

## CB-II-4

COMPORTAMIENTO TÉRMICO DE COPOLÍMEROS EN BLOQUE DE NYLON 6/  
POLI(ETER-ESTERAMIDA) SINTETIZADOS MEDIANTE EXTRUSION REACTIVA  
Irma Araceli Zúñiga Martínez e Isaura Guadalupe Yáñez Flores\*, Centro de Investigación en  
Química Aplicada, Blvd. Ing. Enrique Reyna H. No. 140, Apdo. Postal 379, Saltillo Coahuila  
25100, México. [irmazuniga@yahoo.com](mailto:irmazuniga@yahoo.com), \*[isaura@polimex.ciqa.mx](mailto:isaura@polimex.ciqa.mx), Fax: (844) 415 48 04

### Introducción

El Nylon 6 es un material termoplástico que presenta una amplia gama de aplicaciones. Sin embargo, su alta dureza impide su uso en piezas en las que se requiere mayor resistencia al impacto. Por esta razón, se ha desarrollado un método para modificar su rigidez por medio de la formación de copolímeros en bloque con materiales elastoméricos<sup>1</sup>.

En el presente trabajo se sintetizaron copolímeros en bloque de Nylon 6/poli(éter-esteramida) conteniendo 10, 15 y 20 % de fase elastomérica mediante extrusión reactiva (REX). Dichos materiales son el resultado de la polimerización aniónica de  $\epsilon$ -caprolactama en presencia de un prepolímero lineal de poli(éter-esteramida) con grupos terminales *acil*-lactama, utilizando bromuro de caprolactama magnesio como catalizador. Los materiales obtenidos se caracterizaron por calorimetría diferencial de barrido (DSC).

### Parte Experimental

Se empleó  $\epsilon$ -caprolactama (Univex), un prepolímero de poli(éter-esteramida) (DSM RIM Nylon Inc.) y bromuro de caprolactama magnesio (DSM RIM Nylon Inc.). Los materiales se secaron a 60°C en una estufa de vacío hasta obtener un contenido máximo de humedad de 0.07%.

La síntesis de los copolímeros mediante REX, se efectuó en un extrusor doble husillo (C. W. Brabender, modelo CTSE-V) utilizando el siguiente perfil de temperaturas: 150 °C, 210 °C, 235 °C y 235 °C en la zona 1, zona 2, zona 3 y el dado, respectivamente.

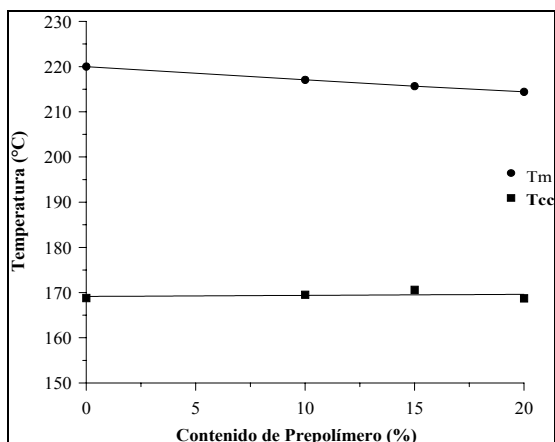
La alimentación de la mezcla reactiva al extrusor, se efectuó utilizando un reactor de tres bocas enchaquetado provisto de entrada para atmósfera inerte (N<sub>2</sub>) y agitación mecánica. La temperatura en el interior del reactor se mantuvo en 75 °C. Finalmente, el material sintetizado fue peletizado y lavado en tres ocasiones con agua desionizada a 88 °C durante 1 h.

El análisis del material se realizó en un analizador térmico (TA Instruments, modelo 2920) equipado con celda de DSC. La muestra se sometió a dos ciclos térmicos desde temperatura ambiente hasta 250 °C, a una velocidad de 10 °C/min. Para cuantificar el tamaño de los bloques de Nylon 6 en los copolímeros, se utilizó la teoría de depresión del punto de fusión para copolímeros propuesta por Flory<sup>2</sup>.

### Discusión de Resultados

En la Figura 1 se muestran las temperaturas de fusión (T<sub>m</sub>) de los copolímeros y la de un Nylon 6 comercial (T<sub>m</sub>=220 °C). Se observó una disminución lineal en T<sub>m</sub> con el aumento de prepolímero, esta reducción se ha reportado que puede ser causada por interacciones atractivas de los bloques del copolímero<sup>3</sup>, así como por una disminución en el tamaño y la perfección de los cristalitas del bloque de Nylon 6. Debido a que en este caso se presenta una pobre miscibilidad entre los segmentos de Nylon 6 y poliéter<sup>1</sup>, la contribución de la morfología cristalina y el peso molecular parecen ser los factores dominantes en la reducción de T<sub>m</sub>.

El grado de cristalinidad ( $x_c$ ) de los materiales se obtuvo utilizando la entalpía de fusión, normalizada por la fracción en peso de caprolactama alimentada ( $\Delta H_m/x_w$ ), y el valor propuesto por Wunderlich<sup>4</sup> para un Nylon 6 100% cristalino. La Tabla 1 muestra los valores de  $x_c$  de los copolímeros, observándose una disminución en la cristalinidad conforme se incrementa la cantidad de prepolímero. Esto se debe a que el prepolímero es un elastómero el cual rompe el empaquetamiento cristalino del Nylon 6 al inhibir el alineamiento regular de las cadenas<sup>3</sup>.



**Figura 1.** Efecto de la cantidad de fase elastomérica sobre la temperatura de fusión y la temperatura de cristalización no isotérmica.

**Tabla 1.** Cristalinidad de los copolímeros en función del contenido de prepolímero.

Contenido de Prepolímero (%)	$\Delta H_m/x_w$ (J/g)	$x_c$ (%)
10	56.49	24.56
15	49.81	21.66
20	46.78	20.34

**Tabla 2.** Entalpías asociadas a la cristalización no isotérmica.

Contenido de Prepolímero (%)	$\Delta H_{cc}/x_w$ (J/g)
10	60.53
15	63.20
20	62.29

El efecto de la presencia del segmento suave sobre la velocidad de cristalización, se analizó mediante la temperatura de cristalización no isotérmica (Tcc) y la entalpía asociada ( $\Delta H_{cc}$ ). En general, se observó que no existen cambios apreciables en Tcc y en  $\Delta H_{cc}/x_w$  (Figura 1 y Tabla 2) conforme se aumentó la cantidad de prepolímero, estos resultados sugieren que el segmento de poliéter no modifica la velocidad de cristalización del bloque de Nylon 6.

Para obtener una estimación real de éste efecto, se calculó el grado de sobreenfriamiento de acuerdo con la siguiente fórmula:  $\Delta T_m = T_m - T_{cc}$ . Los resultados se muestran en la Tabla 3 e indican que los copolímeros presentan una velocidad de cristalización similar entre ellos pero mayor que la del homopolímero, esto se puede deber a una disminución en la longitud del bloque de Nylon 6.

El tamaño del bloque de Nylon 6 (Mn) en función del contenido de prepolímero se muestra en la Tabla 4. Se observó una disminución en Mn con el incremento de prepolímero, esto se debe principalmente al decremento en la cantidad de monómero para la formación del bloque de Nylon<sup>5</sup>.

**Tabla 3.** Grado de sobreenfriamiento para los diferentes copolímeros obtenidos por REX

Contenido de Prepolímero (%)	$\Delta T_m$ (°C)
0	53.1
10	47.55
15	45.08
20	45.69

**Tabla 4.** Peso molecular de los bloques de Nylon 6 de los copolímeros

Contenido de Prepolímero (%)	$T_{m0}$ (°C)	Mn
10	219.69	9607
15		6267
20		4579

### Conclusiones

La reducción en Tm se atribuye a la disminución del grado de cristalinidad así como del peso molecular del bloque de Nylon 6, como resultado de la incorporación del segmento elastomérico.

### Bibliografía

- <sup>1</sup> Hedrick, R. M.; Gabbert, J. D; *AIChE Symp. Ser. (91<sup>st</sup> National Meeting)* **1981**, A1, 1-21.
- <sup>2</sup> Flory, P. J; *Principles of Polymer Chemistry* **1953**, 568-576, Cornell University Press, NY.
- <sup>3</sup> Seung, Won-Seo; Wan, Shick-Ha; *J. Appl. Polym. Sci.* **1993**, 48, 833-843.
- <sup>4</sup> Wunderlich, B; *Macromol. Phys.* **1980**, 3, 71-72, Academic, New York.
- <sup>5</sup> Kurz, J. E.; *Polymer Process Engineering* **1985**, 3(1&2), 7-24.