

Síntesis, caracterización y propiedades de nylons 9,m / Synthesis, characterizations and properties of the 9,m nylons

Ángel Tomás Pérez-Rodríguez. aperez@facing.uho.edu.cu *

Marian Pérez-Pérez. marian.perez@facii.uho.edu.cu **

José María Fernández-Santín jose.m.fernandez@upc.edu ***

Institución de los autores

*; ** Universidad de Holguín. Cuba

*** Universidad Politécnica de Cataluña. España.

País: Cuba, España

RESUMEN

El trabajo forma parte de investigaciones asociadas al estudio de poliamidas impar-impar (n,m) obtenidas mediante policondensación interfacial con agitación a 350 rpm, a partir de diaminas y dicloruros de ácidos comerciales. En el artículo, se muestran los resultados obtenidos con los nylons 9,m (m=5; 7; 9). La investigación se ha desarrollado en las áreas de síntesis y caracterización, centrandó el 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 9,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 9,7 y 9,9 son manipulables y poseen características mecánicas aceptables, absorbiendo hasta 1,1% de agua cuando se exponen en ambiente regulado a 23 °C y 55% de humedad relativa.

PALABRAS CLAVE: NYLONS 9,M; SÍNTESIS; CARACTERIZACIÓN; PROPIEDADES; POLICONDENSACIÓN INTERFACIAL.

ABSTRACT

This work is a part of the investigations associated to the study of odd-odd polyamides (n,m) obtained by interfacial polycondensation with stir at 350 rpm

starting from diamines and commercial dichloro acids. In this article the results obtained for the 9,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 9,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 9,7 and 9,9 nylons are operable and possess acceptable mechanical characteristics, absorbing up to 1,1% of water when exposed to an environment regulated to 23 °C and 55% of relative humidity.

KEY WORDS: 9,M NYLONS; SYNTHESIS; CHARACTERIZATION; PROPERTIES

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], favoreciendo la generación de un gran momento dipolar lo que ha motivado, en las últimas décadas, su investigación como materiales ferroeléctricos [5, 6]. 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 propiedades 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 1,9- diamina-nonano y diácidos de 5, 7 y 9 átomos de carbono, realizando las siguientes tareas:

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

Para obtener los nylons impar-impar a escala de laboratorio, generalmente se utiliza la policondensación en disolución o interfacial a temperaturas moderadas [4; 7]; 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 [8]; 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 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 [9], Kinoshita [10], Miyake [11], Matsubara [12] y Magill [13].

Los nylons muestran dos estructuras básicas a temperatura ambiente (formas α y γ), a pesar de las diferencias que presenten, en cuanto a número, entre los grupos amida y metileno de la unidad repetida. La forma α 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. Por su parte, la forma γ corresponde a un empaquetamiento pseudohexagonal y resulta de un giro de los grupos amida fuera del plano de las hojas. La posibilidad antes mencionada 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 9,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. Se realizaron ensayos de solubilidad a temperatura ambiente y en caliente (t ambiente / en caliente) con la intención de obtener películas por evaporación del disolvente. 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 30x3 mm obtenidas a partir de películas que se prepararon en una prensa térmica hidráulica **Burkle** de accionamiento manual.

MATERIALES Y MÉTODOS

Síntesis y caracterización físico-química de los nylons 9,m

Síntesis: Mediante polimerización interfacial con agitación y a temperatura ambiente, se obtuvieron las poliamidas impar-impar. Los monómeros utilizados y los nylons 9,m obtenidos, se muestran en la tabla 1.

Viscosimetría capilar: 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 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 $K= 3,52 \times 10^{-3}$ dl.g⁻¹ y $a= 0,551$ para el nylon 6,6 en DCA [15].

Solubilidad: Con el objetivo de obtener películas a partir de disoluciones de los nylons, se realizaron ensayos de solubilidad a temperatura ambiente y en caliente (t ambiente / en caliente). Como disolventes se utilizaron ácido fórmico, cloroformo, trifluoretanol (TFE) y ácido trifluoroacético (TFA).

Espectroscopía de infrarrojo (IR):

La detección de los grupos funcionales presentes en el polímero, es la principal aplicación de la espectroscopía infrarroja. En el presente 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.

Espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN):

Los espectros de RMN de protón para las poliamidas impar-impar, se registraron en un equipo **Bruker AMX-300** operando a 300,13 MHz y temperatura ambiente. Se usaron disoluciones limpias a concentración de 2-5 mg.ml⁻¹ 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 han utilizado calorímetros **Perkin-Elmer DSC-4 y DSC-6 Pyris-1** con purga de nitrógeno y cápsulas cerradas de aluminio conteniendo 5-10 mg de muestra, preparadas para asegurar buen contacto térmico con las celdas del instrumento. 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 películas y el polvo de la síntesis.

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 del tipo **Statton (W. H. Warhus, Co.)**, poseen colimadores de orificio intercambiable 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 éste 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 [13].

Las películas se han formado en un molde preparado con hojas plegadas de papel de aluminio (la cantidad de hojas regula el espesor) de 35x35 mm que se sitúa entre placas metálicas recubiertas también con hojas de aluminio a las que se le aplica 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. 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, las películas obtenidas del fundido ya están previsiblemente secas y se trata de mantenerlas así. Para ello se colocan en desecador bajo vacío a temperatura ambiente o inferior a 50 °C.

Higroscopicidad: 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 30x3 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 diferencia de pesada, a intervalos de tiempo de extracción de 5, 10 y 15 días (Tabla 8) 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 de 23 °C y 55% de humedad relativa.

Existen normas para la preparación y dimensiones de probetas rectangulares (ASTM D882 y D1708) que son las que se han utilizado en los ensayos de tracción, con probetas de 30x3 mm y espesores de 0,15-0,25 mm. 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 velocidad de deformación constante de $1 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$. A partir de las curvas de tracción-deformación obtenidas, se determinaron los parámetros tensión máxima σ_m (MPa), módulo de elasticidad E (MPa) y deformación a rotura ε_m (%).

RESULTADOS DEL TRABAJO

Síntesis y caracterización físico-química de los nylons 9,m

Los nylons 9,m se obtuvieron a partir de la 1,9- diamino-nonano 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 [8]:

- se disuelven 15 mmol de la diamina y 60 mmol de NaOH, en 105 ml de H_2O (fase acuosa). 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 y a 350 rpm, 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, dando por concluida la reacción al cabo de 30-45 minutos;
- se agregan 500 mL de agua destilada al sistema agitando durante 15 minutos más, después de lo cual se filtra, repitiendo 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, secándolo a vacío y temperatura de $50 \text{ }^\circ\text{C}$.

El peso molecular viscosimétrico, M_v , 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.

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

Solubilidad:

Los ensayos de solubilidad (Tabla 3) mostraron que las diferencias de composición de los nylons no tiene una influencia significativa. Todos son insolubles en agua, alcohol, acetona (como ya se observó en la purificación al final de la síntesis) y también en cloroformo; en cambio son solubles en ácido fórmico y en trifluoretanol. La solubilidad en TFA es limitada requiriéndose de ordinario cantidades excesivas y no representando ninguna ventaja respecto al ácido fórmico para la preparación de películas por evaporación del disolvente.

Espectroscopía de IR y RMN:

Los espectros IR (Tabla 4) y RMN de protón (Tabla 5) se corresponden, en todos los casos, con lo esperado.

Los nylons obtenidos muestran las bandas características que aparecen en las poliamidas. Destaca la posición de la banda de amida V, entre 723 y 725 cm^{-1} , lo cual es atribuible a la conformación propia de la forma γ en estos polímeros [12].

En los espectros de RMN (Tabla 5) no se aprecian indicios de ramificación ni irregularidad, aunque en el nylon 9,5 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) realizando la frecuencia de barridos descrita anteriormente. Los resultados del análisis calorimétrico se muestran en la tabla 6 (se indican los valores de la temperatura de fusión, T_m , en los dobles picos observados que se corresponden con dominios cristalinos diferentes).

- *Las temperaturas de transición vítrea (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 de T_g que se aprecia en las poliamidas alifáticas lineales y que se*

encuentra entre 50 y 70 °C.

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 7, aparecen los espaciados observados (Å) 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 γ de las poliamidas [10; 11]. 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 9,9 se aprecia una reflexión de intensidad media, a 12,1 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 γ , concuerda con la posición de la banda de amida V en los espectros de infrarrojo (Tabla 4).

Evaluación de las propiedades mecánicas

Preparación de películas. Control de la cristalinidad.

Los métodos empleados en la obtención de las películas, consistieron en la evaporación del disolvente a partir de disoluciones concentradas del polímero en ácido fórmico y el moldeo por prensado en caliente. Por evaporación del disolvente no se lograron películas del nylon 9,5 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 9,5 se mostraron demasiado frágiles en contraposición a las del 9,7 y 9,9 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 $0,50 \text{ dL}\cdot\text{g}^{-1}$.

○ **Higroscopicidad**

La higroscopicidad (%) se determinó para los nylons 9,7 y 9,9. En la tabla 8 se muestran los datos correspondientes a la cantidad de agua que absorben estos materiales cuando son expuestos en ambiente regulado durante tiempos determinados.

Los nylons absorben 1,1% de agua a 90 días de exposición, produciéndose de forma gradual. En los primeros cinco días, la cantidad de agua absorbida no rebasa el 0.1% y el máximo valor lo alcanzan entre los 65 y 75 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 9,7 y 9,9

El estudio del comportamiento mecánico de los nylons 9,7 y 9,9, se realizó con probetas cortadas de las películas semicristalinas, preparadas por fusión y enfriamiento lento. Los resultados (Tabla 9) muestran valores aceptables de las propiedades: tensión máxima (60 MPa), módulo (900-980 MPa) y elongación a rotura (30-45%).

CONCLUSIONES

- Se realizó la síntesis, caracterización y evaluación de las propiedades de los nylons 9,m. Los mejores resultados se obtuvieron con los nylons 9,7 y 9,9
- 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 γ de las poliamidas
- La absorción de humedad de estos materiales es de 1.1% a 90 días de exposición en ambiente regulado (23 °C y 55% de humedad relativa)
- Las películas del nylon 9,5 son frágiles, sin embargo las del 9,7 y 9,9 son manipulables y poseen aceptables propiedades mecánicas por lo que pudiera implementarse el estudio de sus propiedades eléctricas activas.

BIBLIOGRAFÍA

1. Marchildon, K. (2011). Polyamides – still strong after seventy years. ***Macromolecular Reaction Engineering*** 5, 22-54.
2. Navarro, E... [et al.] (1996). “On the crystal structure of Nylon 55”. ***Macromolecules*** 29, 5406-5415.
3. Tao, J...[et al.] (2009). Melting behavior, isothermal and nonisothermal crystallization kinetics of Nylon 11 11. ***Polymer Engineering and Science*** 49, 1366–1374.
4. Pérez-Rodríguez, A. T...[et al.] (2014). Síntesis, caracterización y propiedades de nylons 5,m. ***Revista Cubana de Química*** 26 (3), 166-180.
5. Murata, Y., Tsunashima, T. & Koizumi, N. (1996). Ferroelectric behaviour in some aliphatic nylons”. ***Polymer Preprints Japan*** 45 (1-5), 226.
6. Shaobing, L...[et al.] (2014). Ferroelectric behavior and polarization mechanism in odd-odd Polyamide 11,11. ***Journal of Polymer Science*** 52, 1094-1099.
7. Coffman, D. D...[et al.] (1947). Polymeric amides from diamines and dibasic acids”. ***Journal of Polymer Science*** 2 (3), 306-313.
8. Morgan, P. W. (1987). Interfacial polymerization. In: *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. 2.ed. Mishawaka, USA: Wiley Interscience Publications. vol. 8, pp. 221-236.
9. Bunn, C. W., Garner E. V. (1947). The crystal structures of two polyamides (nylons). ***Proc. Roy. Soc. A***, 189, 39-67.
10. Kinoshita, Y. (1959). An investigation of the structures of polyamide series”. ***Makromolekulare Chem*** 33, 1-20.
11. Miyake, A. (1960). Infrared spectra and crystal structures of polyamides”. ***Journal of Polymer Science*** XLIV, 223-232.
12. Matsubara, I. (1966). Lower-frequency infrared spectra (800-200 cm⁻¹) and structures of polyamides. ***Polymer Letters*** 4, 47-53.
13. Magill, J. H. (1971). Formation of spherulites in polyamides. V. Odd-Odd polyamides. ***Journal of Polymer Science***, Part A-2, 9, 815-827.
14. Elias, H. G and Schumacher, R. (1964). Über das Lösungsverhalten von Nylon 6,6. ***Makromolekulare Chemie*** 76, 23-53.

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

Å - Angström ($1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m} = 0.1 \text{ nm}$)

α - Alfa

β - Beta

γ - Gamma

η - Eta

ε - Épsilon

σ - Sigma

ANEXOS

Tabla 1. Monómeros utilizados y nylons 9,m obtenidos.

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

Tabla 2. Tamaños moleculares de los nylons y rendimiento obtenido

Nylon	$[\eta]$ dL.g ⁻¹ ^a	Mv.10 ⁻³ ^b	Rendimiento (%) ^c
9,5	0,47	7,2	41
9,7	0,74	16,3	52
9,9	0,61	11,4	59

^a Calculada en DCA a 25 ± 0,1 °C.

^b Calculado aplicando la fórmula empírica del nylon 6,6.

^c Rendimiento alcanzado en la polimerización interfacial.

Tabla 3. Solubilidad de los nylons 9,m

Disolvente	Nylon		
	9,5	9,7	9,9
Acido fórmico	s	s	s
Cloroformo	i / i	i / i	i / i
TFE	s	s	ps/ps
TFA	s	ps / s	ps / s

i: insoluble; s: soluble; ps: poco soluble

. / .: temperatura ambiente / en caliente

Tabla 4. Bandas características de IR (cm⁻¹) para los nylons 9,m

Nylon	Amida A	Amida B	C-H st as	C-H st si	amida I	amida II	amida III	amida V	amida VI
9,5	3294	3088	2920	2851	1639	1560	1277	723	593
9,7	3289	3095	2922	2852	1638	1562	1278	723	-
9,9	3287	3094	2921	2852	1638	1563	1276	725	623

Tabla 5. Desplazamientos químicos de RMN ^1H en los nylons^a

Nylon	α CH ₂	β CH ₂	γ CH ₂	a CH ₂	c CH ₂	d CH ₂	e NH
9,5	2,77	2,17	-	3,51	1,70	1,41	8,19
9,7	2,77	1,87	1,58	3,59	1,74	1,45	8,78
9,9	2,78	1,77	1,43	3,62	1,77	1,43	8,85

^a En ppm respecto a la señal de CDCl_3 que se aprecia a 7,26 ppm
 α , β y γ , corresponden al primer, segundo y tercer metileno de la unidad del diácido según la unidad repetida de cada nylon.

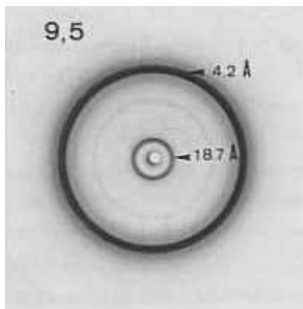
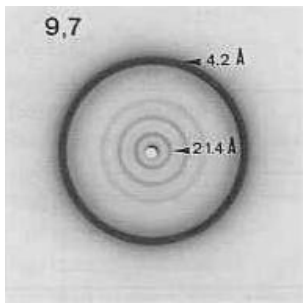
Tabla 6. Resultados del análisis calorimétrico de los nylons 9,m

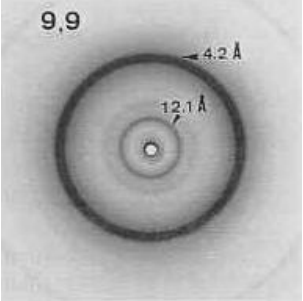
Nylons	Tm ^a (°C)	ΔHm (cal.g ⁻¹)	Tc ^b (°C)	ΔHc (cal.g ⁻¹)	Tm ^c (°C)	ΔHm (cal.g ⁻¹)	Tc ^d (°C)	ΔHc (cal.g ⁻¹)
9,5	224	18,4	205/196	14,0	221	19,5	205/195	14,5
9,7	204	12,7	178	8,7	204	11,0	178	8,1
9,9	190	9,6	170	10,1	186	9,7	171	9,2

a y c: barridos de calentamiento a 20 °C.min⁻¹

b y d: enfriamiento lento a 10 °C.min⁻¹

Tabla 7. Espaciados observados (Å) para los nylons 9,m

Nylon	d _{obs.} (s)	d _{obs.} (f)	Foto del diagrama de rayos-X
9,5	18,62 (f)	18,68 (f)	
	9,69 (d)	9,53 (md)	
	6,29 (d)	6,30 (d)	
	4,10 (mf)	4,17 (mf)	
	-	3,54 (md)	
	3,10 (d)	3,16 (md)	
	2,42 (d)	2,43 (d)	
	2,25 (d)	2,28 (d)	
9,7	21,34 (m)	21,38 (m)	
	10,69 (m)	10,82 (m)	
	7,13 (d)	7,20 (d)	
	4,11 (mf)	4,17 (mf)	
	-	3,64 (d)	

	-	2,75 (md)	
	2,40 (d)	2,43 (d)	
	2,27 (md)	2,28 (md)	
9,9	12,11 (m)	12,05 (m)	
	8,10 (d)	8,06 (md)	
	6,01 (md)	6,00 (md)	
	4,11 (mf)	4,21 (mf)	
	-	3,76 (md)	
	-	3,43 (md)	
	2,40 (d)	2,41 (d)	
	2,23 (md)	2,27 (d)	

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

md: muy débil, d: débil, m: medio, f: fuerte, mf: muy fuerte; $1 \text{ \AA} = 0,1 \text{ nm}$.

Tabla 8. % de agua absorbida por los nylons en ambiente regulado^a

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

^a A temperatura de 23 °C y humedad relativa del 55%

Tabla 9. Comportamiento mecánico de los nylons 9,7 y 9,9^a

Nylon	σ_m (MPa)	E (MPa)	ϵ_m (%)
9,7	60	900	45
9,9	60	980	30

^a Realizados a velocidad de deformación constante de $1 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$

Síntesis curricular de los Autores

*** Ing. Angel Tomás Pérez-Rodríguez**

Profesor Titular; Dr. C.

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

**** Ing. Marian Pérez-Pérez**

Profesora en adiestramiento.

Dpto. Ing. Industrial. Facultad de Ing. Industrial y Turismo. Universidad de Holguín. Cuba.

E-mail: marian.perez@facii.uho.edu.cu

***** Ing. José María Fernández-Santín**

Profesor Titular; Dr. C.

Dpto. Ing. Química. ETSIIB. Universidad Politécnica de Cataluña. Diagonal 647. Barcelona 08028. España.

E-mail: jose.m.fernandez@upc.edu

Institución de los autores.

*; ** Universidad de Holguín. Cuba

*** Universidad Politécnica de Cataluña. España.

Fecha de Recepción: 29 de octubre 2015

Fecha de Aprobación: 13 de junio 2016

Fecha de Publicación: 31 de octubre 2016