

TITULO: Caracterización y estudio de las propiedades térmicas de una poliamida impar (nylon 3)

TITLE: Characterization and study of the thermal properties of the odd polyamide (nylon 3)

AUTORES:

Dr. C. Ángel T. Pérez Rodríguez

Dr. C. José M. Fernández-Santín

Dr. C. Sebastián Muñoz Guerra

RESUMEN:

El trabajo se centró en la caracterización y el estudio de las propiedades térmicas de una poliamida impar, el nylon 3, debido a su potencial aplicación como material con propiedades eléctricas activas. La poli- β -alanina o nylon 3 ($-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-$)_n, es un polímero cristalino que se caracteriza por tener una elevada densidad de grupos amida y, por tanto, de puentes de hidrógeno. Su principal atractivo en el campo de la ferroelectricidad está motivado por el momento dipolar asociado a los grupos amida. El nylon 3 utilizado fue obtenido por transferencia de hidrógeno a partir de acrilamida. Las fracciones soluble e insoluble en agua se han separado por extracciones repetidas con agua caliente. Para nuestro trabajo se usó exclusivamente la fracción insoluble. La caracterización se llevó a cabo mediante viscosimetría capilar y espectroscopía IR y RMN. Para el análisis térmico se utilizaron la calorimetría diferencial de barrido y el análisis termogravimétrico en atmósfera inerte. Nuestro objetivo ha sido estudiar las condiciones necesarias para obtener películas manipulables que permitieran la evaluación de la respuesta ferroeléctrica. Como resultados cabe destacar que los filmes obtenidos son poco manipulables debido a la baja flexibilidad que poseen.

PALABRAS CLAVES: POLIAMIDA IMPAR; NYLON 3; PROPIEDADES TÉRMICAS.

ABSTRACT:

The work has focused on the characterization and study of the thermal properties of the odd polyamide (nylon 3) due to its potential application as a material with electro active properties. The poli- β -alanina or nylon 3 ($-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-$)_n, is a crystalline polymer that is characterized for having high density of amide groups therefore hydrogen bridges. Its principal attraction within the ferroelectricity's field is motivated by the dipolar moment associated to the amide groups. The nylon-3 used in the present work was obtained by transference of the hydrogen from acrylamide. The soluble and insoluble fractions in water have been separated by repeated drawings in hot water. The insoluble fraction has been used exclusively in this work. The characterization was carried out by means of viscosimetry, spectroscopy IR and nuclear magnetic resonance. For the thermal analysis the differential scanning

calorimetry and the thermogravimetric analysis were used in inert atmosphere themselves. Our objective has been to go into necessary conditions to obtain manipulable samples that permit the evaluation of the ferroelectric acceptance. Tell apart that the obtained samples offer low manipulability due to the poor flexibility they possess.

KEY WORDS: ODD POLYAMIDE; NYLON 3; THERMAL PROPERTIES.

INTRODUCCIÓN

El trabajo se ha centrado en el estudio de las propiedades térmicas de la poli-β-alanina debido a su potencial aplicación como material con propiedades eléctricas activas. El desconocimiento de las condiciones necesarias para obtener películas manipulables de nylon 3 que permitieran la evaluación de su respuesta ferroeléctrica, constituye el problema de la investigación.

La poli-β-alanina o nylon 3 $(-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-)_n$, es un polímero cristalino que se caracteriza por tener una elevada densidad de grupos amida y por tanto de puentes de hidrógeno (Masamoto, 1994, 1996). Su principal atractivo en el campo de la ferroelectricidad está motivado por el momento dipolar asociado a los grupos amida. Nuestro objetivo ha sido estudiar las condiciones térmicas necesarias para obtener películas manipulables que permitieran la evaluación de la respuesta ferroeléctrica.

MATERIALES Y METODOS.

El nylon 3 utilizado en el presente trabajo, fue obtenido por transferencia de hidrógeno a partir de acrilamida (Fernández-Santín, 1986). Las fracciones soluble e insoluble en agua se han separado por extracciones sucesivas con agua caliente. Estudios previos por resonancia magnética nuclear (RMN) de la fracción soluble, han evidenciado ramas formadas como consecuencia del propio mecanismo de la polimerización. En el presente trabajo se ha usado exclusivamente la fracción insoluble (Pérez Rodríguez, 1999).

Caracterización

Viscosimetría:

Las medidas se efectuaron en un viscosímetro capilar Cannon-Ubbelohde tipo semi-micro (modelo 150) termostatzado a 25 ± 0.1 °C en un baño de agua. Se utilizó ácido fórmico como disolvente en el rango de concentraciones 1 a 0.35%. El peso molecular (M_v) se calculó a partir de la medida de la viscosidad intrínseca, aplicando los parámetros $K = 7.84 \cdot 10^{-5} \text{ dL g}^{-1}$, $a = 0.786$ (Breslow, 1957).

Espectroscopía de infrarrojo (IR):

La detección de los grupos funcionales presentes en el polímero, es la principal aplicación de la espectroscopía infrarroja. En nuestro caso, los espectros fueron registrados en un espectrofotómetro Perkin-Elmer 2000 de tipo transformada de Fourier, a partir de películas delgadas preparadas por fusión.

Espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN):

Los núcleos de sustancias orgánicas más usuales en RMN, son los de ^1H y ^{13}C . La posición de las señales obtenidas depende, en los dos casos, del entorno electrónico. Los espectros de RMN de protón para la poliamida, se registraron en un aparato Bruker AMX-300 operando a 300.13 MHz y temperatura ambiente. Se usaron disoluciones limpias a concentración de $2\text{-}5\text{ mg ml}^{-1}$ y se añadió tetrametilsilano (TMS) disuelto en cloroformo deuterado como referencia. Se utilizó como disolvente ácido trifluoracético (TFA) a $23\text{ }^\circ\text{C}$.

RESULTADOS DEL TRABAJO:

Caracterización del nylon 3

La caracterización se llevó a cabo mediante viscosimetría capilar y espectroscopía IR y RMN (tabla 1, figuras 1 y 2). Los espectros corresponden a los esperados para la composición del producto. No hay evidencias de ramificación por RMN. La viscosidad intrínseca es adecuada para la formación de películas aunque algo baja para el hilado. Por otra parte, la solubilidad del nylon 3 se limita a los ácidos fórmico, trifluoroacético y dicloroacético, al fenol caliente y a la glicerina prácticamente a ebullición.

Tabla 1. Caracterización fisicoquímica del nylon 3.

<i>Peso Molecular</i>		<i>Espect. de RMN ^1H ^a</i>		<i>Espect. de IR ^b</i>	
$[\eta]\text{ dL g}^{-1}\text{ }^c$	$M_w\text{ }^d$	Señal	ppm	Banda	Posición (cm^{-1})
0.53	73800	NH	8.30	Amida A	3296
		β_{CH_2}	3.75	Amida B	3084
		α_{CH_2}	2.89	Amida I	1645
				Amida II	1544
				Amida III	1290
				Amida V	701

^a Realizados en ácido trifluoracético (TFA) a $23\text{ }^\circ\text{C}$

^b Obtenidos a partir de una película delgada, preparada por evaporación de ácido fórmico 90 %

^c En ácido fórmico 90 %, a $25\text{ }^\circ\text{C}$

^d Calculado aplicando la fórmula de Mark-Houwink con $K = 7.84 \cdot 10^{-5}\text{ dL g}^{-1}$, $a = 0.786$ (Breslow, 1957).

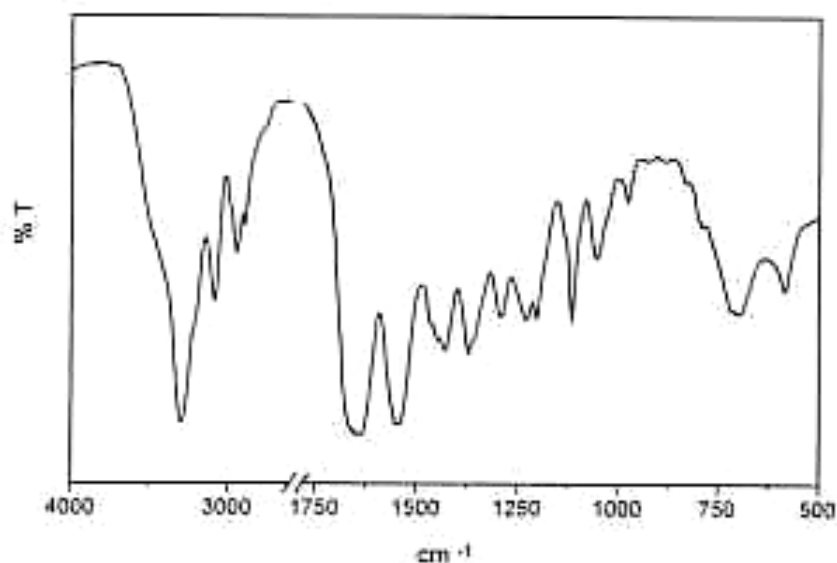


Fig. 1. Espectro de IR obtenido a partir de una película de nylon 3.

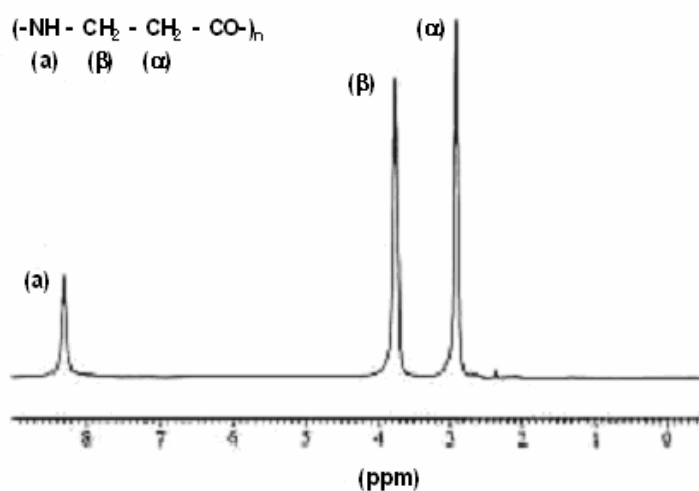


Fig 2. Espectro de RMN de protón del nylon 3 (TFA, 23 °C).

Análisis térmico

El nylon 3 funde con descomposición hacia 340 °C aunque visualmente se aprecian cambios de color desde los 250 °C. Se han llevado a cabo experiencias de DSC y termogravimetría para precisar este comportamiento y establecer los límites admisibles para tratamiento térmico de las muestras. El termograma correspondiente al primer barrido de calentamiento (fig. 3), muestra una endoterma ancha con máximo a 350 °C, un pico secundario y no recuperación de la línea base.

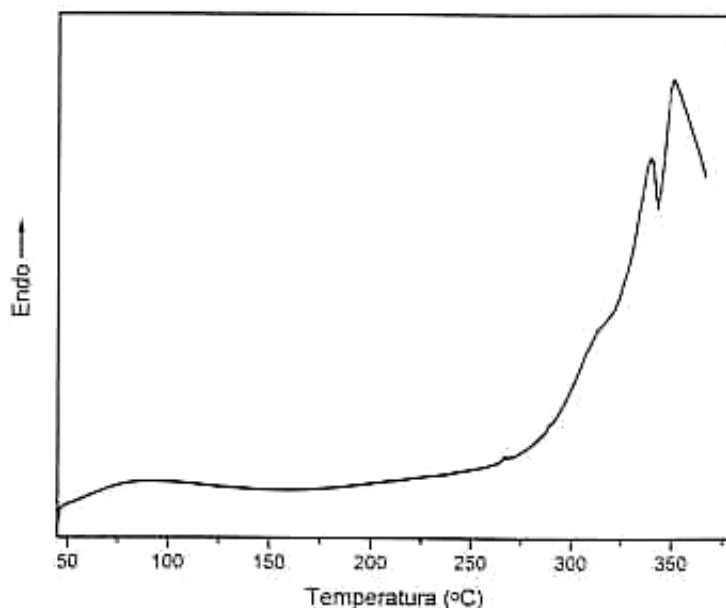


Fig. 3. Termograma correspondiente al primer barrido de calentamiento ($20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$) de una muestra de nylon 3.

En la muestra calentada se aprecia coloración a marrón oscuro e importante pérdida de peso. La termogravimetría dinámica ($10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$) en atmósfera inerte (fig. 4) muestra que la pérdida de peso se inicia a $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ y que justo después de la fusión es de 20-25%. Todo ello indica que no hay ventana apreciable para el procesado por fusión e impone la disolución como método para la preparación de películas e hilos.

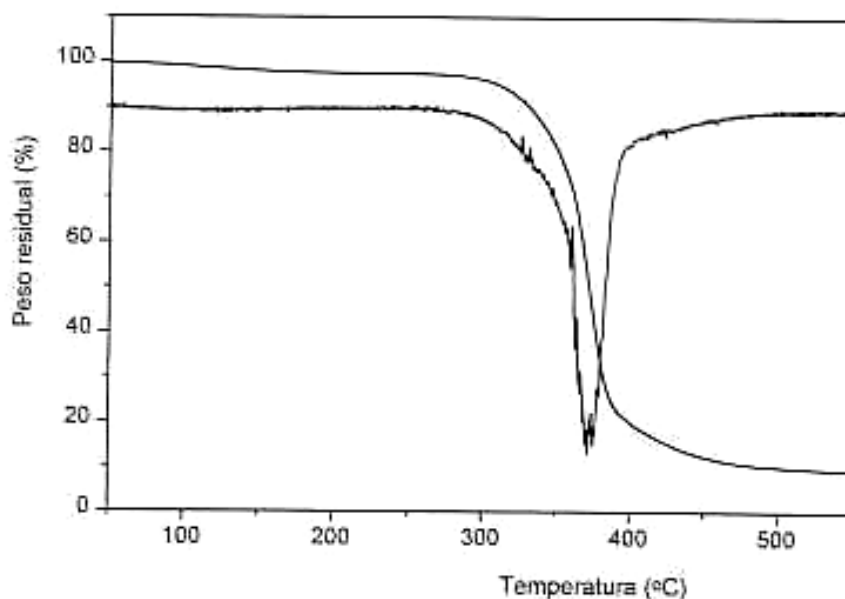


Fig. 4. Curva de TGA del nylon 3. Velocidad de calentamiento: $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$; atmósfera inerte.

Preparación de películas

Las películas se han obtenido por evaporación del disolvente a partir de disoluciones del polímero (5-15%) en ácido fórmico al 90% y en ácido trifluoroacético. Son manipulables aunque poco flexibles, por lo que se trató de mejorar este aspecto incorporando un plastificante. Como plastificantes se probaron glicerina y p-toluensulfonamida, que es sólido, en proporciones entre el 3 y el 10% en peso.

Las películas con glicerina no son consistentes, mientras que con el plastificante sólido mejora algo la flexibilidad, siendo óptima para el 7%. Sin embargo, la poca flexibilidad que poseen las muestras, limitan el uso de las mismas para las medidas de ferroelectricidad.

CONCLUSIONES:

- Se realizó la caracterización y estudio del comportamiento térmico de la poli- β -alanina. No existe ventana apreciable para el procesado del nylon 3 por fusión.
- Se han obtenido películas de nylon 3 por evaporación lenta a partir de la disolución.
- Las películas obtenidas tienen poca flexibilidad lo que limita las medidas de ferroelectricidad en las mismas.

BIBLIOGRAFÍA:

1. A novel synthesis of β -alanine. Synthesis of poli- β -alanine from Acrilamide. Breslow, D. S.... [et al.]. **Journal of American Chemistry Society**, 79: 3760-3768, 1957.
2. Fernández-Santín, José María. Estructura Cristalina de Poliamidas. Barcelona; Departamento de Ingeniería Química. Universidad Politécnica de Cataluña, 1986. 155 h. (Tesis Doctoral).
3. Masamoto, Junzo. Nylon 3. **En: Polymeric Material Enciclopedia**: Ed. by Joseph C. Salomone, CRC Press, Inc. (6), 1996. p. 4672-4679.
4. Masamoto, Junzo. Nylon 3. **En: Polymer data handbook**. Reino Unido: Ed. by James E. Mark. Oxford University Press, 1999. p. 172-176.
5. Pérez Rodríguez, Ángel. Propiedades de poliamidas, poliesteramidas y sus mezclas. Barcelona; Departamento de Ingeniería Química. Universidad Politécnica de Cataluña, 1999. 198 h. (Tesis Doctoral).

DATOS DE LOS AUTORES

Nombres:

1. Dr. C. Ángel T. Pérez Rodríguez. Profesor Titular. Grupo de Investigación de Materiales y Ambiente. Dpto. de Física-Química-Electrónica. FACING.
2. Dr. C. José M. Fernández-Santín.
3. Dr. C. Sebastián Muñoz Guerra. Catedrático de Universidad.

Correos:

aperez@facing.uho.edu.cu

Centro de trabajo:

1. Universidad de Holguín. Ave XX Aniversario, s/n. Holguín. CP 80100. Cuba.
2. Escuela Técnica Superior de Ing. Industriales de Barcelona. UPC. Diagonal 647. Barcelona 08028. España.
3. Dpto. de Ingeniería Química. Escuela Técnica Superior de Ing. Industriales de Barcelona. UPC. Diagonal 647. Barcelona 08028. España.

Fecha de recepción: 26 Marzo 2010

Fecha de aprobación: 22 Julio 2010

Fecha de publicación: 30 Septiembre 2010