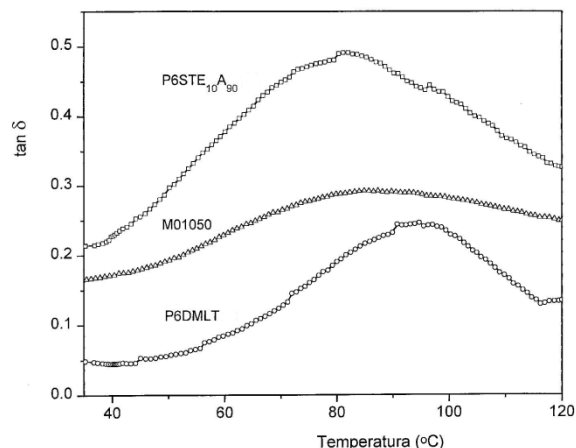


Fig. 7. Variación de la $\tan \delta$ con la temperatura para los componentes y la mezcla

Microscopía óptica:

A través de la microscopía óptica se distingue a un nivel casi macroscópico, la homogeneidad de las películas de las mezclas que se obtuvieron por evaporación del disolvente. En la figura 8 se muestran las microfotografías de los sistemas obtenidos a partir de la poliamida P6DMLT y la poliesteramida P6STE₁₀A₉₀.

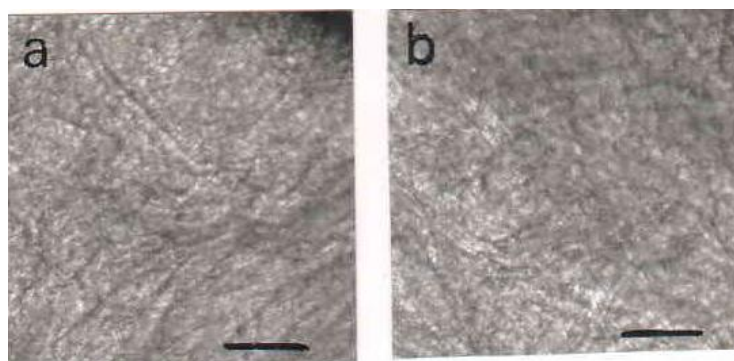


Fig. 8. Microfotografías de las mezclas obtenidas a partir de la poliamida P6DMLT y la poliesteramida P6STE₁₀A₉₀: a) M01050; b) M01075. Barra de escala equivalente a 250 μm

Higroscopicidad:

Previamente a la determinación de las propiedades mecánicas de las mezclas, se realizó el estudio de la higroscopicidad en los sistemas estudiados. En la tabla 5 se resumen los datos correspondientes a la cantidad de agua que absorben los componentes y las mezclas cuando son expuestos en condiciones reguladas de humedad y temperatura.

TABLA 5. PORCIENTO DE AGUA ABSORBIDA POR LOS COMPONENTES Y LAS MEZCLAS EN CONDICIONES REGULADAS^a

Polímero	Tiempo de exposición (h-s) y agua absorbida (%)						
	1	8	12	24	48	72	120
P6DMLT	1,43	2,24	2,54	3,04	3,44	3,54	3,54
M01075	0,64	1,34	1,85	2,07	2,17	2,26	2,26
M01050	0,62	1,17	1,45	1,93	1,98	2,01	2,01
P6STE ₁₀ A ₉₀	0,74	1,19	1,55	1,80	1,91	1,94	1,94

^aA temperatura de 23 °C y humedad relativa del 55 %.

Las curvas de absorción de humedad en función del tiempo de exposición de las probetas, se muestran en la figura 9. Tanto en los componentes como en las mezclas, la absorción de agua es rápida, alcanzando un 95 % de saturación a las 24 h. Llama la atención que las curvas no se distribuyen proporcionalmente al contenido en éster, sino que las mezclas son prácticamente equivalentes a la poliesteramida, en lo que se refiere a la absorción de humedad.

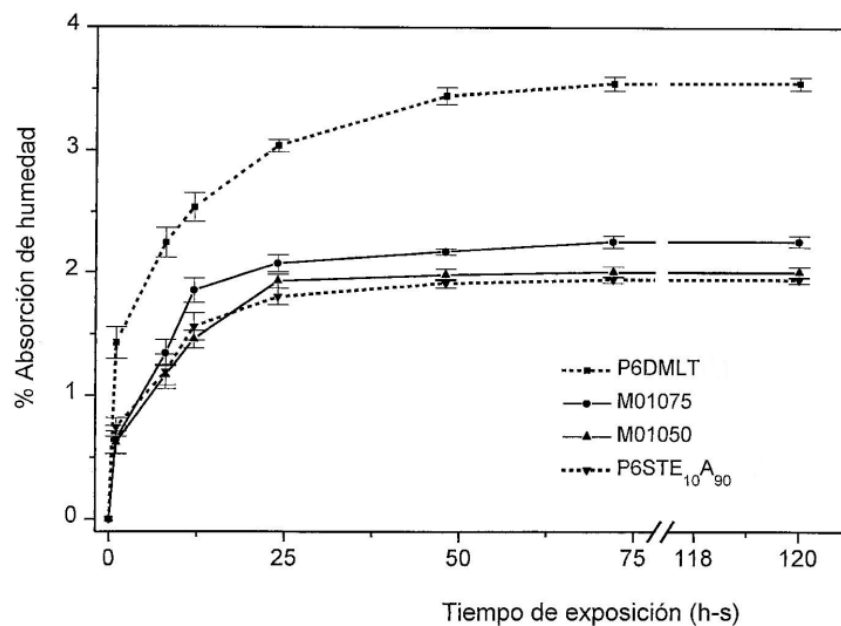


Fig. 9. Curvas de absorción de humedad para los componentes y las mezclas M01075 y M01050

Propiedades mecánicas de las mezclas en seco y húmedo

Las propiedades mecánicas tensión máxima (σ_m), módulo de elasticidad (E) y deformación a rotura (ϵ_m) en seco y húmedo para los componentes y las mezclas, se muestran en la tabla 6.

TABLA 6. PROPIEDADES MECÁNICAS EN SECO Y HÚMEDO PARA LOS COMPONENTES Y LAS MEZCLAS

Polímero	σ_m (MPa)		E (MPa)		ε_m (%)	
	S	H	S	H	S	H
P6DMLT	63	43	1 800	1 300	60	130
M01050	67	38	2 000	1 300	55	115
M01075	69	46	2 100	1 600	95	140
P6STE ₁₀ A ₉₀	49	32	1 300	800	110	195

S: probetas secas hasta peso constante

H: probetas expuestas en condiciones reguladas de humedad y temperatura durante 24 h

Para los sistemas estudiados, el módulo elástico y la tensión máxima en seco aumentan, aunque poco, en relación con los polímeros de partida; las mezclas secas muestran mayor resistencia y tenacidad que los componentes. Respecto a la deformación a rotura, los valores de las mezclas se encuentran, aproximadamente, entre las de los componentes.

Con relación a las propiedades mecánicas en húmedo, el efecto plastificante del agua es menos acusado en las mezclas que en la poliésteramida, evidenciándose una menor influencia de la humedad ambiental en las propiedades mecánicas de las mezclas respecto a las que presentan los polímeros de partida. Entre 2 y 5 días de exposición, aunque la deformación a rotura aumenta, el módulo elástico y la tensión máxima no han caído tan drásticamente.

Conclusiones

Se realizó la caracterización y el estudio de las propiedades de mezclas obtenidas a partir de poliamidas y poliésteramidas derivadas de los ácidos tartárico y succínico. Las mezclas secas poseen mayor resistencia y tenacidad que los componentes, evidenciándose una menor influencia de la humedad ambiental en sus prestaciones mecánicas respecto a la que presentan los polímeros de partida. Mediante el estudio del comportamiento térmico se demostró que las mezclas tienen una transición vítrea única, intermedia entre la de sus componentes puros, lo que indica miscibilidad en estos sistemas.

Referencias bibliográficas

1. ROBESON, L. M. *Polymer Blends*. A Comprehensive Review. Ed. Carl Hanser Verlag Gmbh & Co. Munich, Alemania, 2007. ISBN: 978-3-446-22569-5.

2. UTRACKI, L. A. *Polymeralloys and blends: thermodynamics and rheology*. Ed. Carl Hanser Verlag. Munich, Alemania, 1989. ISBN: 3446142002.
3. BOU, J. J. Síntesis y caracterización de poliamidas derivadas del ácido tartárico. Tesis Doctoral, Universidad Politécnica de Cataluña, España, 1994. Disponible en: <https://upcommons.upc.edu/bitstream/handle/2117/93784/TJBS3de3.pdf>
4. VIVAS DE MEFTAHI, M.; FRÉCHET, J. M. J. “Study of the compatibility of blends of polymers and copolymers containing styrene, 4-hydroxystyrene and 4-vinylpyridine”. *Polymer*. 1988, **29**, 477-482. ISSN: 0032-3861
5. CHAN, C. H., KUMMERLÖWE, C., KAMMER, H. W. (). “Crystallization and melting behavior of Poly(3-hydroxybutyrate)-based blends”. *Macromol. Chem. Phys.* 2004, **205**, 664–675. ISSN: 1022-1352
6. ZHANG, K., MOHANTY, A. K., MISRA, M. “Fully biodegradable and biorenewable ternary blends from Polylactide, Poly(3-hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) and Poly(butylene succinate) with balanced properties”. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2012, **4**, 3091–3101. ISSN:1566-2543
7. PACHEKOSKI, W. M.; MARCONDES AGNELLI, J. A.; BELEM, L. P. “Thermal, mechanical and morphological properties of Poly(hydroxybutyrate) and Polypropylene blends after processing”. *Materials Research*. 2009, **12** (2), 159-164. ISSN: 1516-1439
8. OLABISI, O. “Interpretations of polymer-polymer miscibility”. *Journal of Chemical Education*. 1981, **58** (11), 944-950. ISSN: 0021-9584
9. LEE, J. C.; TAZAWA, H.; IKEHARA, T.; NISHI, T. “Miscibility and crystallization behavior of Poly(butylene succinate) and Poly(vinylidene fluoride)”. *Polymer Journal*. 1998, **30** (4), 327-339. ISSN: 0032-3861
10. PEIXIANG XING, L. D. *et. al.* “Miscibility and crystallization of Poly(β -hydroxybutyrate) and Poly(p-vinylphenol) blends”. *Macromolecules*. 1997, **30**, 2726-2733. ISSN: 0024-9297
11. PAPAGEORGIOU, G. Z.; GRIGORIADOU, I.; ANDRIOTIS, E.; BIKIARIS, D. N.; PANAYIOTOU, C. “Miscibility and properties of new Poly(propylene succinate)/Poly(4-vinylphenol) blends”. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2013, **52**, 11948–11955. ISSN: 0888-5885

12. XINYA, L.; WEISS, R. A. "Relationship between the glass transition temperature and the interaction parameter of miscible binary polymer blends". *Macromolecules*. 1992, **25**, 3242-3246. ISSN: 0024-9297
13. KUO, S. W.; CHANG, F. C. "Studies of miscibility behavior and hydrogen bonding in blends of Poly(vinylphenol) and Poly(vinylpyrrolidone)". *Macromolecules*. 2001, **34**, 5224-5228. ISSN: 0024-9297
14. SCHNEIDER, H. A. "Glass transition behavior of compatible polymer blends". *Polymer*. 1989, **30**, 771-779. ISSN: 0032-3861
15. KRAUSE, S. "Compatible polymers". En: BRANDRUP, J. *et al.* *Polymer handbook*. New York: Wiley, 1989, pp. 347-370. ISBN: 0-471-81244-7.
16. FOX, D.; ALLEN, R. B. "Compatibility". En: BEACH, W. F. *et al.* *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. New York: John Wiley & Sons. vol. 3, 1989, pp. 758-775. ISBN: 0471887897
17. CHAN, C. H.; KAMMER, H. W. (). "Thermal properties of blends comprising poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) and epoxidized natural rubber". *Polym. Bull.* 2009, **63**, 673-686. ISSN: 0170-0839
18. BUTHAINA, A. I.; KARRER M. K. "Influence of polymer blending on mechanical and thermal properties". *Modern Applied Science*. 2010, **4** (9), 157-161. ISSN: 1913-1852
19. KANG, T-K. *et al.* "Properties of Poly(Butylene terephthalate)/functionalized polyolefin blends". *Polymer Engineering and Science*. 1997, **37** (3), 603-614. ISSN:1548-2634
20. VAIDYA, U. R.; BHATTACHARYA, M.; ZHANG, D. "Effect of processing on the dynamic mechanical properties of starch and anhydride polymer blends". *Polymer*. 1995, **36** (6), 1179-1188. ISSN: 0032-3861
21. ELLIS, T. S. "Influence of structure on phase behavior of polyamide blends". *Macromolecules*. 1991, **24** (13), 3845-3852. ISSN: 0024-9297
22. ELLIS, T. S. "[Mixing relationships in aliphatic polyamide blends](#)". *Polymer*. 1992, **33** (7), 1469-1476. ISSN: 0032-3861

23. ELLIS, T. S. "[Miscibility of polyamideblends: effects of configuration](#)". *Polymer*. 1995, **36** (20), 3919-3926. ISSN: 0032-3861
24. TURI, E. A. *Thermal Characterization of Polymeric Materials*. 2nd Edition. New York: Academic Press, 1997. ISBN: 0127037837
25. COUCHMAN, P. R. "Compositional Variation of Glass-Transition Temperatures. 2. Application of the Thermodynamic Theory to Compatible Polymer Blends". *Macromolecules*. 1978, **11** (6), 1156-1161. ISSN: 0024-9297
26. ELIAS, H. G.; SCHUMACHER, R. "Über das Lösungsverhalten von Nylon 6,6". *Makromolekulare Chemie*. 1964, **76**, 23-53. ISSN: 1521-3900
27. ASTM D3418-15: Standard Test Method for Transition Temperatures and Enthalpies of Fusion and Crystallization of Polymers by Differential Scanning Calorimetry. ASTM International. West Conshohocken, PA, 2015.
28. ASTM D882-12: Standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting. American Society for Testing and Materials. ASTM International West Conshohocken, PA, 2012.
29. ASTM D1708-13: Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics by Use of Micro tensile Specimens, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2013.
30. PÉREZ RODRÍGUEZ, A.; ALLA, A.; FERNÁNDEZ SANTÍN, J. M.; MUÑOZ GUERRA, S. "Poly (ester amide)s derived from tartaric and succinic acids: changes in structure and properties upon hydrolytic degradation". *Journal of Applied Polymer Science*. 2000, **78**, 486-494. ISSN: 0021-8995