

# REVISTA TECNICA

DE LA FACULTAD DE INGENIERIA  
UNIVERSIDAD DEL ZULIA

MARACAIBO - VENEZUELA



Una Revista Internacional Arbitrada  
que está indizada en las publicaciones  
de referencia y comentarios:

- Science Citation Index (SCIExpanded)
- Compendex
- Chemical Abstracts
- Metal Abstracts
- World Aluminium Abstracts
- Mathematical Reviews
- Petroleum Abstracts
- Zentralblatt Für Mathematik
- Current Mathematical Publications
- MathSci (online database)
- Revenct
- Materials Information
- Periódica
- Actualidad Iberoamericana

## Synthesis, characterization and properties of the 7,m nylons

**Ángel Tomás Pérez Rodríguez, Marian Pérez Pérez, José María Fernández Santín**

*Grupo de Investigación de Materiales y Ambiente. Dpto. Física-Química. Facultad de Ciencias Agropecuarias. Universidad de Holguín. Cuba. E-mail: aperez@facing.uho.edu.cu ; Dpto. Ing. Industrial. Facultad de Ing. Industrial y Turismo. Universidad de Holguín. Cuba. E-mail: marian.perez@facii.uho.edu.cu ; Dpto. Ing. Química. ETSIIB. Universidad Politécnica de Cataluña. Diagonal 647. Barcelona 08028. España. E-mail: jose.m.fernandez@upc.edu*  
*Autor de correspondencia: aperez@facing.uho.edu.cu*

### Abstract

This work is a part of the investigations associated to the study of odd-odd polyamides (n,m) obtained by means of the interfacial polycondensation with agitation starting from diamines and commercial dichloro acids. In this article the results obtained for the 7,m nylons (m=5; 7; 9) are shown. The investigation has been developed in the characterization and synthesis areas, centering the objective on the analysis of the properties of these polymers for their foreseeable implementation in the electronic sector due to the active electric properties they possess. As results, the following ones stand out: the nylons 7,m are procesable by fusion, they possess high thermal stability and can be obtained with high cristalinity by slow cooling of the melt. The films of the 7.7 and 7.9 nylons are operable and possess acceptable mechanical characteristics, absorbing up to 1,3% of water when exposed to an environment regulated to 23 °C and 55% of relative humidity.

**Keywords:** 7,m Nylons; synthesis; characterization; properties.

## Síntesis, caracterización y propiedades de nylons 7,m

### Resumen

El trabajo forma parte de investigaciones asociadas al estudio de poliamidas impar-impar (n,m) obtenidas mediante policondensación interfacial con agitación a partir de diaminas y dicloruros de ácido comerciales. En el presente artículo, se muestran los resultados que se obtuvieron con los nylons 7,m (m=5; 7; 9). La investigación se ha desarrollado en las áreas de síntesis y caracterización, centrando nuestro objetivo en el análisis de las propiedades de estos polímeros por su previsible utilización en el campo de la electrónica debido a las propiedades eléctricas activas que poseen. Como resultados se destacan los siguientes: los nylons 7,m 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 7,7 y 7,9 son manipulables y poseen características mecánicas aceptables, absorbiendo hasta 1,3% de agua cuando se exponen en ambiente regulado a 23 °C y 55% de humedad relativa.

**Palabras clave:** Nylons 7,m; síntesis; caracterización; propiedades.

### Introducción

Un grupo de polímeros de especial interés técnico lo constituyen las poliamidas [1]; en muestras de éstas convenientemente polarizadas, se puede generar un momento dipolar que derivaría en propiedades eléctricas de tipo activo. En este contexto, los nylons impar-impar (n,m) presentan un notable interés por la posibilidad de

encontrar en ellos una forma de organización estructural que implique una o más direcciones de puentes de hidrógeno [2, 3, 4, 5], lo que favorece la generación de un gran momento dipolar motivando, en las últimas décadas, su investigación como materiales ferroeléctricos [6, 7]. Dado que esta aplicación requiere de películas delgadas y bajo tensión se entiende que el estudio precisa, además de la caracterización, de un conocimiento adecuado de las características térmicas, estructurales, mecánicas y

de absorción de humedad, lo que constituye el objetivo del presente trabajo. Para cumplir este propósito, se han obtenido un grupo de poliamidas impar-impar a partir de la 1,7- diamina-heptano y diácidos de 5, 7 y 9 átomos de carbono, realizando las siguientes tareas:

Síntesis y caracterización de los nylons 7,5; 7,7 y 7,9. 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.

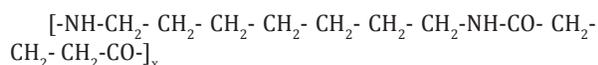
### Fundamentación teórica

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). Para obtener los nylons impar-impar a escala de laboratorio generalmente se utiliza la policondensación en disolución o interfacial a temperaturas moderadas [5, 8]; el polímero se forma 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 [9]; 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), siendo la unidad estructural:

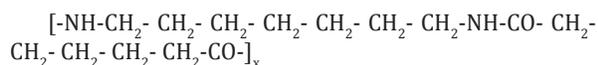


La unidad repetida de cada nylon se representa de la siguiente forma:

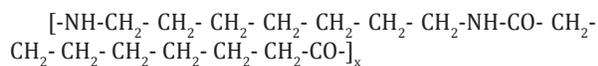
Nylon 7,5:



Nylon 7,7:



Nylon 7,9:



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, son de gran importancia los análisis de la estructura cristalina, marcando una pauta importante los estudios realizados por Bunn y

Garner [10], Kinoshita [11, 12], Miyake [13], Matsubara [14] y Magill [15].

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. 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  $\gamma$  los planos amida han girado unos 60°. La posibilidad de encontrar los puentes de hidrógeno en dos direcciones [2], está 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 7,m se caracterizaron mediante espectroscopía de infrarrojo (IR) y resonancia magnética nuclear (RMN), calculando 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:** Mediante polimerización interfacial con agitación y a temperatura ambiente, se obtuvieron las poliamidas impar-impar. Los monómeros utilizados y los nylons 7,m obtenidos, se muestran en la tabla 1.

Tabla 1.  
Monómeros utilizados y nylons 7,m obtenidos.

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

**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 1 a 0,35%. El peso molecular se calculó a partir de la medida

de la viscosidad intrínseca, aplicando los parámetros  $K=3,52 \cdot 10^{-3} \text{ dl g}^{-1}$  y  $a=0,551$  para el nylon 6,6 en DCA y utilizando la fórmula de Mark-Houwink [16]

$$[\eta] = K Ma \quad (1)$$

donde  $K$  ( $\text{dl g}^{-1}$ ) y  $a$  (adimensional), dependen de la naturaleza del polímero y del solvente y de la temperatura.

#### ***Espectroscopía de infrarrojo (IR):***

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.

#### ***Espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN):***

Los espectros de RMN de protón para las poliamidas impar-impar, se hicieron en un aparato Bruker AMX-300 operando a 300,13 MHz y temperatura ambiente. Se usaron disoluciones limpias a concentración de 2-5  $\text{mg ml}^{-1}$  y se añadió tetrametilsilano (TMS) disuelto en cloroformo deuterado como referencia. Se utilizó como disolvente ácido trifluoroacético (TFA) a 23 °C.

***Calorimetría diferencial de barrido (DSC):*** Se han utilizado aparatos Perkin-Elmer DSC-6 Pyris-1 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 film y el polvo de la síntesis, registrando un primer barrido a una velocidad de 20 °C  $\text{min}^{-1}$ . Inmediatamente después de la fusión, se procede al enfriamiento lento de la muestra (10 °C  $\text{min}^{-1}$ ), pudiéndose 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 ( $T_g$ ), se realiza un segundo barrido a la misma velocidad que el primero, seguido de un enfriamiento rápido a la máxima velocidad que permite el calorímetro y un tercer calentamiento a 40 °C  $\text{min}^{-1}$ . 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  $T_g$  es difícil de observar.

**Difracción de rayos-X:** La difracción de rayos-X constituye uno de los métodos más ampliamente utilizado en el estudio y resolución de estructuras cristalinas de polímeros. El sistema más utilizado para el registro de la difracción es el fotográfico sobre película plana o cilíndrica. Las cámaras de geometría plana poseen un diseño sencillo, y las que se encuentran disponibles en nuestro laboratorio son del tipo Statton (W. H. Warhus, Co.), poseen

colimadores de orificio intercambiables en función de la resolución angular deseada, 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, compactándose dentro del capilar y colocándolo 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 orientándolas 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 han formado películas por enfriamiento del fundido. Controlando la velocidad de enfriamiento se puede intervenir en la morfología de la muestra, especialmente el tamaño de esferulita y el grado de cristalinidad. Las películas se han formado en un molde preparado con hojas plegadas de papel de aluminio 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, aplicando 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. 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 ya están previsiblemente secos y se trata de mantenerlos así. Para ello se han mantenido en desecador bajo vacío a temperatura ambiente o inferior a 50 °C.

**Higroscopicidad:** 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: La evaluación de la capacidad de un material para soportar cargas y deformarse cuando se encuentra bajo tensión permite caracterizar, desde un punto de vista mecánico, a un determinado polímero. El ensayo de tracción es probablemente el más utilizado, por la visión de conjunto que da sobre las características mecánicas del material.

Los ensayos de tracción se llevaron a cabo en un minitensiómetro Miniature Materials Tester (Minimat)

de Polymer Laboratories a temperatura y humedad determinadas. Para los ensayos se utilizaron las normas ASTM D882 y D1708 procurando ceñirnos 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 está 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, amplificando 10 veces y verificando 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. Los ensayos de tracción se llevaron a cabo con más de cinco probetas realizándolos 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 la tensión máxima ( $\sigma_m$ , en MPa), módulo de elasticidad (E, en MPa) y deformación a rotura ( $\epsilon_m$ , en %).

## Resultados y su discusión

### Síntesis y caracterización físico-química de los nylons 7,m

Los nylons 7,m se obtuvieron por policondensación interfacial con agitación a partir de la 1,7- diaminoheptano y los dicloruros de ácido comerciales mostrados en la tabla 1.

El peso molecular, Mv, se calculó a partir de la medida de la viscosidad intrínseca, aplicando 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>	Mv 10 <sup>-3</sup> <sup>b</sup>	Rendimiento (%) <sup>c</sup>
7,5	0,44	6,3	42
7,7	0,51	8,1	56
7,9	0,65	12,8	56

<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 7,7 y 7,9 y los peores con el 7,5.

Esto se debe a que los dicloruros son tanto más lábiles frente a la humedad cuanto menor es el número de metilenos, lo que influye negativamente en la reacción de policondensación y en el tamaño de la cadena. La baja viscosidad que muestra el nylon 7,5 es un factor limitante para la conformación de películas flexibles tanto a partir de la disolución como por fundido, como se verá más adelante.

#### *Espectroscopía de IR y RMN:*

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

Tabla 3.  
Bandas características de IR (cm<sup>-1</sup>) para los nylons 7,m

Nylon	Amida A	Amida B	C-H st as	C-H st si	amida I	amida II	amida III	amida V	amida VI
7,5	3296	3089	2920	2852	1638	1558	1300	723	593
7,7	3289	3094	2925	2855	1638	1560	1262	722	-
7,9	3291	3095	2923	2854	1638	1560	1270	724	622

Los nylons obtenidos muestran las bandas características que aparecen en las poliamidas. Destaca la posición de la banda de amida V, entre 722 y 724 cm<sup>-1</sup>, lo cual es atribuible a la conformación propia de la forma g en estos polímeros.

Tabla 4.  
Desplazamientos químicos de RMN 1H en los nylonsa

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
7,5	2,76	2,17	-	3,49	1,69	1,43	8,13
7,7	2,74	1,84	1,56	3,56	1,72	1,44	8,72
7,9	2,75	1,77	1,45	3,59	1,77	1,45	8,78

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

a, b y g, parámetros que corresponden al desplazamiento químico de RMN  $^1\text{H}$  del primer, segundo y tercer metileno de la unidad del diácido según la unidad repetida de cada nylon.

a; c; d- parámetros que corresponden al desplazamiento del primer, segundo y tercer metileno de la unidad de la diamina, según la unidad repetida de cada nylon.

e- parámetro que corresponde al desplazamiento químico correspondiente al NH, 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 7,5 aparecen dos señales a 6,7 y 3,3 ppm, que se interpretan 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) realizando 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

Tabla 5.  
Resultados del análisis calorimétrico de los nylons 7,m

Nylons	$T_m^a$ (°C)	$\Delta H^m$ (cal g <sup>-1</sup> )	$T_c^b$ (°C)	$\Delta H^c$ (cal g <sup>-1</sup> )	$T_m^c$ (°C)	$\Delta H^m$ (cal g <sup>-1</sup> )	$T_c^d$ (°C)	$\Delta H^c$ (cal g <sup>-1</sup> )
7,5	229	14,4	215	11,1	229	14,4	215	11,1
7,7	214	14,5	190	10,2	211	15,7	190	10,3
7,9	178/198	13,5	167	12,5	185/196	11,5	167	12,7

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>

$T_m$ - Temperatura de fusión;  $T_c$ - Temperatura de cristalización

$\Delta H_m$  y  $\Delta H_c$ - Entalpía de fusión y cristalización, respectivamente, calculadas en los barridos de calentamiento y enfriamiento.

los dobles picos observados, que se corresponden con dominios cristalinos diferentes).

Las  $T_g$  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 que se aprecia en las poliamidas alifáticas lineales y que se encuentra entre 50 y 70 °C. El análisis calorimétrico nos muestra tres aspectos importantes a tener en consideración para el trabajo con estos productos: en primer lugar, la estabilidad térmica que presentan; en segundo orden, la alta cristalinidad de estos materiales asociada a los elevados valores de entalpías de fusión ( $\Delta H_m$ ); 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.

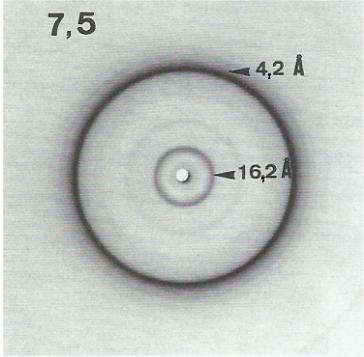
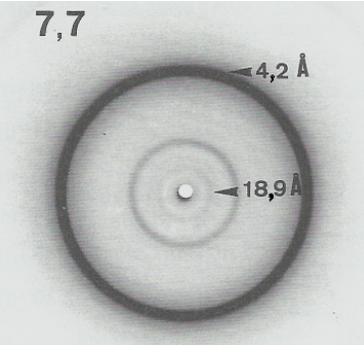
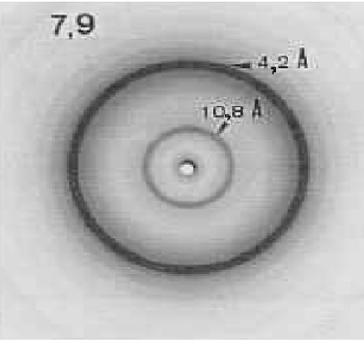
**Difracción de rayos-X:** La difracción de rayos-X se realizó con el polvo de la síntesis y con películas obtenidas por enfriamiento lento del fundido. En ambos

casos se obtienen diagramas de polvo similares, en cuanto a aspecto y espaciados se refiere.

En la tabla 6 aparecen los espaciados observados ( $d_{obs}$  en Å) que expresan las distancias entre los planos cristalográficos del material 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, y que se atribuye a la forma g de las poliamidas [10; 11; 12]. Por otra parte, el espaciado más interno es indicativo de un período de repetición propio de una conformación ligeramente contraída. En el caso del nylon 7,9 se aprecia una reflexión de intensidad media, a 10,8 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 g, 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 7,m

Nylon	dobs. (s)	dobs. (f)	Foto del diagrama de rayos-X
7,5	16,22 (m)	16,23 (m)	
	8,19 (d)	8,10 (m)	
	5,55 (md)	5,39 (md)	
	4,15 (mf)	4,19 (mf)	
	-	3,82 (md)	
	-	3,60 (md)	
	-	3,32 (md)	
7,7	18,84 (md)	18,90 (d)	
	9,40 (f)	9,47 (m)	
	6,41 (md)	6,37 (md)	
	4,13 (mf)	4,19 (mf)	
	2,43 (d)	2,44 (m)	
	-	2,30 (md)	
7,9	10,76 (m)	10,79 (m)	
	4,16 (mf)	4,18 (mf)	
	3,53 (d)	3,58 (d)	
	-	3,31 (d)	
	-	3,04 (md)	
	-	2,74 (md)	
	2,40 (md)	2,40 (d)	

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.

d<sub>obs.</sub> - espaciados observados; expresan las distancias entre los planos cristalográficos del material difractado.

## Evaluación de las propiedades mecánicas

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

Las películas se prepararon por evaporación del disolvente a partir de disoluciones concentradas del polímero en ácido fórmico y por moldeo por prensado en caliente. Por evaporación del disolvente no se lograron películas del nylon 7,5 y las que se obtuvieron en los demás casos, resultaron ser demasiado frágiles y quebradizas, siendo imposible su utilización en la preparación de muestras para las medidas de las propiedades. Por fusión se prepararon películas semicristalinas, sin embargo las obtenidas a partir del nylon 7,5 se mostraron demasiado frágiles en contraposición a las del 7,7 y 7,9 que resultaron ser flexibles y adecuadas al estudio de las propiedades. Estos resultados indican que la viscosidad intrínseca es el factor limitante en la formación de películas delgadas a partir de estos polímeros, existiendo un valor límite para la misma por debajo del cual resulta imposible la obtención de éstas; en nuestro caso, 0,50 dL g<sup>-1</sup>. Con el objetivo de comparar los resultados en cuanto a evaluación de prestaciones mecánicas se refiere, se prepararon películas por fusión de los nylons comerciales 6 y 11, que se ensayaron en condiciones similares a las de los nylons 7,m.

### Higroscopicidad

La higroscopicidad (%) se determinó para los nylons 7,7 y 7,9. 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  
% 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	
7,7	0,2	0,3	0,3	0,4	0,5	0,7	0,9	1,1	1,2	1,2	1,2	
7,9	0,1	0,2	0,3	0,3	0,4	0,7	0,8	1,1	1,3	1,3	1,3	

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

La capacidad de absorción de agua en los nylons (absorben entre 1,2 y 1,3% a 90 días de exposición), disminuye en la medida que aumenta el número de metilenos, produciéndose 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 alcanzan

entre los 55 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 7,7 y 7,9

El estudio del comportamiento mecánico de los nylons 7,7 y 7,9 se realizó mediante ensayos de tracción con probetas cortadas de los films semicristalinos, preparados por fusión y enfriamiento lento. Para comparación se realizaron ensayos similares y en iguales condiciones con los nylons 6 y 11. Los resultados (tabla 8) muestran valores aceptables de las propiedades: módulo y tensión máxima algo superiores a los del nylon 11 e incluso a los del nylon 6. Sin embargo son más frágiles, según se deduce de los valores del alargamiento a la rotura; la alta cristalinidad de las películas es el factor que influye en los valores reducidos del alargamiento a rotura.

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

Nylon	$\sigma_m$ (Mpa)	E (Mpa)	$\epsilon_m$ (%)
7,7	55 ±2,71	850 ±7,90	15 ±1,58
7,9	60 ±3,63	950 ±5,70	20 ±2,40
6	50 ±2,88	900 ±6,52	55 ±2,17
11	40 ±1,30	860 ±4,18	95 ±1,32

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

$s_m$  – Tensión máxima; E - Módulo elástico;  $e_m$  – Alargamiento a rotura.

## Conclusiones

Las películas del nylon 7,5 son frágiles, sin embargo las del 7,7 y 7,9 son manipulables y poseen aceptables propiedades mecánicas por lo que puede implementarse el estudio de sus propiedades eléctricas activas.

Los nylons son procesables por fusión, tienen 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 g de las poliamidas, lo que

concuera con la apreciación realizada a partir de los datos de IR.

La absorción de humedad de estos materiales es de 1,3% a 90 días de exposición en ambiente regulado (23 °C y 55% de humedad relativa).

### Referencias bibliográficas

- [1] Marchildon K.: "Polyamides - still strong after seventy years". *Macromolecular Reaction Engineering*, Vol. 5 (2011) 22-54.
- [2] Navarro E., Alemán C., Subirana J. A., Puiggalí J. "On the crystal structure of Nylon 55". *Macromolecules*, Vol. 29 (1996) 5406-5415.
- [3] Xiaowen C., Deyue Y., Dan X.: "Synthesis and characterization of novel polyamides based on tridecanedioic acid: Nylons 3 13, 6 13, 7 13, 9 13, 10 13, 11 13". *E-Polymers*, Vol. 4 (2004) 784-792. DOI: 10.1515/epoly.2004.4.1.784. <http://www.degruyter.com/view/j/epoly.2004.4.issue1/epoly.2004.4.1.784/epoly.2004.4.1.784.xml>
- [4] Tao J., Mingyong L., Peng F., Yudong W., Yunli F., Qingxiang Z.: "Melting behavior, isothermal and nonisothermal crystallization kinetics of Nylon 11 11". *Polymer Engineering and Science*, Vol. 49 (2009) 1366-1374.
- [5] Pérez-Rodríguez A. T., Ferrás-Santiesteban E., Pérez-Pérez M., Fernández-Santín J. M.: "Síntesis, caracterización y propiedades de nylons 5,m". *Revista Cubana de Química*, Vol. XXVI, No. 3 (2014) 166-180
- [6] Murata, Y., Tsunashima, K., Umemura, J., Koizumi, N. "Ferroelectric properties of polyamides consisting of hepta- and nonamethylenediamines". *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*. Vol. 5, No. 1 (1998) 96-102.
- [7] Shaobing L., Zhe C., Peng F., Mingyong L., Lingli Z., Shaopeng L., Qingxiang Z.: "Ferroelectric behavior and polarization mechanism in odd-odd Polyamide 11,11". *Journal of Polymer Science*, Vol. 52 (2014) 1094-1099.
- [8] Coffman D. D., Berchet G. J., Peterson W. R., and Spahagel, E. "Polymeric amides from diamines and dibasic acids". *Journal of Polymer Science*, Vol. 2, No. 3 (1947) 306-313.
- [9] Morgan P. W. "Interfacial polymerization". In: *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Wiley Interscience Publications, Second Edition, Vol. 8 (1987) 221-236.
- [10] Bunn C. W., Garner E. V.: "The crystal structures of two polyamides (nylons)". *Proc. Roy. Soc. A*, Vol. 189, London (1947) 39-67.
- [11] Kinoshita Y.: "An investigation of the structures of polyamide series". *Makromolekulare Chem.* Vol. 33 (1959) 1-20.
- [12] Kinoshita Y.: "The crystal structure of polyheptamethylene pimelamide (Nylon 77)". *Makromolekulare Chem.*, Vol. 33 (1959) 21-31.
- [13] Miyake A.: "Infrared spectra and crystal structures of polyamides". *Journal of Polymer Science*, Vol. XLIV (1960) 223-232.
- [14] Matsubara I.: "Lower-frequency infrared spectra (800-200 cm<sup>-1</sup>) and structures of polyamides". *Polymer Letters*, Vol. 4 (1966) 47-53.
- [15] Magill J. H.: "Formation of spherulites in polyamides. V. Odd-Odd polyamides". *Journal of Polymer Science, Part A-2*, Vol. 9 (1971) 815-827.
- [16] Elias H. G and Schumacher R.: "Über das Lösungsverhalten von Nylon 6,6". *Makromolekulare Chemie*, Vol. 76 (1964) 23-53.

Lista con la nominación de los símbolos y letras griegas utilizadas:

Å - Angström (1 Å = 10<sup>-10</sup> m = 0,1 nm):

α - Alfa: Parámetro que corresponde al desplazamiento químico de RMN <sup>1</sup>H del primer metileno de la unidad del diácido, según la unidad repetida de cada nylon

β - Beta: Parámetro que corresponde al desplazamiento químico de RMN <sup>1</sup>H del segundo metileno de la unidad del diácido, según la unidad repetida de cada nylon

γ - Gamma: Parámetro que corresponde al desplazamiento químico de RMN <sup>1</sup>H del tercer metileno de la unidad del diácido, según la unidad repetida de cada nylon

η - Eta: Viscosidad intrínseca

ε - Épsilon: Alargamiento a rotura

σ - Sigma: Tensión máxima

Recibido el 13 de Enero de 2016  
En forma revisada el 26 de Septiembre de 2016



UNIVERSIDAD  
DEL ZULIA

---

## **REVISTA TECNICA**

DE LA FACULTAD DE INGENIERIA  
UNIVERSIDAD DEL ZULIA

**Vol. 39. N°3, Diciembre 2016**\_\_\_\_\_

*Esta revista fue editada en formato digital y publicada en Diciembre de 2016, por el **Fondo Editorial Serbiluz**, Universidad del Zulia. Maracaibo-Venezuela*

[www.luz.edu.ve](http://www.luz.edu.ve)  
[www.serbi.luz.edu.ve](http://www.serbi.luz.edu.ve)  
[produccioncientifica.luz.edu.ve](http://produccioncientifica.luz.edu.ve)