

## **3 Resultados y discusión**

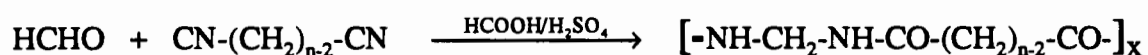
## 3.1 Nylons 1,n

De acuerdo con los objetivos marcados se han estudiado los nylons 1,n (copolímeros de diaminometano y ácidos  $\alpha,\omega$ -dicarboxílicos), polímeros que tienen un enlace retropéptido que puede implicar alguna conformación especial con respecto a los nylons standard. En estos nylons la cadena polipéptida está constituida no sólo por unidades retro-aminoácidas sino también por unidades metilénicas de diferente número de metilenos. Con el objeto de investigar sobre la posible influencia de la paridad de la cadena metilénica sobre las preferencias conformacionales se han estudiado *nylons 1,n* con  $n$  par: 1,6; 1,8; 1,10 y 1,12, y con  $n$  impar: 1,5 y 1,7.

En primer lugar se llevó a cabo la síntesis de dichos polímeros, seguida de la caracterización por los métodos habituales (espectroscopías de infrarrojo, RMN, análisis térmico). A continuación se realizó el análisis estructural, por medio de difracción de rayos X y difracción de electrones de los cristales obtenidos. Por último, se procedió al modelado estructural con el fin de obtener los modelos más adecuados para esta familia de polímeros.

### 3.1.1 Síntesis

Los nylons 1,n se han sintetizado a partir de la reacción del formaldehído (paraformaldehído) con los dinitrilos correspondientes (Magat *et al.*, 1951):



La reacción se hace en medio fuertemente ácido, utilizado mezclas de ácido fórmico al 90% y ácido sulfúrico al 98% en proporción 5:3.

Como ha sido descrito (Mowry y Ringwald, 1950) las propiedades del polímero dependen de un gran número de variables como son el tiempo de reacción, la temperatura, la naturaleza de los ácidos utilizados como catalizadores y la concentración y balance molar de los reactivos. Así con el objeto de minimizar las reacciones secundarias y evitar entrecruzamientos (provocados por un exceso de formaldehído) se ha utilizado una proporción equimolecular de reactivos. Estos se añadieron de forma simultánea, excepto el ácido sulfúrico con cuya adición comienza la reacción de polimerización.

La reacción se realizó añadiendo, lentamente y con agitación, medio volumen de ácido sulfúrico concentrado sobre una solución 1M de los reactivos en ácido fórmico

al 90%. La solución aumentó gradualmente de viscosidad separándose el polímero de la mezcla de reacción por precipitación con cuatro volúmenes de agua fría. El polímero se lavó varias veces con agua, etanol y éter con el objeto de eliminar las impurezas de bajo peso molecular.

Básicamente la síntesis presenta dos problemas: i) la degradación del polímero debido al medio de polimerización fuertemente ácido y ii) la ramificación del polímero, motivada por reacciones secundarias. Al respecto se han optimizado el tiempo de reacción y la temperatura, a través de medidas de viscosidad intrínseca (DCA, 25 °C), espectroscopía de infrarrojo (observación de la banda de absorción de nitrilos a 2240  $\text{cm}^{-1}$ ) y espectroscopía de RMN de  $^{13}\text{C}$ .

El estudio de las muestras sintetizadas a distintas temperaturas (30 °C y 0 °C) y a diferentes tiempos de reacción (comprendidos entre 15 minutos y 4 horas) demostró que los polímeros sintetizados a 0 °C presentan una menor ramificación, sin embargo sus pesos moleculares son menores. En la Figura [3.1] se puede observar la variación de la viscosidad con el tiempo de reacción a las dos temperaturas estudiadas: 0 °C y 30 °C. Mientras que en la Tabla [3.0] se indican los tiempos óptimos y las viscosidades máximas a cada una de las dos temperaturas.

De dichas gráficas se pueden extraer varias conclusiones:

1. El tiempo óptimo varía para cada polímero y es resultado de un balance entre el tiempo de polimerización y degradación.
2. El tiempo óptimo de reacción es mayor cuanto mayor es el número de metilenos del polímero, lo que se puede interpretar como una menor reactividad del dinitrilo o también por una mayor degradación del polímero.
3. La viscosidad intrínseca es mayor en las muestras sintetizadas a 30 °C.

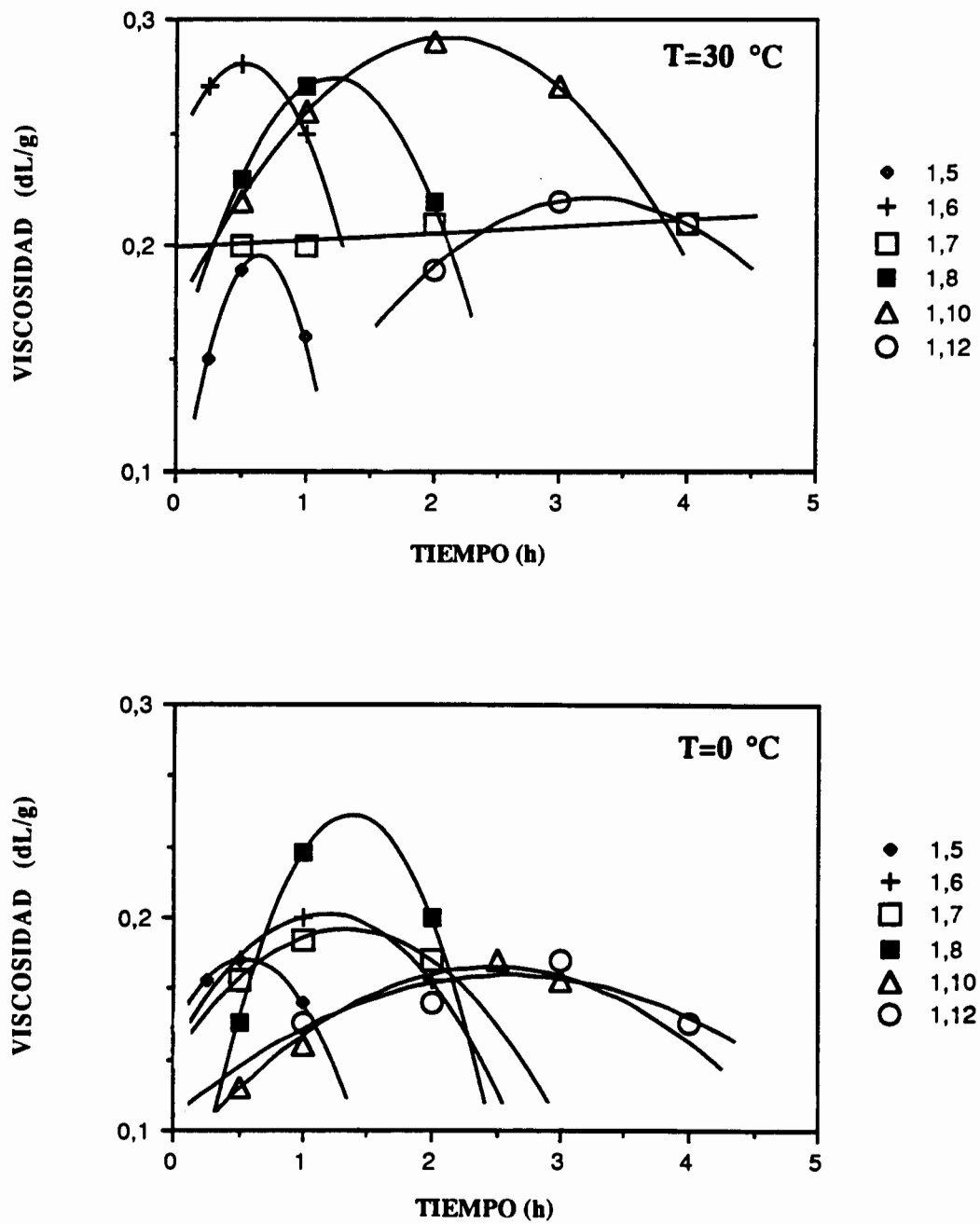


Figura [3.1]. Variación de la viscosidad intrínseca ( $[\eta]$ ) con el tiempo de reacción. A  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  y a  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

**Tabla [3.0]. Viscosidades intrínsecas máximas y tiempos óptimos de polimerización a 0° C y 30 °C para los nylons 1,n.**

Polímero	$t_{op}$ (h) (0° C)	$t_{op}$ (h) (30° C)	$[\eta]^a$ (dL/g)	$[\eta]^b$ (dL/g)
Nylon 1,5	0.5	0.5	0.18	0.19
Nylon 1,6	1.0	0.5	0.20	0.28
Nylon 1,7	1.0	2.0	0.19	0.21
Nylon 1,8	1.0	1.0	0.23	0.27
Nylon 1,10	2.5	2.0	0.18	0.29
Nylon 1,12	3.0	3.0	0.18	0.22

<sup>a</sup> Muestra sintetizada en el tiempo óptimo y a 0 °C

<sup>b</sup> Muestra sintetizada en el tiempo óptimo y a 30 °C

La ramificación presente en el polímero se detecta por espectroscopía de infrarrojo y por espectroscopía de RMN de  $^{13}\text{C}$ . En el espectro de infrarrojo aparece una banda a  $2240\text{ cm}^{-1}$ , indicativa de grupos nitrilo terminales, banda que se manifiesta claramente cuando se efectúan varias acumulaciones (Figura [3.2]).

Por espectroscopía de RMN de  $^{13}\text{C}$  se observan picos adicionales que pueden atribuirse a grupos terminales o a efectos de ramificación. Como la intensidad es mayor en los polímeros sintetizados a mayor temperatura, y éstos son los de mayor peso molecular se deduce que son debidos primordialmente a la ramificación. En la Figura [3.3] se comparan los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  del nylon 1,10 sintetizado a 0° C y 30 °C.

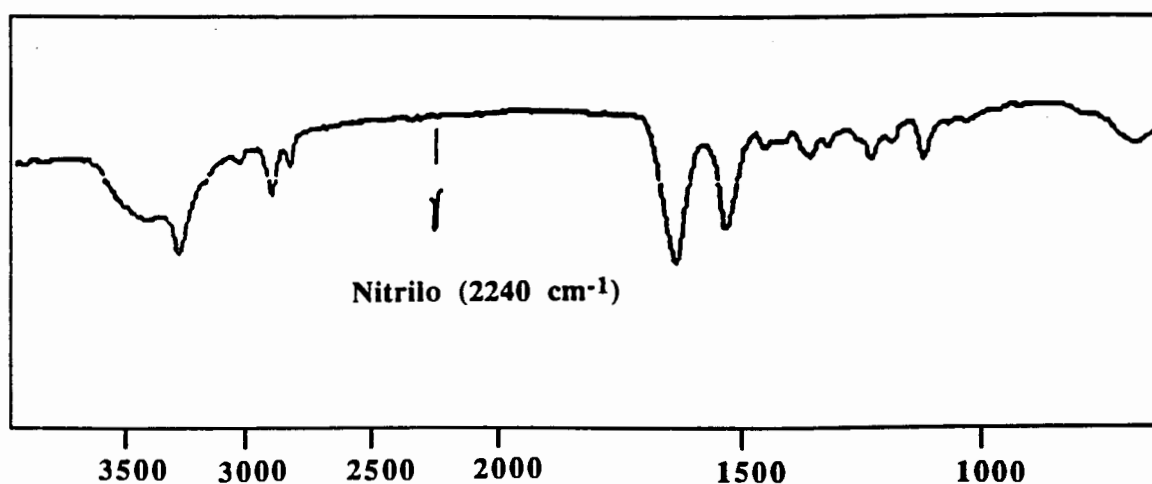


Figura [3.2]. Espectro de infrarrojo correspondiente al nylon 1,8, donde se observa con claridad la banda a  $2240\text{ cm}^{-1}$ , después de hacer 10 acumulaciones.

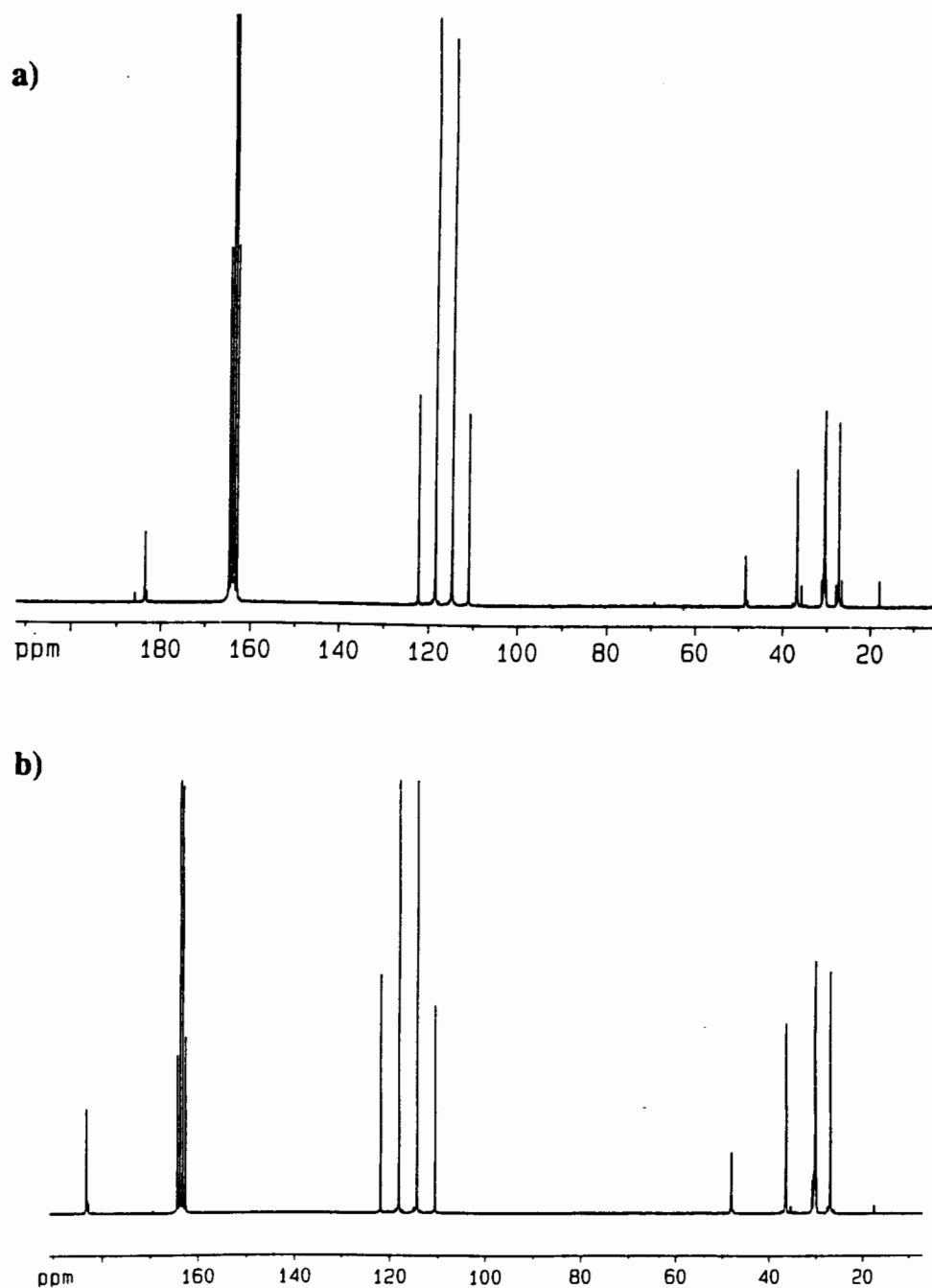


Figura [3.3]. Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  del nylon 1,10. a) sintetizado a 30 °C y b) sintetizado a 0 °C.

En vista de los resultados, para el estudio estructural se han utilizado los polímeros sintetizados a 0 °C (mayor regularidad) y con un tiempo de polimerización correspondiente al mayor peso molecular. En la Tabla [3.1] se muestran los datos correspondientes al tiempo óptimo de polimerización, rendimiento de síntesis y caracterización por análisis elemental de los polímeros sintetizados.

En todos los casos se observan elevados rendimientos de síntesis y una concordancia entre los porcentajes de carbono, hidrógeno y nitrógeno teóricos y experimentales.

**Tabla [3.1]. Tiempo óptimo de polimerización, rendimiento y análisis elemental de los nylons 1,n.**

Polímero	Tiempo de reacción (h)	Rendimiento %	Análisis Elemental					
			Carbono		Hidrógeno		Nitrógeno	
			Teor.	Exp.	Teor.	Exp.	Teor.	Exp.
Nylon 1,5	0.5	75	50.70	48.76	7.04	6.79	19.72	18.85
Nylon 1,6	1.0	86	53.83	52.09	7.75	7.37	17.94	16.98
Nylon 1,7	1.0	88	56.47	56.78	8.24	8.21	16.47	16.41
Nylon 1,8	1.0	80	58.69	58.08	8.69	8.58	15.22	14.89
Nylon 1,10	2.5	84	62.26	61.57	9.43	9.17	13.21	12.85
Nylon 1,12	3.0	88	65.00	64.78	10.00	10.05	11.67	11.64

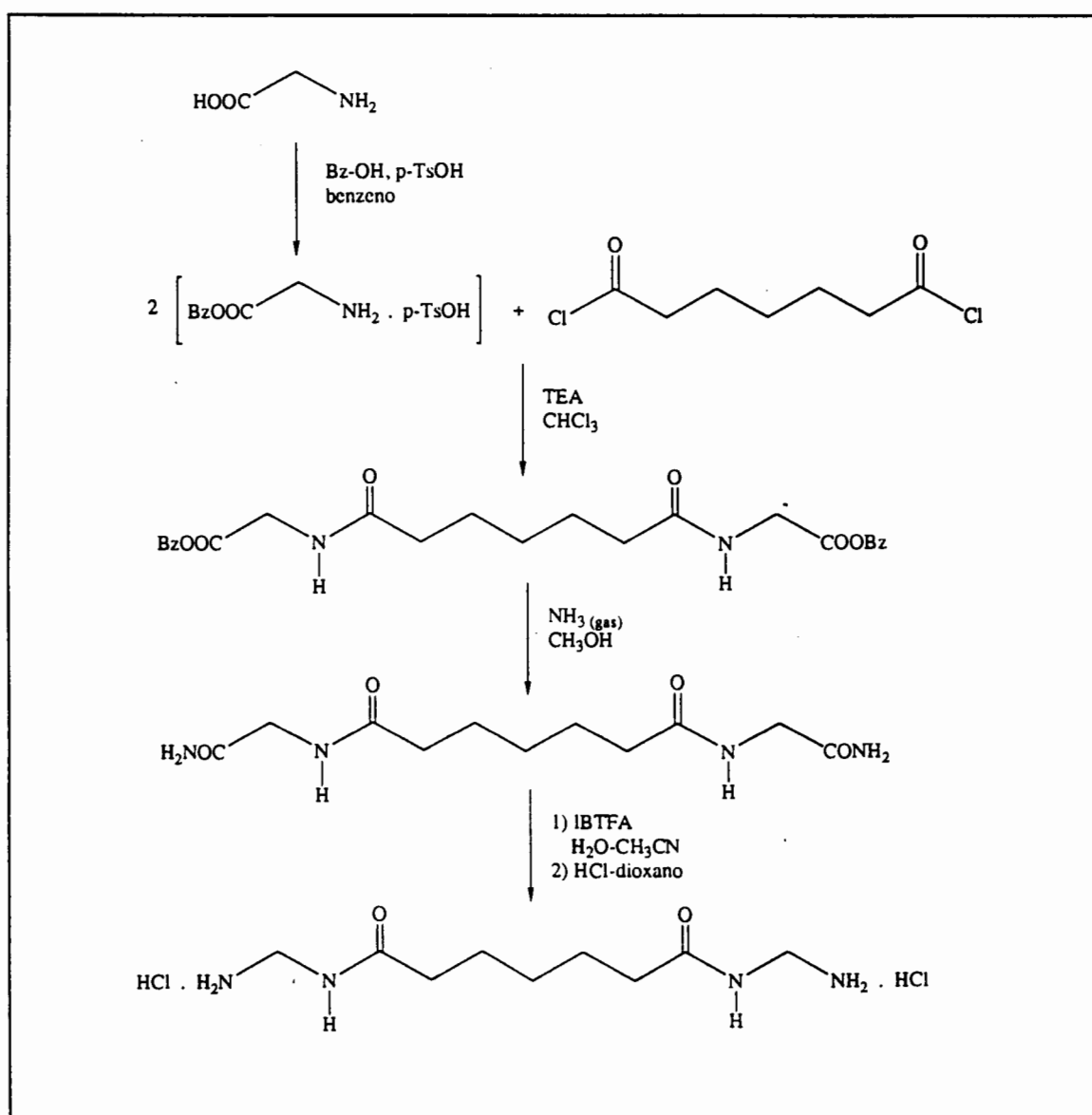
Debido a las dificultades de cristalización (como se indicará posteriormente), y atribuidas quizás a problemas de ramificación, se ha utilizado un nuevo método de síntesis, concretamente para la preparación del nylon 1,7, con el fin de comprobar si este problema en la cristalización es inherente del polímero o debido a defectos provocados por el método de síntesis.

El nylon 1,7 fue sintetizado por polimerización interfacial del dicloruro pimeloilo y el diclorhidrato de N,N'-di(aminometil)-pimeloamida siguiendo el método descrito para la preparación del nylon 6,10 (Sorenson y Campbell, 1961).

La preparación del monómero derivado del diaminometano consiste en una síntesis de cinco pasos que evita la problemática causada por el uso del formaldehído.

Este monómero (diclorhidrato de N,N'-di(aminometil)-pimeloamida), fue sintetizado por Eloísa Navarro, aplicando la metodología desarrollada para la preparación de péptidos retro-inverso (Esquema [3.1]) (Radhakrishna *et al.*, 1979). La síntesis consiste en la esterificación, con alcohol bencílico, de la glicina y su posterior acoplamiento con dicloruro pimeloílo, derivado que se convierte en una diaminoamida por adición de amoníaco. El producto final se genera, a través de una transposición de Hoffmann, utilizando I,I'-[bis(trifluoracetoxi)-iodo]benceno (IBTFA) y por precipitación posterior con ácido clorhídrico en una solución de dioxano. El monómero fue caracterizado por espectroscopía de infrarrojo y por análisis elemental (experimental: C=37.2%, H=7.7% y N=19.5%, calculado para  $C_9H_{22}O_2N_4Cl_2$ : C = 37.4%, H = 7.6% y N = 19.4%).

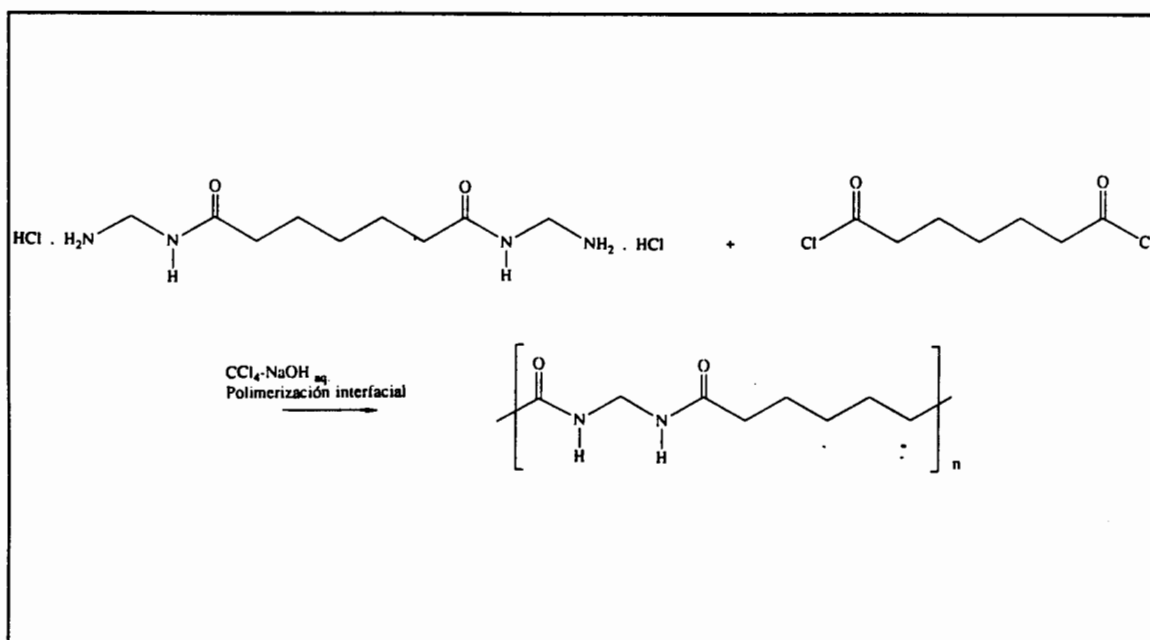
Esquema [3.1]





Para la obtención del polímero (Esquema [3.2]), aproximadamente 10 mmoles del dicloruro pimelóico se disolvieron en 100 ml de tetracloruro de carbono. Sobre esta solución se añadió otra formada por 20 mmoles del diclorhidrato en 30 ml de una disolución de hidróxido sódico 1.4 M. La mezcla se agitó fuertemente durante una hora y a continuación se filtró, lavándose el polímero con abundante cantidad de agua, etanol y acetona. Para secarlo se introdujo en un desecador al vacío a una temperatura de 60 °C.

Esquema [3.2]



El rendimiento de síntesis del nylon 1,7 obtenido interfacialmente fue del 83%. El análisis elemental del mismo muestra que los porcentajes experimentales de carbono, nitrógeno e hidrógeno concuerdan con los teóricos (experimental: C=55.51%, H=8.19% y N=19.5%, calculado para  $\text{C}_9\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_4\text{Cl}_2$ : C = 56.47%, H = 8.24% y N = 16.47%).

## 3.1.2 Caracterización

### 3.1.2.1 Espectroscopía de Infrarrojo

Los espectros de infrarrojo se obtuvieron a partir de pastillas de KBr en un rango entre 4000 y 500  $\text{cm}^{-1}$ . Los polímeros muestran las bandas características de absorción de amida y de grupos metilenos. En la Tabla [3.2] se muestran estas bandas y se comparan con las correspondientes a las formas  $\alpha$  y  $\gamma$  del nylon 6 (Abu-Isa, 1971).

En todos los nylons los espectros son similares (Figura [3.4]). Hay que resaltar que en general, las bandas de IR encontradas para los polímeros son semejantes a las de una forma  $\alpha$ , lo que está en clara contradicción con los resultados que se desprenden de difracción de rayos X y que serán analizados posteriormente. En particular, en la zona del espectro comprendida entre 700 y 500  $\text{cm}^{-1}$  existen dos picos a 690  $\text{cm}^{-1}$  y 580  $\text{cm}^{-1}$ , las amidas V y VI respectivamente, características de cristales de la forma  $\alpha$ . El primer pico (690  $\text{cm}^{-1}$ ) no se observa para cristales en la forma  $\gamma$ , mientras que el segundo (580  $\text{cm}^{-1}$ ) aparece en la forma  $\gamma$  desplazado a 630  $\text{cm}^{-1}$ .

Las intensidades de absorción de los metilenos aumentan gradualmente, como era de esperar, a medida que aumenta el número de grupos metileno; no obstante las vibraciones de tensión de los metilenos, exceptuando para el nylon 1,5, están desplazadas con respecto a las de las formas convencionales. Como particularidad de esta familia de nylons aparece una banda de absorción intensa cerca de 1120  $\text{cm}^{-1}$  que puede estar relacionada bien con el modo de tensión C-C, de intensidad débil, característico del nylon 6 a 1121-1120  $\text{cm}^{-1}$ , o bien a movimientos de esqueleto implicando grupos amida y que aparecen como bandas de intensidad media y débil para las formas  $\gamma$  y  $\alpha$  respectivamente en la zona de 1170-1070  $\text{cm}^{-1}$ . Esta absorción intensa, normalmente no observada en nylons semejantes, junto a las contradicciones con respecto a los resultados de difracción de rayos X hacen pensar en una nueva estructura para esta familia de polímeros.

Tabla [3.2]. Bandas de infrarrojo características (cm-1) de los nylons 1,n y del nylon 6.

Polímero	Amida A	Amida B	Extensión del CH <sub>2</sub>		Amida I	Amida II	Balanceo del CH <sub>2</sub>	Amida V	Amida VI
			Asimétrica	Simétrica					
Nylon 1,5	3292	3055	2952	2868	1636	1538	-	704	582
Nylon 1,6	3303	3056	2925	2855	1635	1536	-	698	577
Nylon 1,7 <sup>a</sup>	3297	3055	2922	2849	1636	1539	728 <sup>c</sup>	697	572
Nylon 1,8	3304	3064	2920	2848	1637	1541	721	694	578
Nylon 1,10	3304	3060	2917	2846	1635	1540	721	696	576
Nylon 1,12	3299	3061	2913	2843	1636	1539	721	694	577
Nylon 6(α) <sup>b</sup>	3302	3062	2940	2868	1645	1550	731	690	580
Nylon 6(γ) <sup>b</sup>	3302	3099	2940	2860	1651	1570	730	-	630

<sup>a</sup> No se ha observado ninguna diferencia en las muestras sintetizadas por condensación y por polimerización interfacial.

<sup>b</sup> Datos de Abu-Isa (1971).

<sup>c</sup> Aparece como hombro.

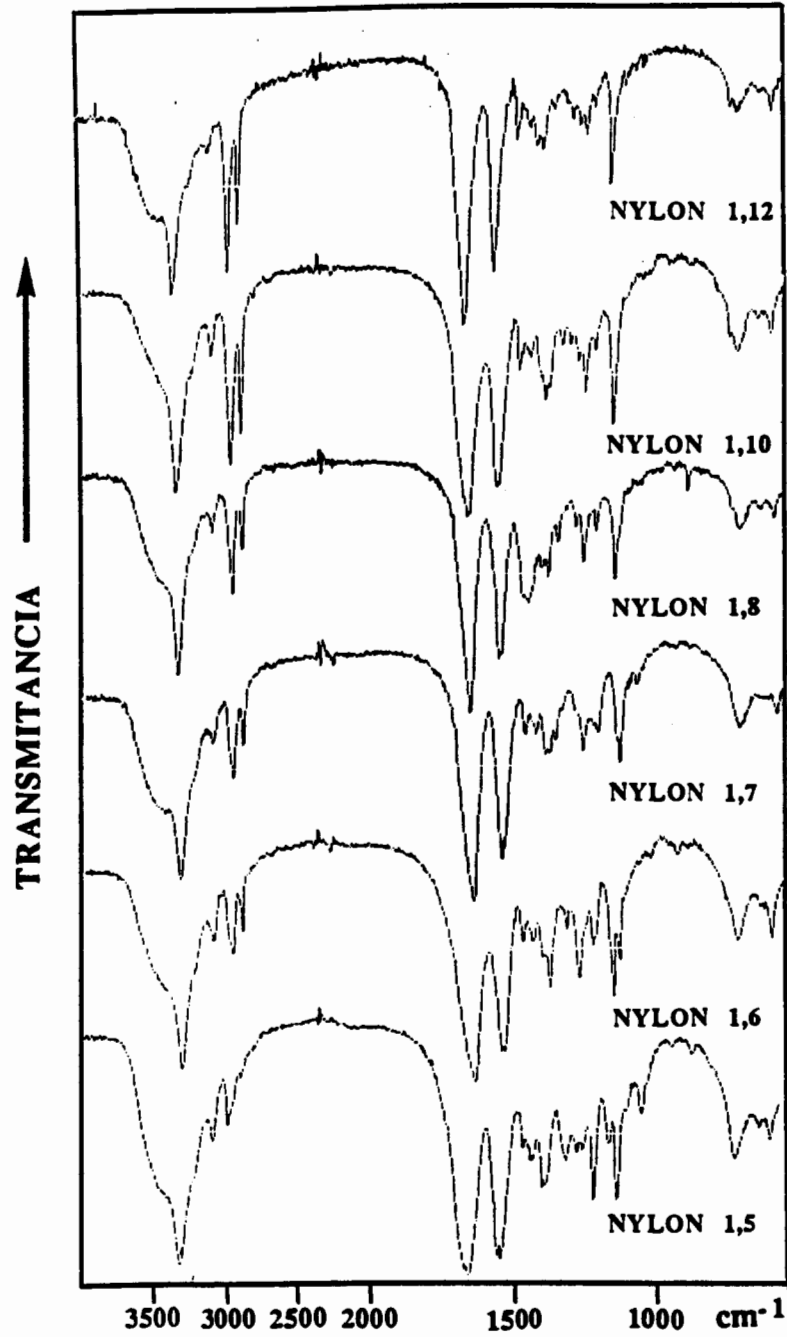


Figura [3.4]. Espectros de infrarrojo ( $500\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ ) de los nylons 1,n.

### 3.1.2.2 Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear. Estimación de pesos moleculares.

Los espectros de RMN ( $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ ) se registraron a partir de soluciones de los polímeros en trifluoroacético deuterado. Todos los desplazamientos químicos están referenciados al tetrametilsilano (TMS) como patrón interno (Tabla [3.3]).

En general, los espectros de  $^1\text{H}$  muestran una señal simple, alrededor de 4.9 ppm, para los protones de la metilénbisamida, mientras que los protones metilénicos, situados cerca de los grupos carboxílicos, aparecen entre 2.6 y 2.7 ppm, generalmente en forma de triplete resuelto, con algunas señales débiles superpuestas atribuidas en principio, a grupos terminales.

Además, siempre la relación de intensidades entre las dos familias de protones se aleja de la esperada, de 2 a 4, indicando una escasez de protones de la monometilénbisamida, explicable como una terminación de la polimerización en unidades de diácido. En la Figura [3.5] se muestra el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del nylon 1,12, polímero más representativo en este sentido. El nylon 1,12 con un peso molecular de 1400 estaría compuesto por cinco diaminas y seis diácidos o unidades equivalentes, teniendo en cuenta que los pesos moleculares de la diamina y del diácido son 44 y 196 respectivamente. Por tanto la relación teórica entre los protones de monometilénbisamida y los de diácido será de  $\frac{5 \times 2}{12 \times 2} = 0.42$ , mientras que la relación observada es de  $\frac{2}{4.8} = 0.42$ .

Como ésta es una característica genérica, se han utilizado los datos de RMN de  $^1\text{H}$  para calcular el peso molecular de los polímeros. De esta forma, el grado de polimerización medio,  $x$ , puede calcularse mediante la expresión:

$$x = \frac{p}{p - m(n - 2)}$$

donde  $m$  es el área integrada para los protones en el metileno aislado y  $p$  es el área para todos los protones de las unidades de diácido;  $x$  corresponde al número promedio de unidades de diácido en cada molécula. Así, puesto que los grupos terminales son las unidades de diácido, el número promedio de unidades peptídicas en cada polímero vendrá dado por  $(x-1)$ . Los pesos moleculares resultantes, obtenidos de esta manera, se encuentran en la Tabla [3.4] y están siempre por debajo de 2500.

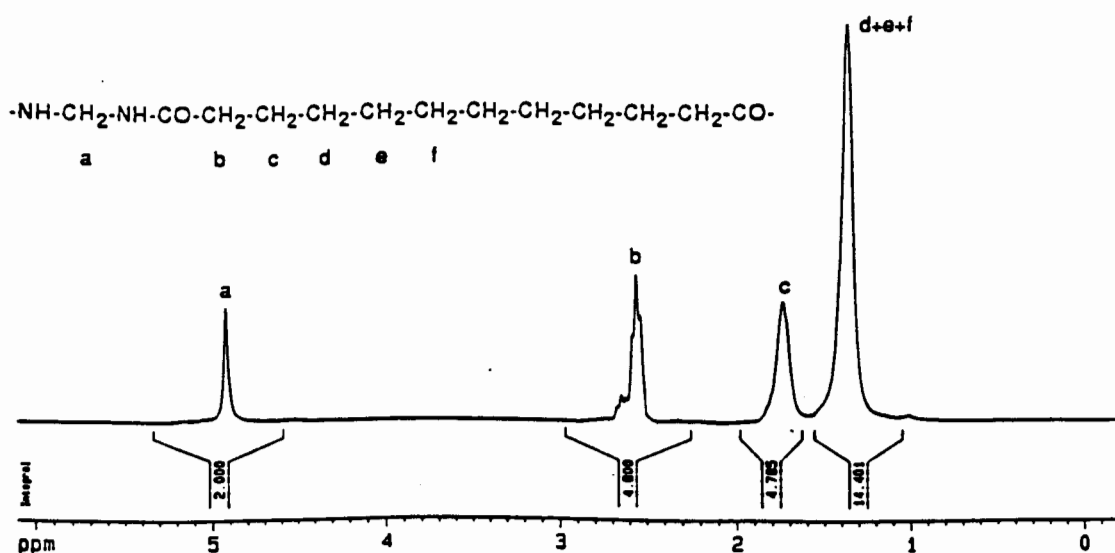


Figura [3.5]. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del nylon 1,12 en solución de ácido trifluoracético deuterado. Se asignan los protones del metileno aislado entre dos grupos amida y los distintos protones del diácido.

El espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  también presenta una señal simple para los carbonos de la monometilénbisamida, mientras que las señales de los carbonos de las unidades dicarboxílicas muestran señales diferentes de acuerdo con el efecto terminal (Figura [3.6]). Además, en todas las muestras preparadas a partir del formaldehído, se observa una señal con intensidad variable, alrededor de 18 ppm, indicativa de carbono de nitrilo vecinal. El espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  del nylon 1,7 polimerizado interfacialmente, muestra características similares, aunque las irregularidades son distintas debido probablemente a la existencia de diferentes grupos terminales.

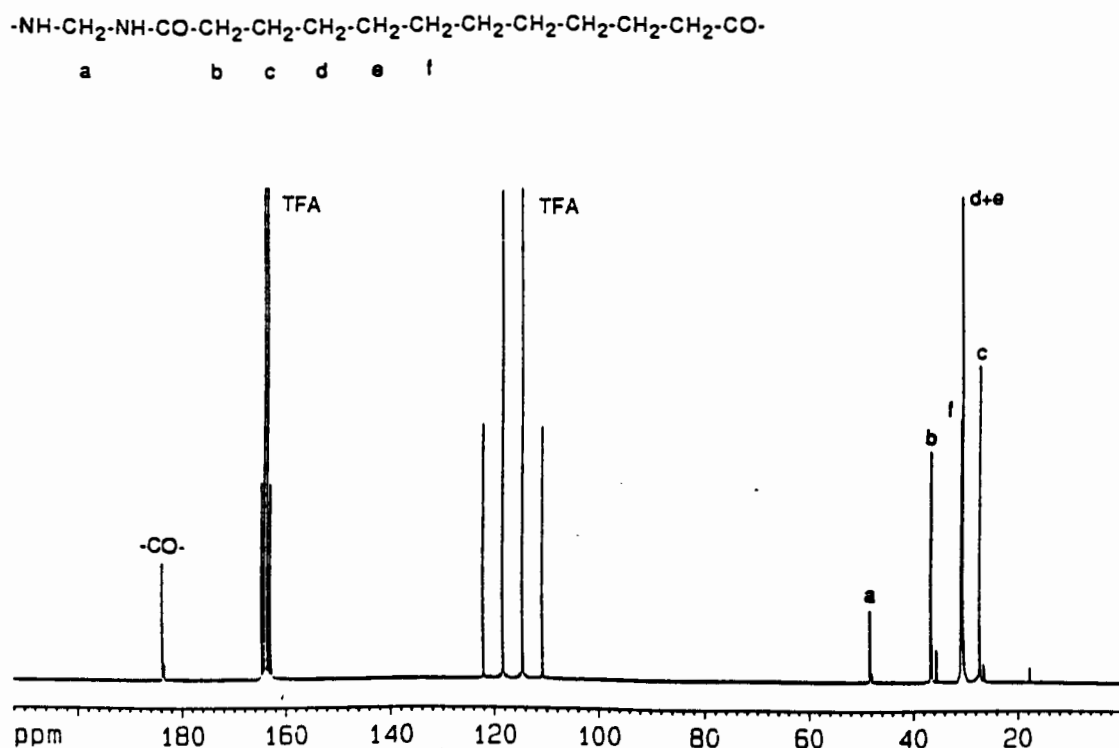


Figura [3.6]. Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  del nylon 1,12 en solución de ácido trifluoracético deuterado. Se asignan los carbonos correspondientes al carbonilo, al metileno aislado y a los metilenos del diácido.

Como estimación adicional de los pesos moleculares se han medido las viscosidades intrínsecas en DCA a 25 °C. Estos valores se han traducido a pesos moleculares utilizando la ecuación empírica de Elias y Schumacher, aplicada para el nylon 66:

$$\log([\eta]-0.5) = -0.453 + 0.551 \log M$$

Los pesos moleculares así calculados, (Tabla [3.4]), son menores que los determinados por espectroscopía de RMN de  $^1\text{H}$ . La diferencia es mayor para valores menores de  $n$ , mientras que para el nylon 1,12 los pesos moleculares determinados por ambos métodos son similares. Parece ser que una mayor densidad de grupos peptídicos ( $n$  menor) implica una conformación en solución más compacta, respecto al nylon 66, a la que contribuye además, la interacción intramolecular de los grupos peptídicos.

Tabla [3.3]. Desplazamientos químicos en RMN de  $^{13}\text{C}$  y  $^1\text{H}$  de los nylons 1,n.<sup>a</sup>

Polímero	Carbonilo		a		b		c		d		e		f	
	$^{13}\text{C}$	$^1\text{H}$	$^{13}\text{C}$	$^1\text{H}$	$^{13}\text{C}$	$^1\text{H}$	$^{13}\text{C}$	$^1\text{H}$	$^{13}\text{C}$	$^1\text{H}$	$^{13}\text{C}$	$^1\text{H}$	$^{13}\text{C}$	$^1\text{H}$
Nylon 1,5	180.69	47.81	4.95	35.23	2.68	22.31	2.15	-	-	-	-	-	-	-
Nylon 1,6	181.70	47.91	4.94	35.89	2.62	26.09	1.85	-	-	-	-	-	-	-
Nylon 1,7	182.48	48.16	4.93	36.32	2.58	26.53	1.81	29.76	1.53	-	-	-	-	-
Nylon 1,8	183.05	48.25	4.93	36.45	2.57	26.82	1.77	29.83	1.47	-	-	-	-	-
Nylon 1,10	183.55	48.33	4.93	36.61	2.57	27.18	1.75	30.35	1.39	30.49	1.39	-	-	-
Nylon 1,12	183.73	48.34	4.93	36.66	2.57	27.36	1.74	30.60	1.37	30.60	1.37	30.80	1.37	-



Tabla [3.4]. Viscosidad intrínseca y peso molecular de los nylons 1,n.

Polímero	$[\eta]$ (dL/g)	$M_n^b$	$M_n^c$	Grado medio de polimerización <sup>b</sup> ( $X_n$ )
Nylon 1,5	0.18	2220	1200	16.0
Nylon 1,6	0.20	2180	1460	14.3
Nylon 1,7	0.19	1650	1320	9.9
Nylon 1,8	0.23	2350	1890	13.0
Nylon 1,10	0.18	1650	1200	7.9
Nylon 1,12	0.18	1390	1200	6.0
Nylon 1,7 <sup>a</sup>	0.23	1900	1890	9.9

<sup>a</sup> Sintetizado por polimerización interfacial.

<sup>b</sup> Determinado por espectroscopía de RMN de <sup>1</sup>H.

<sup>c</sup> Determinado por viscosidades intrínsecas.

### 3.1.2.3 Análisis térmico

En todos los casos se ha realizado un experimento de calentamiento a 10 °/min, apareciendo un pico simple de fusión en los nylons 1,5, 1,6 y 1,8, o un pico múltiple, característico de poliamidas, en los nylons 1,7 (tanto en el polímero sintetizado a partir del formaldehído como para el obtenido interfacialmente), 1,10 y 1,12. Esta característica de pico múltiple de fusión parece estar relacionada con la sucesiva fusión y recristalización de las lamelas cristalinas de distinto grosor (Wunderlich, 1980).

En el caso de los nylons 1,8, 1,10 y 1,12 se han realizado además del primer calentamiento otros tres barridos: el segundo barrido corresponde a un enfriamiento de la muestra (a 10 °/min) después de un annealing de tres minutos; el tercer barrido es un segundo calentamiento, también a 10 °/min, para comprobar la reproducibilidad del punto de fusión y el cuarto barrido es un tercer calentamiento una vez enfriada la muestra bruscamente (a 320 °/min). Estos barridos no se han podido realizar para los primeros miembros de la familia debido a la existencia de descomposición en el intervalo de fusión. La Figura [3.7] muestra las calorimetrías de todos los nylons 1,n, y la Tabla [3.5] los datos de fusión (temperatura y calor de fusión) correspondientes. La falta de reproducibilidad en el tercer calentamiento sugiere una descomposición parcial de la muestra.

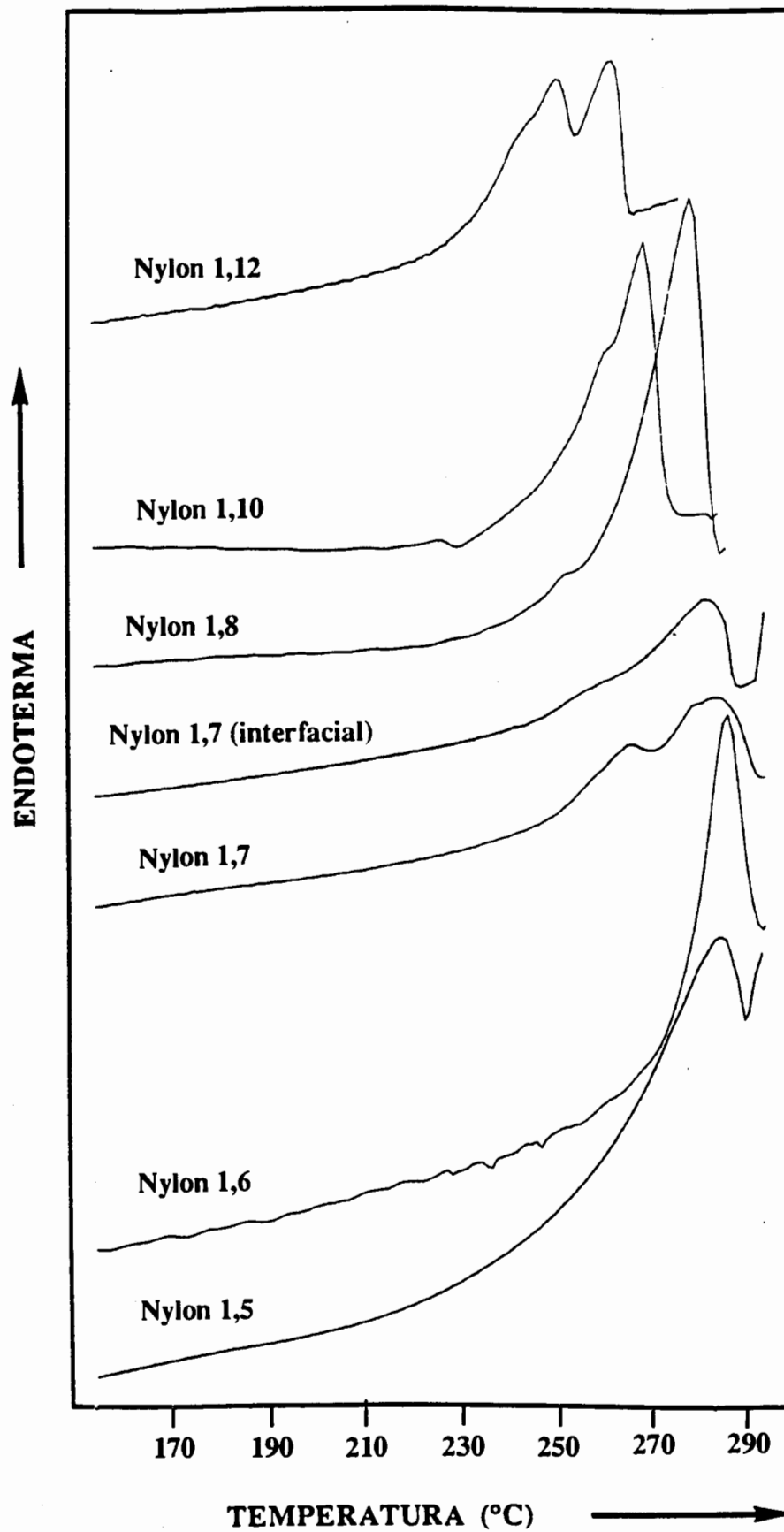


Figura [3.7]. Termogramas (DSC) de los nylons 1,n, cristalizados en solución, obtenidos a una velocidad de 10 °/min.

Tabla [3.5]. Datos de fusión<sup>a</sup> de los nylons 1,n.

Polímero	1 <sup>o</sup> barrido	2 <sup>o</sup> barrido	3 <sup>o</sup> barrido	4 <sup>o</sup> barrido
Nylon 1,5	284 (16.6)	-	-	-
Nylon 1,6 <sup>b</sup>	285 (3.5)	-	-	-
Nylon 1,7	278 (25.9)	-	-	-
Nylon 1,7 <sup>c</sup>	272 (14.9)	-	-	-
Nylon 1,8 <sup>b</sup>	276 (27.7)	182 (-4)	144 (2)	-
Nylon 1,10 <sup>b</sup>	266 (31.1)	214 (-10)	237 (11)	223 (10)
Nylon 1,12 <sup>b</sup>	259 (30.6)	215 (-18.8)	235 (13.7)	233 (12.7)

<sup>a</sup> La temperatura de fusión está en °C. Entre paréntesis se indica el calor de fusión, en KJ/mol.

<sup>b</sup> Datos de Xenopoulos *et al.*, (1993).

<sup>c</sup> Polímero sintetizado interfacialmente.

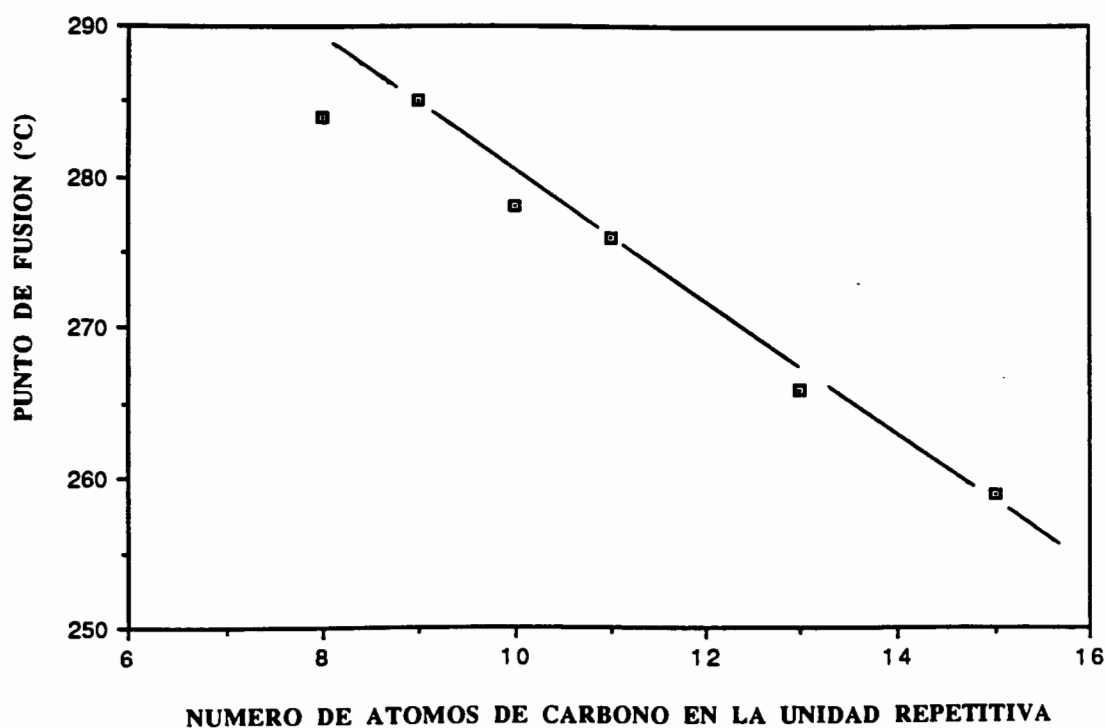


Figura [3.8]. Puntos de fusión de los nylons 1,n frente al número de átomos de carbono de la unidad repetitiva.

En general puede observarse que existe una relación lineal entre el punto de fusión y el número de grupos metileno en la unidad repetitiva del polímero (Figura [3.8]), linealidad de la que únicamente los nylons impares parecen desplazarse. Estos resultados concuerdan con los encontrados en la Literatura (Champertier y Monneire, 1969), donde se observa una función lineal entre la temperatura de fusión y las interacciones por puente de hidrógeno para una serie dada de nylons. Los nylons 1,5 y 1,7 se desvían de la linealidad de la misma manera que los *nylons m,n* difieren según la paridad de *m* y *n*.

En las muestras de nylon 1,7 se observan algunas diferencias, probablemente debido a que poseen distintos grupos terminales y al distinto peso molecular del nylon sintetizado interfacialmente.

Los puntos de fusión son, al menos 30 °C mayores, que los estimados por extrapolación de los datos experimentales de poliamidas de naturaleza similar (Miller, 1989) (Figura [3.9]) lo que sugiere, para esta familia de nylons, una estructura diferente. En general, los puntos de fusión de los nylons 1,n son mayores que los de sus correspondientes isómeros, diferencia similar a la encontrada entre el nylon 66 ( $T_f=265$  °C) y su isómero el nylon 6 ( $T_f=230$  °C). El nylon 6 tiene un punto de fusión similar al de los *nylons m,n* indicados en la Figura [3.9], mientras que el nylon 66 presenta una temperatura de fusión extremadamente alta, y que se encuentra en la línea de los puntos de fusión de los nylons 1,n.

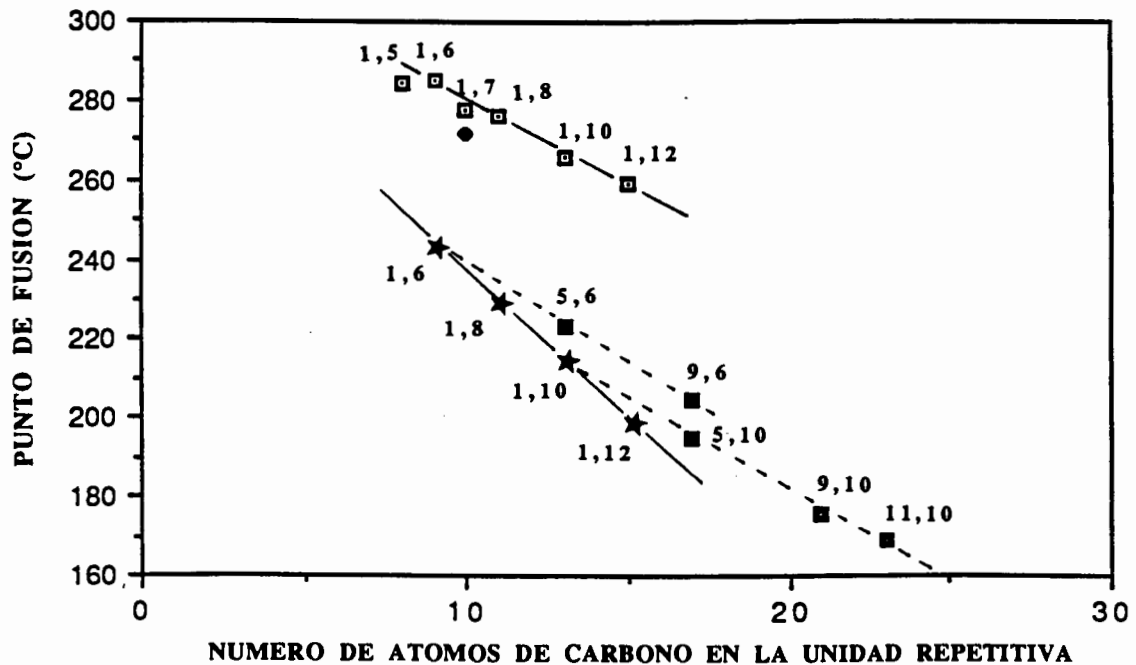


Figura [3.9]. Puntos de fusión de diferentes poliamidas frente al número de átomos de carbono de la unidad repetitiva de las mismas. Valores experimentales para los nylons 1,n sintetizados a partir del formaldehído(□); valor experimental del nylon 1,7 preparado por polimerización interfacial (◆); puntos de fusión de los nylons 1,n (★) estimados por extrapolación de datos experimentales para nylons m,n (■).

En el caso particular del nylon 1,6 se comparó el punto de fusión con el de dos poliamidas isómeras, los nylons 2/5 y 4,3, encontrándose que estos polímeros eran estables térmicamente y poseían ambos un punto de fusión a 275 °C, es decir menor que el del nylon 1,6 (Puiggalf *et al.*, 1992).

Para estudiar el inicio de la degradación se han realizado las termogravimetrías de todos los polímeros (Figura [3.10]). Se observa que la degradación se inicia a la misma temperatura para todos los polímeros, y en la temperatura de fusión es superior al disminuir el número de metilenos del nylon, debido a su mayor temperatura de fusión. Con el análisis termogravimétrico se confirma la falta de estabilidad térmica, ya que todos los polímeros comienzan a tener una pérdida de peso considerable a partir de una temperatura de 230 °C. Los nylons 1,10 y 1,12 son los más estables, con un intervalo entre la fusión y la descomposición más amplio que en el resto de los polímeros de la serie. Si comparamos con el nylon 6 (Figura [3.10]) podemos ver que este polímero comienza a descomponer a 307 °C, alrededor de 60 °C por encima de los nylons 1,n y casi 100 °C después de su fusión. La inestabilidad térmica es pues una característica particular.

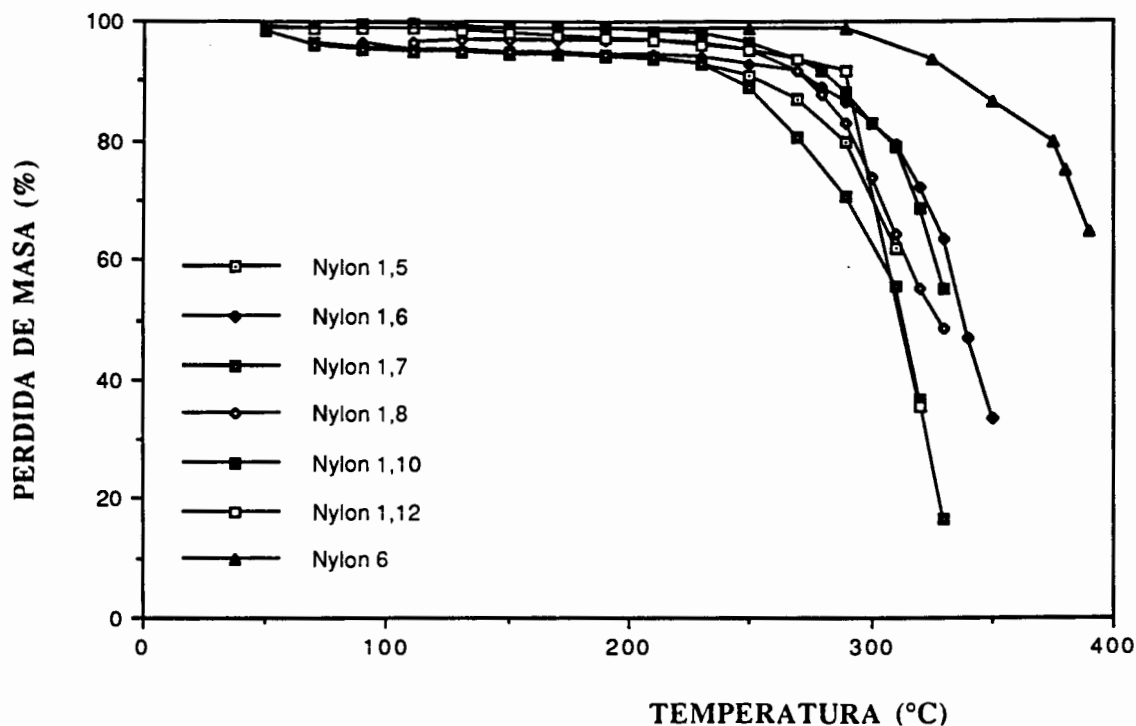


Figura [3.10]. Termogravimetrías de los nylons 1,n y del nylon 6, representadas como pérdida de peso (%) en función de la temperatura.

### 3.1.3 Microscopía electrónica

Se han obtenido monocristales a partir de disoluciones diluídas de polímero. Los polímeros se disolvieron a una temperatura de 210 °C, y las cristalizaciones isotermas se llevaron a cabo en baños de cristalización, a temperatura constante, en un intervalo de 50 a 100 °C, durante un tiempo de 2 a 5 horas. En el caso particular del nylon 1,7 se encontraron muchas dificultades para conseguir monocristales por este método de cristalización ya que siempre se obtenían agregados de grandes dimensiones, motivo por el cual se emplearon sistemas de disolvente/precipitante.

En la Tabla [3.6] se encuentran las condiciones óptimas de cristalización (solvente, concentración y temperatura de cristalización) establecidas para cada uno de los polímeros.

**Tabla [3.6]. Condiciones de cristalización óptimas de los nylons 1,n.**

Nylon	Disolvente	Concentración (mg/mL)	Temperatura (°C)
Nylon 1,6	1,4-Butanodiol	0.5	52
Nylon 1,8	1,4-Butanodiol	1.0	58
Nylon 1,10	2-metil-2,4-Pentanodiol	1.0	70
Nylon 1,12	2-metil-2,4-Pentanodiol	0.5	128
Nylon 1,5	1,4-Butanodiol	0.5	93
Nylon 1,7 <sup>a</sup>	Agua/Ácido dicloroacético (5:1)	1	93

<sup>a</sup> Sintetizado por policondensación y por polimerización interfacial.

#### 3.1.3.1 Nylons 1,n (n par)

Todos estos nylons cristalizan de forma similar, como agregados laminares de morfología alargada. Los cristales son delgados, con un espesor entre 40 y 50 Å, estimado a partir del sombreado con Pt/C y confirmado, como se verá en un apartado posterior, por la difracción de rayos X de bajo ángulo.

En la Figura [3.11] se muestran las micrografías correspondientes a los nylons 1,6 y 1,8, y en la Figura [3.12] las correspondientes a los nylons 1,10 y 1,12.

En cuanto a los diagramas de difracción de electrones (Figura [3.13]), todos son similares, presentando una simetría  $2/mmm$  y variando únicamente los espaciados (sólo a nivel de centésimas de Å) y las intensidades. Las características más importantes a resaltar de estos diagramas son las siguientes:

- Cuatro de las seis manchas internas son más intensas y corresponden aproximadamente a un espaciado en la zona de 4.11 - 4.15 Å, mientras que las otras dos manchas aparecen alrededor de 4.02 - 4.06 Å.
- Sólo dos manchas, en la zona de espaciado de 2.4 Å, son intensas, y aparecen situadas perpendicularmente a las manchas débiles a 4.04-4.06 Å citadas anteriormente. Además el estudio conjunto de morfología y de difracción de electrones indican que están orientadas a lo largo de la dirección de crecimiento del cristal.

La Tabla [3.7] muestra las reflexiones observadas, así como su indexado, según las celdillas centradas indicadas en la Tabla [3.8].

**Tabla [3.7]. Espaciados (Å) de difracción de electrones, teóricos y experimentales, para los nylons 1,n (n par).**

Indice <sup>a</sup>	Nylon 1,6		Nylon 1,8		Nylon 1,10		Nylon 1,12	
	Exp <sup>b</sup> .	Teor.	Exp <sup>b</sup> .	Teor.	Exp <sup>b</sup> .	Teor.	Exp <sup>b</sup> .	Teor.
101	4.11 mf	4.11	4.14 mf	4.12	4.12 mf	4.12	4.15 mf	4.13
200	4.02 f	4.02	4.03 f	4.04	4.04 f	4.05	4.06 f	4.06
002	2.40 m	2.40	2.41 m	2.40	2.42 m	2.40	2.42 m	2.40
301	2.36 d	2.34	-	2.34	2.37 d	2.36	-	2.36
202	2.06 d	2.06	2.07 d	2.06	-	2.06	2.07 d	2.06
103	1.57 d	1.57	-	1.57	1.57 d	1.57	1.57 d	1.57

<sup>a</sup> Según la celda unidad centrada correspondiente a cada polímero, indicada en la Tabla [3.8].

<sup>b</sup> Abreviaciones de la intensidad: mf=muy fuerte, f=fuerte, m=medio y d=débil



Figura [3.11]. En la fotografía de arriba se muestran los monocristales correspondientes al nylon 1,6 y en la de abajo los del nylon 1,8. En ambos casos se trata de cristales alargados de aproximadamente dos micras de longitud. Los cristales aparecen mejor formados en el nylon 1,8. La barra indica una micra de longitud.



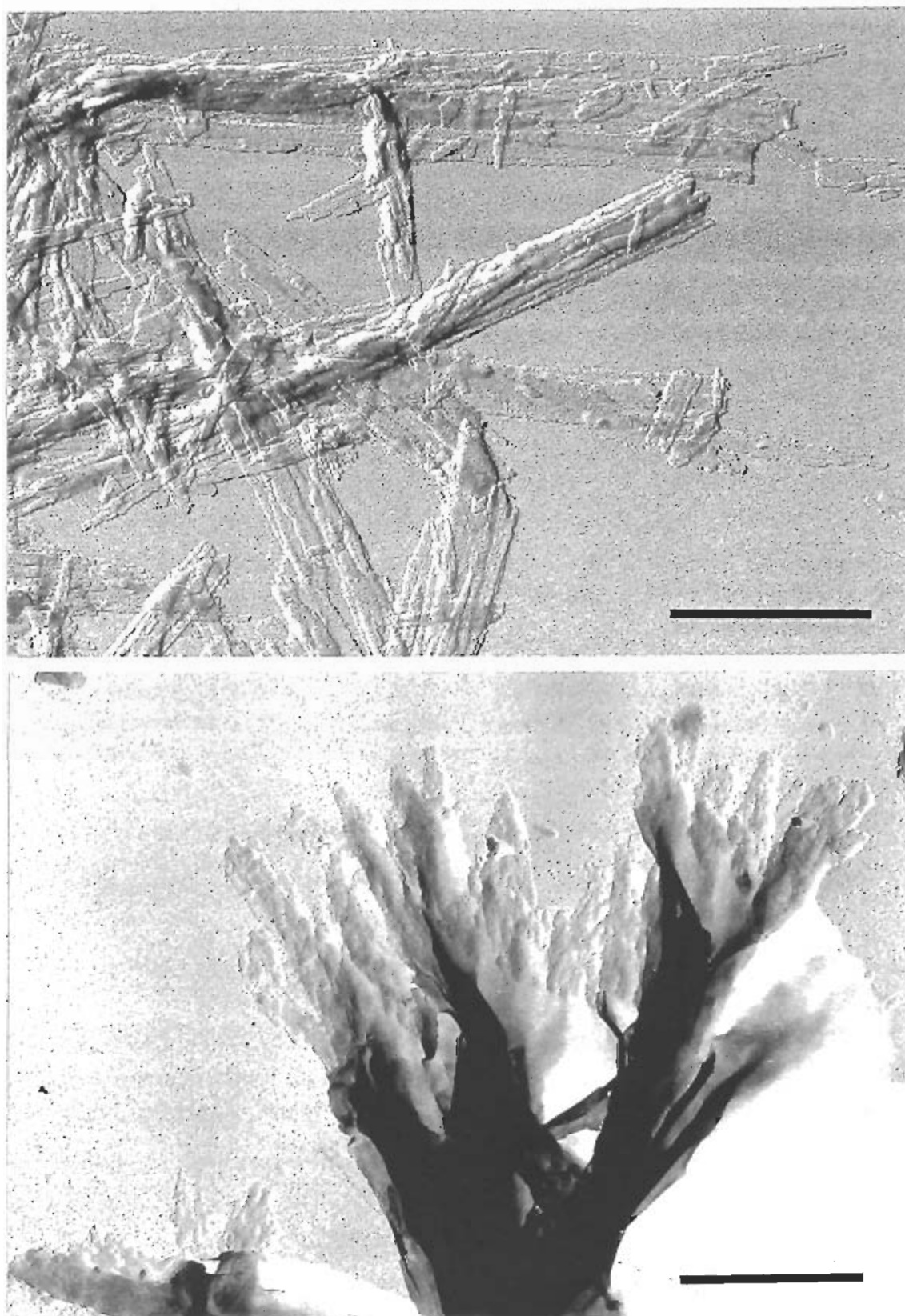
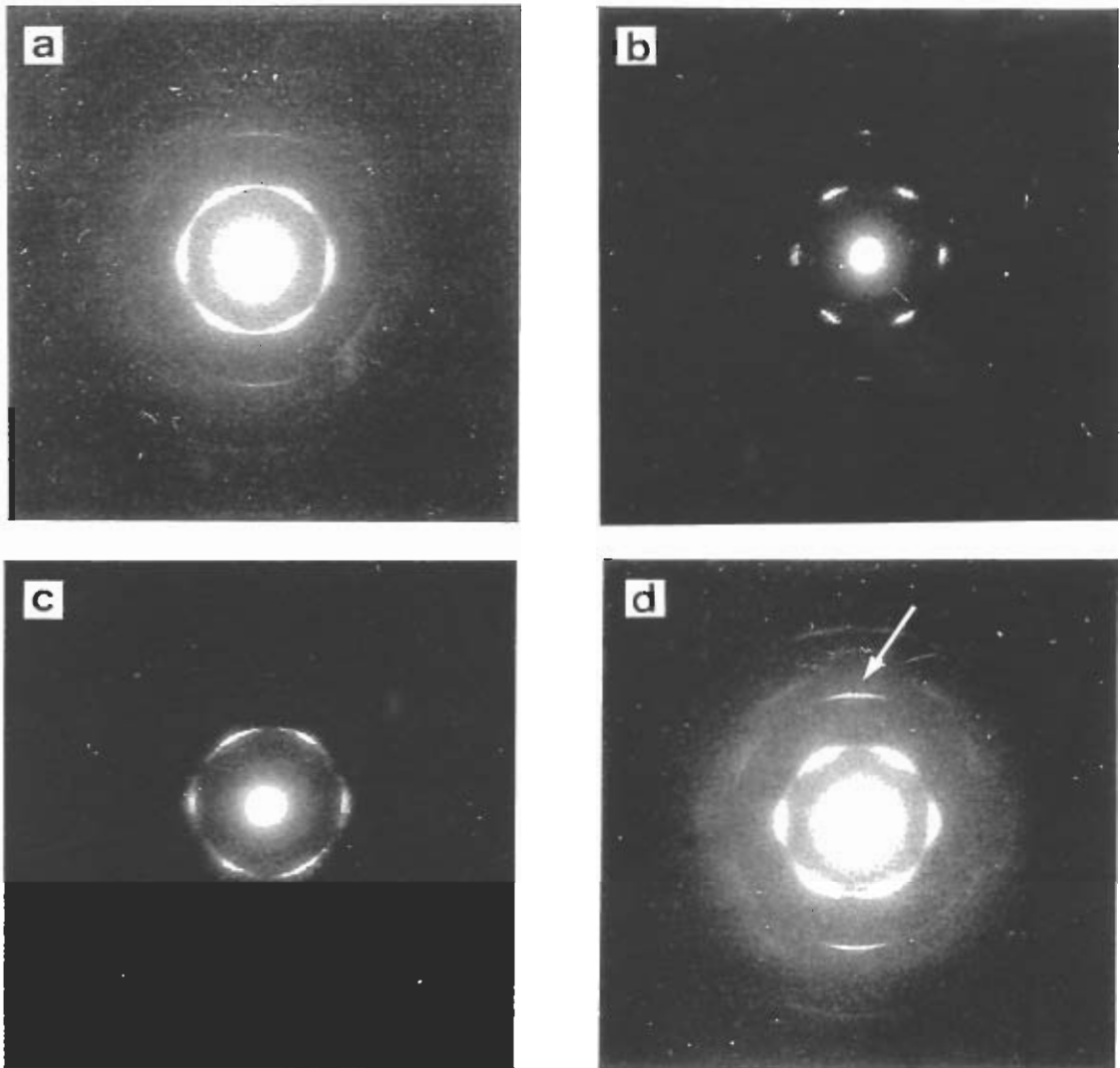


Figura [3.12]. En la fotografía de arriba se muestran los monocristales correspondientes al nylon 1,10 y en la de abajo los del nylon 1,12. Los monocristales del nylon 1,10 son lamelas delgadas muy bien desarrolladas. En el caso del nylon 1,12 los cristales siempre aparecen en forma de haces. La barra indica una micra de longitud.



e

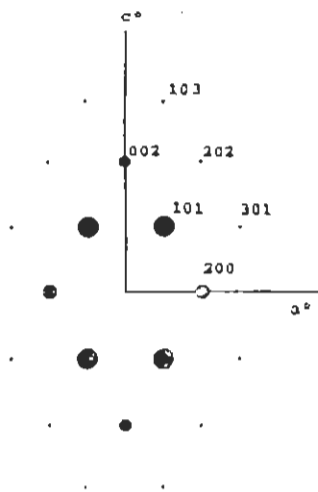


Figura [3.13]. Diagramas de difracción de electrones de los nylons:

a) 1,6; b) 1,8; c) 1,10 y d) 1,12.

e) Esquema de la red recíproca de los nylons 1,n con n par, en base a una celdilla unidad monoclinica centrada; el eje  $c^*$  está orientado de forma paralela al eje largo del cristal.

En todos estos nylons la reflexión 002 aparece muy clara, pero se puede observar con mayor intensidad en el caso del nylon 1,12 (indicada por una flecha).

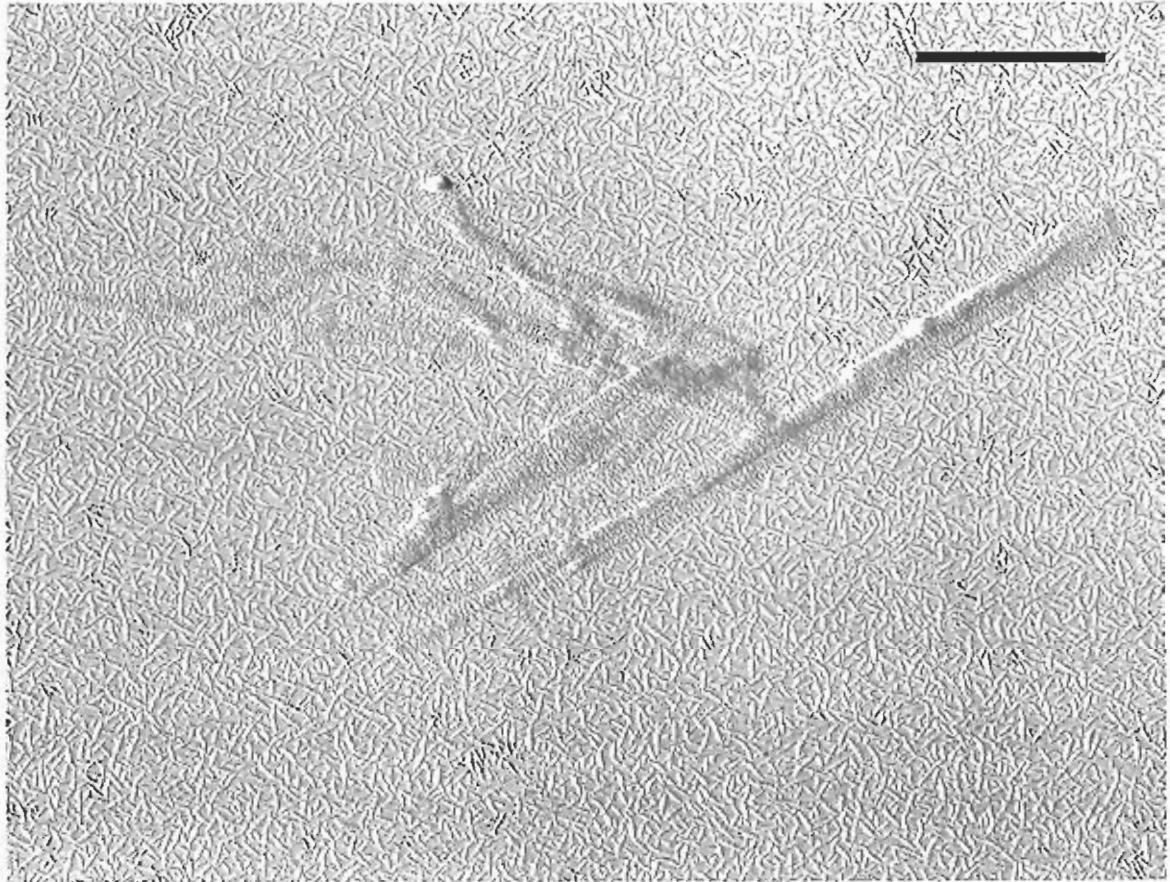


Figura [3.14]. Fotografía de microscopía electrónica de los cristales del nylon 1,10 obtenidos en una solución de 2-metil-2,4-pentanodiol a una temperatura de 70 °C. Los cristales han sido decorados con polietileno según la técnica de Wittmann y Lotz (1985), y posteriormente sombreados con Pt/C a un ángulo de 15°. La barra indica una micra de longitud.

Se ha seguido el criterio cristalográfico, para celdillas monoclinicas, de adoptar el eje de la cadena molecular como eje cristalográfico b. El diagrama de difracción observado corresponde a un pattern de reflexiones  $h0l$ , pudiéndose deducir de las mismas los parámetros a, c y  $\beta$  de la celda unitaria. De hecho puede sugerirse tanto una celdilla unidad primitiva o una celdilla unidad monoclinica centrada (ver Tabla [3.8]). Se ha elegido esta última (como se discutirá en el apartado de simulación) por razones de simetría molecular.

**Tabla [3.8]. Parámetros cristalográficos<sup>a</sup> para los nylons 1,n (n par).**

Polímero	a (Å)		c (Å)	$\beta$ (°)	
	Celda unidad primitiva	Celda unidad centrada		Celda unidad primitiva	Celda unidad centrada
Nylon 1,6	4.68	8.04	4.79	120.8	90
Nylon 1,8	4.70	8.08	4.79	120.7	90
Nylon 1,10	4.71	8.10	4.79	120.7	90
Nylon 1,12	4.71	8.12	4.79	120.5	90

<sup>a</sup> Los datos referentes al empaquetamiento de la cadena se han determinado a partir de la difracción de electrones, mientras que los datos restantes se deducen de la difracción de rayos X.

Los cristales del nylon 1,10, por ser los que estaban mejor desarrollados, se decoraron con polietileno, para así estudiar el hábito de plegamiento. Como puede observarse en la fotografía (Figura [3.14]) las lamelas decoradoras de polietileno se disponen, en zonas próximas a los bordes de la lamela, perpendicularmente a la dirección larga de las mismas. Por analogía con el polietileno (Organ *et al.*, 1987) se ha interpretado como una indicación de que las cadenas moleculares están plegadas en dirección paralela al eje largo de los cristales (eje cristalográfico c) y consecuentemente a lo largo de las láminas unidas por puentes de hidrógeno

### 3.1.3.2 Nylons 1,n (n impar)

Las pruebas preliminares de cristalización de estos nylons ya indicaron la existencia de claras diferencias con respecto a los nylons 1,n con n par. Tanto el nylon 1,5 como el nylon 1,7 cristalizan con mucha dificultad, y lo hacen en forma de agregados toroidales muy gruesos, semejantes a los observados para el nylon 1,3, polímero similar que ya ha sido estudiado anteriormente (Puiggali y Muñoz-Guerra, 1987a).

El nylon 1,5 puede cristalizar sin embargo, de una disolución de 1,4-butanodiol a 93 °C en forma de agregados multilamelares, con una morfología

aparentemente hexagonal (Figura [3.15a]). El diámetro de tales agregados puede alcanzar  $1\mu\text{m}$  de longitud, con un espesor lamelar individual de  $40\text{ \AA}$ . Se ha intentado mejorar los cristales, probando diferentes solventes, temperatura y concentración para conseguir hexágonos bien formados, pero sin resultados satisfactorios, obteniéndose generalmente agregados redondeados de grosores variables.

Todas estas morfologías presentan una difracción propia de cristal simple, mostrando el diagrama de difracción una simetría  $6/mmm$  con un espaciado básico a  $4,15\text{ \AA}$  (Figura [3.15b]). El diagrama de difracción, con una resolución hasta un espaciado de cerca de  $1\text{ \AA}$ , puede interpretarse como el correspondiente a la proyección normal a lo largo del eje de la cadena de una estructura hexagonal de parámetros  $a=b=4.79\text{ \AA}$  y  $\gamma=120^\circ$  (en este caso debido a la simetría del sistema se toma el eje de la cadena como el eje cristalográfico  $c$ ). Este enrejado hexagonal es similar al propuesto para el nylon 1,3 (Puiggali y Muñoz-Guerra, 1987a) y sugiere diferencias conformacionales entre los nylons 1, $n$ , dependiendo de la paridad de  $n$ . En la tabla (Tabla [3.9]) se muestran los espaciados de difracción del nylon 1,5, así como el indexado correspondiente.

**Tabla [3.9]. Espaciados ( $\text{\AA}$ ) de difracción de electrones del nylons 1,5.**

Indice	Nylon 1,5	
	Exp <sup>b</sup> .	Teor.
100	4.15 mf	4.15
110	2.40 f	2.40
200	2.07 m	2.07
210	1.57 d	1.57
300	1.38 d	1.38

<sup>b</sup>Abreviaciones de la intensidad: mf=muy fuerte, f=fuerte, m=medio y d=débil

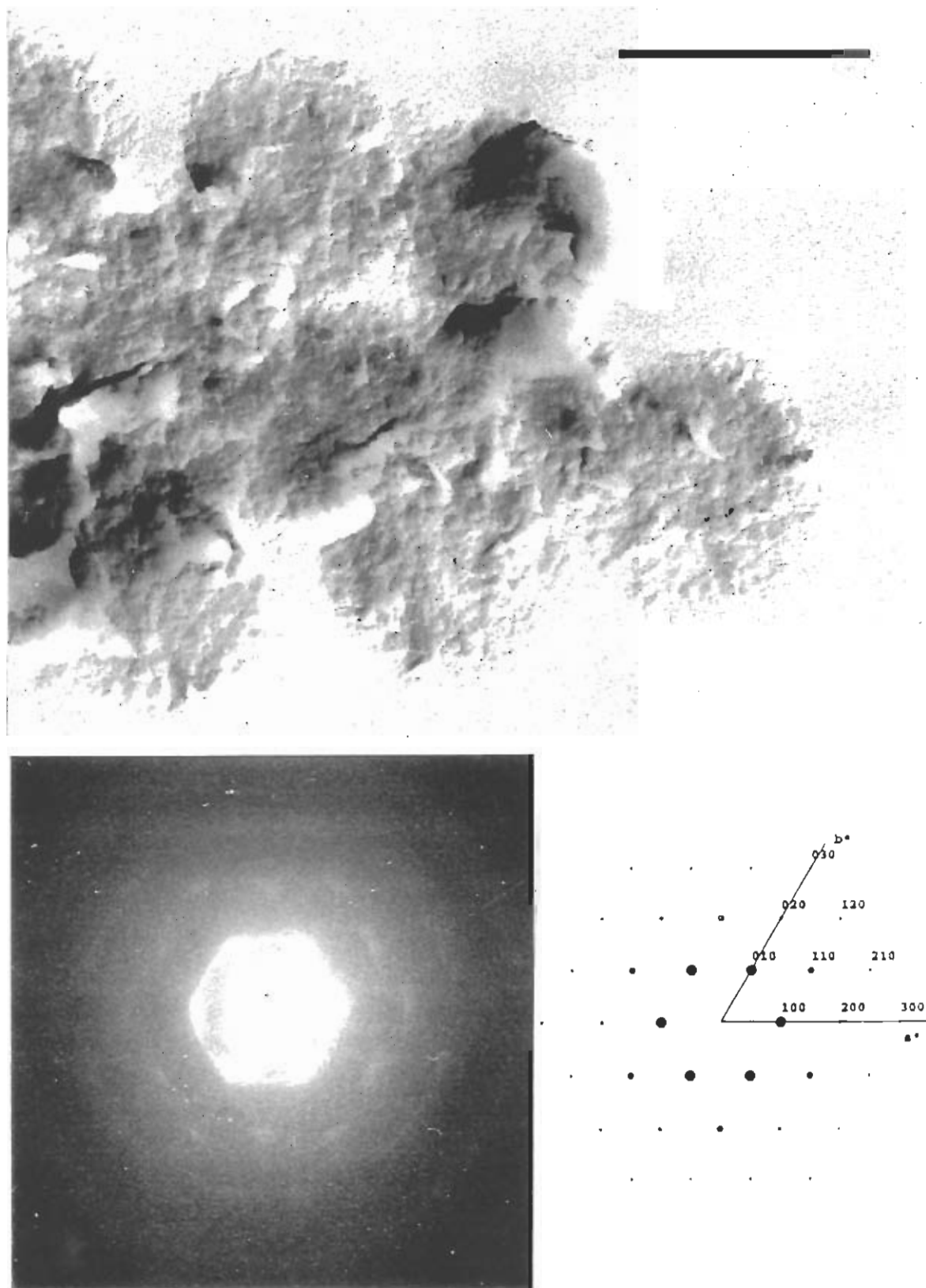


Figura [3.15]. Cristales del nylon 1,5 obtenido de una disolución de 1,4-butanodiol a 93 °C. Diagrama de difracción de electrones y esquema correspondiente en base a una celdilla hexagonal. La barra indica una micra de longitud.

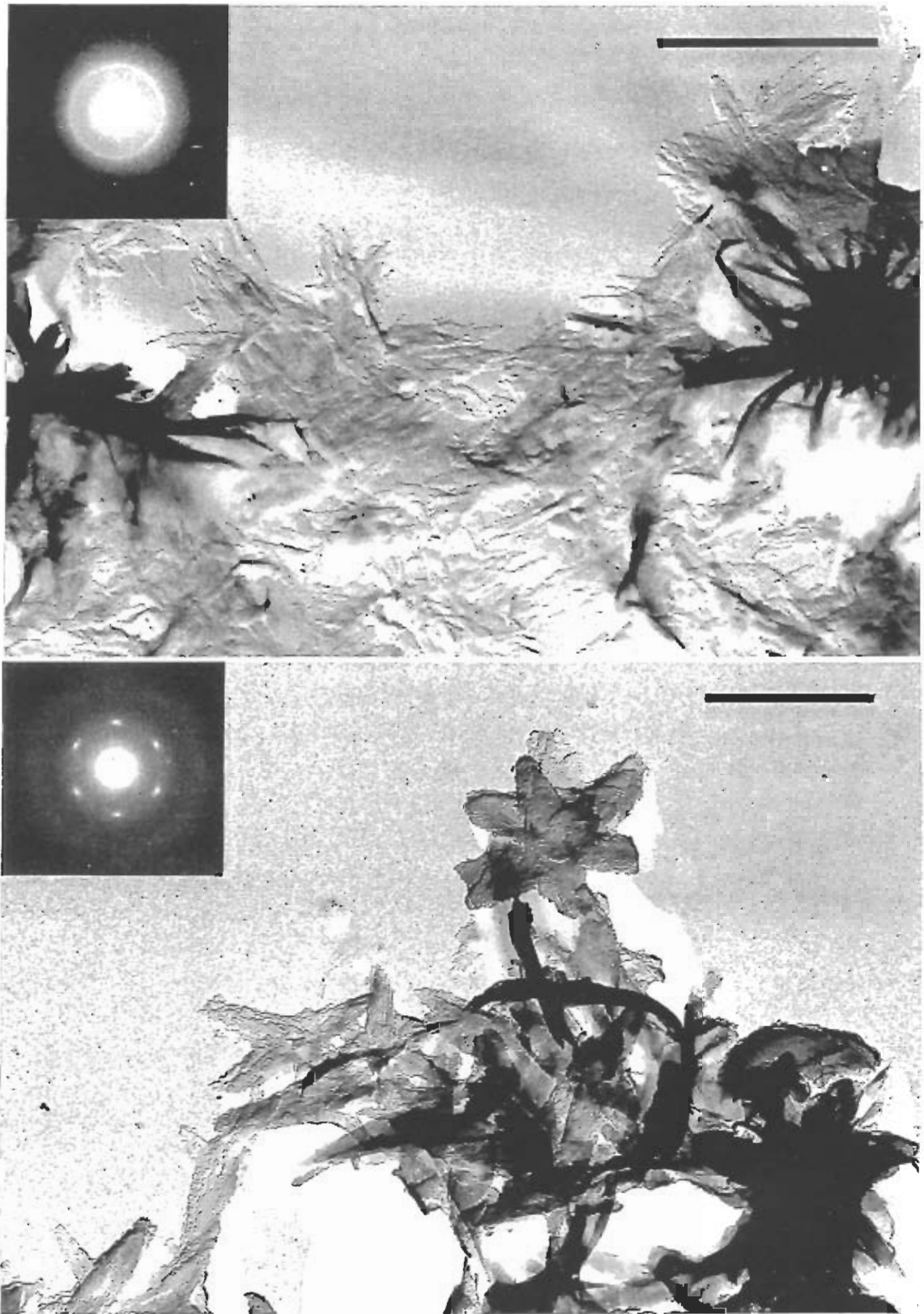


Figura [3.16]. Morfología de los cristales del nylon 1,7 sintetizado por ambos métodos. La fotografía de arriba se corresponde con el nylon 1,7 obtenido por el método de dinitrilos, mientras que la fotografía de abajo es la correspondiente a los cristales obtenidos del polímero sintetizado interfacialmente. En ambas fotografías se incluye, en el margen superior izquierdo, el diagrama de difracción correspondiente. La barra indica una micra de longitud.

Como se indicó anteriormente, el nylon 1,7 se cristalizó de forma diferente al resto de polímeros de la serie, debido a que los métodos de cristalización en solución no aportaban resultados satisfactorios. Se obtenían estructuras simples de formas circulares, demasiado gruesas para su estudio por microscopía electrónica. Debido a esto se intentó cristalizar este nylon por métodos de precipitación con agua a partir de soluciones diluídas de dicloroacético. La cristalización es completa en unos cinco minutos después de la adición de cinco volúmenes de agua. Se realizaron varias pruebas a distinta temperatura, obteniéndose los mejores cristales a 93 °C.

En la Figura [3.16a] se muestran los cristales del nylon 1,7 obtenido a partir de dinitrilos. Se trata de cristales muy pequeños de los cuales ha sido imposible obtener un buen diagrama de difracción de electrones, observándose en el mismo un único anillo a 4.15 Å, provocado por el desorden de los monocristales. Con el objeto de lograr cristales mayores y una difracción más completa se procedió a cristalizar el nylon 1,7 obtenido interfacialmente. En este caso los cristales obtenidos eran de un tamaño mayor, con lamelas individuales de 1 µm de longitud y no más de 0.3 µm de anchura. El espesor medio, obtenido a partir de la longitud de la sombra creada por el Pt/C es de aproximadamente 30 Å, más corta que la observada para los otros nylons. Como puede observarse en la fotografía de microscopía electrónica (Figura [3.16b]) las lamelas se sitúan en dos o tres direcciones a 60°, dando lugar a formas de "estrella de mar" o cruces. Esta característica puede interpretarse como un efecto epitaxial causado por una simetría hexagonal o casi hexagonal de los cristales. De hecho, la difracción de electrones de los extremos de estos agregados (Figura [3.16b]) da lugar a un diagrama hexagonal formado por seis reflexiones, con un espaciado básico de 4.15 Å.

### 3.1.4 Difracción de rayos X

Debido al bajo peso molecular, la insolubilidad y la inestabilidad térmica (descomposición cerca del punto de fusión) no se han podido obtener fibras orientadas de estos polímeros según los métodos habituales de estirado, bien de soluciones concentradas o del fundido. Se han obtenido sin embargo, diagramas de difracción de rayos X de muestras en polvo y diagramas parcialmente orientados a partir de sedimentos de cristales. Estos sedimentos se obtienen por filtración lenta de los cristales obtenidos según las condiciones óptimas de cristalización. El sedimento corresponde a un apilamiento de las lamelas, y al situarlo paralelo al haz de rayos X se obtiene un diagrama con un cierto grado de orientación donde las periodicidades correspondientes a los espesores lamelares y a la unidad repetitiva de la cadena molecular aparecen situadas cerca del meridiano.

Al igual que en microscopía electrónica, también en rayos X se han encontrado diferencias entre los nylons 1,n según la paridad de n.



### 3.1.4.1 Nylons 1,n (n par)

Las difracciones de rayos X de los sedimentos de cristales de los nylons 1,n con  $n$  par son similares, aunque se observa un mayor grado de orientación en el caso del nylon 1,6 Figura [3.17]. Las características genéricas de los diagramas de rayos X de polvo y de sedimentos de cristales de estos nylons son las siguientes:

- Se observa una reflexión arqueada muy intensa a un espaciado alrededor de 4.15 Å, que es indexada como la reflexión 101 en concordancia con los resultados de difracción de electrones. Esta reflexión incluye otra reflexión más débil situada a un espaciado de alrededor de 4.04 Å e indexada como 200. Ambas reflexiones están relacionadas con la separación lateral de las cadenas.

- Se observan algunos arcos de orientación *off-meridian* relacionados con las reflexiones hkl, muy útiles para estimar la repetición de la cadena. La reflexión alrededor de 3.97-3.88 Å siempre es la más intensa y su orientación puede variar según la preparación de la muestra (Figura [3.18]). Esto puede ser debido a la existencia de algún tipo de desorden en la sedimentación de los cristales.

- En los diagramas de difracción de rayos X de muestras en polvo aparece un anillo intenso difuso asociado con la periodicidad a lo largo de la cadena e indexado como la reflexión 020. En los diagramas de sedimentos de cristales esta reflexión está muestreada por el espesor lamelar, indicando un espesor regular de los cristales lamelares. Por ejemplo el anillo difuso observado a 10.1 Å, característico del diagrama de polvo del nylon 1,6 es reemplazado en el diagrama del sedimento por dos reflexiones fuertes a 11.4 y 9.3 Å, relacionadas en este caso además, con el 4º y 5º orden lamelar respectivamente.

- En los diagramas de sedimentos de cristales los órdenes lamelares se observan en el meridiano. En todos los casos el primero y el segundo se observan en los diagramas a bajo ángulo (Figura [3.19]), y en el caso más favorable se ha podido detectar hasta el sexto orden.

- El espesor lamelar calculado se halla comprendido entre 40 y 50 Å. Estos resultados concuerdan con las observaciones de microscopía electrónica, y confirman así, el plegamiento de las cadenas en los cristales, al considerar el peso molecular de los polímeros.

La Figura [3.20] muestra los diagramas de sedimentos de cristales de los nylons 1,6, 1,8 1,10 y 1,12 y las Tablas [3.10]-[3.13] recogen los espaciados observados, de los diagramas conjuntos de polvo y sedimentos de cristales, y su correspondiente indexado en base a la celdilla unidad monoclinica indicada en la Tabla [3.8]. En todos los casos el periodo repetitivo a lo largo de la cadena, es decir el eje  $b$  está asociado con dos unidades repetitivas.

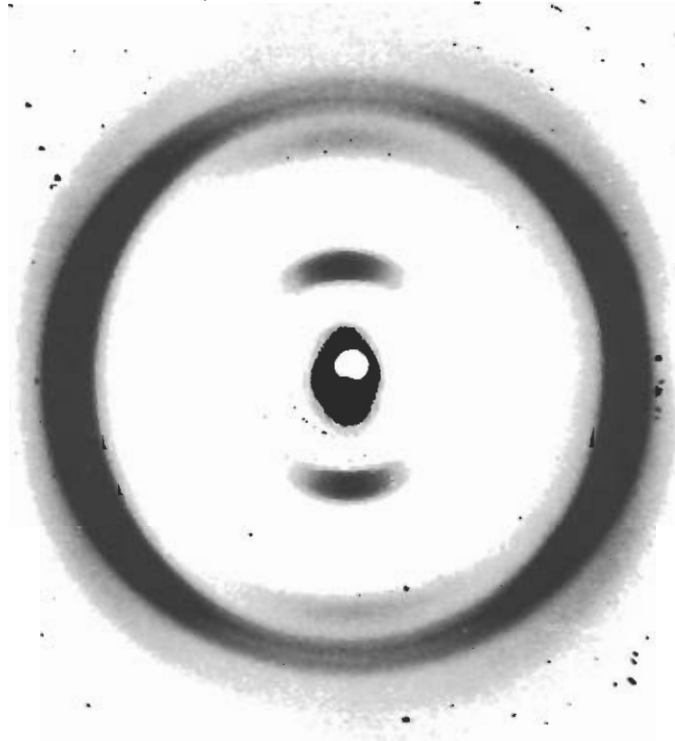


Figura [3.17]. Diagrama de difracción de rayos X de un sedimento de cristales del nylon 1,6. La zona central aparece ampliada, en la Figura [3.19], en la cual se muestran los diagramas de difracción de rayos X a bajo ángulo de los polímeros estudiados.

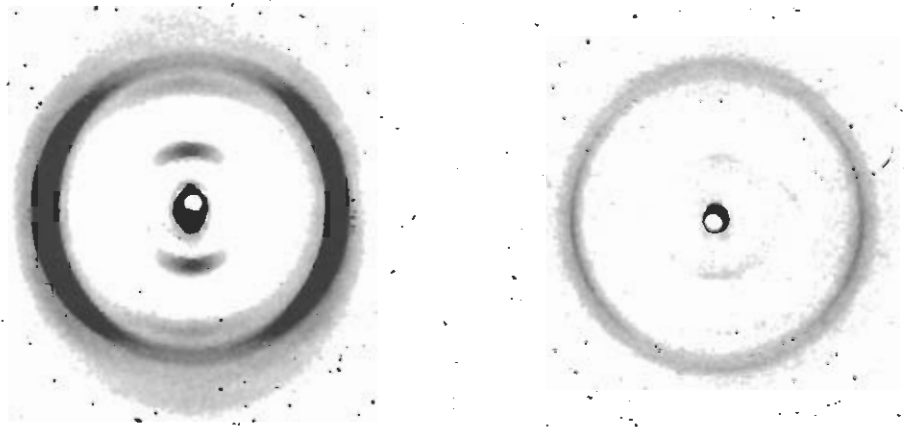


Figura [3.18]. Diagramas de difracción de rayos X del sedimento de cristales del nylon 1,6 donde aparece con diferente orientación la reflexión correspondiente a un espaciado de alrededor de 3.97 Å.

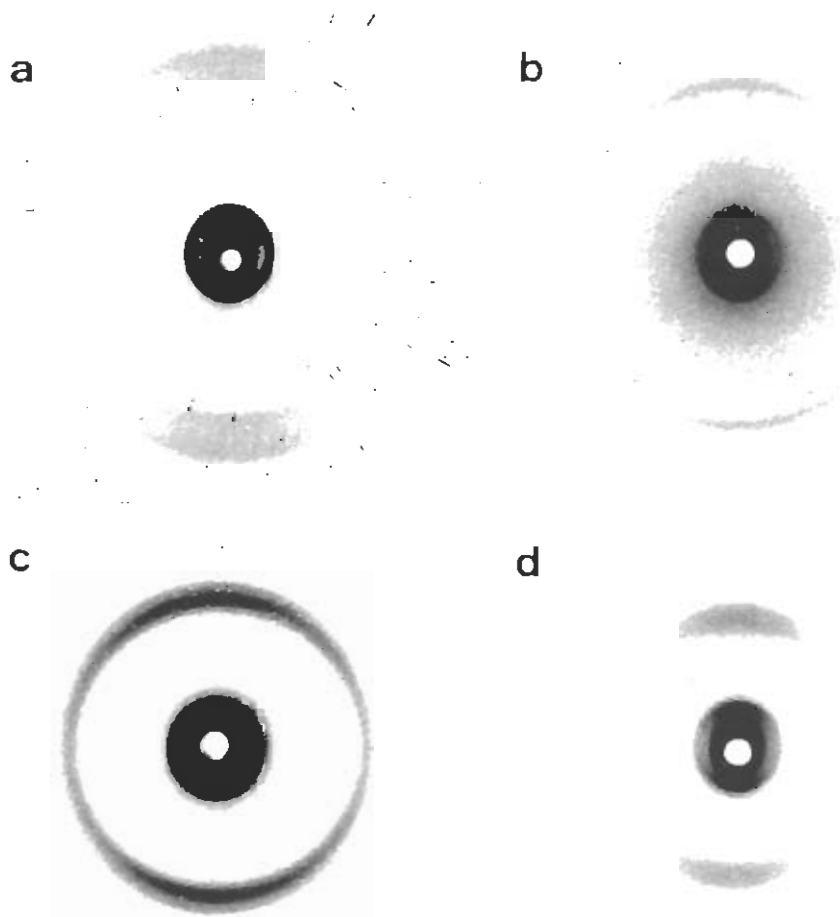


Figura [3.19]. Diagramas de difracción de rayos X a bajo ángulo de los sedimentos de cristales de los nylons: a) 1,6; b) 1,8; c) 1,10 y d) 1,12.

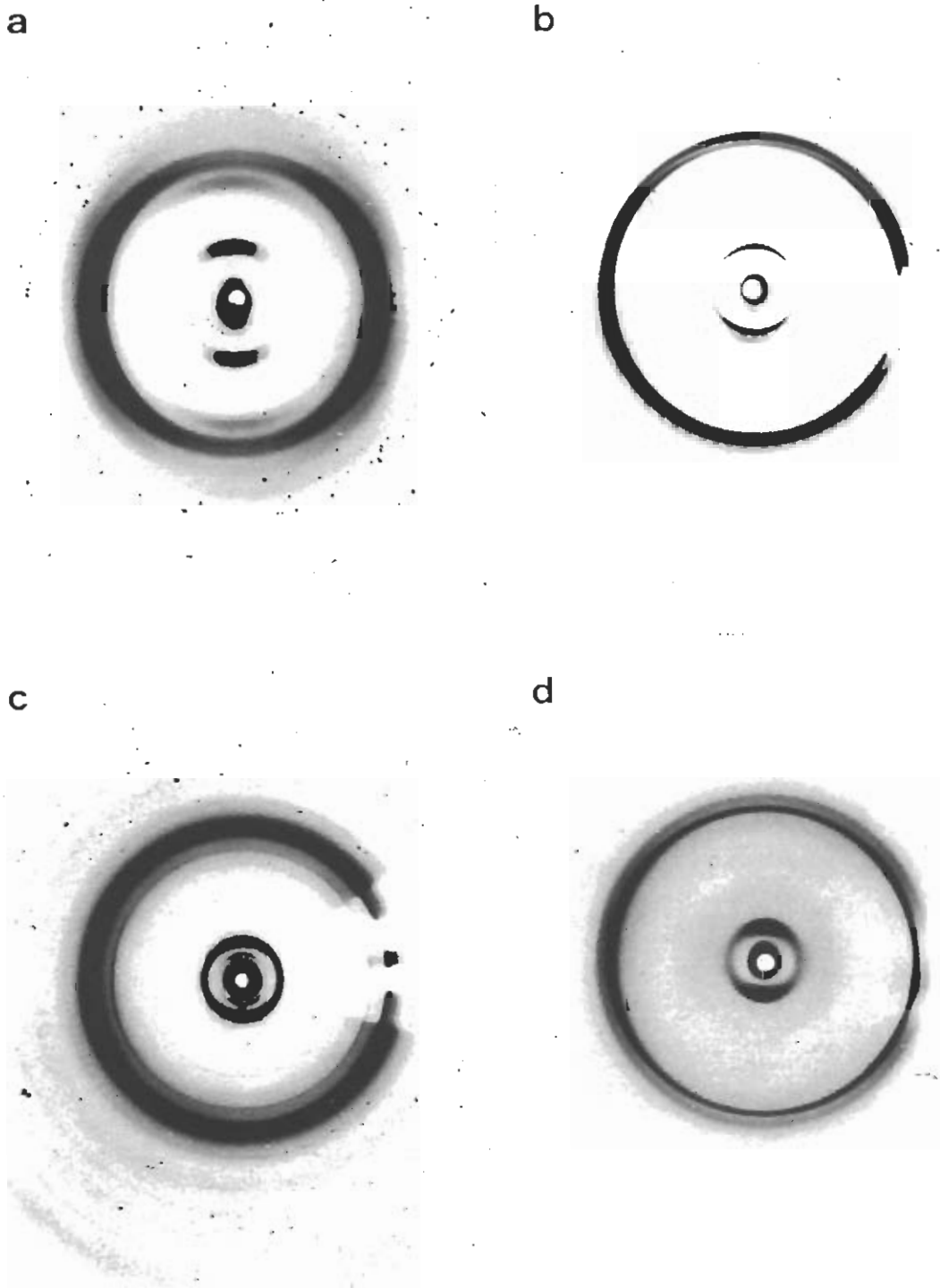


Figura [3.20]. Diagramas de difracción de rayos X de los sedimentos de cristales de los nylons:  
a) 1,6; b) 1,8; c) 1,10 y d) 1,12.  
El anillo externo más intenso corresponde a un espaciado de alrededor de 4,15 Å.

Tabla [3.10]. Espaciados de difracción de rayos X para el nylon 1,6.

Índice <sup>a</sup>	Experimental <sup>b</sup>	Int. <sup>c</sup>	Orient. <sup>c</sup>	Teórico
Espesor lamelar	46	f	M	46
2º orden	22.9	d	M	23
4º orden	11.40	m	M	11.50
5º orden	9.30	m	M	9.20
020	10.10 <sup>d</sup>	f	-	10.10
040	5.05	m	M	5.05
101, 111, 200	4.13	mf	E	4.11, 4.03, 4.02
210, 121	3.90	f	offM	3.94, 3.81
131, 230	3.50	m	offM	3.51, 3.45
141, 240	3.12	d	off M	3.19, 3.14
151, 250	2.85	d	-	2.88, 2.84
161, 260	2.59	d	-	2.60, 2.58
171, 270	2.34	d	-	2.36, 2.34
002	2.40	d	E	2.40

<sup>a</sup> En base a la celda unidad centrada indicada en la tabla [3.8].

<sup>b</sup> Valores promedio de los espaciados observados a normal y bajo ángulo en diagramas de difracción de polvo y de sedimentos de cristales.

<sup>c</sup> Abreviaciones de intensidad: mf: muy fuerte; f: fuerte; m: medio; d: débil; md: muy débil. Abreviaciones de orientación: M: meridional; E: ecuatorial; offM: off Meridiano.

<sup>d</sup> Observado como anillo difuso sólo en diagramas de polvo.

Tabla [3.11]. Espaciados de difracción de rayos X del nylon 1,8.

Índice <sup>a</sup>	Experimental <sup>b</sup>	Int. <sup>c</sup>	Orient. <sup>c</sup>	Teórico
Espesor lamelar	55	f	M	55
2º orden	27.6	d	M	27.5
4º orden	13.60	mf	M	13.75
5º orden	11.0	m	M	11.0
020	12.6 <sup>d</sup>	mf	-	12.6
101, 111, 200	4.13	mf	E	4.12, 4.07, 4.04
210, 121	3.96	f	-	3.99, 3.91
220	3.87	d	-	3.85
131, 230	3.64	d	-	3.70, 3.64
141, 240	3.40	m	-	3.45, 3.40
151, 250	3.18	m	-	3.19, 3.15
161	2.93	md	-	2.94
260	2.86	m	-	2.91
171	2.70	d	-	2.71
270	2.66	m	-	2.69
191, 290	2.30	f	-	2.31, 2.30
002	2.41	m	E	2.40

<sup>a</sup> En base a la celda unidad centrada indicada en la tabla [3.8].

<sup>b</sup> Valores promedio de los espaciados observados a normal y bajo ángulo en diagramas de difracción de polvo y de sedimentos de cristales.

<sup>c</sup> Abreviaciones de intensidad: mf: muy fuerte; f: fuerte; m: medio; d: débil; md: muy débil. Abreviaciones de orientación: M: meridional; E: ecuatorial; offM: off Meridiano.

<sup>d</sup> Observado como anillo difuso sólo en diagramas de polvo.

Tabla [3.12]. Espaciados de difracción de rayos X para el nylon 1,10.

Índice <sup>a</sup>	Experimental <sup>b</sup>	Int. <sup>c</sup>	Orient. <sup>c</sup>	Teórico
Espesor lamelar	48	mf	M	47
2º orden	23	m	M	23.3
3º orden	15.5	mf	M	15.7
020	15.0 <sup>d</sup>	mf	-	15.0
101, 111, 200	4.13	mf	E	4.12, 4.08, 4.05
210, 121, 220	3.97	f	-	4.01, 3.97, 3.91
131, 230	3.81	d	-	3.81, 3.75
240	3.52	m	-	3.56
151	3.42	d	-	3.40
260	3.14	m	-	3.15
171	3.02	m	-	2.97
181	2.80	m	-	2.77
191	2.62	m	-	2.59
290	2.57	m	-	2.57
1111, 2110	2.28	s	-	2.27, 2.26
002	2.41	m	E	2.40

<sup>a</sup> En base a la celda unidad centrada indicada en la tabla [3.8].

<sup>b</sup> Valores promedio de los espaciados observados a normal y bajo ángulo en diagramas de difracción de polvo y de sedimentos de cristales.

<sup>c</sup> Abreviaciones de intensidad: mf: muy fuerte; f: fuerte; m: medio; d: débil; md: muy débil. Abreviaciones de orientación: M: meridional; E: ecuatorial; offM: off Meridiano.

<sup>d</sup> Observado como anillo difuso sólo en diagramas de polvo.

Tabla [3.13]. Espaciados de difracción de rayos X para el nylon 1,12.

Indice <sup>a</sup>	Experimental <sup>b</sup>	Int. <sup>c</sup>	Orient. <sup>c</sup>	Teórico
Espesor lamelar	51	mf	M	50
2º orden	24	md	M	25
3º orden	16.4	mf	M	16.7
6º orden	8.28	m	M	8.33
020	17.8 <sup>d</sup>	mf	M	17.6
040	8.82	m	M	8.80
060	5.90	m	M	5.87
101, 111, 200, 210, 121	4.13	mf	E	4.13, 4,10, 4.06, 4.03, 4.02
131, 230	3.88	f	offM	3.89, 3.84
151, 250	3.58	d	-	3.57, 3.52
161, 260	3.36	d	-	3.38, 3.35
181, 280	2.99	d	-	3.02, 2.99
290	2.80	md	-	2.82
1111	2.60	d	-	2.54
1131, 2130	2.27	f	-	2.27, 2.26
002	2.41	m	E	2.40

<sup>a</sup> En base a la celda unidad centrada indicada en la tabla [3.8].

<sup>b</sup> Valores promedio de los espaciados observados a normal y bajo ángulo en diagramas de difracción de polvo y de sedimentos de cristales.

<sup>c</sup> Abreviaciones de intensidad: mf: muy fuerte; f: fuerte; m: medio; d: débil; md: muy débil.

Abreviaciones de orientación: M: meridional; E: ecuatorial; offM: off Meridiano.

<sup>d</sup> Observado como anillo difuso sólo en diagramas de polvo.



El indexado de los espaciados observados permite determinar los restantes parámetros cristalográficos,  $b$ ,  $\alpha$ , y  $\gamma$  de las celdillas unitarias (Tabla [3.14]).

**Tabla [3.14]. Parámetros cristalográficos<sup>a</sup> para los nylons 1,n (n par).**

Polímero	a (Å)		b (Å)	c (Å)	$\alpha$ (°)	$\beta$ (°)		$\gamma$ (°)
	Celda unidad primitiva	Celda unidad centrada				Celda unidad primitiva	Celda unidad centrada	
Nylon 1,6	4.68	8.04	20.2 <sup>b</sup>	4.79	90	120.8	90	90
Nylon 1,8	4.70	8.08	25.2 <sup>b</sup>	4.79	90	120.7	90	90
Nylon 1,10	4.71	8.10	30.0 <sup>b</sup>	4.79	90	120.7	90	90
Nylon 1,12	4.71	8.12	35.4 <sup>b</sup>	4.79	90	120.5	90	90

<sup>a</sup> Los datos referentes al empaquetamiento de la cadena se han determinado a partir de la difracción de electrones, mientras que los datos restantes se deducen de la difracción de rayos X.

<sup>b</sup> eje  $b$  para una red monoclinica corresponde a la periodicidad de la cadena molecular.

### 3.1.4.2 Nylons 1,n (n impar)

De los nylons 1,5 y 1,7 no se han podido obtener diagramas de sedimento de cristales orientados. No obstante, los diagramas de rayos X de muestras en polvo (Figura [3.21]) se pueden indexar bien teniendo en cuenta una celda hexagonal de parámetros  $a = 4.79 \text{ \AA}$  y  $c = 26.1$  ó  $34.5 \text{ \AA}$  según sea para el nylon 1,5 ó 1,7 respectivamente (Tabla [3.15]).

Tabla [3.15]. Espaciados ( $\text{\AA}$ ) de difracción de rayos X de los nylons 1,5 y 1,7.

Nylon 1,5			Nylon 1,7		
Indice <sup>a</sup>	Medido	Calculado	Indice <sup>b</sup>	Medido	Calculado
2º orden	21.00 m	21.0	003	11.50 f	11.50
3º orden	14.10 m	14.0	006	5.75 m	5.75
5º orden		8.40	100, 101	4.15 mf	4.15, 4.11
003	8.70 m	8.70	103	3.92 f	3.90
100, 101	4.15 mf	4.15, 4.10	104	3.70 d	3.74
103	3.75 f	3.75	106	3.32 m	3.36
104	3.48 d	3.50	108	3.01 md	2.99
105	3.29 d	3.25	109	2.77 m	2.81
106	3.03 d	3.00	1010	2.53 md	2.50
107	2.80 d	2.77	110	2.40 d	2.40
108	2.56 d	2.56	1012, 113	2.33 m	2.36, 2.35
110, 111, 109	2.41 m	2.40, 2.38, 2.38	116	2.23 d	2.21
113, 114	2.28 m	2.31, 2.25			

<sup>a</sup> En base a una celda hexagonal con  $a=4.79 \text{ \AA}$  y  $c= 26.1\text{\AA}$ , y un espesor lamelar de  $42 \text{ \AA}$ .

<sup>b</sup> En base a una celda hexagonal con  $a=4.79 \text{ \AA}$  y  $c=34.5 \text{ \AA}$ .

Los diagramas de polvo de los nylons 1,5 y 1,7 tienen algunas características peculiares:

- El espaciado más intenso aparece a  $4.15 \text{ \AA}$ , concordando con los diagramas de difracción de electrones. Se interpreta como el correspondiente a la proyección normal a lo largo del eje de la cadena de la estructura hexagonal, con una distancia de separación entre cadenas de  $4.79 \text{ \AA}$ .

- A  $8.7$  y  $11.5 \text{ \AA}$  (para el nylon 1,5 y 1,7 respectivamente) se observan anillos difusos asociados con la longitud de la unidad repetitiva. En principio, y tal como se discutirá posteriormente la periodicidad de cadena se asigna a tres residuos, según una hélice ternaria, de forma similar al nylon 1,3, previamente estudiado (Puiggali y Muñoz-Guerra, 1987a) y que presenta también un número impar de metilenos.

- En el nylon 1,5 se observan reflexiones debidas al apilamiento de las lamelas. El espesor lamelar deducido de  $42 \text{ \AA}$  concuerda con el observado por microscopía electrónica.

Desafortunadamente en el nylon 1,7 no se han observado órdenes lamelares. Este hecho puede ser debido bien a un espesor lamelar irregular o a un mal apilamiento de las lamelas en el sedimento de cristales. No obstante, las observaciones por microscopía electrónica muestran que las lamelas son muy delgadas y probablemente no sean capaces de acomodar toda la unidad repetitiva ( $34.5 \text{ \AA}$ ) dentro de una lamela tan reducida. Así la morfología presentada por este nylon, en forma de estrella, puede explicarse en base a este hecho, y por tanto no puede excluirse la posibilidad de que los cristales del nylon 1,7 sólo desarrollen dos direcciones de puentes de hidrógeno dentro de cada lamela en vez de las tres esperadas para una estructura hexagonal.

El indexado de los espaciados observados permite determinar también los restantes parámetros cristalográficos,  $b$ ,  $\alpha$ , y  $\gamma$  de las celdillas unitarias de los nylons 1,n impares (Tabla [3.16]).

Tabla [3.16]. Parámetros cristalográficos<sup>a</sup> de los nylons 1,n (n impar)

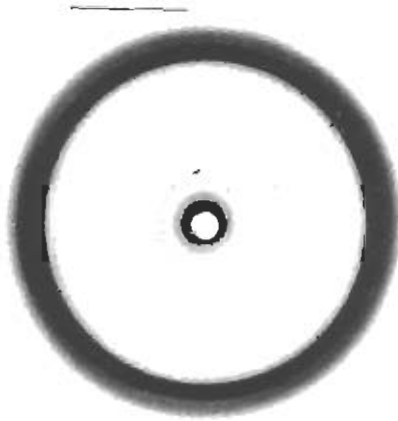
Polímero	a (Å)		b (Å)	c (Å)	$\alpha$ (°)	$\beta$ (°)		$\gamma$ (°)
	Celda unidad primitiva	Celda unidad centrada				Celda unidad primitiva	Celda unidad centrada	
Nylon 1,3 <sup>b</sup>	4.79	-	4.79	18.0 <sup>c</sup>	90	90	-	120
Nylon 1,5	4.79	-	4.79	26.1 <sup>c</sup>	90	90	-	120
Nylon 1,7	4.79	-	4.79	34.5 <sup>c</sup>	90	90	-	120

<sup>a</sup> Los datos referentes al empaquetamiento de la cadena se han determinado a partir de la difracción de electrones, mientras que los datos restantes se deducen de la difracción de rayos X.

<sup>b</sup> Datos de Puiggali y Muñoz-Guerra (1987a).

<sup>c</sup> Eje b para una celdilla monocónica y eje c para una celdilla hexagonal.

a



b

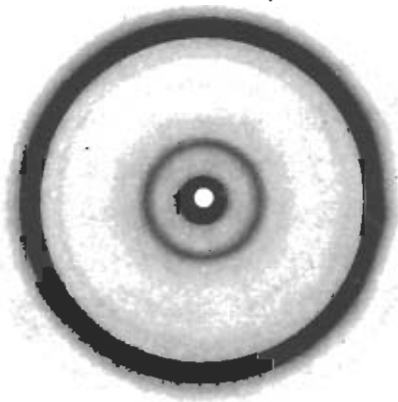


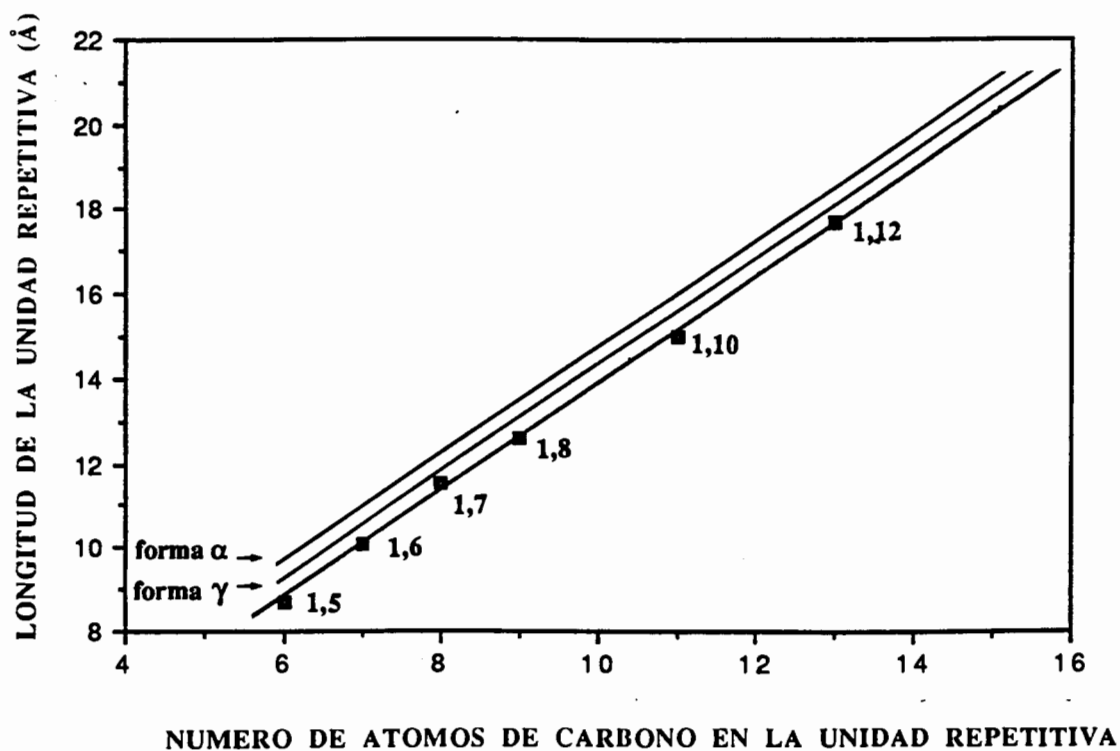
Figura [3.21]. Diagramas de difracción de rayos X de muestras en polvo de los nylons a) 1,5 y b) 1,7.

### 3.1.4.3 Longitud de la unidad repetitiva y valores de densidad para los nylons 1,n

Las densidades calculadas para los nylons 1,n concuerdan con las obtenidas experimentalmente ( *Nylon 1,6*: experimental: 1.29, calculada: 1.33; *Nylon 1,8*: experimental: 1.24, calculada: 1.25; *Nylon 1,10*: experimental: 1.17, calculada: 1.21; *Nylon 1,12*: experimental: 1.12, calculada: 1.16 ; *Nylon 1,3*: experimental: 1.53, calculada: 1.58 (datos de Puiggali y Muñoz-Guerra, 1987a); *Nylon 1,5*: experimental: 1.31, calculada: 1.36; *Nylon 1,7*: experimental: 1.23, calculada: 1.24). Los valores calculados están, sin embargo, por debajo de los experimentales, probablemente debido a la existencia de partes amorfas en las muestras, al plegamiento de la cadena y al bajo peso molecular de los polímeros.

La longitud de la unidad repetitiva deducida para todos los nylons 1,n es más corta que la que resultaría por extrapolación de otros nylons tanto en forma  $\alpha$  como  $\gamma$  (Miller, 1989). Esta es otra característica propia de este grupo de nylons que indica que se trata de una nueva estructura como ya se sugirió por espectroscopía y calorimetría. Sin embargo, existe una relación lineal entre el número de metilenos de la unidad repetitiva y su longitud experimental (Figura [3.22]). Se observa un acortamiento constante de 0.2-0.3 Å con respecto a la forma  $\gamma$ , y de 0.5 - 0.6 Å con respecto a la forma  $\alpha$ .

Hay que mencionar que la reflexión débil, que aparece según las condiciones de cristalización en algunas muestras en la región ecuatorial a un espaciado de 4.4-4.7 Å, puede interpretarse como referente a la existencia minoritaria de otra estructura, probablemente relacionada con la forma  $\alpha$  o con formas amorfas (Bunn y Garner, 1947).



Polímero	Longitud de la unidad repetitiva (Å)
Nylon 1,3 <sup>a</sup>	6.0
Nylon 1,4 <sup>b</sup>	7.2
Nylon 1,5	8.7
Nylon 1,6	10.1
Nylon 1,7	11.5
Nylon 1,8	12.6
Nylon 1,10	15.0
Nylon 1,12	17.8

Figura [3.22]. Representación gráfica de la longitud de la unidad repetitiva de los nylons 1,n frente al número de átomos de carbono de dicha unidad repetitiva. También se indican los valores promedio de las formas  $\alpha$  y  $\gamma$  convencionales. Abajo se tabulan las longitudes de las unidades repetitivas para los distintos nylons 1,n. <sup>a</sup> Datos de Puiggali y Muñoz-Guerra (1987a), <sup>b</sup> Datos de Puiggali *et al.* (1987b).

### 3.1.5 Estructura molecular de cristales lamelares

Los nylons 1,n, a pesar de tener bajo peso molecular nunca dan lugar a cristales que contengan moléculas totalmente extendidas, al menos bajo las condiciones de cristalización establecidas. Como se muestra en la Tabla [3.17] se pliegan dos o tres veces para formar el cristal lamelar, el bajo peso molecular de los polímeros puede hacer pensar que los grupos terminales deberían ser un componente importante en los cristales, probablemente en la superficie de la lamela. Esto produciría un grado de imperfección en los cristales, pero sorprendentemente las lamelas tienen un espesor constante en cada caso, como se ha demostrado por el hecho de detectarse de cinco a seis órdenes lamelares en los diagramas de difracción de rayos X de bajo ángulo.

**Tabla [3.17]. Parámetros moleculares de cristales lamelares.**

Polímero	l, espesor lamelar (Å)	R <sup>a</sup>	Grado medio de polimerización <sup>b</sup> (X <sub>n</sub> )	Número de pliegues <sup>c</sup>
Nylon 1,5	42	4.83	16.0	3.3
Nylon 1,6	46	4.55	14.3	3.1
Nylon 1,7	~30	-	9.9	-
Nylon 1,8	55	4.37	13.0	3.0
Nylon 1,10	47	3.13	7.9	2.5
Nylon 1,12	50	2.84	6.0	2.1

<sup>a</sup>  $R=l/m$  es el número de unidades de monómero que contiene un cristal lamelar, donde  $m$  es la longitud de la unidad repetitiva indicada en la Figura [3.22] y calculada a partir de los valores dados en las tablas [3.14] y [3.16]. Así  $m=b/2$  para  $n$  par y  $m=c/3$  para  $n$  impar.

<sup>b</sup> Determinado por la expresión:  $X=p/[p-m(n-2)]$  (apartado 3.1.2).

<sup>c</sup> Número de pliegues de cada molécula de polímero individual en el cristal lamelar. Se obtiene dividiendo el grado medio de polimerización por  $R$ .

De los resultados mostrados en la Tabla [3.17] se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- El espesor lamelar, comprendido entre 42 y 55 Å, no varía mucho en los diferentes polímeros estudiados. El nylon 1,7 parece formar lamelas más delgadas pero no se sabe hasta que punto es cierto ya que el espesor lamelar de este nylon no ha podido ser determinado con exactitud por difracción de rayos X.



- El número de unidades de monómero R dentro de un espesor lamelar disminuye al aumentar n, de tal forma que el nylon 1,5 tiene 4.83 unidades y los nylons 1,10 y 1,12 tienen tres. El número equivalente de enlaces de hidrógeno disminuye desde 9-10 en el nylon 1,5 hasta 6 en el nylon 1,12. Esta conclusión fue determinada por Dreyfuss (1973) en su recopilación sobre poliamidas, aunque para la familia de nylons 1,n los valores de R son comparativamente más pequeños.

- El peso molecular de las muestras aparentemente no tiene una influencia determinante sobre los resultados ya discutidos, puesto que varía desde 1390 hasta 2350. Como se muestra en la Tabla el número de pliegues en cada polímero varía probablemente, con el objeto de acomodar el número más estable de unidades de monómero dentro de la lamela.

- Puesto que hay fuerzas de enlace de hidrógeno fuertes cabría esperar que para producirse un plegamiento regular el número de unidades de monómero en una lamela debería ser un número entero, sin embargo no es así. Tal discrepancia puede ser debida al bajo peso molecular y a la influencia de los grupos terminales en el plegamiento. A pesar de ello las lamelas tienen un espesor regular.

Los nylons 1,n tienen un peso molecular bajo pero suficientemente variable, por lo que no puede excluirse la teoría de que durante el crecimiento del cristal se produzca una selección de moléculas según el tamaño, de tal forma que dentro de un cristal pueda haber una distribución estrecha de pesos moleculares.

### 3.1.6 Modelado estructural

Se ha utilizado el programa LALS para explorar las distintas posibilidades de conformación de la cadena de los nylons 1,n. Los nylons 1,5 y 1,6 han sido elegidos como nylons representativos de la familia 1,n para n impar y par respectivamente. La descripción de un residuo genérico de un nylon 1,n se muestra en la Figura [3.23].

El refinamiento se ha efectuado tomando en consideración las intensidades observadas en los diagramas de difracción de rayos X y de difracción de electrones. Se ha comprobado que los modelos optimizados de los nylons 1,5 y 1,6 son estereoquímicamente aceptables para el resto de los nylons 1,n según la paridad de n.

Para construir los modelos se fijaron longitudes de enlace y ángulos de enlace estándar; mientras que los ángulos de torsión,  $\omega_i$  y  $\nu_i$ , se mantuvieron en conformación trans como es usual en poliamidas. Consecuentemente sólo se necesitó refinar, por una parte los ángulos de torsión próximos a los grupos amida ( $\phi_i$  y  $\psi_i$ ) y por otra los parámetros de posición que fijan la cadena en la celda unidad. En el proceso de

refinamiento se ha utilizado un factor isotrópico de temperatura:  $\exp[-B(\sin\theta/\lambda)^2]$  con  $B = 5 \text{ \AA}^2$ .

Otra forma de discriminar entre dos modelos que son estereoquímicamente satisfactorios es por criterio de energía conformacional. Así, las características estructurales encontradas del análisis por LALS fueron estudiadas mediante cálculos estructurales encontradas del análisis por LALS fueron estudiadas mediante cálculos mecanocuánticos utilizando métodos semiempíricos y ab initio. Para cálculos semiempíricos se seleccionó el método Austin Model 1 (AM1) y como método ab initio se emplearon bases 4-31G.

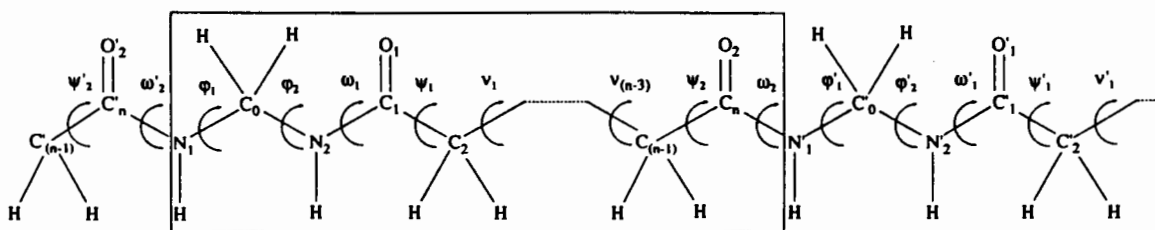


Figura [3.23]. Representación del residuo genérico de un nylon 1,n, donde se muestra la definición de los ángulos de torsión.

### 3.1.6.1 Nylons 1,n (n par)

Para los nylons pares se han buscado conformaciones con ángulos de torsión compatibles con la longitud repetitiva de cadena observada experimentalmente: 10.1  $\text{\AA}$  para el nylon 1,6, y con una única dirección de puentes de hidrógeno. Este modelado previo ha llevado a la obtención de dos conformaciones posibles como las más favorables.

La primera (modelo I) consiste en un empaquetamiento pseudo-hexagonal de hélices  $2_1$  con planos de simetría perpendiculares a la dirección de la cadena a través de cada grupo metileno aislado. Es como una forma  $\gamma$  típica de nylons ( $\phi_1 = -\phi_2 = \psi_1 = -\psi_2 = +120$  ó  $-120^\circ$ ), aunque en este caso los ángulos de torsión refinados son ligeramente diferentes ( $\pm 108$ ) debido a que la longitud de la unidad repetitiva determinada

experimentalmente también es menor que la que sería de esperar por extrapolación de los valores encontrados en otros nylons con una estructura  $\gamma$  (10.3-10.4 Å).

En el segundo modelo (II) los valores de los ángulos de torsión  $\varphi$  ( $\varphi_1 = \varphi_2 = +87$  ó  $-87^\circ$ ) son semejantes a los observados (El-Masdouri *et al.*, 1992) y calculados (Alemán y Pérez, 1994) para algunas metilén diamidas, mientras que el segmento dicarboxílico asume una conformación tipo  $s^+t_4s^+$  similar a la encontrada en la forma  $\gamma$  de los nylons (Kinoshita, 1959a). Los estudios mecanocuánticos de la molécula modelo

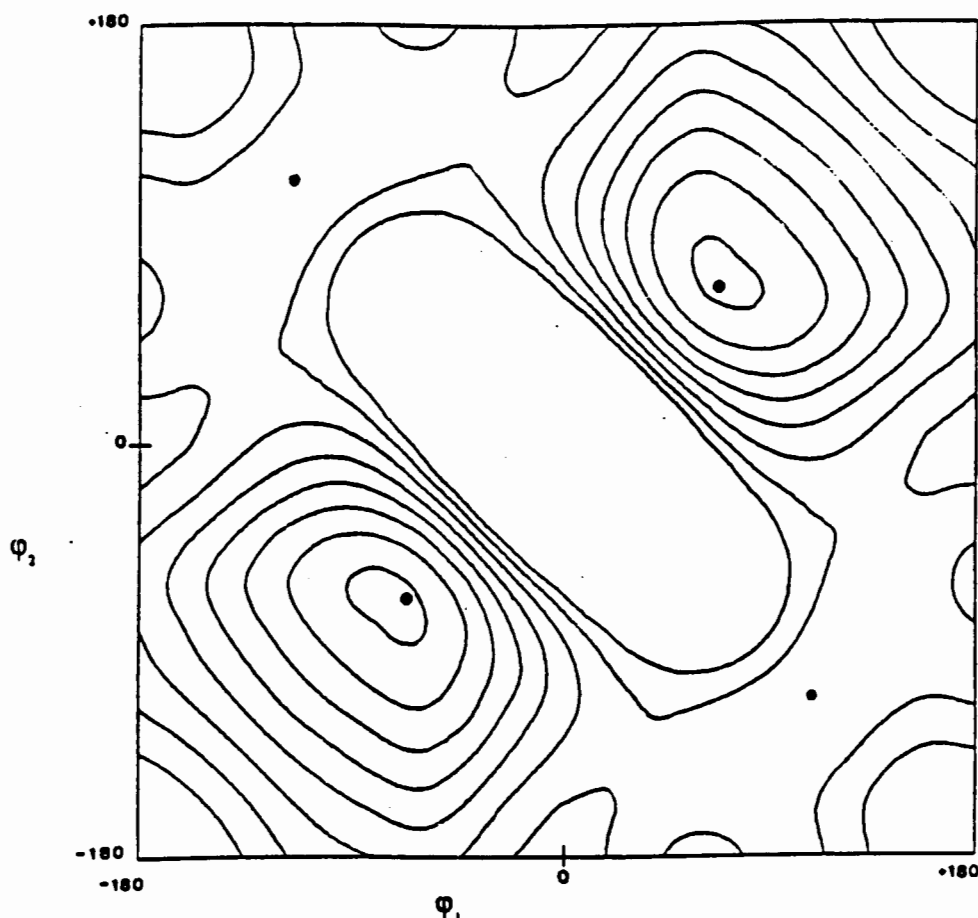


Figura [3.24]. Mapa conformacional de la molécula bis(acetamida)metano.

N,N'- bis (acetamida)metano (BAAM, unidad básica de los nylons 1,n) indican dos mínimos enantioméricos de la misma energía cuando los ángulos de torsión son de  $\varphi_1 = \varphi_2 = +80$  ó  $-80^\circ$  (ver mapa conformacional de la BAAM (Figura [3.24])) (Alemán y Pérez, 1993). Esta molécula ha sido recientemente analizada por difracción de rayos X de monocristal, encontrándose valores experimentales similares ( $\varphi_1 = \varphi_2 = +85.1$  ó  $-85.1^\circ$ ).

El acortamiento observado en la longitud repetitiva de cadena también se justifica por esta particular conformación, donde los grupos amida están orientados en direcciones opuestas siguiendo una única dirección de puentes de hidrógeno, como se deducía de las fotografías de microscopía electrónica. Esta orientación de los grupos amida resulta más favorable que la paralela en el caso de la forma  $\gamma$  (Figura [3.25]). Las cadenas moleculares tienen un centro de simetría en la mitad del segmento metilénico y un eje binario perpendicular a la dirección de la cadena a través de los grupos metilenos aislados, que mantiene la configuración adireccional del polímero. Esta simetría  $2/b$  hace que los ángulos de torsión en unidades repetitivas consecutivas sean iguales pero cambiados de signo. El grupo espacial  $B 2/b11$  es compatible con la simetría molecular y con las ausencias sistemáticas que aparecen en los diagramas de difracción de rayos X (por ejemplo las reflexiones  $0k0$  para  $k$  impar) y también con una simetría  $2/mmm$  de las reflexiones  $h0l$  de difracción de electrones.



Figura [3.25]. Orientación antiparalela (a) y paralela (b) de dos grupos amida separados por un único grupo metileno, de acuerdo con la estructura propuesta y con la forma  $\gamma$ .

En la Tabla [3.18] se comparan los datos conformacionales de ambos modelos.

**Tabla [3.18]. Parámetros conformacionales, geometría de enlace de hidrógeno y factores R para los dos modelos del nylon 1,6.**

	Modelo I	Modelo II
<b>Simetría molecular</b>	2 <sub>1</sub> /m	2/b
<b>Grupo espacial</b>	P 2 <sub>1</sub> /m	B 2/b11
<b>Parámetros de celda</b>		
a (Å)	4.68	8.04
b (Å)	20.20	20.20
c (Å)	4.79	4.79
α	90	90
β	120.8	90
γ	90	90
<b>Ángulos de torsión</b>		
φ <sub>1</sub>	-107.7	+87.5
φ <sub>2</sub>	+107.7	+87.5
ψ <sub>1</sub>	-107.7	-120.0
ψ <sub>2</sub>	+107.7	+120.0
ω <sub>1</sub>	180.0	180.0
ω <sub>2</sub>	180.0	180.0
<b>Geometría de enlace de Hidrógeno</b>		
d (H...O) (Å)	1.72	1.87
d (N...O) (Å)	2.72	2.82
< NHO, (deg)	177.0	158.0
<b>Factor R (%)</b>		
<b>Difracción de rayos X</b>	20.2	14.1
<b>Difracción de electrones</b>	19.4	14.4

En los dos casos se genera una única dirección de puentes de hidrógeno, con una geometría satisfactoria y sin contactos significativos. La principal diferencia (Figura [3.26]) está en que en el primero los grupos amida apuntan en la misma dirección y en el segundo lo hacen en direcciones opuestas. Los factores R son favorables para el segundo modelo, aunque debido a la pobre calidad del diagrama de difracción y al número limitado de reflexiones empleadas en los cálculos las diferencias no son determinantes. Por otra parte la simetría 2/mmm del diagrama de difracción de electrones también apunta hacia el segundo modelo, ya que para el primero es de esperar una simetría 2/m.

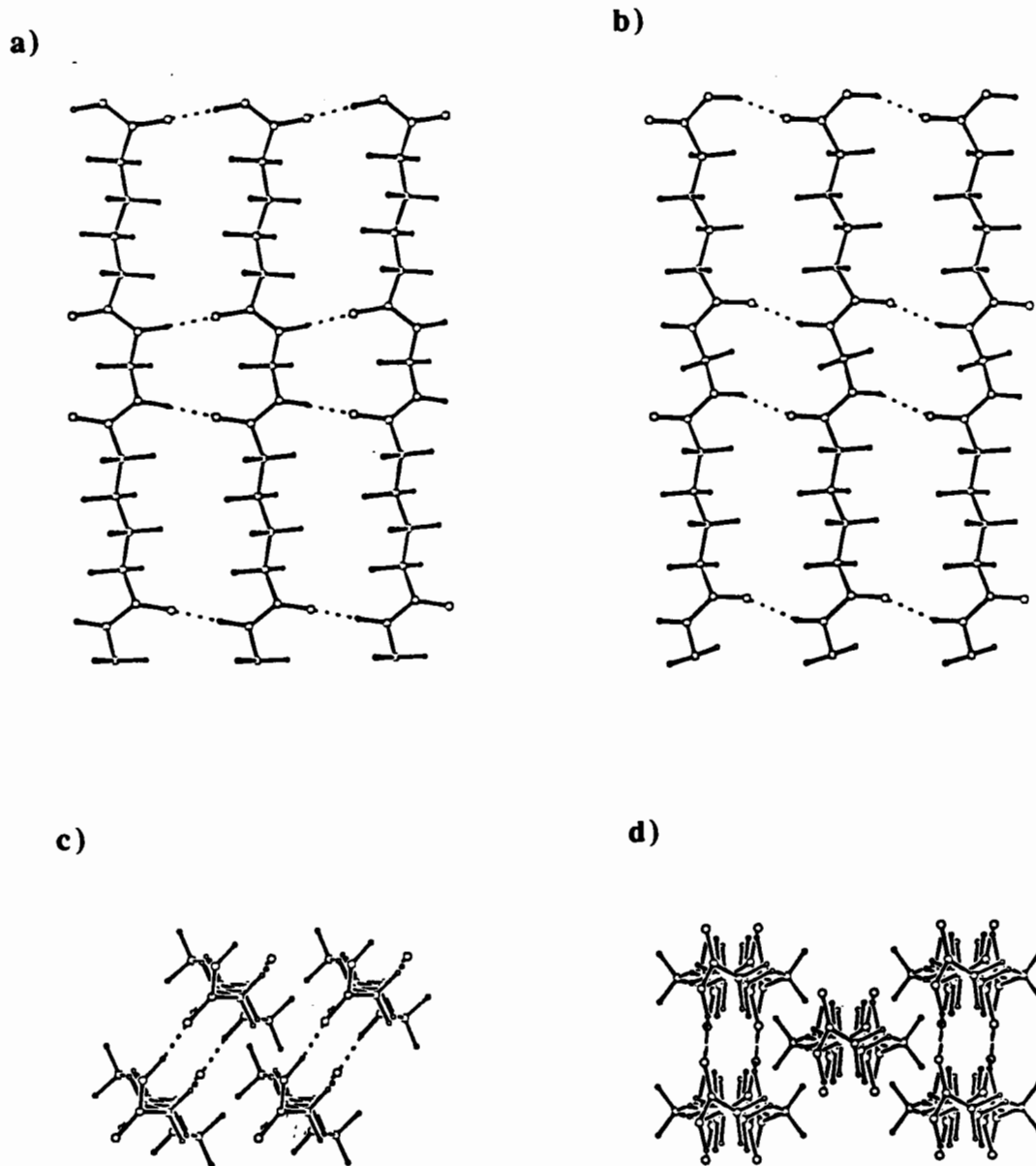


Figura [3.26]. Puentes de hidrógeno entre tres cadenas vecinas del nylon 1,6, de acuerdo con los modelos I (a) y II (b). Los dibujos c y d corresponden a las proyecciones ecuatoriales de la celda unitaria para los modelos I y II respectivamente. Es necesario una celdilla unidad centrada con un grupo espacial B2/b11 para mantener la simetría molecular resultante.

Una forma de elegir el modelo adecuado entre dos que son estereoquímicamente satisfactorios es por criterio de energía conformacional. De esta forma Alemán estudió, por medio de cálculos mecanocuánticos semiempíricos y ab initio SCF-MO, a partir de las características estructurales encontradas por LALS, las energías relativas de ambos modelos para dos nylons del grupo: los nylons 1,4 y 1,6. Los resultados energéticos indican que el modelo I es menos estable que el modelo II. Esto puede atribuirse a las interacciones electrostáticas entre los grupos amida vecinos. Así, para el modelo I estas fuerzas son repulsivas debido a la orientación en paralelo de los grupos amida, mientras que en el segundo modelo por lo contrario son atractivas al estar en direcciones opuestas.

Las coordenadas atómicas usadas en los cálculos de la intensidad final se muestran en la Tabla [3.19]. Sólo se indican las coordenadas de una unidad asimétrica, mitad de la unidad repetitiva, ya que la estructura queda totalmente descrita teniendo en cuenta el grupo espacial. Los factores de estructura calculados y observados de las reflexiones utilizadas en difracción de rayos X y en difracción de electrones para el nylon 1,6 se encuentran en las tablas [3.20] y [3.21]. Como puede observarse, hay concordancia entre los datos observados y calculados sin grandes diferencias para ninguna reflexión en particular.

**Tabla [3.19]. Coordenadas fraccionales para el modelo II del nylon 1,6 (eje molecular en  $x=0$ ,  $y=0$ ).**

Atomo	Nylon 1,6		
	x	y	z
C <sub>0</sub>	.89496	-.61799	.89746
H <sub>1</sub> C <sub>0</sub>	1.04660	-.63213	1.15267
N <sub>2</sub>	.68372	-.56232	.86648
HN <sub>2</sub>	.62367	-.55938	1.04091
C <sub>1</sub>	.57846	-.51780	.62508
O <sub>1</sub>	.65223	-.52246	.41293
C <sub>2</sub>	.35943	-.46317	.62413
H <sub>1</sub> C <sub>2</sub>	.32453	-.46888	.83109
H <sub>2</sub> C <sub>2</sub>	.11705	-.46489	.39917
C <sub>3</sub>	.52835	-.39608	.64861
H <sub>1</sub> C <sub>3</sub>	.77071	-.39430	.87358
H <sub>2</sub> C <sub>3</sub>	.56322	-.39031	.44166

**Tabla [3.20]. Factores de estructura de rayos X (observados ( $F_o$ ) y calculados ( $F_c$ )) para el modelo II del nylon 1,6.**

Nylon 1,6 ( $R_f=14.1\%$ )						
Anillo	d(obs), (Å)	$F_o$	hkl	d(cal), (Å)	$m^a$	$F_c^b$
1	10.1	17	020	10.1	1	18
2	5.05	31	040	5.05	1	18
3	4.13	91	101	4.11	2	92
			111	4.03	4	
			200	4.02	1	
4	3.90	74	210	3.94	2	73
			121	3.81	4	
5	3.50	41	131	3.51	4	47
			230	3.45	2	
6	3.12	52	141	3.19	4	29
			240	3.14	2	
7	2.85	41	151	2.88	4	15
			250	2.84	2	
8	2.59	20	161	2.60	4	43
			260	2.58	2	
9	2.40	26	002	2.40	1	27
10	2.34	46	171	2.36	4	55
			270	2.34	2	

<sup>a</sup> Multiplicidad

<sup>b</sup> Calculado como  $\sum (m_{hkl} F_{c,hkl}^2)^{1/2}$



**Tabla [3.21]. Factores de estructura de difracción de electrones (observados ( $F_o$ ) y calculados ( $F_c$ )) para el modelo II del nylon 1,6.**

Nylon 1,6 ( $R_f=14.4\%$ )					
$d(\text{obs})$ (Å)	$F_o^a$	hkl	$d(\text{cal})$ (Å)	$m^b$	$F_c$
4.11	9.6	101	4.11	2	10.0
4.02	4.4	200	4.02	1	3.2
2.40	1.8	002	2.40	1	2.6
2.36	1.8	301	2.34	2	1.4
2.06	1.8	202	2.06	2	1.2
1.57	1.8	103	1.57	2	2.0

<sup>a</sup> Todas las manchas tienen una intensidad equivalente

<sup>b</sup> Multiplicidad

### 3.1.6.2 Nylons 1,n (n impar)

Para el nylon 1,5 y en extensión para el resto de nylons impares, se han buscado conformaciones con ángulos de torsión compatibles con la longitud repetitiva de cadena observada experimentalmente: 8.7 Å, obteniéndose dos modelos como los más favorables. Ambos están caracterizados por tener tres direcciones de puentes de hidrógeno de acuerdo con la simetría  $6/mmm$  observada en los diagramas de difracción de electrones. En este caso, debido a la pobreza de los datos de difracción de rayos X los modelos han sido refinados utilizando los datos de difracción de electrones y haciendo una evaluación únicamente cualitativa de los datos de difracción de rayos X.

Básicamente sólo ha cambiado, con respecto al modelo II del 1,6, la conformación del segmento metilénico entre los grupos carbonilo ya que en este caso si  $\psi_1$  fuera igual a  $-\psi_2$  los grupos carbonilo separados por un número impar de metilenos estarían en una orientación paralela desfavorable. Esta no es la situación para los nylons 1,n con n par (Figura [3.27 a,b]) o, con n impar pero con un valor grande de metilenos. Las conformaciones con  $\psi_1=\psi_2= -120^\circ$  (ó  $120^\circ$ ) y  $\psi_1=\psi_2= -155^\circ$  (ó  $+155^\circ$ ) producen respectivamente rotaciones de  $120^\circ$  y  $60^\circ$  entre las direcciones C-O (Figura [3.27 c,d]) que justifican la simetría helicoidal requerida. En este sentido se debe considerar también que los derivados de malonamida, utilizados como estructuras de referencia, muestran una conformación característica con ambos ángulos iguales y en el rango de  $100-150^\circ$  (Alemán y Perez, 1993a; Tereshko *et al.*, 1993; Alemán y Perez, 1993b).

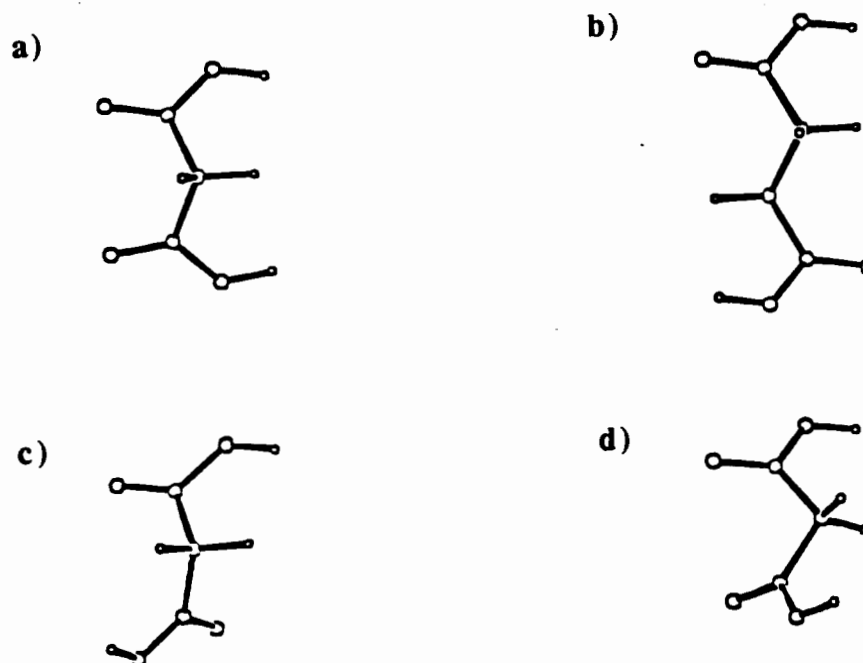


Figura [3.27]. Los carbonilos separados por un número impar y/o par de grupos metilenos están situados en una orientación paralela (a) o antiparalela (b) respectivamente, cuando los segmentos metilénicos tienen una conformación  $\gamma$  típica. Los grupos amida forman un ángulo de  $120^\circ$  (c) ó  $60^\circ$  (d) cuando los ángulos de torsión tienen los valores:  $\psi_1 = \psi_2 \approx -120^\circ$  y  $\psi_1 = \psi_2 \approx -150^\circ$ , respectivamente.

Los modelos propuestos (III y IV) corresponden a un empaquetamiento hexagonal de hélices  $3_2$  y  $6_5$  respectivamente (Figura [3.28]). Al no haber átomos de carbono asimétricos las hélices  $3_1$  y  $6_1$  son igualmente probables y corresponderían a conformaciones con ángulos de torsión equivalentes pero con signo contrario. No obstante, con el fin de colocar correctamente todos los enlaces de hidrógeno sólo hélices con el mismo sentido de rotación pueden estar presentes dentro de un mismo cristal. Las simetrías moleculares también están caracterizadas por ejes binarios perpendiculares al eje de la hélice, a través de los metilenos aislados, que mantienen la adireccionalidad de la molécula. En la Tabla [3.22] se indican los datos conformacionales para los dos modelos del nylon 1,5.

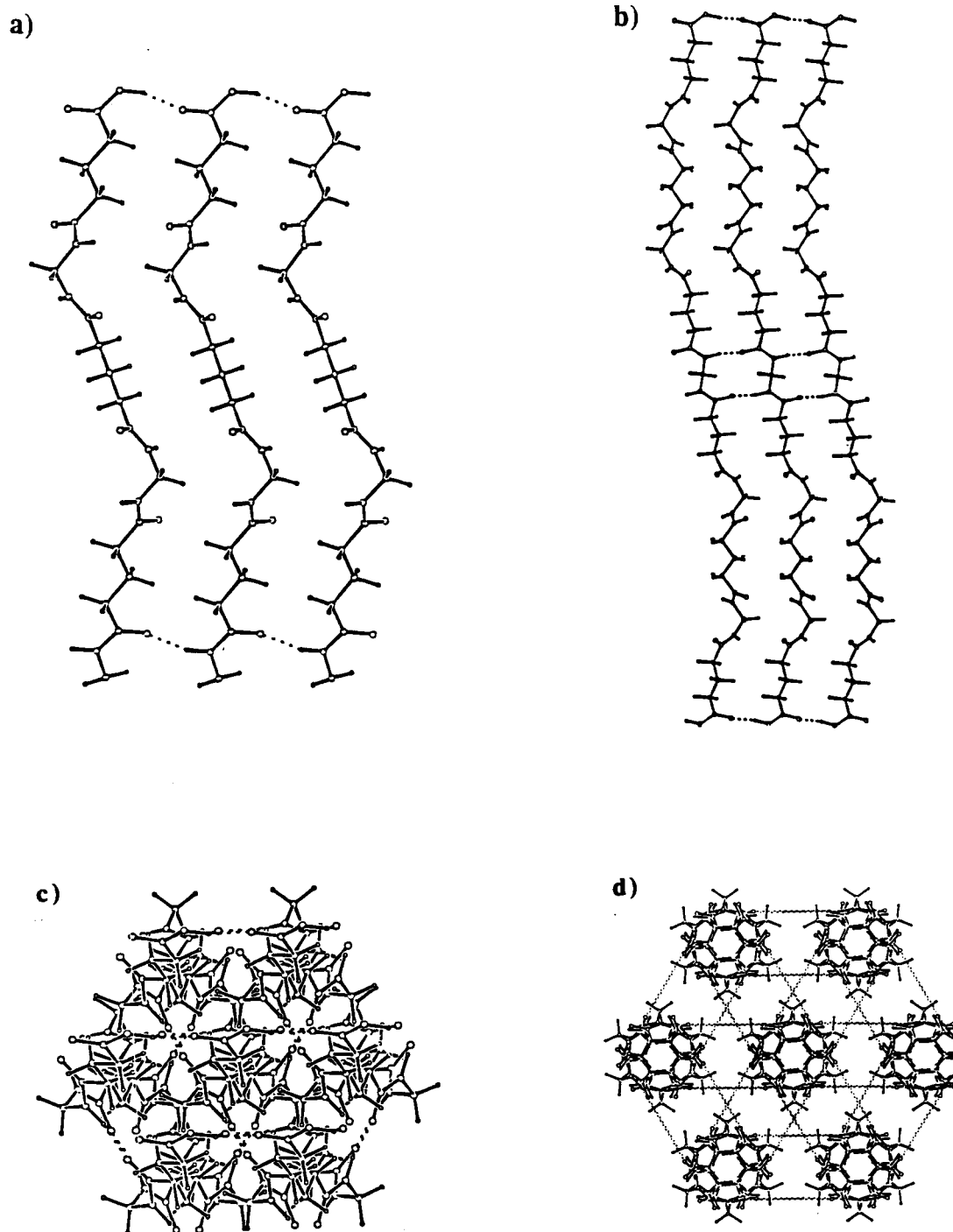


Figura [3.28]. Vista lateral de tres moléculas vecinas del nylon 1,5 según los modelos III (a) y IV (b). Proyecciones ecuatoriales de una molécula centrada y sus seis vecinas según el modelo III (c) y IV (d). En este último caso las cadenas moleculares se han dibujado con una mayor separación entre ellas con el fin de mostrar de forma más clara los enlaces de hidrógeno (líneas punteadas).

**Tabla [3.22].** Parámetros conformacionales, geometría de enlace de hidrógeno y factores R para los dos modelos del nylon 1,5.

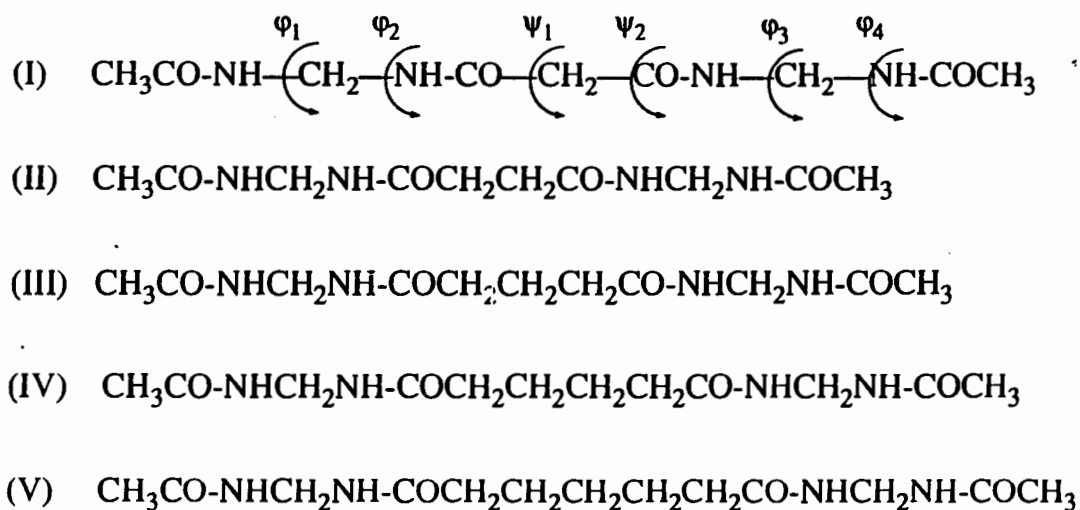
	Modelo III	Modelo IV
<b>Simetría molecular</b>	3 <sub>2</sub>	6 <sub>s</sub> 22
<b>Grupo espacial</b>	P 3 <sub>2</sub> 12	P 6 <sub>s</sub> 22
<b>Parámetros de celda</b>		
a (Å)	4.79	4.79
b (Å)	4.79	4.79
c (Å)	26.10	52.20
$\alpha$	90	90
$\beta$	90	90
$\gamma$	120	120
<b>Ángulos de torsión</b>		
$\Phi_1$	+88.0	+87.1
$\Phi_2$	+88.0	+87.1
$\Psi_1$	-157.4	-119.9
$\Psi_2$	-157.4	-119.9
$\omega_1$	180.0	180.0
$\omega_2$	180.0	180.0
<b>Geometría de enlace de Hidrógeno</b>		
d (H...O) (Å)	1.86	1.64
d (N...O) (Å)	2.82	2.62
< NHO, (deg)	159.0	164.0
<b>Factor R (%)</b>		
<b>Difracción de rayos X</b>	21.2	47.4
<b>Difracción de electrones</b>	18.8	33.9

Los dos modelos aparecen estereoquímicamente aceptables, sin contactos significativos, formándose todos los enlaces de hidrógeno con valores de distancias y ángulos dentro de márgenes estándar. Aunque ambos modelos, (Figura [3.28]), presentan una simetría 6/mmm, el factor R apunta claramente hacia el modelo III. Cálculos de energía realizados por Carlos Alemán también consideran este modelo como el más favorable. Estos cálculos se llevaron a cabo con métodos semiempíricos y ab initio, utilizando moléculas modelo de los nylons.

La estructura cristalina con el grupo espacial P3<sub>2</sub>12 ó P3<sub>1</sub>12 se confirma por los cálculos de los factores de estructura (Tablas [3.23] y [3.24]). Las coordenadas atómicas de la unidad asimétrica utilizada se muestran en la Tabla [3.25].

**Tabla [3.26]. Energías relativas (kcal/mol) de los modelos II y III para los nylons 1,n (desde n =3 hasta n=7).**

Nylon	Modelo II		Modelo III	
	$\Delta E_{AM1}$	$\Delta E_{4-31G}$	$\Delta E_{AM1}$	$\Delta E_{4-31G}$
1,3	1.4	3.6	0.0	0.0
1,4	0.0	0.0	0.4	0.7
1,5	1.1	1.2	0.0	0.0
1,6	0.0	0.0	0.3	0.4
1,7	< 0.1	0.1	0.0	0.0



**Figura [3.29]. Moléculas modelo seleccionadas para cálculos mecanocuánticos: (I) nylon 1,3; (II) nylon 1,4; (III) nylon 1,5; (IV) nylon 1,6 y (V) nylon 1,7. Los ángulos de torsión que definen la conformación de las moléculas modelo son  $\varphi_1$ ,  $\varphi_2$ ,  $\psi_1$ ,  $\psi_2$ ,  $\varphi_3$  y  $\varphi_4$ , y se muestran en (I).**

Los resultados indican que el modelo II es menos estable que el modelo III para los nylons 1,3, 1,5 y 1,7 tanto a nivel semiempírico como ab initio. Por otra parte el modelo II es más estable que el modelo III para los nylons 1,4 y 1,6. Este hecho puede explicarse en términos electrostáticos. En el modelo II los grupos amida cercanos están en disposición paralela, mientras que en el modelo III están orientados en direcciones opuestas. Esto concuerda perfectamente con los momentos dipolares (método semiempírico AM1) para los modelos II y III, que son respectivamente 3.52 y 0.55 D para el nylon 1,3 y 3.22 y 0.75 D para el nylon 1,5. Así, cuando el número de metilenos es impar y pequeño la conformación del modelo II se hace polar debido a la orientación paralela de los grupos amida (Figura [3.27 a]); por el contrario, el modelo III induce a un bajo momento dipolar que parece estabilizar la conformación.

De forma similar, para los nylons 1,4 y 1,6 también resulta favorecido el modelo II que corresponde a la conformación con momento dipolar más bajo. En este caso los momentos dipolares para los modelos II y III son respectivamente 0.00 y 2.95 D para el nylon 1,4 y 0.00 y 1.92 D para el nylon 1,6.

En el caso del nylon 1,7 la diferencia de energía predicha es tan pequeña que podría ser fácilmente compensada si se tuvieran en cuenta las interacciones de empaquetamiento entre las diferentes moléculas del cristal. Por consiguiente el valor umbral para la estabilización del empaquetamiento monoclinico con respecto al hexagonal para los nylons 1,n con n impar sería un valor de n igual o mayor que 7.

## 3.2 Copolímeros estadísticos de glicina y $\omega$ -aminoácidos

Los copolímeros al azar formados por combinación de dos aminoácidos están empezando a ser investigados en profundidad. Es conocido, por ejemplo, que la incorporación de  $\alpha$ -aminoácidos en polímeros puede producir materiales biodegradables (Nagata y Kiyotsukuri, 1992). Actualmente ya se han propuesto como biodegradables nylons que contienen glicina (Bailey y Gapud, 1985; Gonsalves y Chen, 1990; Gonsalves *et al.*, 1991). Estructuralmente además, la glicina es un aminoácido especial puesto que juega un papel decisivo en el comportamiento cristalino de una cadena de poliamida. En este sentido recientemente se han publicado trabajos relacionados con copoliamidas alternantes que contienen glicina (nylons 2/3 (Bella *et al.*, 1994), 2/6 (Puiggali *et al.*, 1987c), 2/11 (Puiggali y Muñoz-Guerra, 1989) y 2/12 (Bermudez *et al.*, 1994)), determinándose que todas ellas asumen una estructura tipo Poliglicina II, caracterizada por una red tridireccional de puentes de hidrógeno que mantiene la estructura firmemente ligada. Esta característica particular indica que estos materiales pueden tener un gran interés desde un punto de vista tecnológico. No obstante la procesabilidad de estos polímeros está seriamente dificultada debido a su baja estabilidad térmica y a su alta temperatura de fusión.

En este trabajo se plantea el objetivo de conseguir materiales con mejores propiedades térmicas y que por tanto sean fácilmente procesables por fusión. Se ha realizado el estudio de dos series nuevas, utilizando la glicina como  $\alpha$ -aminoácido y dos  $\omega$ -aminoácidos: 6-aminohexanóico y ácido 12-aminododecanóico como copolímeros. Los  $\omega$ -aminoácidos se han elegido en base a conseguir polímeros con diferentes temperaturas de fusión e hidrofiliidad, puesto que estas dos variables influyen respectivamente en la procesabilidad y en la velocidad de degradación (Anderson *et al.*, 1974).

Ambas series se han estudiado con una proporción molar variable en glicina, que oscila desde un 80% hasta un 5%. El estudio se realizó con muestras a pequeña escala -aproximadamente 300 mg-, cantidad suficiente para realizar la caracterización previa. Estos estudios demostraron que los copolímeros 2/6 no resultaban aptos para la formación de fibras, mientras que en el caso de los copolímeros 2/12 sólo los que tenían una proporción del  $\omega$ -aminoácido superior a un 80% formaban fibras. Concretamente, el copolímero 2/12 (10:90), por ser el que presentaba mejores propiedades, se eligió para sintetizarlo en mayor cantidad y procesarlo en una máquina de extrusión de fibras.

Debido a que la paridad en el número de metilenos de los  $\omega$ -aminoácidos influye en las características estructurales (por ejemplo el nylon 11 con respecto al nylon 12), se decidió considerar este efecto sintetizando un nuevo copolímero, constituido por

glicina y ácido 11-aminoundecanóico, con la proporción, en principio óptima de glicina, es decir el copolímero 2/11 (10:90).

### 3.2.1 Síntesis

Los copolímeros de glicina y ácidos 6-aminohexanóico, 11-aminoundecanóico ó 12-aminododecanóico se han sintetizado por policondensación en solución, de proporciones adecuadas de los respectivos bromhidratos de los ésteres pentaclorofenílicos.

Estos polímeros no se han podido preparar por métodos convencionales de policondensación térmica, debido a que se degradan durante la reacción dando lugar a sólidos de color oscuro. Recientemente se ha publicado una ruta alternativa de síntesis para la preparación de copolímeros de glicina y ácido 6-aminohexanóico (Yang, *et al.*, 1993). El método consiste en una co-policondensación directa, utilizando difenil-fosforilazida (DPPA) como agente de condensación, en presencia de trietilamina (TEA).

Los monómeros se han sintetizado según los métodos habituales de la Química de péptidos, utilizando el grupo bencilocarbonilo como protector y el éster pentaclorofenílico como grupo activante (esquema [2.1] del apartado (2.3.2)).

Los  $\omega$ -aminoácidos fueron suministrados comercialmente, excepto el ácido 12-aminododecanóico, que se preparó a partir de la lauro lactama, por hidrólisis con ácido clorhídrico en reflujo.

Las polimerizaciones se han realizado en dimetilsulfóxido a temperatura ambiente, durante un tiempo de cinco días y utilizando trietilamina como iniciador.

#### 3.2.1.1 Preparación del ácido 12-aminododecanóico

En un matraz de reacción se mezclaron 50 g de lauro lactama (0.254 moles) en 1 L de HCl 6N. Se calentó a reflujo durante 20 horas. El precipitado obtenido se dejó enfriar, se filtró y se lavó con agua. El clorhidrato del ácido aminododecanóico se obtuvo con un rendimiento del 59%, mostrando las bandas características de IR: COOH ( $1723\text{ cm}^{-1}$ ) y  $\text{NH}_3^+$  ( $1636\text{ cm}^{-1}$ ).

Para obtener el aminoácido libre se neutralizó, con amoníaco, una suspensión del producto en abundante cantidad de agua (parcialmente soluble), hasta alcanzar un pH de aproximadamente 9. Tras enfriar la lauro lactama cristalizada se lavó repetidamente con agua, etanol y acetona, obteniéndose un rendimiento del 56%.



El espectro de infrarrojo y de RMN, así como el punto de fusión son coincidentes con los de la Literatura.

### 3.2.1.2 Protección de grupos amino por carbobenzoxilación

La glicina, el ácido 6-aminohexanóico y el ácido 11-aminoundecanóico fueron carbobenzoxilados según el método general de Zervas (Bergmann *et al.*, 1935) y posteriormente recristalizados de acetato de etilo.

0.12 moles del aminoácido se disolvieron en 132 mL de NaOH 2N, manteniéndose en agitación a una temperatura de 0-5 °C. Durante media hora se adicionaron porciones de cloroformiato de bencilo hasta un total de 20 mL (0.14 moles), junto con 132 mL de NaOH 1N. La reacción se mantuvo durante dos horas a esta temperatura y otras dos horas más a temperatura ambiente. La mezcla se extrajo con éter, acidificándose la fase acuosa con HCl 6N hasta pH 2. El aceite formado se extrajo con acetato de etilo y los extractos se secaron con sulfato sódico anhidro y se llevaron a sequedad bajo presión reducida. Los rendimientos de síntesis fueron 70, 55 y 48% para los derivados carboxilados de la glicina, ácido 6-aminohexanóico y ácido 11-aminoundecanóico respectivamente.

En el caso de la carbobenzoxilación del ácido 12-aminododecanóico, debido a la mayor insolubilidad del  $\omega$ -aminoácido, se realizó una modificación. En este caso, 50 g del ácido 12-aminododecanóico (0.24 moles) se disolvieron en 500 mL de isopropanol, manteniendo la solución enfriada y bajo agitación. Durante media hora se adicionaron, gota a gota, el cloroformiato de bencilo (0.27 moles) y el NaOH 2N (250 ml). Se continuó la agitación durante dos horas a una temperatura de 0-5 °C, y una hora más a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se filtró, y el derivado carbobenzoxilado se lavó repetidamente con éter, etanol y agua. El rendimiento de la síntesis fue del 65%.

Los espectros de infrarrojo mostraron en los cuatro casos las bandas de absorción correspondientes: COOH: 1720  $\text{cm}^{-1}$ , CO del grupo uretano: 1686-1674  $\text{cm}^{-1}$  y NH del grupo uretano: 1533-1523  $\text{cm}^{-1}$ .

Los puntos de fusión determinados experimentalmente fueron: 119 °C para la N-carbobenzoxiglicina (coincidente con la Literatura (Bergmann y Zervas, 1932)), 98.7 °C para el N-carbobenzoxi 6-aminohexanóico, 80.3 °C para el N-carbobenzoxi 11-aminoundecanóico y 76.2 °C para el N-carbobenzoxi 12-aminododecanóico.

Los análisis elementales fueron los siguientes:

Calculado para  $C_{10}H_{11}NO_4$ : C, 57.42%; H, 5.26%; N, 6.70%. Experimental: C, 57.38%; H, 5.28%; N, 6.70%.

Calculado para  $C_{14}H_{19}NO_4$ : C, 63.40%; H, 7.17%; N, 5.28%. Experimental: C, 63.45%; H, 7.23%; N, 5.32%.

Calculado para  $C_{19}H_{29}NO_4$ : C, 68.05%; H, 8.65%; N, 4.18%. Experimental: C, 68.10%; H, 8.72%; N, 4.27%.

Calculado para  $C_{20}H_{31}NO_4$ : C, 68.77%; H, 8.88%; N, 4.01%. Experimental: C, 63.67%; H, 8.68%; N, 4.05%.

### 3.2.1.3 Preparación de los derivados de los ésteres pentaclorofenílicos

Sobre una solución del aminoácido protegido (0.18 moles) en cloroformo (250 mL), enfriada en hielo y bajo agitación, se añadió lentamente una solución formada por dicitclohexilcarbodiimida (DCC, 0.20 moles) y pentaclorofenol (0.20 moles) en 250 mL de cloroformo. La reacción se mantuvo en agitación durante una hora, a una temperatura de 0-5 °C, y posteriormente 24 horas a temperatura ambiente. Pasado este tiempo se añadieron 10 mL de ácido acético glacial para eliminar el exceso de DCC. La dicitclohexilurea se filtró y la solución se evaporó bajo presión reducida. El aceite resultante se cristalizó de isopropanol. Los rendimientos de las substancias puras fueron del 70, 55, 71 y 65% para los derivados de la glicina, ácido 6-aminohexanóico, ácido 11-aminoundecanóico y ácido 12-aminododecanóico respectivamente.

Los espectros de infrarrojo mostraron las siguientes bandas características: CO del éster pentaclorofenílico: 1779-1760  $cm^{-1}$ ; CO del grupo uretano: 1687-1680  $cm^{-1}$  y NH del grupo uretano: 1539-1516  $cm^{-1}$ .

Los puntos de fusión determinados experimentalmente fueron: 132 °C (Literatura: 132-133 °C (Shibner *et al.*, 1969)), 104.5 °C, 97.2 °C y 94.8 °C para los derivados pentaclorofenílicos de la glicina, ácido 6-aminohexanóico, ácido 11-aminoundecanóico y ácido 12-aminododecanóico respectivamente.

Los análisis elementales correspondieron a:

Calculado para  $C_{16}H_{10}NO_4Cl_5$ : C, 41.97%; H, 2.19%; N, 3.06%. Experimental: C, 41.90%; H, 2.25%; N, 3.10%.

Calculado para  $C_{20}H_{18}NO_4Cl_5$ : C, 46.74%; H, 3.51%; N, 2.72%. Experimental: C, 46.55%; H, 3.55%; N, 2.77%.

Calculado para  $C_{25}H_{28}NO_4Cl_5$ : C, 51.43%; H, 4.80%; N, 2.40%. Experimental: C, 51.31%; H, 4.83%; N, 2.43%.

Calculado para  $C_{26}H_{30}NO_4Cl_5$ : C, 52.22%; H, 5.02%; N, 2.34%. Experimental: C, 52.15%; H, 5.10%; N, 2.42%.

### 3.2.1.4 Eliminación de los grupos protectores

0.10 moles de los aminoácidos protegidos se disolvieron en 250 mL de ácido acético glacial con un contenido del 20% en ácido bromhídrico. La solución se mantuvo enfriada -0-5 °C- durante media hora y bajo agitación. Cuando dejó de observarse el desprendimiento de burbujas debido al CO<sub>2</sub> formado, el precipitado obtenido se filtró y se lavó repetidamente con éter etílico. Los rendimientos de las sustancias puras fueron del 85, 95, 77 y 80% para los derivados de la glicina, ácido 6-aminohexanóico, ácido 11-aminoundecanóico y ácido 12-aminododecanóico.

Los espectros de infrarrojo mostraron la desaparición de las bandas de uretano y la aparición de bandas asociadas a grupos NH<sub>3</sub><sup>+</sup>: tensión del N-H: diversas bandas en el intervalo comprendido entre 3100 y 2500 cm<sup>-1</sup>.

Los análisis elementales resultantes fueron los siguientes:

Calculado para C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>NO<sub>2</sub>BrCl<sub>5</sub>: C, 23.67%; H, 1.23%; N, 3.45%. Experimental: C, 23.10%; H, 1.20%; N, 3.41%.

Calculado para C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>2</sub>BrCl<sub>5</sub>: C, 31.20%; H, 2.82%; N, 3.03%. Experimental: C, 31.01%; H, 2.76%; N, 3.00%.

Calculado para C<sub>17</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>2</sub>Cl<sub>5</sub>Br: C, 38.48%; H, 4.34%; N, 2.64%. Experimental: C, 38.32%; H, 4.30%; N, 2.73%.

Calculado para C<sub>18</sub>H<sub>25</sub>NO<sub>2</sub>BrCl<sub>5</sub>: C, 39.60%; H, 4.58%; N, 2.57%. Experimental: C, 39.33%; H, 4.50%; N, 2.57%.

### 3.2.1.5 Polimerizaciones

Los copolímeros se prepararon a partir de las proporciones adecuadas de las sales de los ésteres activos de glicina y de los ácidos 6-aminohexanóico, 11-aminoundecanóico ó 12-aminododecanóico. Las polimerizaciones se llevaron a cabo en dimetilsulfóxido, a temperatura ambiente. La concentración total de la sal de éster fue de 1g/mL, añadiéndose 2.2 equivalentes de trietilamina como aceptor de protón. Después de la adición, la solución se volvió gradualmente más oscura y más viscosa. La solución se precipitó cinco días después con éter etílico, obteniéndose finalmente, un producto polvoriento y blanquecino, que se lavó repetidas veces con etanol, agua, etanol y éter.

Como se mencionará posteriormente, en el caso de los copolímeros 2/11 y 2/12 el espectro de infrarrojo mostró siempre bandas de éster pentaclorofenílico terminal, indicio de un bajo grado de polimerización. Para aumentar el peso molecular de los copolímeros se procedió a una post-policondensación térmica, calentando los polímeros a una temperatura de 140 °C, durante un periodo de cuatro horas, bajo corriente de

nitrógeno. La policondensación se realizó en condiciones suaves para evitar reacciones de transamidación.

## 3.2.2 Caracterización

### 3.2.2.1 Rendimientos de polimerización y viscosidad intrínseca

La Tabla [3.27] resume los resultados de síntesis de los copolímeros estadísticos estudiados; concretamente en cuanto a los rendimientos obtenidos, la viscosidad intrínseca y el peso molecular promedio en número estimado a partir de la ecuación empírica que relaciona el peso molecular con la viscosidad intrínseca, determinada por Elias-Schumacher para el nylon 66.

**Tabla [3.27]. Rendimiento de síntesis, viscosidad intrínseca y peso molecular de los copolímeros 2/n.**

Copolímero	Rend. (%)	[ $\eta$ ] (dL/g)		$M_n$	
		(1)	(2)	(1)	(2)
N 2/6 (80:20)	26	0.18	-	1200	-
N 2/6 (50:50)	32	0.30	-	3100	-
N 2/6 (20:80)	35	0.41	-	5500	-
N 2/6 (10:90)	34	0.37	-	4500	-
N 2/6 (5:95)	33	0.41	-	5500	-
N 2/11 (10:90)	78	0.34	0.47	4000	7100
N 2/12 (80:20)	62	0.35	0.48	4100	7300
N 2/12 (50:50)	83	0.39	0.54	5000	9100
N 2/12 (20:80)	70	0.23	0.59	1900	10700
N 2/12 (10:90)	95	0.29	0.48	2900	7300
N 2/12 (5:95)	90	0.38	0.46	4780	6800

(1) Muestras directas de síntesis.

(2) Muestras con post-policondensación térmica.

Los rendimientos de los copolímeros 2/6 son relativamente bajos, debido probablemente a una condensación intramolecular que da lugar a compuestos cíclicos de bajo peso molecular. Como se comentará en la próxima sección el contenido en ácido 6-aminohexanóico determinado experimentalmente es siempre inferior al valor teórico, lo que sugiere una mayor tendencia del correspondiente monómero hacia la formación de oligómeros cíclicos, como por ejemplo la  $\epsilon$ -caprolactama. Las viscosidades intrínsecas no son demasiado altas, en particular para los copolímeros con un alto contenido de glicina. Esto puede ser debido a la precipitación de polímeros enriquecidos en glicina en la primeras etapas de la polimerización. Se han obtenido pesos moleculares comprendidos entre 1200 y 5500. Las bandas de amida características de los copolímeros 2/6, que se observan en todos los casos, son aproximadamente : Amida A:  $3300\text{ cm}^{-1}$ , Amida I:  $1635\text{ cm}^{-1}$  y Amida II :  $1540\text{ cm}^{-1}$ .

En el caso de los copolímeros 2/12 y del copolímero 2/11 (10:90) se consiguieron mejores rendimientos, aunque la viscosidad intrínseca de las muestras polimerizadas en solución fueron similares a las determinadas para los copolímeros 2/6. Sin embargo, tanto por análisis cromatográfico como por espectroscopía de RMN se encontró una concordancia entre el contenido nominal de glicina y el determinado experimentalmente.

En todos los casos los espectros de infrarrojo muestran, además de las bandas de amida características, una absorción relativamente débil a  $1778\text{ cm}^{-1}$  relacionada con grupos pentaclorofenil éster terminales. Esta banda, que no era detectable en ninguno de los copolímeros 2/6 (Figura [3.30 a]), hizo pensar en efectuar una post-policondensación térmica. Después de este tratamiento térmico, en condiciones suaves para evitar reacciones tales como la transamidación (Heikens y Hermans, 1960), la banda a  $1778\text{ cm}^{-1}$  desaparece (Figura [3.30 c, e]) y la viscosidad intrínseca del polímero resultante aumenta considerablemente, dando lugar a muestras de viscosidad intrínseca adecuada para el procesado en forma de fibras.

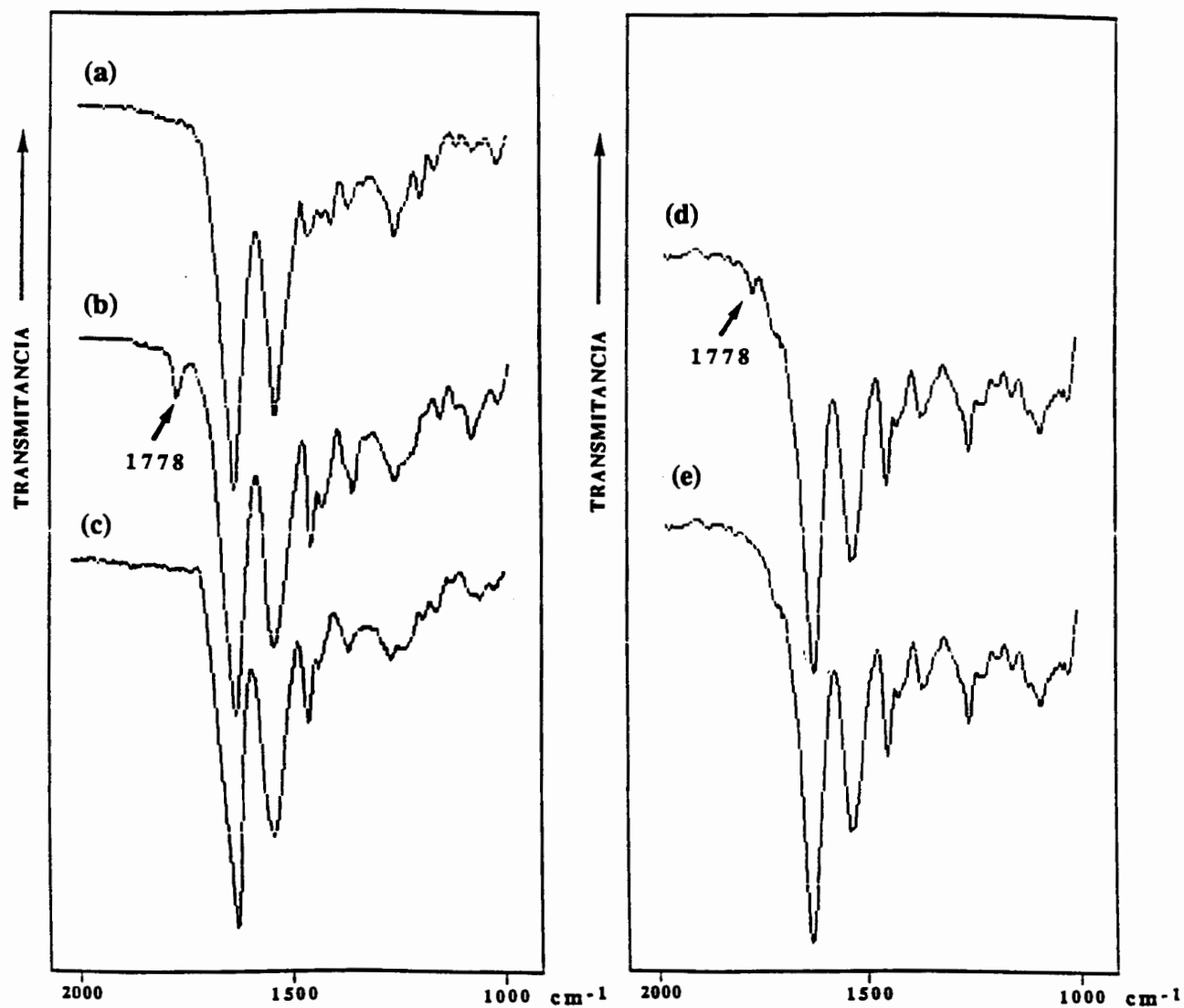


Figura [3.30]. Espectro de IR, en un rango comprendido entre 2000 y 1000  $\text{cm}^{-1}$ , de los copolímeros 2/6 (10:90) (a), 2/12 (10:90) (b) y 2/11 (10:90) (d), obtenidos directamente del medio de polimerización. (c) y (e) corresponden respectivamente a los copolímeros 2/12 (10:90) y 2/11 (10:90) después de someterlos al tratamiento de post-polimerización. Como puede observarse en (b) y (d) aparece una banda a 1778  $\text{cm}^{-1}$  indicativa de grupos terminales.

### 3.2.2.2 Espectroscopía de RMN y composición de aminoácidos

La determinación de la composición real de cada uno de los dos aminoácidos en el copolímero se realizó por análisis cromatográfico y por espectroscopía de RMN.

El análisis cromatográfico se ha llevado a cabo según el método descrito en el apartado (2.4.6).

Los datos obtenidos de la espectroscopía de RMN concuerdan plenamente con la composición química teórica de los copolímeros, al igual que el análisis cromatográfico. Como ejemplo, los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y de  $^{13}\text{C}$  de los copolímeros 2/6 (80:20) y 2/12 (80:20) se muestran en las Figuras [3.31] y [3.32] respectivamente. En todos los casos los espectros de RMN se registraron a partir de soluciones de los polímeros en TFA deuterado.

Las composiciones de los copolímeros se verificaron con el espectro de RMN de  $^1\text{H}$ , a partir del área ( $I_1$ ) del pico a 4.4 ppm (dos protones de la glicina) y el área total ( $I_2$ ) del resto de los picos (10 protones en el caso de los nylons 2/6, 20 en el nylon 2/11 y 22 para los nylons 2/12). Así, el % molar de glicina puede calcularse a partir de la siguiente ecuación:

$$\% \text{Gly} = \frac{I_1}{I_1 + \frac{I_2}{n-1}} 100$$

donde  $n$  es el número de átomos de carbono del comonómero, es decir del ácido 6-aminohexanóico, ácido 11-aminoundecanóico ó ácido 12-aminododecanóico.

La composición de los copolímeros se ha calculado además, a partir de los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$ . En este caso se utilizó el área  $I_3$ , a aproximadamente 36 ppm, correspondiente al metileno en  $\alpha$  del  $\omega$ -aminoácido y el área total  $I_4$  de las señales que aparecen entre 46 y 41 ppm, asignadas al metileno de la glicina y al metileno en  $\omega$  del  $\omega$ -aminoácido respectivamente. Así:

$$\% \text{Gly} = \left(1 - \frac{I_3}{I_4}\right) 100$$

En la Tabla [3.28] se recogen los porcentajes de glicina de los copolímeros, calculados por los tres métodos indicados.

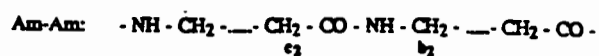
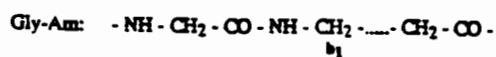
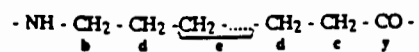
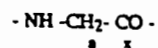
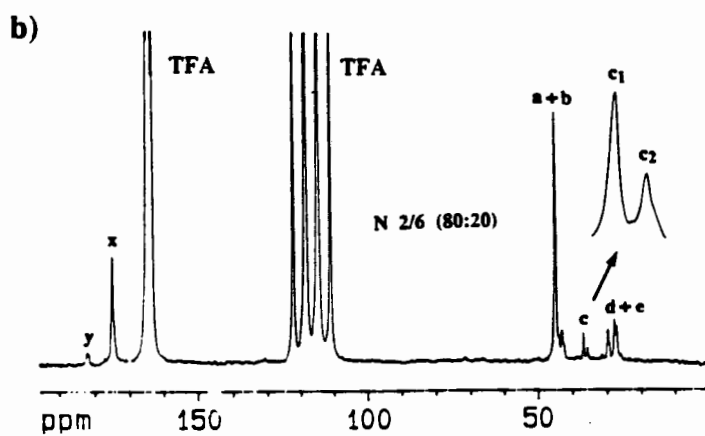
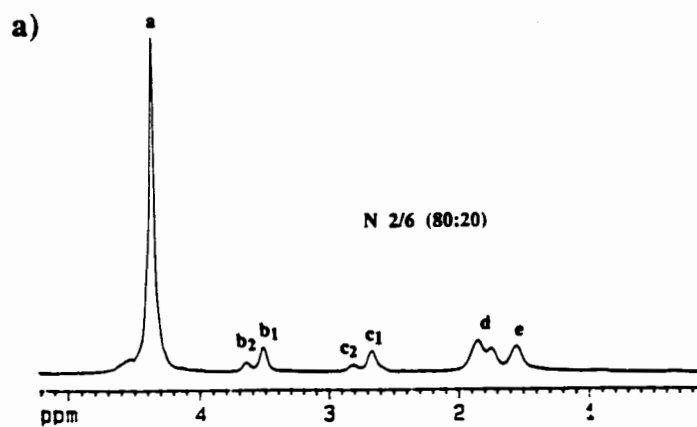


Figura [3.31]. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  y de  $^{13}\text{C}$  del nylon 2/6 (80:20).



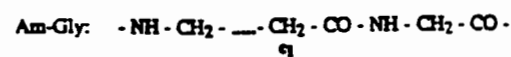
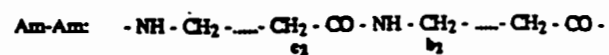
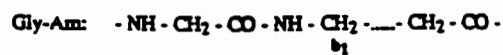
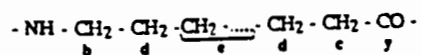
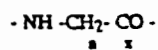
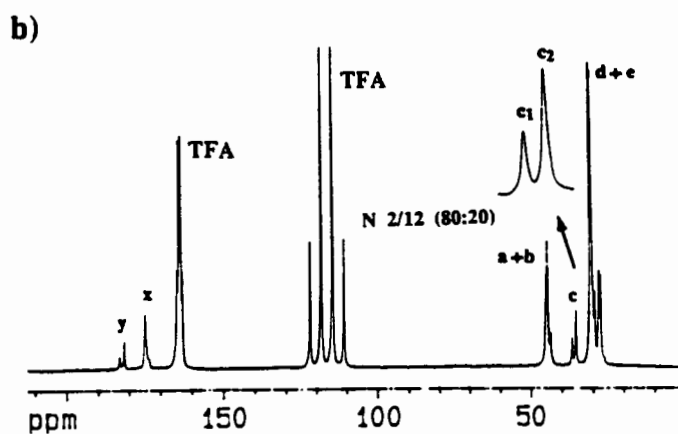
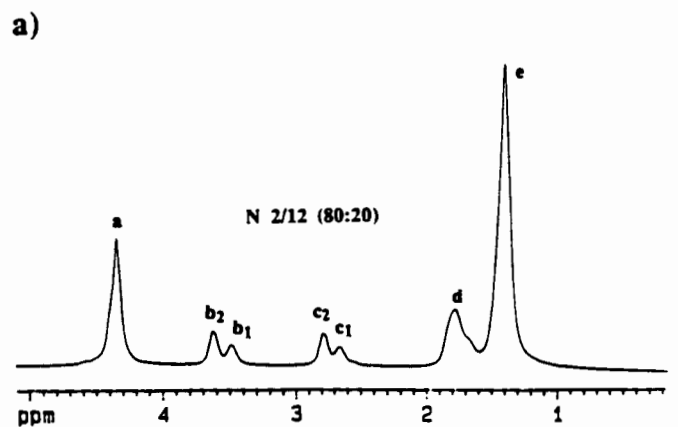


Figura [3.32]. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  y de  $^{13}\text{C}$  del nylon 2/12 (80:20).

**Tabla [3.28]. Composición de aminoácidos determinada experimentalmente en los copolímeros 2/6, 2/11 y 2/12.**

Copolímero	Glicina (% mol)		
	(1)	(2)	(3)
N 2/6 (80:20)	86.3	88.6	86.5
N 2/6 (50:50)	63.1	70.1	65.0
N 2/6 (20:80)	23.4	27.8	27.5
N 2/6 (10:90)	12.7	15.2	13.7
N 2/6 (5:95)	7.5	9.2	8.3
N 2/11 (10:90)	8.7	9.4	6.0
N 2/12 (80:20)	72.3	77.8	70.7
N 2/12 (50:50)	42.7	45.2	42.0
N 2/12 (20:80)	18.0	17.2	18.8
N 2/12 (10:90)	10.7	10.0	10.6
N 2/12 (5:95)	5.7	7.6	5.3

(1) Determinado por análisis cromatográfico.

(2) Determinado por espectroscopía de RMN de  $^1\text{H}$ .

(3) Determinado por espectroscopía de RMN de  $^{13}\text{C}$ .

El espectro de RMN de  $^1\text{H}$  muestra un desdoblamiento de las señales debido a los efectos de grupos vecinos, útiles para los estudios de distribución de secuencias: Gly-Gly, Gly-Am, Am-Gly y Am-Am, donde Gly es la glicina y Am es el ácido 6-aminohexanóico, ácido 11-aminoundecanóico o ácido 12-aminododecanóico. Las Figuras [3.31] y [3.32] muestran estos desdoblamientos y la asignación de los desplazamientos químicos de las diadas se indica en la Tabla [3.29]. En todos los casos los desplazamientos químicos están referenciados al TMS, utilizado como patrón interno.

Tabla [3.29]. Desplazamientos químicos de las señales de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ .

Aminoácido	Diada	$\delta(\text{ppm})$					
		Carbonilo		a	b	c	
		$^{13}\text{C}$	$^1\text{H}$	$^{13}\text{C}$	$^1\text{H}$	$^{13}\text{C}$	$^1\text{H}$
Gly	Gly-Gly	175.0	4.36				
Gly	Gly-Amh	174.4 <sup>a</sup>	4.36				
Gly	Gly-Amu						
Gly	Gly-Amd	174.4 <sup>a</sup>	4.36				
Amh	Amh-Gly	182.4 <sup>a</sup>				36.8	2.66
Amh	Gly-Amh			42.7	3.51		
Amh	Amh-Amh	181.7		44.4	3.63	35.7	2.81
Amu	Amu-Gly	183.3 <sup>a</sup>				36.9	2.73
Amu	Gly-Amu			43.6	3.56		
Amu	Amu-Amu	182.9		45.2	3.61	35.7	2.83
Amd	Amd-Gly	183.5 <sup>a</sup>				37.0	2.66
Amd	Gly-Amd			43.8	3.49		
Amd	Amd-Amd	181.7		45.3	3.62	35.7	2.79

<sup>a</sup> Aparece como señal múltiple debido a efectos de triada. Sólo se indica el pico más intenso.

<sup>b</sup> Medido sólo en los copolímeros 2/6 (80:20) y 2/12 (80:20).

Así, los protones del metileno situado en posición  $\alpha$  respecto al grupo carbonilo muestran dos señales a 2.8 y 2.7 ppm que se atribuyen respectivamente a las diadas Am-Am y Am-Gly. De forma análoga, los protones del metileno situado en posición  $\omega$  se observan a 3.6 y 3.5 ppm y se atribuyen respectivamente a las diadas Am-Am y Gly-Am. Hay que tener en cuenta que al variar la composición en los copolímeros se produce una variación en la relación de integración de estas señales (Figuras [3.33] y [3.34]), sin embargo la señal correspondiente a la diada Am-Am siempre es la más intensa, en todos los copolímeros 2/12, lo que sugiere una tendencia a la distribución en bloques, al contrario de lo que ocurre en los nylons 2/6.

En la Tabla [3.30] se indican las distribuciones de las secuencias calculadas a partir de la composición del copolímero y las áreas medidas:  $I_5$ ,  $I_6$ ,  $I_7$  y  $I_8$  de las señales de las diadas (3.6, 3.5, 2.8 y 2.7 ppm respectivamente). Se han utilizado las siguientes relaciones:

$$\%(\text{Am} - \text{Am}) = \frac{I_5}{I_5 + I_6} (100 - \% \text{Gly}) = \frac{I_8}{I_7 + I_8} (100 - \% \text{Gly})$$

$$\%(\text{Gly} - \text{Am}) = \frac{I_6}{I_5 + I_6} (100 - \% \text{Gly})$$

$$\%(\text{Am} - \text{Gly}) = \frac{I_7}{I_7 + I_8} (100 - \% \text{Gly})$$

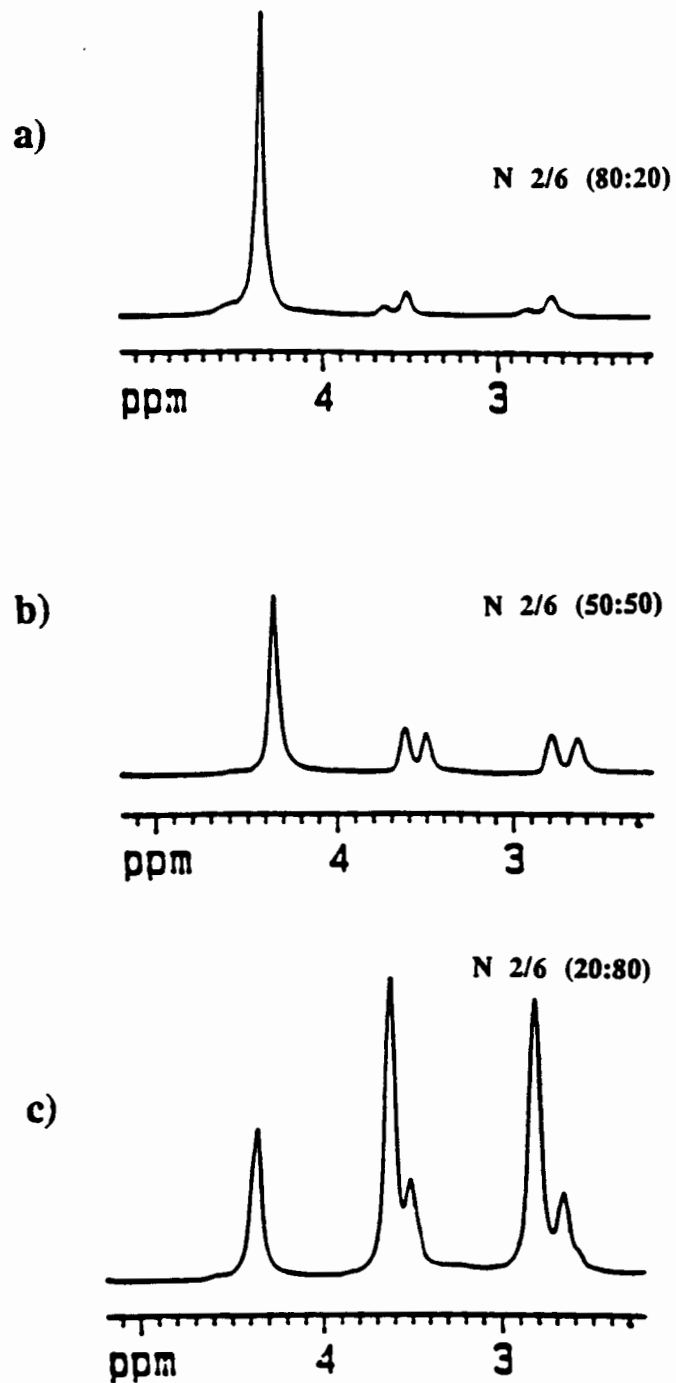


Figura [3.33]. Espectros expandidos de RMN de  $^1\text{H}$  de los nylons 2/6 con diferentes proporciones de glicina.

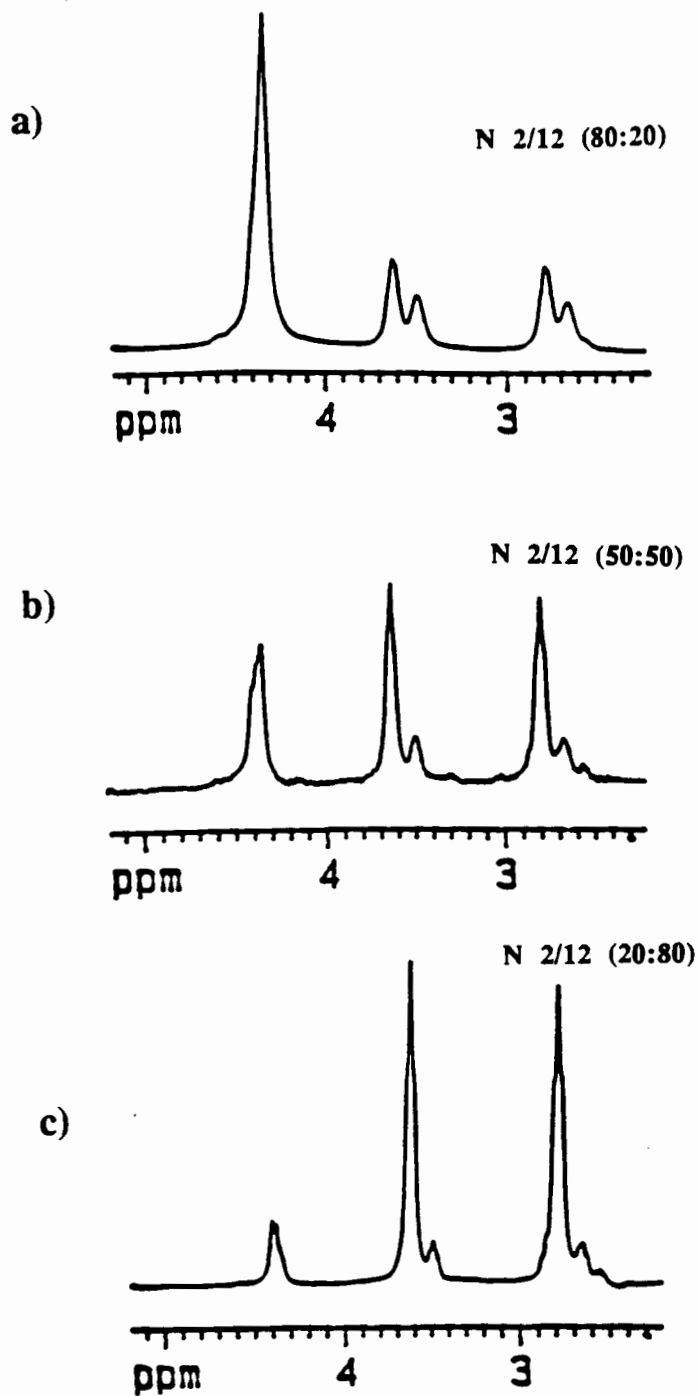


Figura [3.34]. Espectros expandidos de RMN de  $^1\text{H}$  de los nylons 2/12 con diferentes proporciones de glicina.

Tabla [3.30]. Distribución de secuencias.

Copolímero	% (Am-Am)		% (Am-Gly)		% (Gly-Am)		% (Gly-Gly) <sup>b</sup>	
	<sup>1</sup> H	<sup>13</sup> C	<sup>1</sup> H	<sup>13</sup> C	<sup>1</sup> H	<sup>13</sup> C <sup>a</sup>	<sup>1</sup> H	<sup>13</sup> C
N 2/6 (80:20)	3.5	5.1	7.9	7.8	7.9	7.8	80.7	79.3
N 2/6 (50:50)	15.6	19.7	14.3	15.2	14.3	15.2	55.8	49.1
N 2/6 (20:80)	55.4	58.7	16.8	13.8	16.8	13.8	11.0	13.7
N 2/6 (10:90)	70.9	75.3	13.9	11.0	13.9	11.0	1.3	2.7
N 2/6 (5:95)	82.5	81.9	8.3	8.1	8.3	8.1	0.9	1.9
N 2/11 (10:90)	85.1	85.2	7.4	6.8	7.4	6.8	0.1	1.2
N 2/12 (80:20)	17.0	19.4	10.2	9.8	10.2	9.8	62.6	61.0
N 2/12 (50:50)	42.6	45.5	12.2	11.9	12.2	11.9	33.0	33.7
N 2/12 (20:80)	70.4	70.2	12.4	11.0	12.4	11.0	4.9	7.8
N 2/12 (10:90)	82.5	81.7	7.5	6.7	7.5	6.7	2.4	3.8
N 2/12 (5:95)	86.5	89.0	5.8	5.0	5.8	5.0	1.9	1.0

a Estos valores se suponen iguales a la secuencia % (Am-Gly)

b Calculado como igual a (100-% (Am-Am)-% (Am-Gly)-% (Gly-Am))

En el espectro de <sup>13</sup>C también se han observado señales múltiples que corresponden a diadas o triadas. Las señales más útiles para la asignación de secuencias son las que se refieren a las diadas del α metileno, que aparecen a 37 ppm (Am-Gly) y 36 ppm (Am-Am) (Figuras [3.31] y [3.32] y Tabla [3.29]). Los valores de la distribución de secuencias, indicados en la Tabla [3.30] se evaluaron de forma similar a la descrita en el caso del espectro de protón.

La longitud promedio en número, ( $L_n$ ), de la secuencia del monómero se ha evaluado de acuerdo con las relaciones:

$$L(\text{Gly}) = \frac{\% \text{Gly}}{\% (\text{Am} - \text{Gly})} \quad L(\text{Am}) = \frac{100 - \% \text{Gly}}{\% (\text{Am} - \text{Gly})}$$

Los valores, que se muestran en la Tabla [3.31], se han calculado a partir de los valores promedio de %Gly y de % (Am-Gly) obtenidos por análisis cromatográfico y espectroscopía de RMN de <sup>1</sup>H y de <sup>13</sup>C.

La Tabla [3.31] recoge también el valor del *grado de aleatoriedad*, h, de los copolímeros, que se calcula según la relación:

$$h = \left( \frac{\%(\text{Am} - \text{Gly})}{\% \text{Gly} (100 - \% \text{Gly})} \right) 100$$

**h=0** indica un copolímero completamente en bloques o una mezcla de homopolímeros; **h<1** indica una cierta tendencia a formar bloques; **h=1** quiere decir que el polímero es totalmente estadístico; **h>1** muestra una tendencia alternada y **h=2** es indicativo de un copolímero totalmente alternante.

**Tabla [3.31]. Longitud de la secuencia del monómero y grado de distribución aleatoria.**

Copolímero	Longitud promedio		h
	L(Gly)	L(Am)	
N 2/6 (80:20)	11.1	1.6	0.7
N 2/6 (50:50)	4.5	2.3	0.7
N 2/6 (20:80)	1.7	4.8	0.8
N 2/6 (10:90)	1.1	6.9	1.0
N 2/6 (5:95)	1.0	11.2	1.0
N 2/11 (10:90)	1.1	12.9	1.0
N 2/12 (80:20)	7.2	2.8	0.5
N 2/12 (50:50)	3.6	4.7	0.5
N 2/12 (20:80)	1.5	7.0	0.8
N 2/12 (10:90)	1.5	12.6	0.8
N 2/12 (5:95)	1.1	17.4	0.9

Los valores calculados muestran una ligera tendencia a una distribución en bloques, más pronunciada en el caso de los copolímeros 2/12 con alto contenido en glicina.



### 3.2.2.3 Análisis térmico

Todos los datos térmicos (picos de fusión, de cristalización, y calores de fusión) se sumarian en la Tabla [3.32] para los cuatro barridos realizados en cada caso. Sólo se estudiaron las muestras que no mostraban descomposición evidente antes de la fusión.

**Tabla [3.32]. Datos calorimétricos de los copolímeros 2/6, 2/11 y 2/12 estadísticos<sup>1</sup>.**

Copolímero	Temperatura (°C)			
	1 <sup>º</sup> calent.	1 <sup>º</sup> enfriam.	2 <sup>º</sup> calent.	3 <sup>º</sup> calent.
N 2/6 (80:20)	-	-	-	-
N 2/6 (50:50)	-	-	-	-
N 2/6 (20:80)	179 (6.2)	148 (-3.8)	175 (2.9)	175 (3.1)
N 2/6 (10:90)	195 (9.2)	158 (-5.2)	193 (5.1)	191 (4.7)
N 2/6 (5:95)	197 (8.4)	157 (-5.7)	193 (5.0)	193 (5.2)
N 2/11 (10:90)	179 (15.3)	150 (-10.0)	177 (10.3)	176 (10.0)
N 2/12 (80:20)	152 (0.5)	-	-	-
N 2/12 (50:50)	162 (5.5)	143 (-3.0)	162 (2.5)	161 (2.6)
N 2/12 (20:80)	168 (13.2)	144 (-10.0)	167 (8.8)	168 (7.3)
N 2/12 (10:90)	171 (15.7)	143 (-10.4)	169 (10.9)	168 (9.8)
N 2/12 (5:95)	174 (14.4)	151 (-10.4)	173 (11.3)	173 (10.7)

<sup>1</sup> Sólo se indica el pico de mayor temperatura. Entre paréntesis aparece el calor de fusión (kJ/mol) correspondiente.

La secuencia de los cuatro barridos se ilustra en la Figura [3.35] para el nylon 2/12 (10:90). En el primer barrido la muestra se calienta (a una velocidad de 10 °C/min) hasta que funde y se deja fundida durante 2 ó 3 minutos, a continuación se enfría (a 10 °C/min) con el fin de observar la cristalización a partir del fundido (barrido n<sup>º</sup> 2). Posteriormente, se lleva a cabo un segundo calentamiento para comprobar la reproducibilidad de las transiciones y obtener los datos de fusión de las muestras cristalizadas del fundido. Después de esta segunda fusión la muestra se enfría bruscamente (a una velocidad de 320 °C/min hasta la mínima temperatura que permite el calorímetro utilizado, -5 °C), con el objeto de observar la temperatura de transición vítrea al realizar un tercer calentamiento (4<sup>º</sup> barrido).

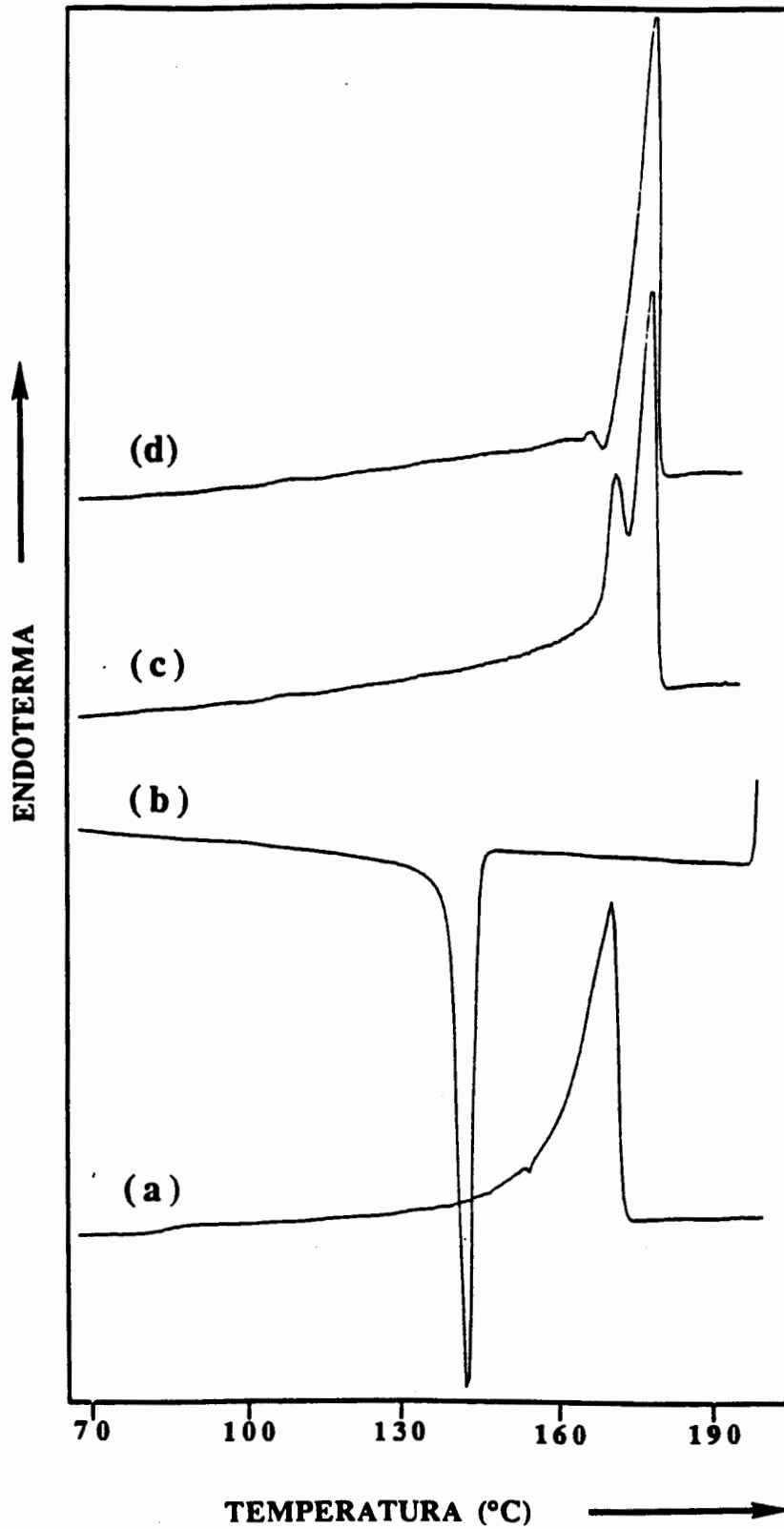


Figura [3.35]. Secuencia de los cuatro barridos calorimétricos efectuados para el nylon 2/12 (10:90), ilustrado como ejemplo.  
(a) 1º calentamiento, (b) enfriamiento, (c) 2º calentamiento y (d) 3º calentamiento.

El comportamiento de las diferentes muestras se compara en las Figuras [3.36] y [3.37], donde se encuentran los termogramas correspondientes a las muestras cristalizadas en solución (barrido nº 1) y cristalizadas del fundido (barrido nº 2) de los copolímeros 2/6 y 2/12 respectivamente. En la Figura [3.38] se muestran los barridos correspondientes al copolímero 2/11 (10:90).

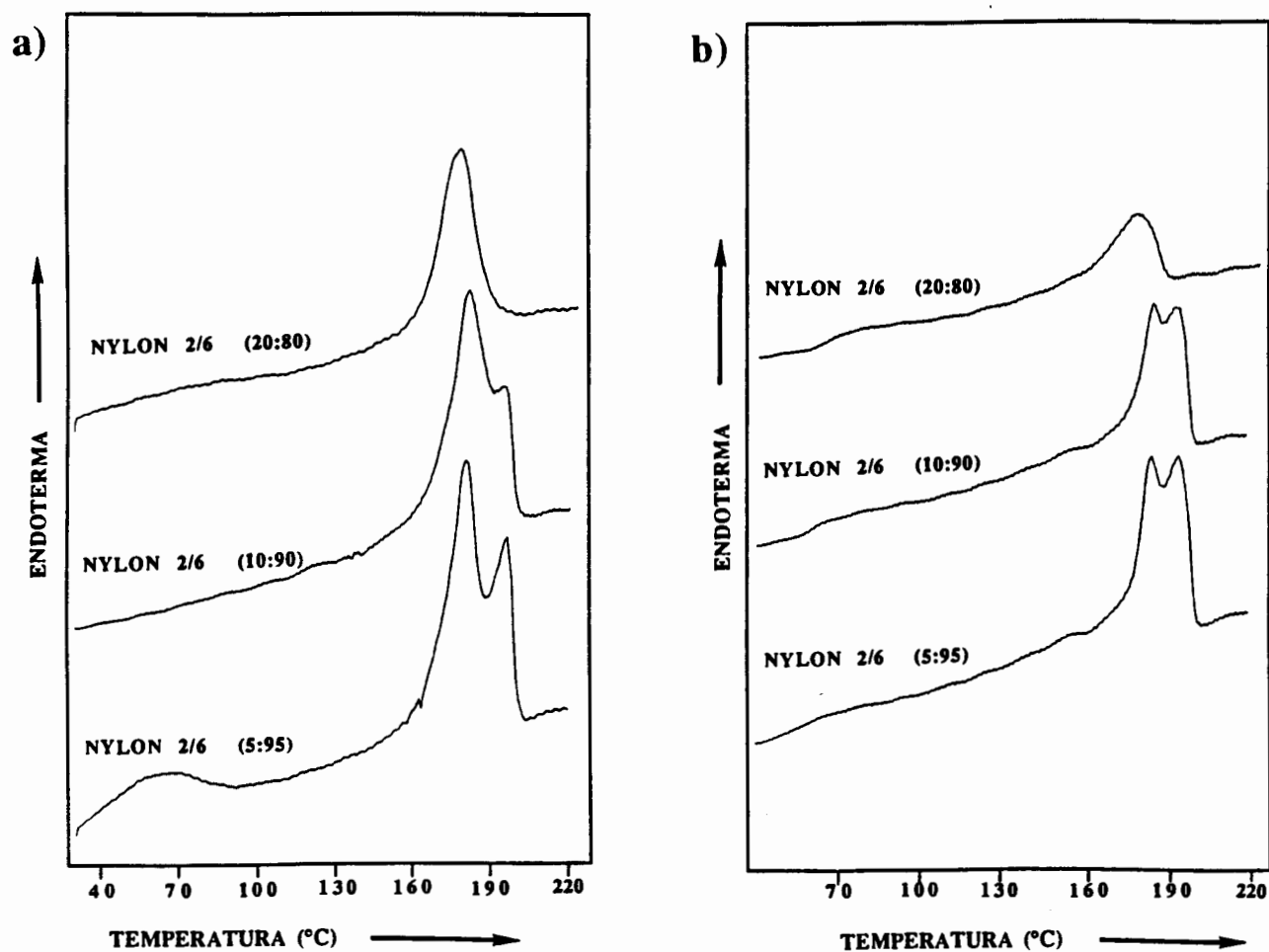


Figura [3.36]. Termogramas correspondientes a los copolímeros 2/6. a) 1º calentamiento (muestras cristalizadas en solución) y b) 2º calentamiento (muestras cristalizadas del fundido).

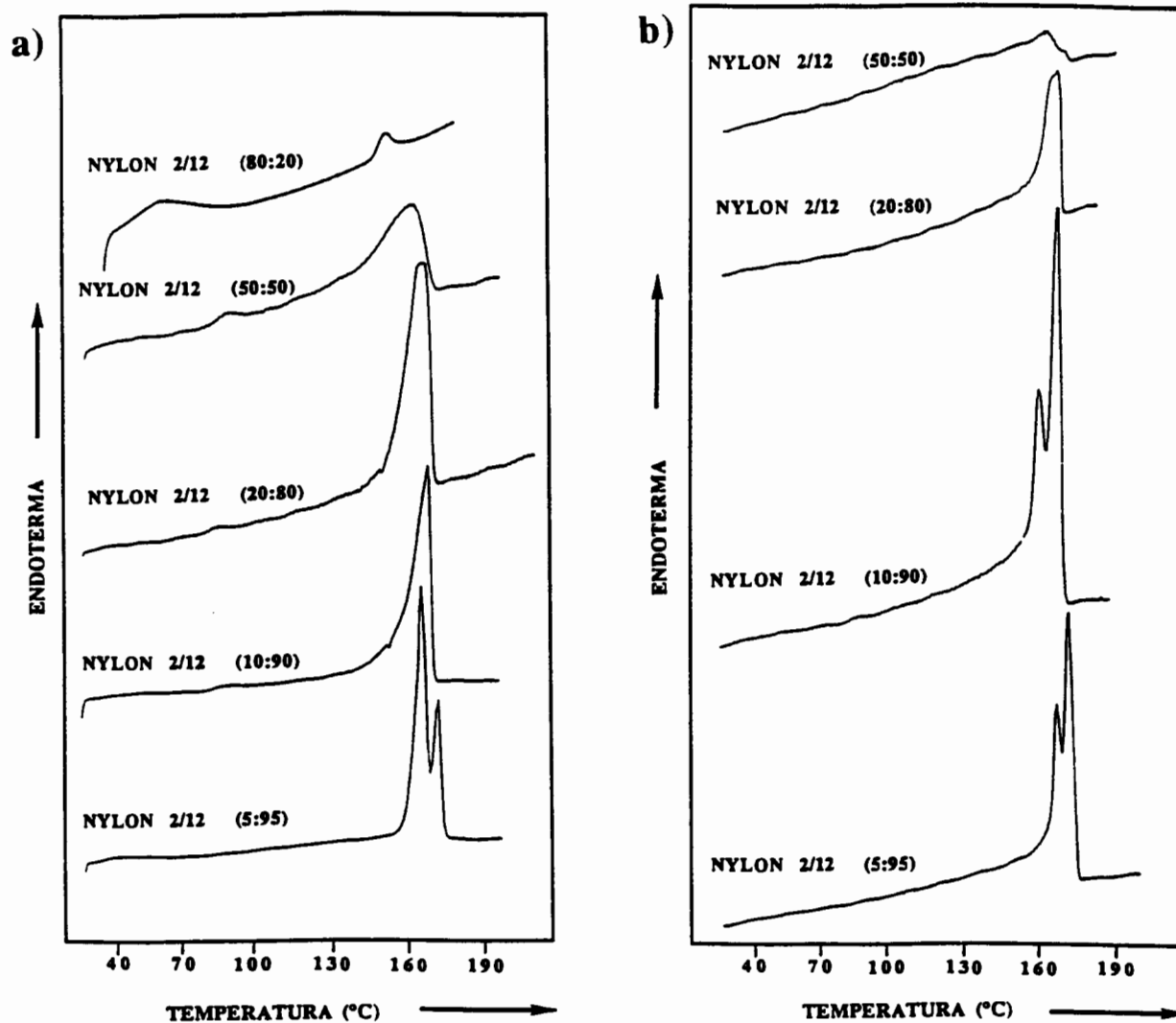


Figura [3.37]. Termogramas correspondientes a los copolímeros 2/12. a) 1º calentamiento (muestras cristalizadas en solución) y b) 2º calentamiento (muestras cristalizadas del fundido).

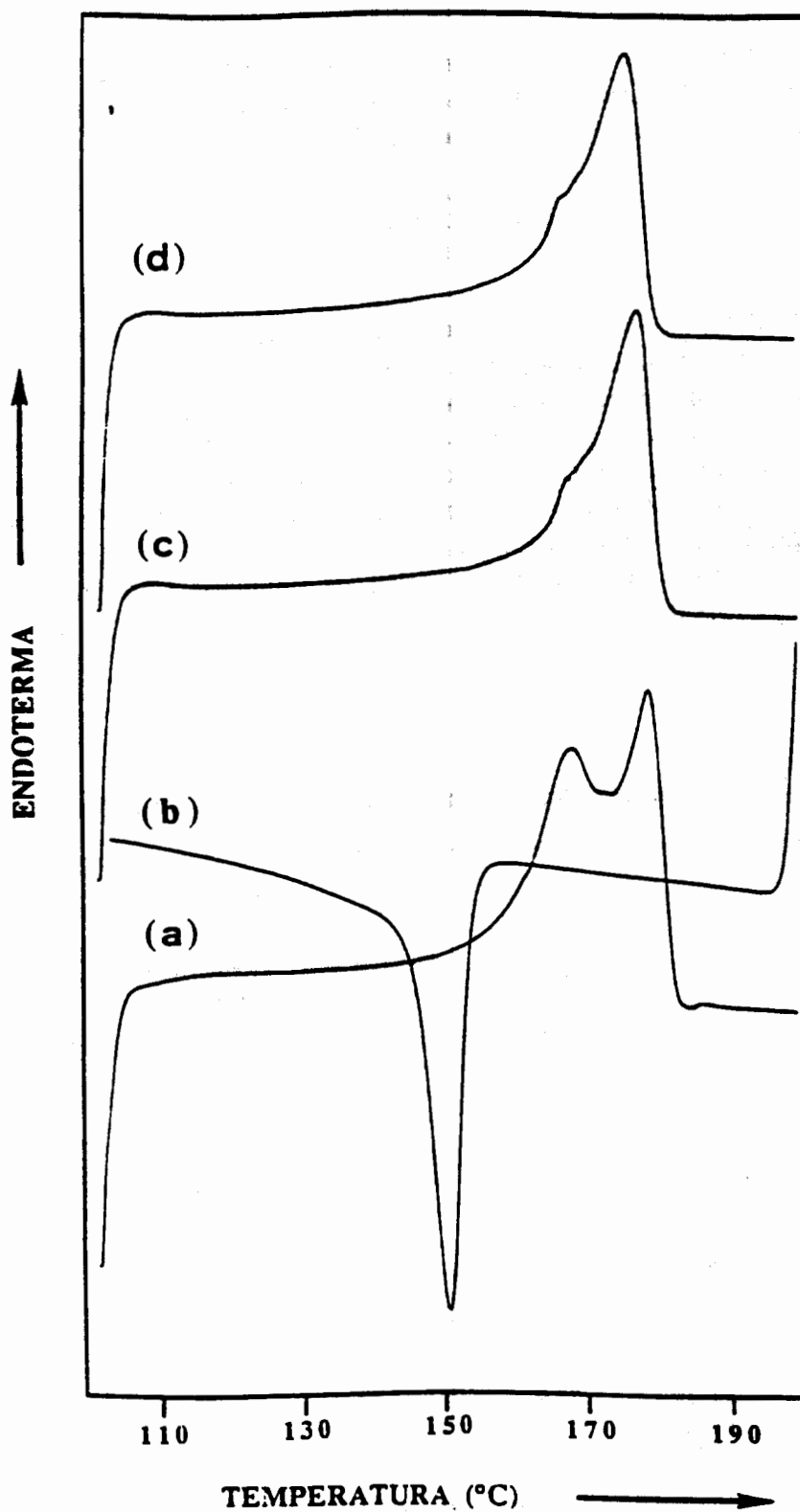


Figura [3.38]. Termogramas correspondientes al nylon 2/11 (10:90): (a) 1<sup>a</sup> calentamiento, (b) enfriamiento, (c) 2<sup>a</sup> calentamiento y (d) 3<sup>a</sup> calentamiento.

Las temperaturas de transición vítrea se muestran en la Tabla [3.33]. También se ha estimado la cristalinidad (%W<sub>c</sub>) de las muestras cristalizadas en solución y cristalizadas del fundido (Tabla [3.33]), por medio de la relación:

$$\%W_c = \frac{\Delta H_f^{Med}}{\Delta H_f^{eq}} 100$$

donde  $\Delta H_f^{Med}$  es el calor de fusión experimental y  $\Delta H_f^{eq}$  es el calor de fusión de equilibrio de la copoliámid. Como este valor no se conoce se ha utilizado, como primera aproximación, un procedimiento basado en la aditividad de propiedades (Van Krevelen, 1976). De esta forma, las contribuciones al calor de fusión de equilibrio de los grupos amida y metileno son respectivamente 2.9 y 3.8 KJ/mol. Se ha tomado como composición real de cada poliámid el valor promedio de la composición obtenida por análisis cromatográfico y por espectroscopías de RMN de <sup>1</sup>H y de <sup>13</sup>C. Utilizando estos valores se han calculado los calores de fusión de equilibrio aproximados de las copoliámidas (Tabla [3.33]).

**Tabla [3.33]. Temperaturas de transición vítrea y cristalinidades.**

Copolímero	T <sub>g</sub> (°C)	ΔH <sub>f</sub> <sup>eq</sup>	% W <sup>c</sup>		F/S <sup>a</sup>
			Cristalizado en solución	Cristalizado del fundido	
N 2/6 (80:20)	-	-	-	-	-
N 2/6 (50:50)	82	-	-	-	-
N 2/6 (20:80)	57	17.7	-	-	-
N 2/6 (10:90)	54	19.7	35	16	0.47
N 2/6 (5:95)	50	20.6	47	26	0.55
N 2/11 (10:90)	52	38.2	40	27	0.67
N 2/12 (80:20)	-	17.4	3	-	0
N /12 (50:50)	36, 86	28.2	19	9	0.46
N 2/12 (20:80)	33, 79	37.9	35	23	0.66
N 2/12 (10:90)	30, 83	40.3	39	27	0.69
N 2/12 (5:95)	37	42.5	34	27	0.80

<sup>a</sup> Relación entre el porcentaje de cristalinidad de muestras cristalizadas en solución y de muestras cristalizadas del fundido.

En general, los nylons 2/6 con alto contenido en glicina (>50%) no funden, de forma análoga a la poliglicina, que descompone previamente, mientras que las copoliamidas con bajo contenido en glicina se comportan como el nylon 6. Las temperaturas de fusión observadas son ligeramente menores que las publicadas para muestras de nylon 6 de baja cristalinidad (215 °C) (Wunderlich, 1980). La temperatura de transición vítrea aumenta gradualmente, con respecto a la del nylon 6 ( $T_g = 40-50$  °C (Miller, 1989)) a medida que aumenta el contenido de glicina, alcanzando un valor de 82 °C para el nylon 2/6 (50:50). Este aumento en la  $T_g$  puede explicarse por la menor flexibilidad de los residuos de glicina al disminuir el número de metilenos. La transición vítrea observada, única para todas las copoliamidas, sugiere una distribución bastante random, de acuerdo con las deducciones de RMN. Resulta curioso que las muestras cristalizadas del fundido tengan temperaturas de fusión que son sólo ligeramente más pequeñas que las correspondientes a las muestras en solución. Por otra parte, es de resaltar el hecho de que las copoliamidas puedan cristalizar tan bien, e incluso posean un comportamiento de fusión reversible y reproducible. Estas observaciones sugieren que la estructura del nylon 6 puede acomodar sin excesivos problemas los defectos causados por la introducción de glicina.

El copolímero 2/11 (10:90) posee una temperatura de transición vítrea de 52 °C, similar a la del nylon 11 (50 °C) (Autran, 1990). Este polímero presenta un buen comportamiento térmico (Figura [3.38]) y una alta cristalinidad.

En el caso de los copolímeros 2/12 siempre se observan picos de fusión, incluso en muestras con un 80% de glicina. Para los copolímeros con alto contenido en glicina aparecen dos transiciones vítreas, lo que parece indicar una distribución en bloques, de acuerdo también con las deducciones realizadas por RMN. La transición vítrea que aparece a menor temperatura es similar a la del nylon 12 (40-41 °C), mientras que la otra aparece alrededor de 80 °C. Esta temperatura es similar a la  $T_g$  del nylon 2/6 (50:50), lo que sugiere que es característica de unidades que contienen glicina. Al igual que las copoliamidas 2/6 los nylons 2/12 con un contenido en glicina de hasta el 80% tienen una cristalinidad alta (35%), y poseen puntos de fusión reversibles y reproducibles.

En la Figura [3.39] se representa la temperatura de fusión frente al contenido de glicina. Como puede observarse, cuando el contenido de glicina aumenta, la temperatura de fusión disminuye, como resultado de la copolimerización, y lo hace siguiendo aproximadamente la ecuación del copolímero de Flory:

$$\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_f^0} = -\frac{R}{\Delta H_f} \ln x$$

donde  $T_f$  y  $T_f^0$  son los puntos de fusión del copolímero y del polímero puro (nylon 12) y  $x$  es la fracción molar del copolímero. Se ha empleado un  $\Delta H_f$  de 41.2 KJ/mol para el nylon 12 (Cogolewski, *et al.*, 1980).

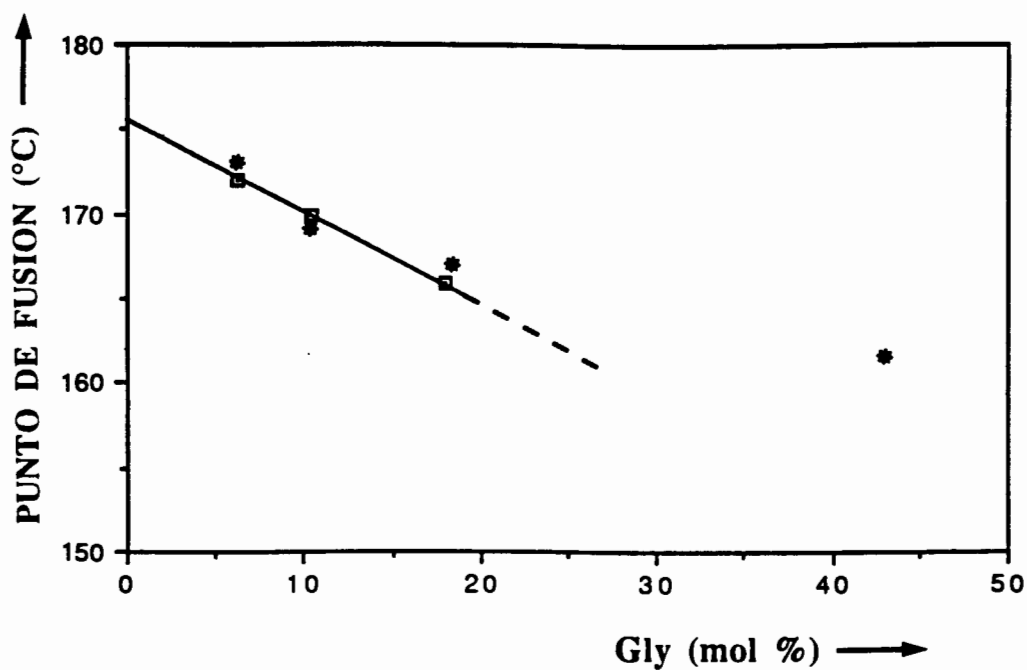


Figura [3.39]. Puntos de fusión de las copoliámidas frente al contenido de glicina. (★) Valores experimentales. (□) Valores obtenidos al aplicar la ecuación de Flory.



### 3.2.2.4 Espectroscopía de Infrarrojo

Los espectros de infrarrojo se obtuvieron a partir de pastillas de KBr, en un margen de absorción entre 4000 y 500  $\text{cm}^{-1}$ .

Los espectros de infrarrojo, entre 750 y 500  $\text{cm}^{-1}$ , de copoliamidas cristalizadas en solución, se muestran en las Figuras [3.40] y [3.41] para los copolímeros 2/6 y 2/12 respectivamente. En esta región aparecen bandas características de estructuras convencionales  $\alpha$  o  $\gamma$  (Abu-Isa, 1971; Ishikawa y Nagai, 1980), así como de estructuras tipo Poliglicina en su forma I (Abe y Krimm, 1972). Estas bandas son la Amida IV, Amida V, Amida VI y la vibración de tensión del metileno, que dependiendo de una u otra estructura aparecen a diferentes valores de absorción. En la Tabla [3.34] se indican las absorciones de estas bandas y se comparan con las de las formas  $\alpha$  y  $\gamma$  de los nylons 6, 11 y 12.

**Tabla [3.34]. Bandas de absorción de IR ( $\text{cm}^{-1}$ ), en la zona 750-500  $\text{cm}^{-1}$ , de los copolímeros 2/6, 2/11, 2/12, las formas cristalinas de los nylons 6, 11 y 12 y la poliglicina en su forma I.**

Copolímero	Balaceo del CH <sub>2</sub>	Amida V	Amida VI	Amida IV
Poliglicina (forma I)	-	710	-	589
Nylon 6 (forma $\alpha$ )	731	690	580	-
Nylon 6 (forma $\gamma$ )	730	-	630	-
Nylon 11 (forma $\alpha$ )	720	680	575	-
Nylon 11 (forma $\gamma$ )	720	-	580	-
Nylon 12 (forma $\alpha$ )	720	680	578	-
Nylon 12 (forma $\gamma$ )	721	-	624	-
N 2/6 (80:20)	-	710	-	586
N 2/6 (50:50)	-	707	-	583
N 2/6 (20:80)	727	696	572	-
N 2/6 (10:90)	724	690	580	-
N 2/6 (5:95)	727	690	570	-
N 2/11 (10:90)	718	681	575	-
N 2/12 (80:20)	-	711, 680	575	589
N 2/12 (50:50)	721	711, 695	574	607 <sup>a</sup>
N 2/12 (20:80)	720	680	623, 580	-
N 2/12 (10:90)	721	-	-	-
N 2/12 (5:95)	721	-	-	-

<sup>a</sup> El pico está desplazado como consecuencia de la contribución de la Amida VI (aproximadamente a 624  $\text{cm}^{-1}$ )

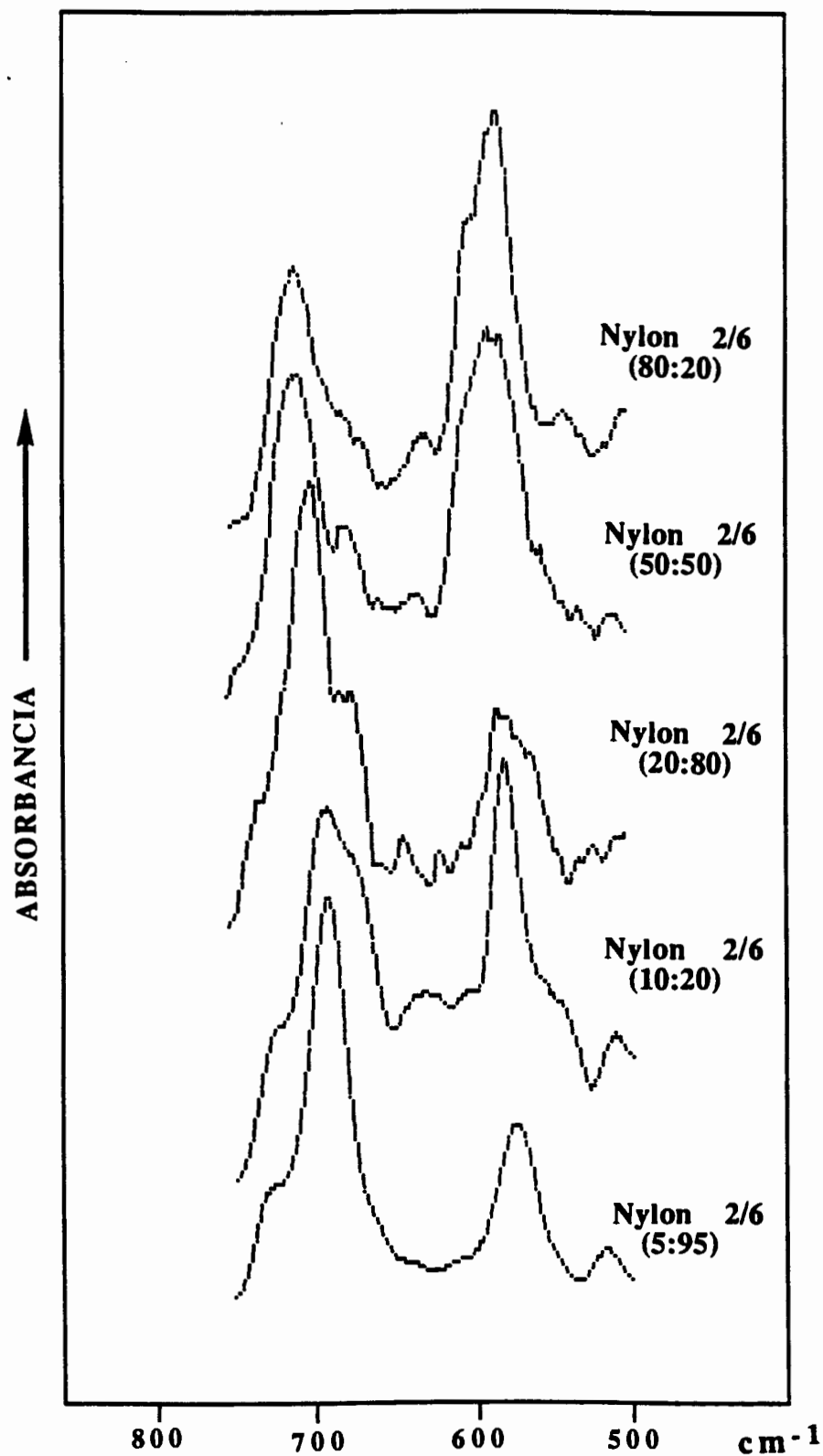


Figura [3.40]. Zona del espectro de infrarrojo, comprendida entre 750 y 500  $\text{cm}^{-1}$ , de las copoliamidas 2/6.

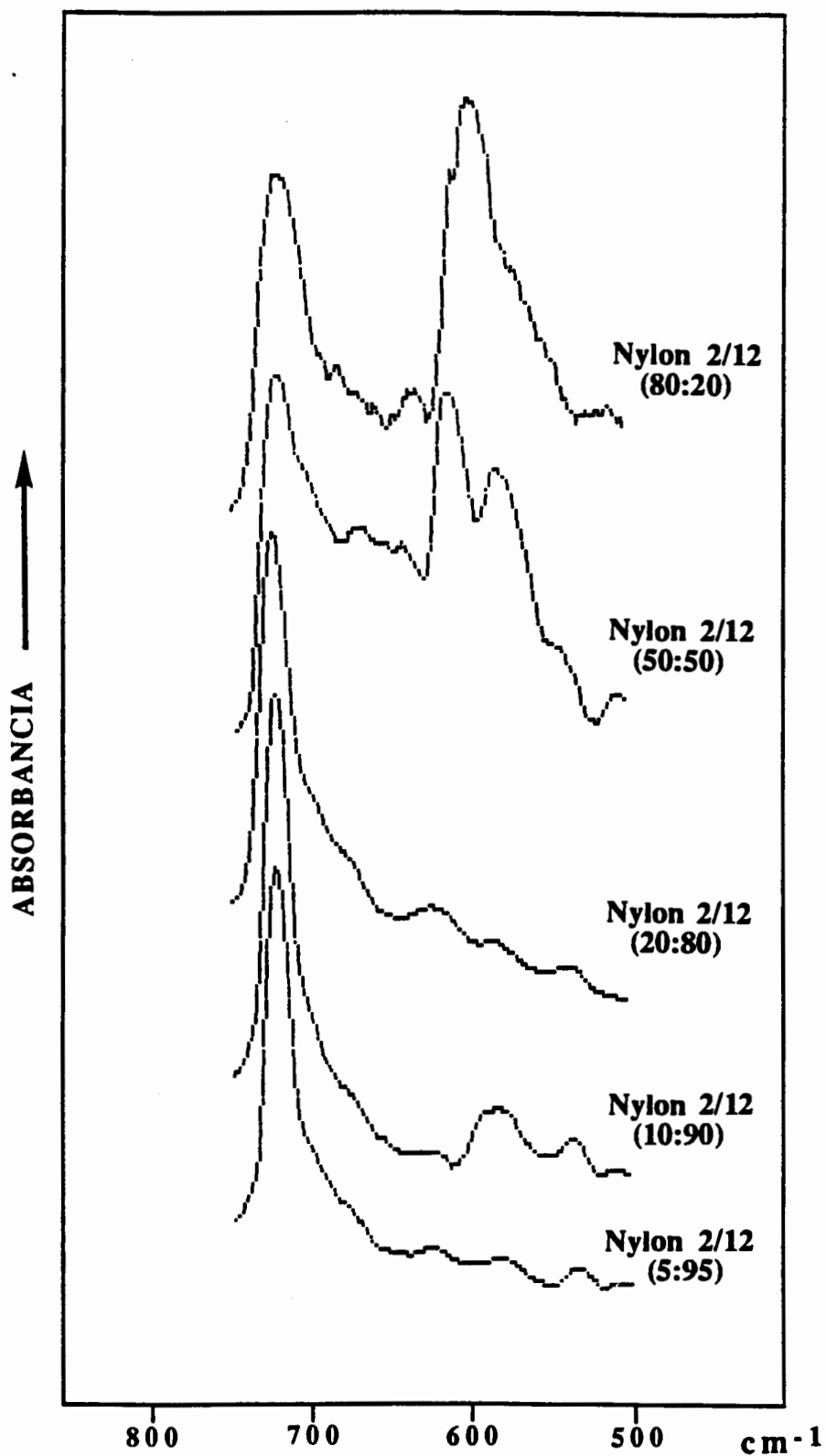


Figura [3.41]. Zona del espectro de infrarrojo, comprendida entre 750 y 500  $\text{cm}^{-1}$ , de las copoliamidas 2/12.

Como puede observarse, en los nylons 2/6 se produce un cambio gradual desde la estructura tipo Poliglicina I hasta la forma  $\alpha$  del nylon 6, a medida que va disminuyendo el contenido de glicina. Este cambio es más aparente en el caso de la Amida V, con una absorción a  $710\text{ cm}^{-1}$  (característica de la forma I de la poliglicina) en el nylon 2/6 (80:20), que va decreciendo hasta un valor de  $690\text{ cm}^{-1}$  (forma  $\alpha$  del nylon 6) para un nylon con un 5% de contenido en glicina. La absorción a  $589\text{ cm}^{-1}$  (atribuida a la Amida IV de la poliglicina) cambia a  $580\text{ cm}^{-1}$  (Amida VI de la forma  $\alpha$  del nylon 6). Al mismo tiempo, la intensidad de la banda correspondiente al balanceo del metileno ( $731\text{ cm}^{-1}$  para el nylon 6) aumenta.

El nylon 2/11 (10:90) presenta las bandas características del nylon 11 en su forma  $\alpha$  (Haslam *et al.*, 1972).

En el caso de los copolímeros 2/12 parece ser que cuando el contenido de glicina es mayor del 50% están presentes las estructuras tipo  $\alpha$  y tipo poliglicina I. Las bandas características de la forma  $\alpha$  se observan incluso en muestras con menos del 30% de glicina, sugiriendo la presencia de bloques del ácido 12-aminododecanóico, al igual que se postulaba por los resultados de RMN y de calorimetría. Cuando está presente la glicina en elevadas proporciones, la forma  $\alpha$  parece estar estabilizada, como en los copolímeros 2/6. Sin embargo, la estructura  $\alpha$  cambia a la estructura  $\gamma$  más estable, en el nylon 12, cuando el contenido de glicina se reduce hasta el 20%. En efecto, en el espectro de infrarrojo de estas muestras sólo aparece un pico intenso que es atribuido a la absorción del metileno, mientras que la banda de amida VI característica de la forma  $\gamma$  ( $624\text{ cm}^{-1}$ ) parece no observarse debido a su característica baja intensidad.

### 3.2.2.5 Difracción de rayos X

Los diagramas de difracción de rayos X de muestras en polvo obtenidos de los copolímeros contienen anillos muy bien definidos, que confirman la cristalinidad deducida por calorimetría.

En la Tabla [3.35] se resumen las reflexiones más intensas observadas en los diagramas. Sus posiciones están relacionadas con la naturaleza del empaquetamiento molecular indicado en la Tabla [3.35]. En las Figuras [3.42], [3.43] y [3.44] se muestra los diagramas de difracción de rayos X de las copoliámidas 2/6, 2/12 y 2/11 (10:90) respectivamente.

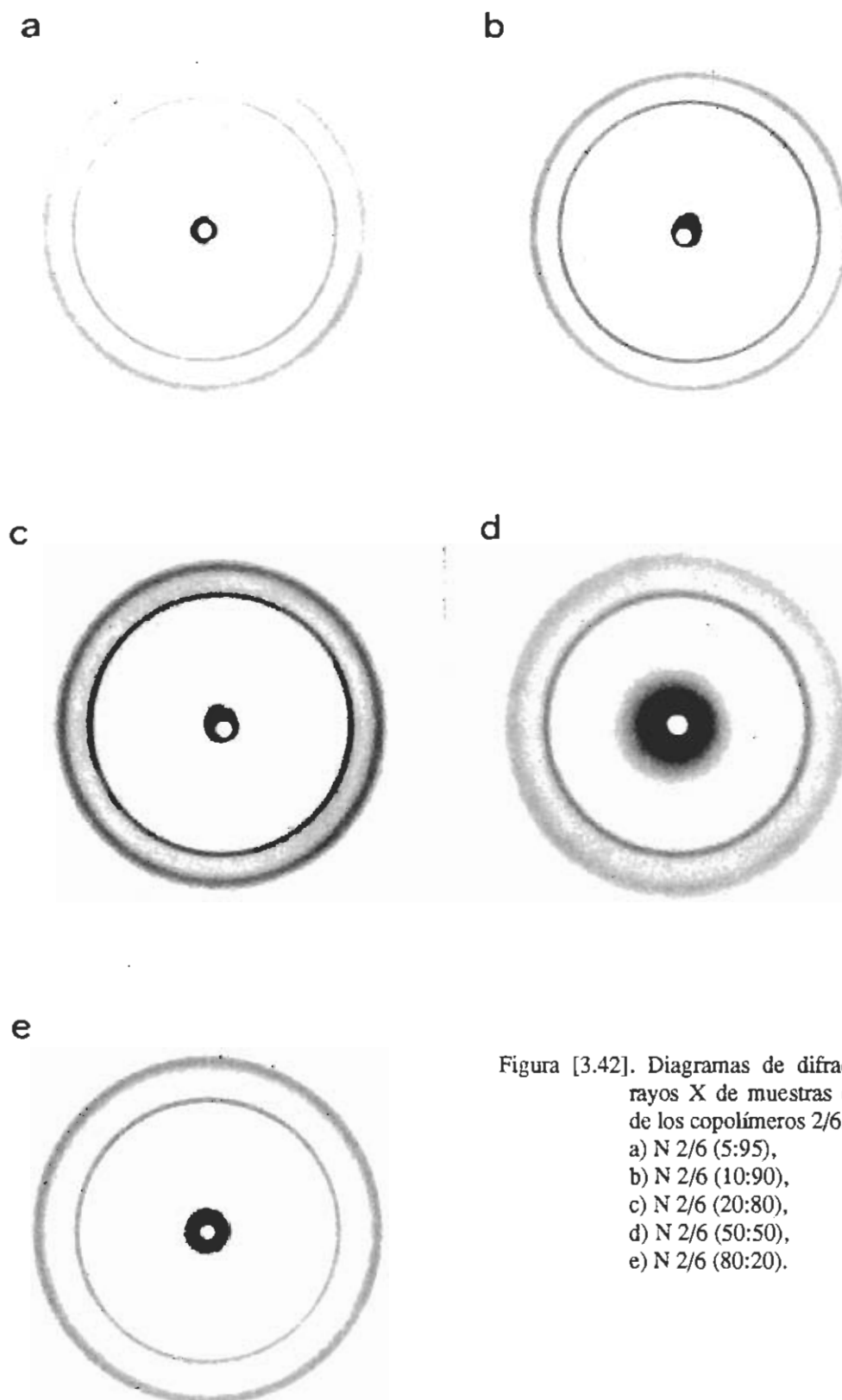


Figura [3.42]. Diagramas de difracción de rayos X de muestras en polvo de los copolímeros 2/6.  
a) N 2/6 (5:95),  
b) N 2/6 (10:90),  
c) N 2/6 (20:80),  
d) N 2/6 (50:50),  
e) N 2/6 (80:20).

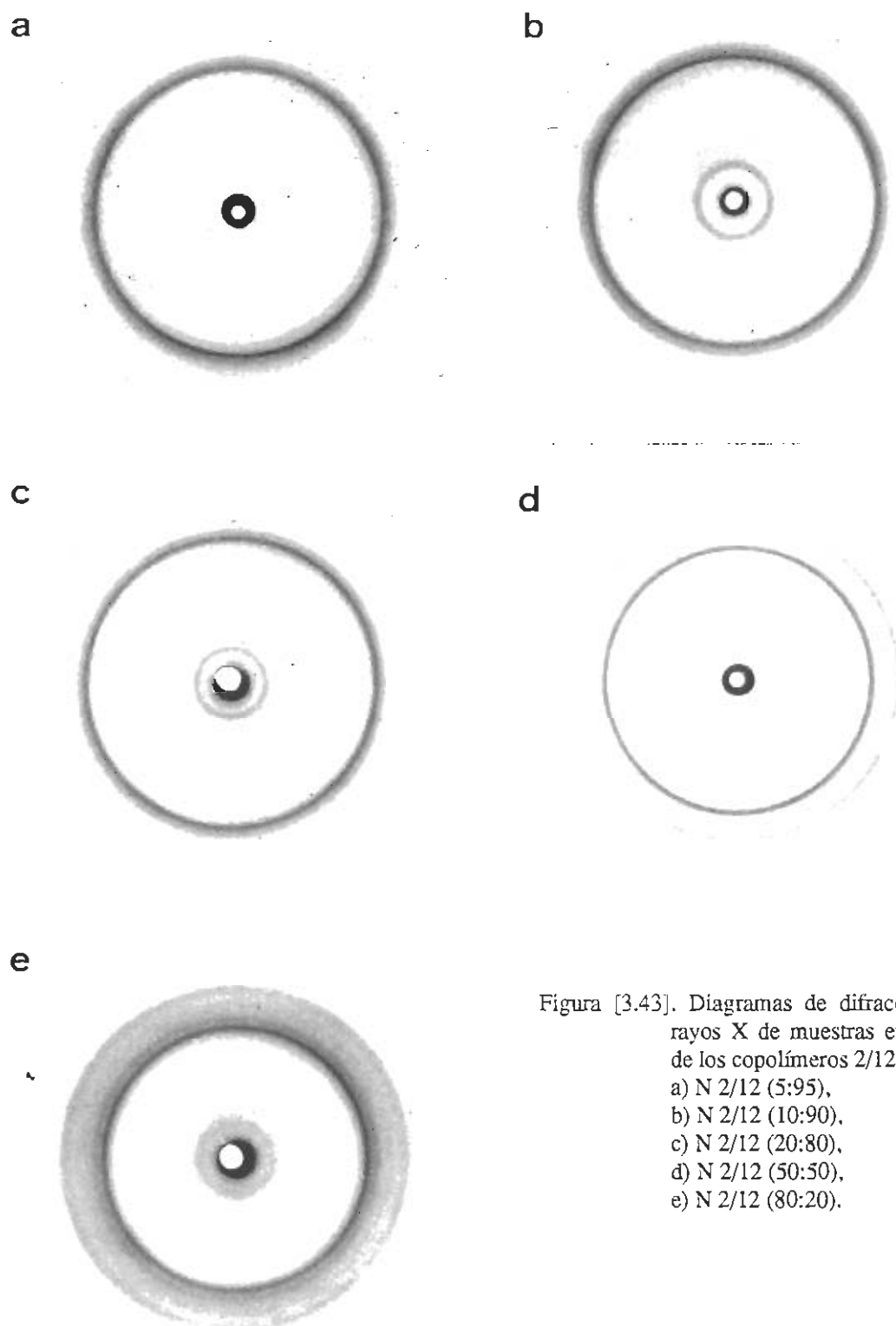


Figura [3.43]. Diagramas de difracción de rayos X de muestras en polvo de los copolímeros 2/12.  
a) N 2/12 (5:95),  
b) N 2/12 (10:90),  
c) N 2/12 (20:80),  
d) N 2/12 (50:50),  
e) N 2/12 (80:20).

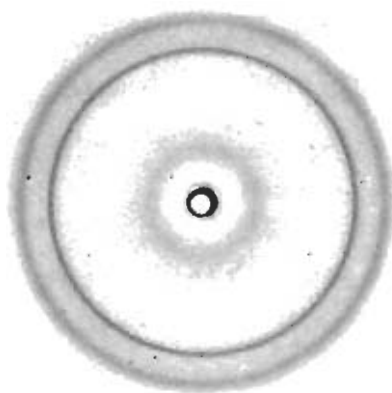


Figura [3.44]. Diagrama de difracción de rayos X de la muestra en polvo del copolímero 2/11 (10:90).

Tabla [3.35]. Espaciados (Å) de difracción de rayos X de muestras en polvo<sup>a</sup>.

Copolímero	Espaciado (Å)			
	3.45-3.55	3.70-3.80	4.10-4.20	4.40-4.50
Poliglicina (forma I)	mf	-	-	f
Nylon 6 (forma $\alpha$ )	-	f	-	mf
Nylon 6 (forma $\gamma$ )	-	-	mf	-
Nylon 11 (forma $\alpha$ )	-	f	-	mf
Nylon 11 (forma $\gamma$ )	-	-	mf	-
Nylon 12 (forma $\alpha$ )	-	f	-	mf
Nylon 12 (forma $\gamma$ )	-	-	mf	-
N 2/6 (80:20)	mf	md	-	f
N 2/6 (50:50)	f	-	-	mf
N 2/6 (20:80)	-	f	md	mf
N 2/6 (10:90)	-	f	md	mf
N 2/6 (5:95)	-	f	md	mf
N 2/11 (10:90)	-	f	-	mf
N 2/12 (80:20)	f	md	d	mf
N 2/12 (50:50)	md	mf	d	f
N 2/12 (20:80)	-	-	mf	d
N 2/12 (10:90)	-	-	mf	md
N 2/12 (5:95)	-	md	mf	md

<sup>a</sup> Se indican las intensidades de los anillos con las siguientes abreviaturas: mf: muy fuerte; f: fuerte; d: débil y md: muy débil.



En los copolímeros 2/6 se observan espaciados característicos de la Poliglicina en su forma I o de la forma  $\alpha$  del nylon 6, dependiendo de la composición del copolímero. Cuando el contenido en glicina disminuye, se produce un desplazamiento del espaciado interlaminar a 3.45 Å, característico de la Poliglicina I (Lotz, 1974), hasta un espaciado de 3.78 Å, propio de la forma  $\alpha$  del nylon 6 (Bunn y Garner, 1947). En el copolímero 2/6 (50:50) aparece un anillo intermedio, difuso, a 3.55 Å, sugiriendo que el cambio estructural es gradual, como resultado de la polimerización al azar y la acomodación de los comonómeros dentro de las estructuras más favorables.

El copolímero 2/11 (10:90) presenta una estructura similar a la forma  $\alpha$  del nylon 11 (Kawaguchi *et al.*, 1981), de acuerdo pues, con los resultados de espectroscopía de infrarrojo.

En los copolímeros 2/12 también se observa un cambio, a medida que disminuye el contenido de glicina, desde la estructura tipo I de la Poliglicina hasta la forma  $\alpha$  del nylon 12 (Ishikawa y Nagai, 1977). Sin embargo, en muestras con un contenido de glicina menor del 20% aparece un espaciado predominante, de 4.15 Å, propio de la forma  $\gamma$  del nylon 12 (Cojazzi *et al.*, 1973b), lo que sugiere que la estructura  $\alpha$  es más favorable que la estructura  $\gamma$  en lo que se refiere a la acomodación de los residuos de glicina. En todos los copolímeros 2/12 se observa un espaciado cercano a 16 Å, relacionado con la longitud de la unidad repetitiva.

Al contrario que en los copolímeros 2/6, en la serie del 2/12 no aparecen anillos con espaciados intermedios (por ejemplo 3.55 Å), hecho que se puede interpretar como una indicación del mayor carácter de disposición en bloques de estos copolímeros.

### 3.2.2.6 Formación de fibras y propiedades mecánicas

Se ha probado a hacer fibras por métodos en disolución y por fusión. El primer método fue descartado, ya que estos polímeros sólo son solubles en ácidos tipo dicloroacético y ácido fórmico. En el primero la evaporación es muy difícil y lenta de realizar, con el resultado de una posible degradación del polímero antes de la evaporación del disolvente, mientras que en ácido fórmico la evaporación es demasiado rápida y no puede formarse la fibra. El método por estirado de una masa fundida sí ha dado buenos resultados pero sólo con algunos copolímeros.

Los nylons 2/6 no son aptos para la obtención de fibras debido a su bajo peso molecular. En los copolímeros 2/12 sólo se han obtenido fibras de los compuestos con un contenido en glicina menor del 20%, las cuales fueron posteriormente sometidas a un proceso de annealing para lograr una mayor orientación (Figura [3.45]).

El diagrama de difracción de rayos X de la fibra del nylon 2/12 (10:90) muestra las reflexiones meridionales, ecuatoriales y off-meridionales publicadas para la forma  $\gamma$  del nylon 12 (Cojazzi *et al.*, 1973b). En las fibras del nylon 2/12 (20:80) se observa una menor cristalinidad, puesto que sólo se pueden observar reflexiones meridionales y ecuatoriales. En ambas fibras se observa una mancha meridional situada a 12.2 Å que es la única mancha que no aparece en los diagramas de la forma  $\gamma$  del nylon 12.

El copolímero 2/11 (10:90) obtenido de síntesis, en forma de polvo, tiene una estructura tipo  $\alpha$ , pero cuando está en forma de fibra se obtiene una estructura  $\gamma$  (Figura [3.46]).

Los polímeros 2/12 (10:90) y 2/11 (10:90) se sintetizaron a mayor escala (5 g) para procesarlos mediante una máquina de extrusión de fibras. Las muestras, en forma de polvo, se secaron previamente en un desecador al vacío y a una temperatura de 50 °C. Se compactaron a temperatura ambiente, dentro de la máquina y se procesaron por fusión a la mínima temperatura posible. Los tiempos de residencia en el interior de la máquina fueron de 5-15 min.

Las fibras del nylon 2/12 (20:80) son quebradizas y ligeramente amarillentas, razón por la cual no se sintetizó a mayor escala, mientras que las correspondientes a un contenido de ácido 12-aminododecanóico mayor del 90% no muestran coloración apreciable. Las fibras del copolímero 2/11 (10:90) también son quebradizas y resultan difíciles de procesar. Las propiedades mecánicas de las fibras, antes y después del estirado en caliente y bajo tensión, se resumen en la Tabla [3.36]. Puede observarse que estas últimas fibras se caracterizan tanto por una tensión a la rotura ligeramente menor, como por una menor elongación con respecto a los nylon 11 y 12 tomados como referencia (Kohan, 1973).

Tabla [3.36]. Propiedades de tensión de las fibras.

Propiedad	Nylon 6 (1)	Nylon 11 (2)	Nylon 12 (3)	Nylon 2/11 (10:90) (4) (5)	Nylon 2/12 (10:90) (4) (5)
Diámetro (µm)	-	-	-	141	150
Elongación hasta la rotura (%)	23-43	20	20	12	7.5
Resistencia a la tensión (MPa)	580-635	-	390-440	54	46.9
Tenacidad (g/den)	4.5-6.8	2.9-5.0	2.5-4.5	0.58	2.10
Módulo de Young (g/den)	24.9-35.1	-	-	22.5	30.5
					9.7
					20

(1) Referencia de Mark *et al.*, 1988.

(2) Referencia de Longbottom, 1968.

(3) Referencia de Kohan, 1973.

(4) Fibra según se obtiene de la máquina de extrusión.

(5) Fibra después del annealing.

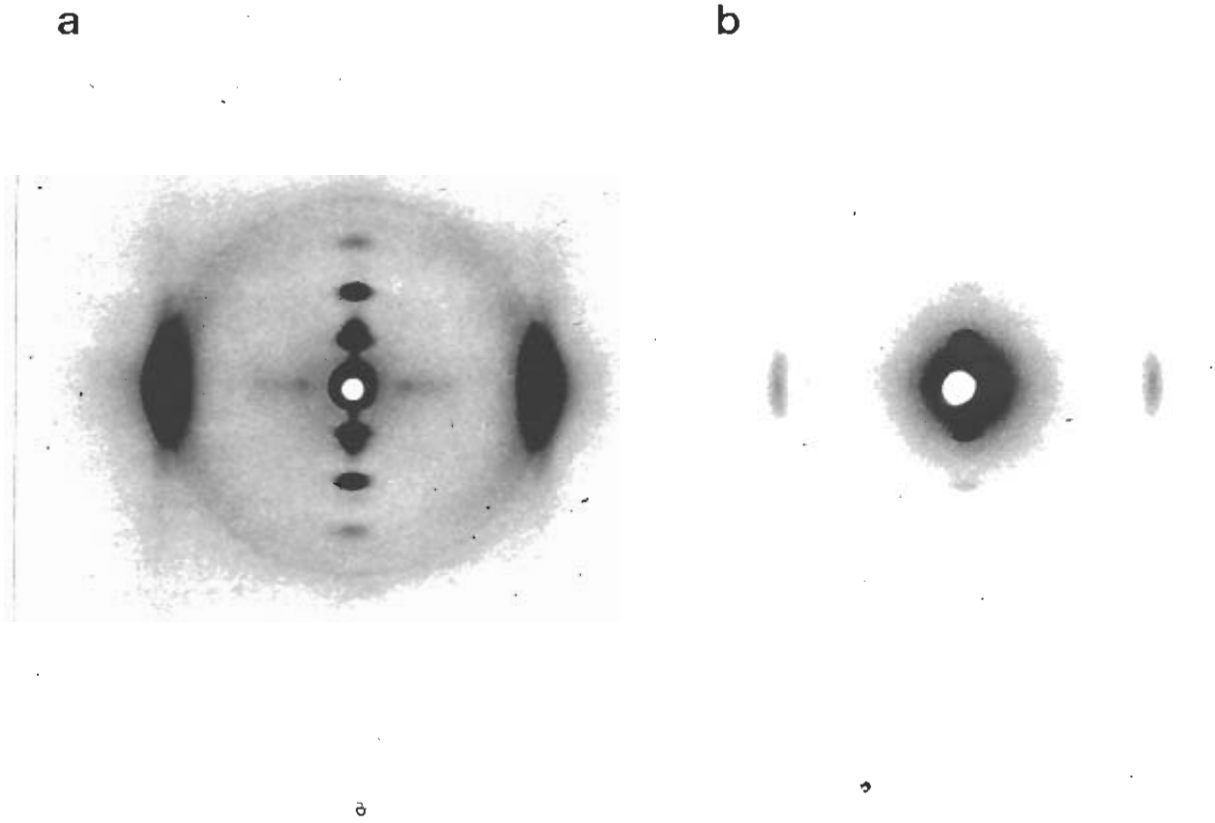


Figura [3.45]. Diagramas de difracción de rayos X correspondientes a las fibras: a) 2/12 (10:90) y b) 2/12 (20:80).

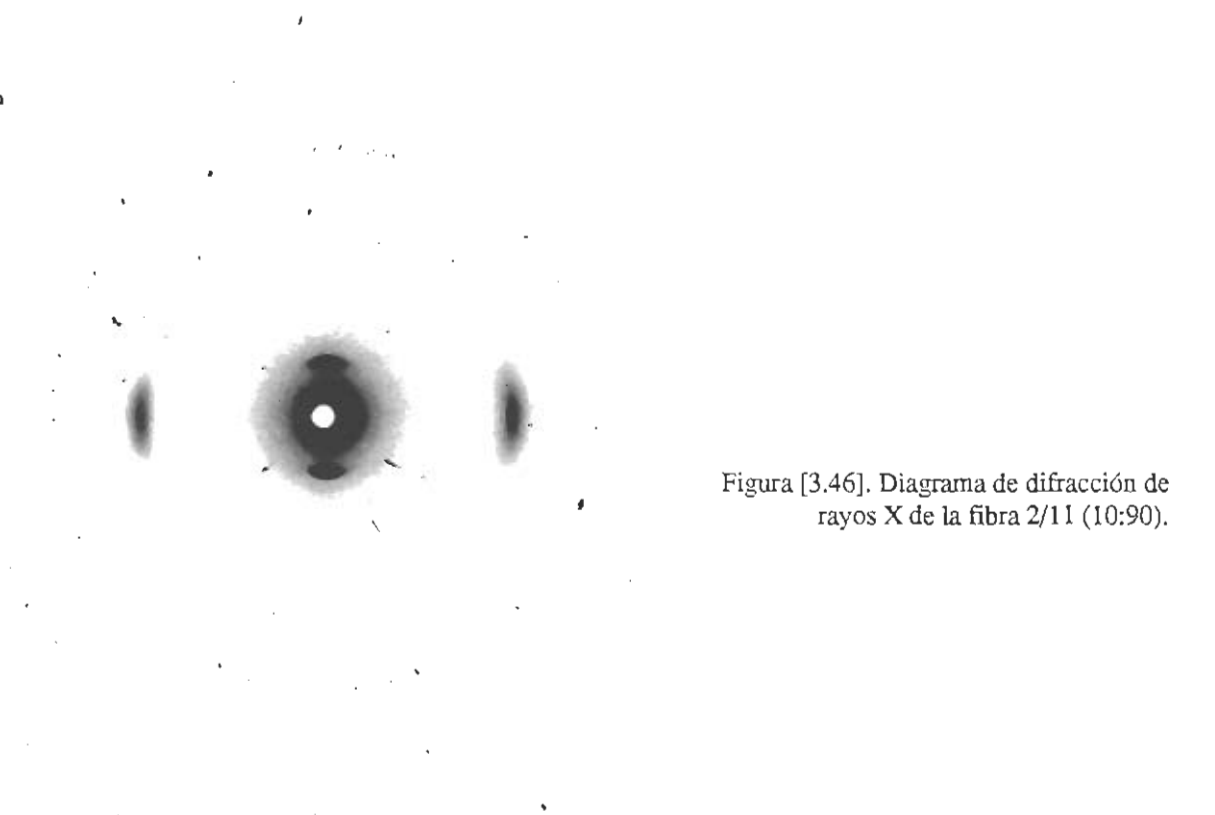


Figura [3.46]. Diagrama de difracción de rayos X de la fibra 2/11 (10:90).

### 3.3 Derivados de la inclusión de glicina en un Nylon $m,n$

#### 3.3.1 Introducción

Como ya se ha indicado anteriormente, en este laboratorio se han estudiado en los últimos años copolímeros alternantes de glicina y  $\omega$ -aminoácidos (nylons 2/n), que se caracterizan por tener una conformación helicoidal que no es usual en poliamidas. Los residuos de glicina son los responsables de este comportamiento, puesto que adoptan en los copolímeros la misma conformación estable ( $\phi \sim 80^\circ$ ,  $\psi \sim -150^\circ$ ) característica de la forma II de la poliglicina. Todos los nylons 2/n, estudiados hasta el momento (Bella *et al.*, 1994), presentan un empaquetamiento hexagonal con enlaces de hidrógeno orientados en tres direcciones a  $60^\circ$ .

En este apartado se pretende estudiar el efecto que sobre un *nylon m,n* puede producir la incorporación de unidades de glicina. De las posibles variantes se ha escogido, tal como se discutirá posteriormente, los polímeros representados por la siguiente fórmula general:



Puesto que uno de los objetivos a conseguir es el estudiar la posible utilidad de estos polímeros como materiales biocompatibles y biodegradables, se ha mantenido un número elevado de metilenos en las unidades de diamina y diácido, con vistas de esta forma, a aumentar la procesabilidad térmica de los mismos. Así, se ha empleado la hexametildiamina ( $m=6$ ), la dodecametilendiamina ( $m=12$ ) y el ácido sebácico ( $n=10$ ).

Para estos nylons se ha propuesto al nomenclatura  $2/m/2,n$ , pretendiéndose indicar que el polímero se forma a partir de un diácido de  $n$  carbonos y una diamina especial derivada del acoplamiento de dos unidades de glicina en cada uno de los extremos de una diamina de  $m$  metilenos. Es de destacar que estos polímeros difieren de los correspondientes copolímeros 2/n en los siguientes términos:

- i. Los residuos de glicina están orientados en direcciones opuestas, dando lugar a moléculas adireccionales.
- ii. El estudio del empaquetamiento molecular se simplifica al no existir diferencias entre cadenas paralelas y antiparalelas. Este aspecto puede influir en una mayor cristalinidad del material.

- iii. La síntesis de los *nylons* 2/m/2,n es más sencilla que la de los copolímeros 2/n lo cual es un aspecto muy importante en vistas a la futura comercialización de los mismos.

Los dos primeros apartados no se cumplen en otros polímeros también derivados de la incorporación secuencial de glicina en un nylon m,n. Este sería, por ejemplo, el caso del polímero representado por la fórmula:



Como marco de comparación estructural se pueden considerar los correspondientes polímeros sin glicina, es decir los nylon 6,10 y 12,10. La estructura del primero es conocida (Bunn y Garner, 1946), habiéndose encontrado según las condiciones de cristalización las dos estructuras laminares ( $\alpha$  y  $\beta$ ) características de los nylons. Las celdillas unitarias correspondientes son:

$$a=4.95 \text{ \AA}, b=5.4 \text{ \AA}, c=22.4 \text{ \AA}, \\ \alpha=49^\circ, \beta=76.5^\circ, \gamma=63.5^\circ$$

para la forma  $\alpha$ , y:

$$a=4.9 \text{ \AA}, b=8.0 \text{ \AA}, c=22.4 \text{ \AA}, \\ \alpha=90^\circ, \beta=77^\circ, \gamma=67^\circ$$

para la forma  $\beta$ .

En el caso del nylon 12,10, hasta el momento no existe ninguna información acerca de su estructura, por lo que se ha considerado oportuno proceder a su estudio.

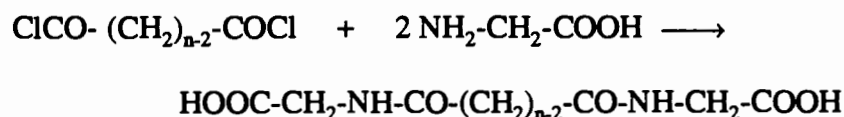
Con vistas a la investigación de polímeros biocompatibles y biodegradables se ha decidido también, preparar polímeros con una menor proporción de residuos de glicina. Básicamente se efectúa la inserción estadística de diferentes porcentajes de glicina en un nylon m,n, complementándose, de esta forma, el estudio efectuado en el apartado 3.2, donde la inserción de glicina se realizaba en un nylon n. Debe considerarse también, que la reducción del contenido de glicina repercute en una menor cristalinidad y en un menor punto de fusión que los correspondientes nylons 2/m/2,n, pudiéndose así mejorar la procesabilidad de los mismos.

### 3.3.2 Nylons 2/6/2,10 y 2/12/2,10

#### 3.3.2.1 Síntesis

Para llevar a cabo la síntesis de estos nylons se pueden considerar tres vías diferentes:

**A.** Adición de dos unidades de glicina al dicloruro de ácido para obtener un nuevo ácido dicarboxílico que incorpora las unidades de glicina (Clever y Pratt, 1955):

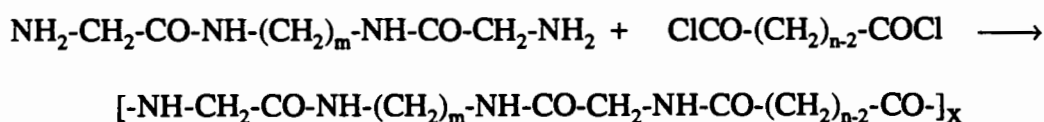


En principio, este derivado dicarboxílico puede polimerizarse de dos formas distintas:

**A1.** Por policondensación térmica con una diamina. Este método se aplicó con las condiciones óptimas establecidas a priori para el nylon 6,10 y dió lugar a polímeros degradados, debido a reacciones secundarias que ocurren a elevadas temperaturas y que presumiblemente dan lugar a la formación de dicetopiperacinas (Clever y Pratt, 1955).

**A2.** Por polimerización en solución del diácido, previamente activado, con una diamina. Como en los casos anteriores, el éster pentaclorofenílico se utilizó como grupo activante, realizando dicha activación en cloroformo y usando dicitclohexilcarbodiimida como agente acoplante (Bodanski, 1984). La polimerización se llevó a cabo en dimetilformamida, utilizando trietilamina como base. El método presenta inconvenientes en lo referente a la obtención del diéster pentaclorofenílico (bajo rendimiento). Los polímeros obtenidos presentan además, un reducido peso molecular, por lo que el método no será discutido en mayor detalle.

**B.** Acoplamiento de dos unidades de glicina a la diamina. Seguido de una polimerización interfacial de la nueva diamina con el dicloruro de ácido:



La incorporación de la glicina a la diamina se efectúa mediante el método de los ésteres activos, por reacción de la misma con el éster pentaclorofenílico de la N-

carbобенzoiglicina. Tras la desprotección con ácido bromhídrico se obtiene el monómero (esquema [2.2] del apartado 2.3.2). Este es el método que se empleará, ya que permite obtener el polímero con un rendimiento aceptable y un peso molecular suficiente para dar lugar a fibras y films.

### 3.3.2.1.1 Acoplamiento del éster pentaclorofenílico de la N-carbобензоxi glicina con la diamina

0.05 moles de la diamina y 0.1 moles del éster pentaclorofenílico de la N-carbобензоxi glicina se disolvieron, por separado, en acetato de etilo. A continuación se mezclaron y se dejaron reaccionar durante un periodo de 12 horas. El precipitado obtenido se filtró y se lavó varias veces con acetato de etilo, obteniéndose unos rendimientos de síntesis del 90% y del 88% para los derivados de la hexametildiamina y de la dodecametildiamina, respectivamente.

Los espectros de infrarrojo de los derivados de la hexametildiamina y de la dodecametildiamina mostraron las bandas de absorción características: CO del grupo uretano: 1681-1683  $\text{cm}^{-1}$ , CO de amida: 1644-1647  $\text{cm}^{-1}$  y NH del grupo uretano: 1545-1539  $\text{cm}^{-1}$ .

Los puntos de fusión, determinados experimentalmente, de los derivados de la hexametildiamina y de la dodecametildiamina obtenidos fueron 176 °C y 174 °C, respectivamente.

Análisis elementales:

Calculado para  $\text{C}_{26}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{O}_6$ : C, 62.65%; H, 6.83%; N, 11.24%. Experimental: C, 62.23%; H, 6.90%; N, 11.82%.

Calculado para  $\text{C}_{32}\text{H}_{46}\text{N}_4\text{O}_6$ : C, 65.98%; H, 7.90%; N, 9.62%. Experimental: C, 65.03%; H, 7.94%; N, 9.74%.

### 3.3.2.1.2 Desprotección del grupo carbобензоxicarbonil

Se realizó con ácido bromhídrico diluido en ácido acético. Para ello, 0.02 moles de la diamina protegida se disolvieron en 150 mL de ácido acético glacial con un contenido del 20% en ácido bromhídrico. La evolución de la reacción se controló gradualmente mediante placas de cromatografía fina hasta comprobar la desaparición del grupo carbобензоxi. Finalmente, el producto obtenido se filtró y se secó con éter etílico, observándose pureza cromatográfica. Los rendimientos obtenidos fueron del 75% y del 83% para los derivados de la hexametildiamina y dodecametildiamina, respectivamente.



El espectro de infrarrojo de los productos indicó, además de la desaparición de la banda característica del grupo uretano a aproximadamente  $1680\text{ cm}^{-1}$ , las siguientes absorciones:  $3100\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$  bandas asociadas a grupos  $\text{NH}_3^+$ ,  $3264\text{-}3260\text{ cm}^{-1}$  vibración de tensión del NH de amida,  $1650\text{-}1649\text{ cm}^{-1}$  vibración de tensión del CO,  $1605\text{-}1603\text{ cm}^{-1}$  vibración de deformación asimétrica del  $\text{NH}_3^+$  y  $1564\text{-}1563\text{ cm}^{-1}$  vibración de tensión del enlace N-C del grupo amida.

Los puntos de fusión de los bromhidratos de los compuestos de la hexametildiamina y de la dodecametilendiamina fueron  $178\text{ }^\circ\text{C}$  y  $180.0\text{ }^\circ\text{C}$  respectivamente.

Análisis elementales:

Calculado para  $\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_2\text{Br}_2$ : C, 30.63%; H, 6.12%; N, 14.29%. Experimental: C, 30.27%; H, 6.43%; N, 13.98%.

Calculado para  $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{O}_2\text{Br}_2$ : C, 40.35%; H, 7.57%; N, 11.77%. Experimental: C, 39.97%; H, 7.63%; N, 11.88%.

### 3.3.2.1.3 Polimerización

La polimerización interfacial se llevó a cabo siguiendo el método descrito en Bibliografía para la preparación del nylon 610 (Braun *et al.*, 1968).

En un vaso de precipitados se disolvieron 2.13 mL del dicloruro de ácido sebácico (0.01 moles) con 70 mL de tetracloruro de carbono. El mismo número de moles (0.01) del bromhidrato de la diamina se disolvió en 30 mL de agua, añadiendo 0.04 moles de hidróxido sódico para neutralizar, por una parte el ácido bromhídrico procedente de la sal de diamina y por otra el ácido clorhídrico que debe producirse en el transcurso de la polimerización. Las dos soluciones se pusieron en contacto cuidadosamente, observándose inmediatamente la formación de una película en la interfase que se recogió, como es usual, por estirado. El producto obtenido se filtró, se lavó con agua, etanol y acetona, y se secó en una estufa a  $40\text{ }^\circ\text{C}$ . En el caso del nylon 2/12/2,10, debido a la insolubilidad de la dodecametilendiamina en agua, se modificó el solvente, utilizando una mezcla de agua y acetona (2:1).

En la Tabla [3.37] se muestran los datos correspondientes al rendimiento de síntesis, la viscosidad intrínseca medida en DCA a  $25\text{ }^\circ\text{C}$  y el análisis elemental de los polímeros sintetizados.

**Tabla [3.37]. Rendimiento y análisis elemental de los nylons 2/6/2,10 y 2/12/2,10.**

Polímero	Rend. (%)	Viscosidad (dL/g)	Análisis Elemental					
			Carbono		Hidrógeno		Nitrógeno	
			Teor.	Exper.	Teor.	Exper.	Teor.	Exper.
N 2/6/2,10	45	0.50	60.61	61.15	9.09	9.12	14.14	14.02
N 2/12/2,10	94	0.36	65.00	63.11	10.00	9.99	11.66	11.14

Las viscosidades intrínsecas de los nylons 2/6/2,10 y 2/12/2,10 han sido traducidas a pesos moleculares, según la ecuación empírica de Elias y Schumacher para el nylon 66, resultando unos pesos moleculares de 7900 y 4300 respectivamente.

En ambos casos se observa un rendimiento superior al 45%, mejor en el caso del nylon 2/12/2,10 y una buena concordancia entre los porcentajes de carbono, hidrógeno y nitrógeno teóricos y experimentales.

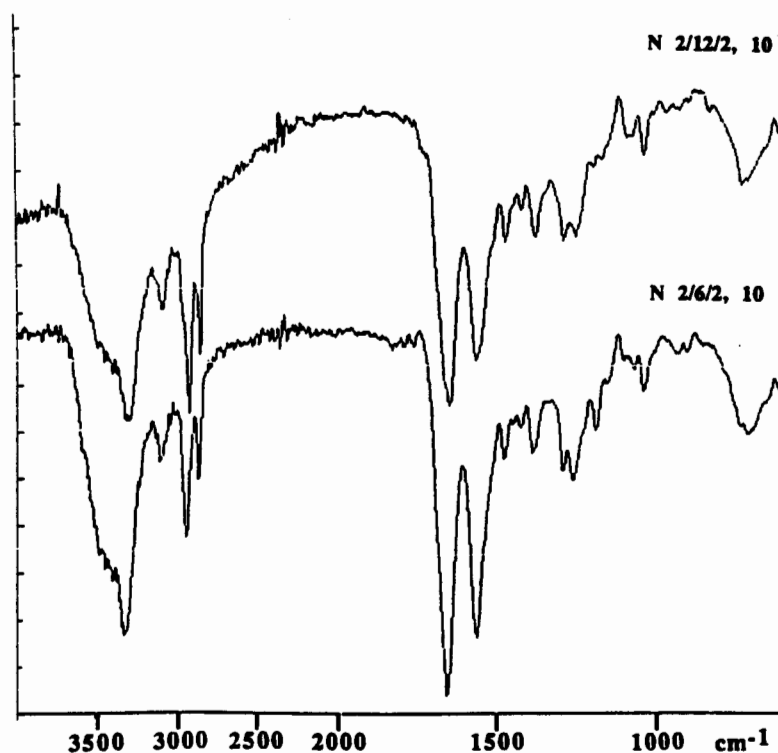
### 3.3.2.2 Caracterización

#### 3.3.2.2.1 Espectroscopía de Infrarrojo

Los espectros de infrarrojo se obtuvieron a partir de pastillas de KBr en un rango de absorción entre 4000 y 500  $\text{cm}^{-1}$  (Figura [3.47]). Ambos polímeros muestran las bandas de absorción de grupos amida y de grupos metileno( Tabla [3.38]).

Tabla [3.38]. Bandas de absorción de IR ( $\text{cm}^{-1}$ ) de los nylons 2/6/2,10 y 2/12/2,10.

Bandas	N 2/6/2,10	N 2/12/2,10
Amida A	3298	3300
Amida B	3088	3090
Tensión asimétrica del $\text{CH}_2$	2928	2925
Tensión simétrica del $\text{CH}_2$	2855	2853
Amida I	1641	1644
Amida II	1551	1556
Balaceo del $\text{CH}_2$	723	722
Amida IV + Amida V	699	699
Amida VI	565	562

Figura [3.47]. Espectros de infrarrojo ( $500\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ ) de los nylons 2/6/2,10 y 2/12/2,10.

Como puede observarse en la Tabla los dos polímeros presentan prácticamente las mismas absorciones características. En la zona más sensible del espectro aparecen dos bandas a 699 y 565  $\text{cm}^{-1}$  (ó 562  $\text{cm}^{-1}$  en el caso del 2/12/2,10) que están desplazadas con respecto a las formas típicas de nylons ( $\alpha$  y  $\beta$ ) en las que aparece la amida V a 690  $\text{cm}^{-1}$  y la VI a 580  $\text{cm}^{-1}$ . En ningún caso se trata de una forma  $\gamma$ , ya que la banda característica de esta estructura (absorción a 630  $\text{cm}^{-1}$ ) tampoco aparece. Estas bandas, sin embargo, se asemejan más a la forma II de la poliglicina (Abe y Krimm, 1972) donde la Amida V aparece solapada con la Amida IV a una absorción de 696  $\text{cm}^{-1}$  y la Amida VI aparece a 563  $\text{cm}^{-1}$ . En conclusión, los espectros de infrarrojo sugieren que la estructura correspondiente a estos nuevos polímeros está relacionada con la forma helicoidal de la poliglicina (PG II).

### 3.3.2.2 Espectroscopía de RMN

En las Figuras [3.48] y [3.49] se muestran los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y de  $^{13}\text{C}$  de los polímeros 2/6/2,10 y 2/12/2,10 respectivamente. Los espectros se han registrado a partir de las soluciones de los polímeros en trifluoracético deuterado y previamente se calibraron con tetrametilsilano como patrón interno.

En la Tabla [3.39] aparece la asignación de las señales más significativas, según la nomenclatura indicada en las figuras anteriores. Se consideran dos tipos de carbonilos: el de la glicina unido a la diamina (x) y el del diácido unido a la glicina (y), así como tres tipos de metilenos: el de la glicina (a) y los metilenos contiguos a los grupos amida de la diamina (b) y del diácido (c).

**Tabla [3.39]. Desplazamientos químicos en RMN de  $^{13}\text{C}$  y  $^1\text{H}$  de los nylons 2/6/2,10 y 2/12/2,10.**

Polímero	Carbonilo		a		b		c	
	x	y	$^1\text{H}$	$^{13}\text{C}$	$^1\text{H}$	$^{13}\text{C}$	$^1\text{H}$	$^{13}\text{C}$
N 2/6/2,10	173.20	183.10	4.36	45.27	3.47	43.21	2.64	36.79
N 2/12/2,10	173.50	183.18	4.36	45.24	3.46	43.78	2.60	36.92

En ningún caso se observan trazas de impurezas, siendo además la integración de las señales observadas concordantes con la configuración de la secuencia polimérica.

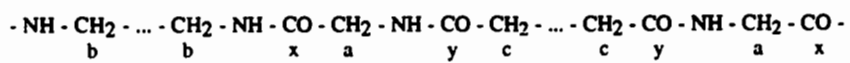
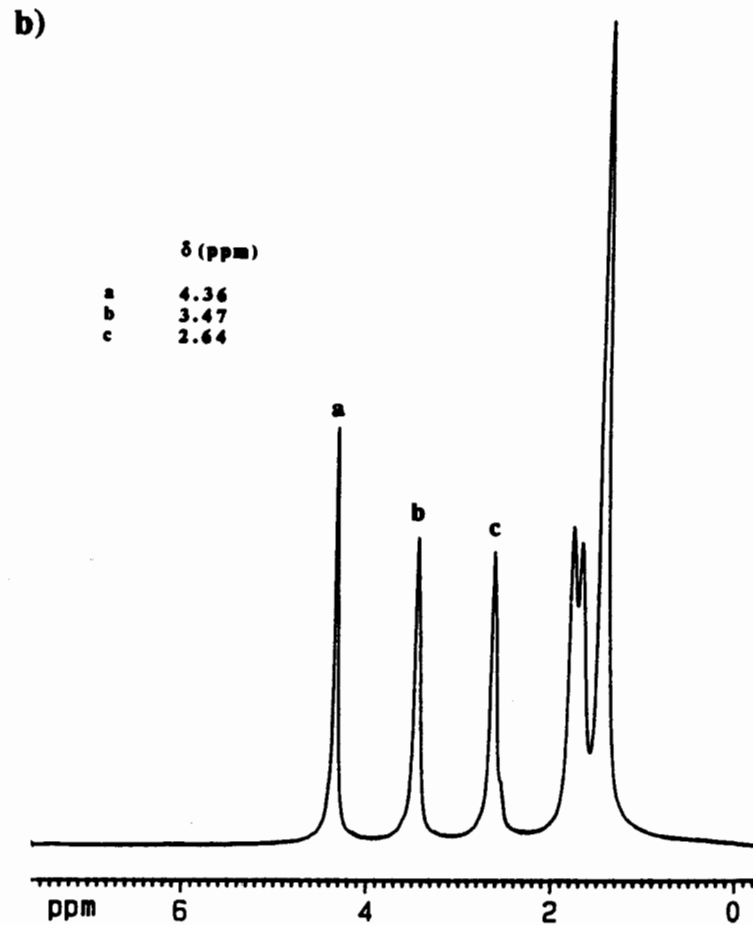
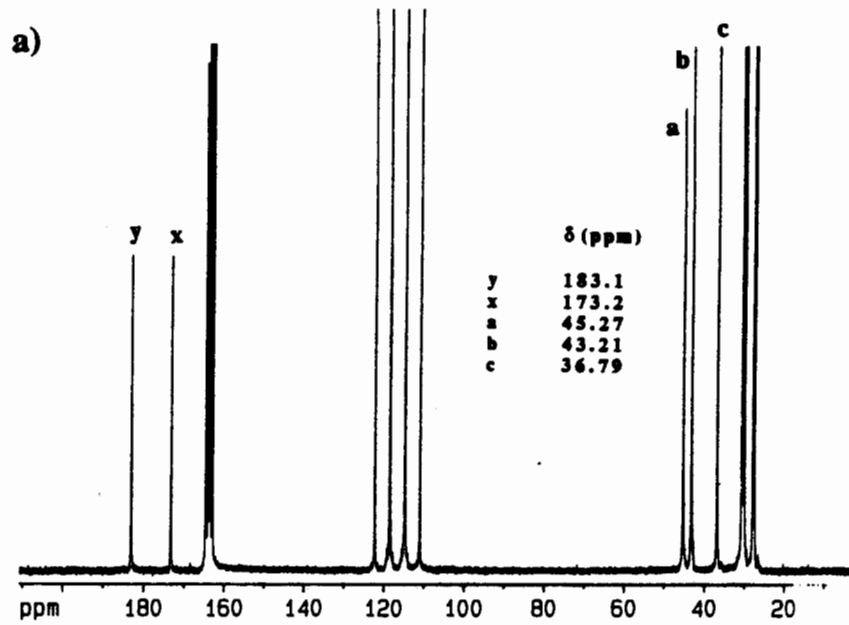


Figura [3.48]. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  y de  $^{13}\text{C}$  del nylon 2/6/2,10.

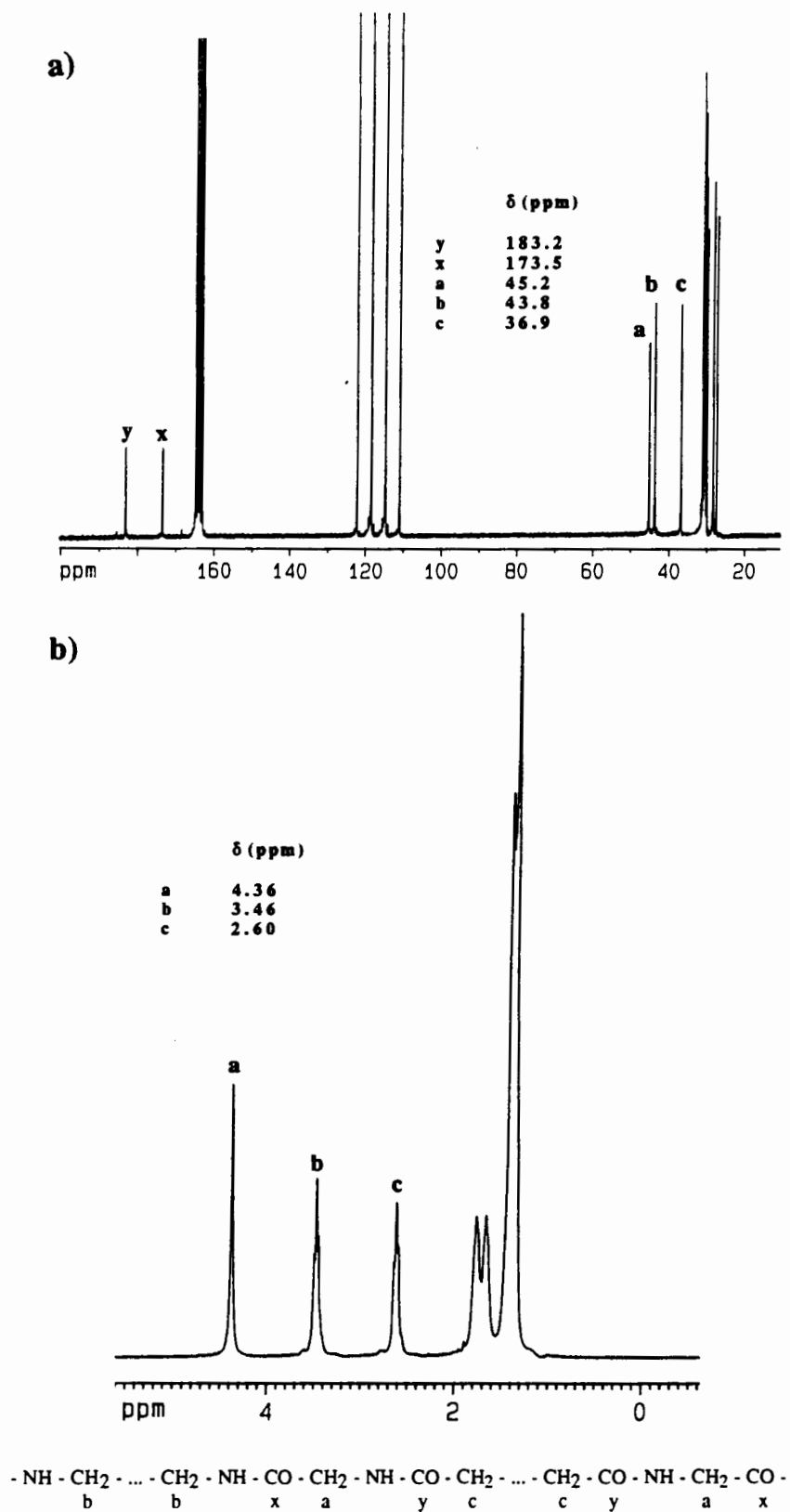


Figura [3.49]. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  y de  $^{13}\text{C}$  del nylon 2/12/2,10.

### 3.3.2.2.3 Análisis térmico

Para ambos polímeros se han realizado cuatro barridos, correspondientes a sucesivos calentamientos y enfriamientos de la muestra, todos ellos realizados a una velocidad de 20 °C/min. El 1º y 3º barrido son termogramas de calentamiento que informan sobre el punto de fusión del polímero cristalizado en solución y a partir del fundido. Los barridos 2º y 4º corresponden a los termogramas de enfriamiento después de los barridos 1º y 3º. Las Figuras [3.50] y [3.51] muestran las secuencias de los barridos realizados para los nylons 2/6/2,10 y 2/12/2,10 respectivamente, y en la Tabla [3.40] se encuentran los datos térmicos correspondientes.

**Tabla [3.40]. Datos de fusión<sup>a</sup> de los nylons 2/6/2,10 y 2/12/2,10.**

Polímero	1º barrido	2º barrido	3º barrido	4º barrido
N 2/6/2,10	261.5 (39.9)	166.1 (-19.2)	241.9 (20.6)	-
N 2/12/2,10	244.5 (38.4)	212.2 (-30.2)	238.2 (30.0)	164.7 (-22.2)

<sup>a</sup> sólo se indica el pico de mayor temperatura (en °C). Entre paréntesis aparece el calor de fusión (en kJ/mol) correspondiente.

El nylon 2/6/2,10 presenta un pico de fusión con un máximo a 261.5 °C. Al enfriar la muestra, después de un annealing de tres minutos (2º barrido) aparece un único pico de cristalización. En el segundo calentamiento la fusión no es reproducible, se observan sin embargo, dos picos a temperaturas inferiores precedidos por un pico de cristalización. Esto puede ser debido a la existencia de reacciones secundarias que dan lugar a productos de degradación que disminuyen la cristalinidad del material. La ausencia de un pico de cristalización en el segundo enfriamiento parece corroborar la degradación. Además, ya después del primer barrido la muestra adquiere un color amarillento y se produce una pérdida de peso considerable.

El nylon 2/12/2,10 muestra un pico simple de fusión en el primer calentamiento, con un máximo a 244 °C, fusión que es bastante reproducible en el tercer barrido. Es decir, el polímero parece ser más estable térmicamente, sin embargo después de la segunda fusión cristaliza con dificultad y la exoterma tiene una temperatura mucho menor, lo que también puede indicar una cierta degradación. La muestra después del primer barrido aparece con una ligera coloración amarillenta pero la pérdida de peso es muy reducida.

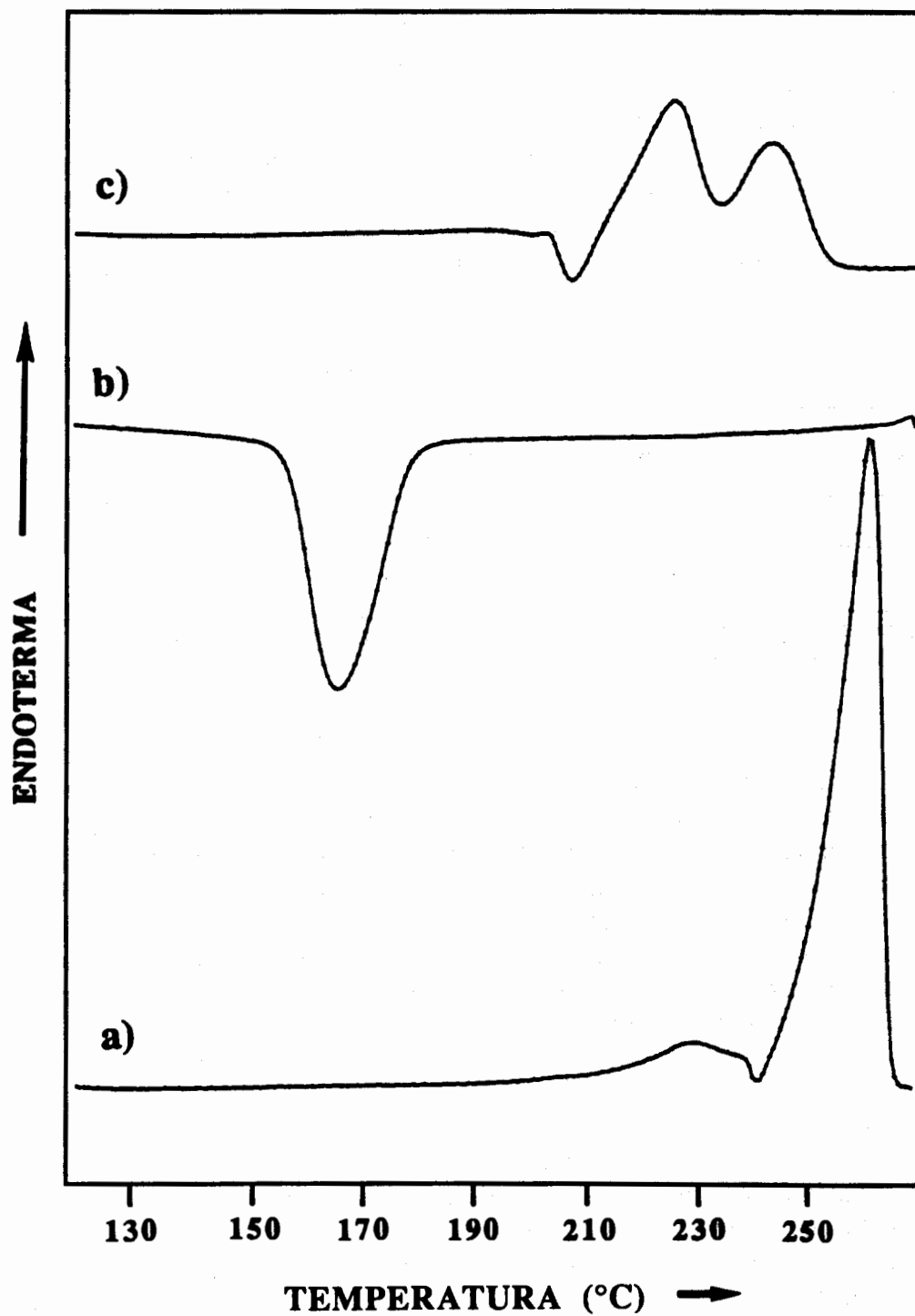


Figura [3.50]. Secuencia de los tres barridos de calorimetría diferencial efectuados para el nylon 2/6/2,10.



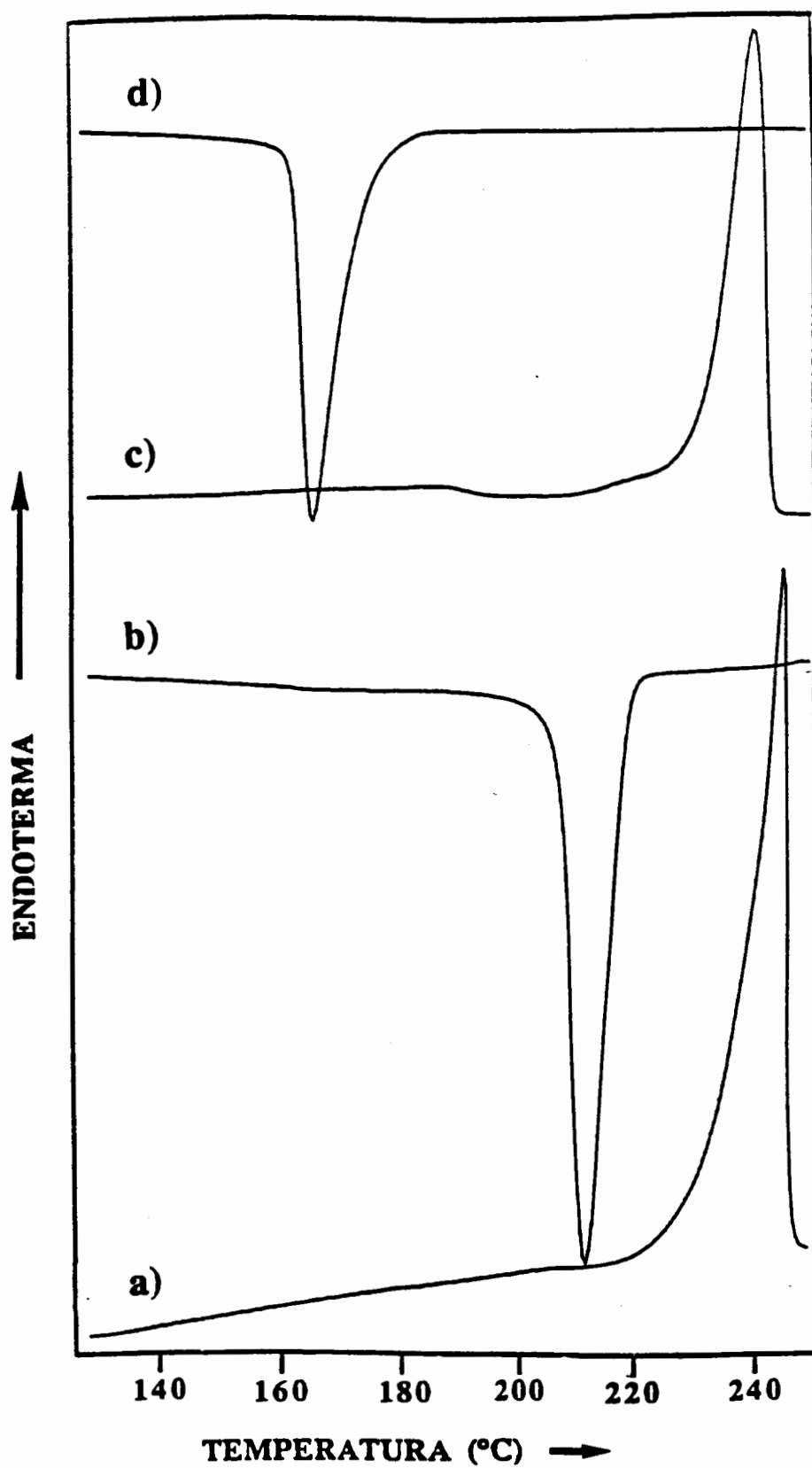


Figura [3.51]. Secuencia de los cuatro barridos de DSC realizados para el nylon 2/12/2,10.

Por otra parte, si comparamos los datos de fusión de los nylons 2/6/2,10 y 2/12/2,10 con los de los correspondientes nylons sin glicina (6,10 y 12,10 respectivamente) se observa que la introducción del aminoácido en el nylon provoca, lógicamente, un aumento considerable del punto de fusión debido a la mayor densidad de puentes de hidrógeno. Los puntos de fusión que aparecen registrados en Bibliografía para los nylons 6,10 y 12,10 son 215-233 °C (Brandrup y Immergut, 1989) y 178 °C (Coffman *et al.*, 1947) respectivamente. En la Figura [3.52] se han representado los puntos de fusión de poliamidas tipo m,n con similar densidad de puentes de hidrógeno. Como puede observarse los nylons 2/6/2,10 y 2/12/2,10 tienen puntos de fusión intermedios entre los correspondientes a los nylons m,n con m y n par y los nylons m,n con m y n impar.

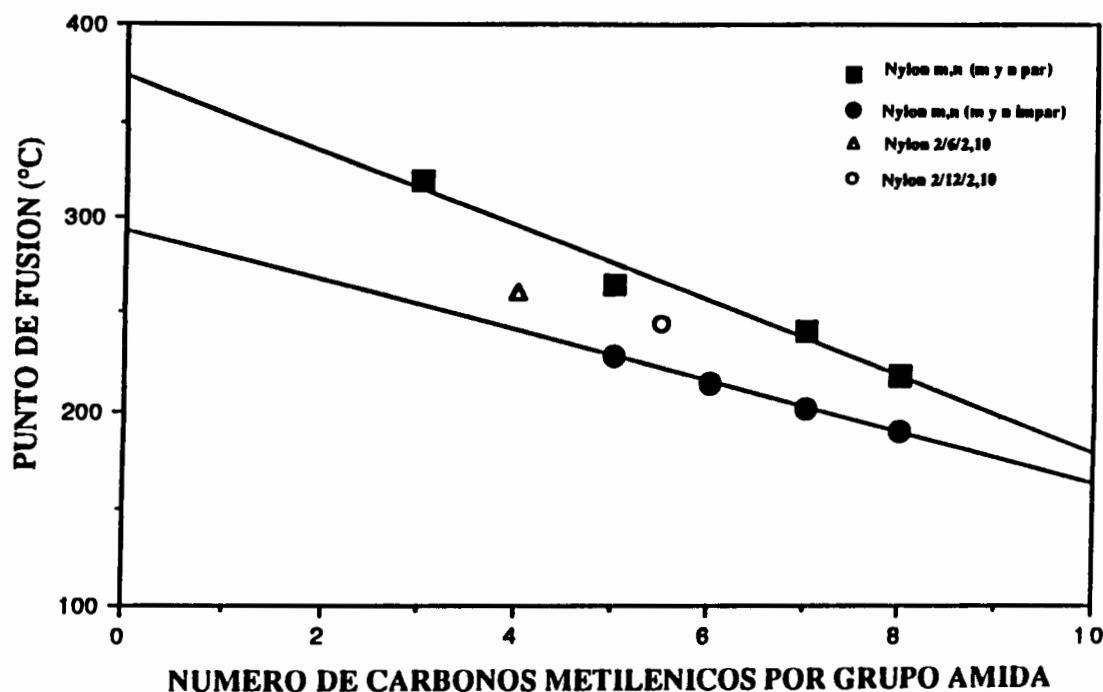


Figura [3.52]. Representación gráfica de los puntos de fusión de diferentes poliamidas del tipo m,n frente al número de carbonos metilénicos por grupo amida.

De forma similar al caso de los copolímeros 2/n, se ha evaluado la cristalinidad de estos polímeros, a partir de la ecuación:

$$\% W_c = \frac{\Delta H_f^{Med}}{\Delta H_f^{eq}} 100$$

donde el calor de fusión de equilibrio se calcula teniendo en cuenta las contribuciones al calor de fusión de los grupos amida y metileno ( 2.9 y 3.8 KJ/mol respectivamente) (Van Krevelen, 1976). En la Tabla [3.41] aparecen los valores de las cristalinidades calculadas de esta manera. Hay que indicar que debido al alto contenido en glicina y a las posibles reacciones de degradación, claramente observadas (especialmente en el caso del nylon 2/6/2,10) los resultados son poco representativos, sin embargo parece claro que ambos nylons presentan una alta cristalinidad.

**Tabla [3.41]. Cristalinidades de los nylons 2/6/2,10 y 2/12/2,10.**

Polímero	$\Delta H_f^{eq}$	% W <sup>c</sup>		F/S <sup>a</sup>
		Cristalizado en solución	Cristalizado del fundido	
N 2/6/2,10	32.8	82	63	0.77
N 2/12/2,10	44.2	87	68	0.78

<sup>a</sup> Relación entre el porcentaje de cristalinidad de muestras cristalizadas en solución y de muestras cristalizadas del fundido.

### 3.3.2.3 Análisis estructural

#### 3.3.2.3.1 Microscopía electrónica

Los nylons 2/6/2,10 y 2/12/2,10 se han cristalizado por los métodos habituales, obteniéndose en ambos casos monocristales lamelares.

En el caso del nylon 2/6/2,10 se obtuvieron buenos cristales bajo dos condiciones de cristalización: i) a partir de una disolución de polímero al 0.5% (peso / volumen) en 1,4-butanodiol, a una temperatura de 136 °C (temperatura de disolución: 180 °C) y ii) en glicerina, a una temperatura de 178 °C, siendo la concentración del 1% (peso / volumen)( temperatura de disolución: 200 °C).

En general, los cristales obtenidos del nylon 2/6/2,10 presentan una morfología alargada. Concretamente, los obtenidos a partir de glicerina tienen forma de hojas delgadas con bordes dentados, una longitud media de  $2\ \mu$  y una anchura máxima de  $0.8\ \mu$ . El espesor de los mismos, determinado a partir del sombreado con Pt/C, es de aproximadamente  $60\ \text{Å}$ . Los cristales resultantes de la cristalización en butanodiol presentan la misma característica de hojas, pero plegadas a lo largo de la dirección de crecimiento preferente del cristal. Las dimensiones de estos cristales son: longitud media de  $2\ \mu$ , anchura máxima de  $0.8\ \mu$  y espesor de  $55\ \text{Å}$ . En la Figura [3.53] se muestran las micrografías correspondientes al nylon 2/6/2,10 en las dos condiciones de cristalización establecidas.

El nylon 2/6/2,10 presenta el mejor diagrama de difracción de electrones en los cristales obtenidos de glicerina, mostrando una simetría  $6/mmm$  con un espaciado básico de  $4.15\ \text{Å}$  (Figura [3.54]). Del diagrama de difracción de electrones del cristalizado en butanodiol sólo se han podido observar manchas arqueadas, seguramente debido al plegamiento del cristal. En este caso, el retículo deriva también de un espaciado básico a  $4.15\ \text{Å}$ , sin embargo la simetría  $6/mmm$  parece haberse perdido en cuanto a las intensidades de las reflexiones observadas por debajo de  $1.20\ \text{Å}$ .

En el caso del nylon 2/12/2,10 las cristalizaciones isoterma no dieron buenos resultados. Los mejores cristales se obtuvieron, por tanto, mediante métodos de precipitación, siendo las condiciones óptimas las siguientes: precipitación con 2 volúmenes de n-butanol, a una temperatura de  $70\ ^\circ\text{C}$ , de una solución del polímero en ácido fórmico (concentración del 1% (peso/volumen)).

Los cristales correspondientes al nylon 2/12/2,10 (Figura [3.55]) también tienen morfología alargada y bordes dentados al igual que los del nylon 2/6/2,10. La longitud media de los cristales es de  $3\ \mu$ , la anchura máxima de  $1.4\ \mu$  y el espesor de alrededor de  $80\ \text{Å}$ . Los cristales suelen aparecer bifurcados en dos direcciones situadas aproximadamente a  $60^\circ$ .

El nylon 2/12/2,10 presenta una difracción propia de cristal simple, mostrando el diagrama de difracción una simetría  $6/mmm$  con un espaciado básico de  $4.15\ \text{Å}$  (Figura [3.56]).

Los bordes dentados que presentan los cristales de los nylons 2/6/2,10 y 2/12/2,10 son una indicación de un crecimiento cristalino desordenado, lo cual se comprueba en los experimentos de decoración con polietileno, donde no se observa ninguna orientación de los cristales depositados (Figura [3.57]).



Figura [3.53]. Cristales del nylon 2/6/2,10. La fotografía de arriba corresponde al nylon 2/6/2,10 cristalizado en 1,4-butanodiol, mientras que la fotografía inferior corresponde a los cristales obtenidos en glicerina. La barra indica una micra de longitud.

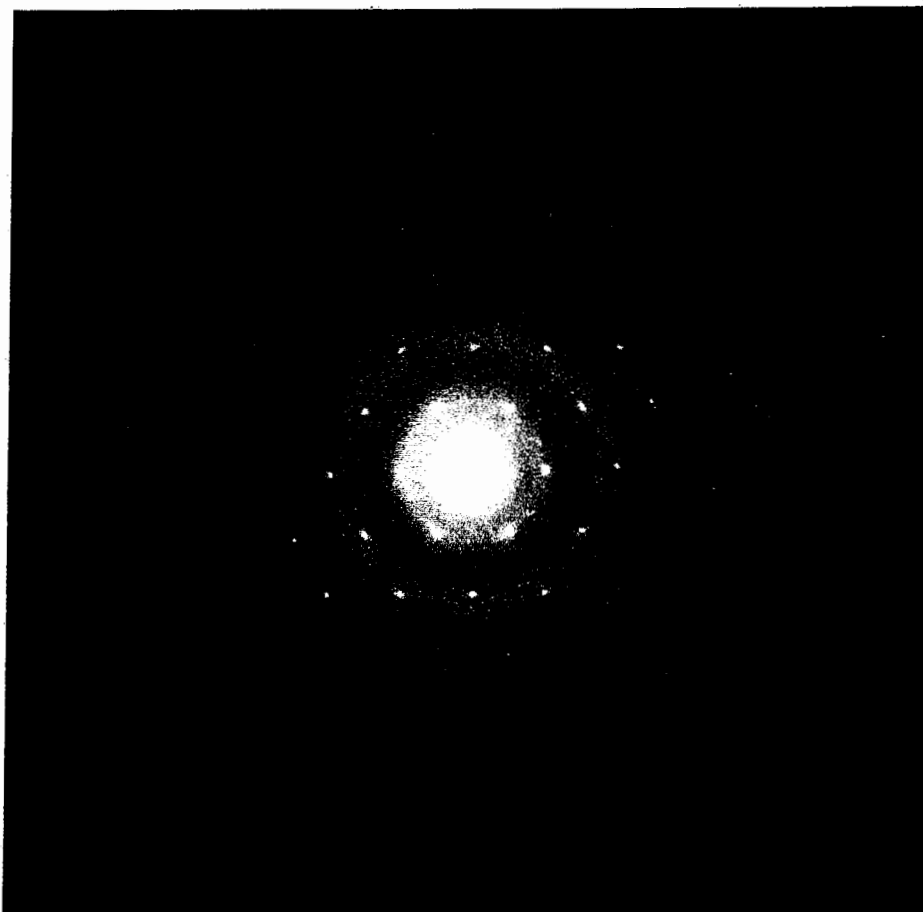


Figura [3.54]. Diagrama de difracción de electrones del nylon 2/6/2,10 cristalizado en glicerina.

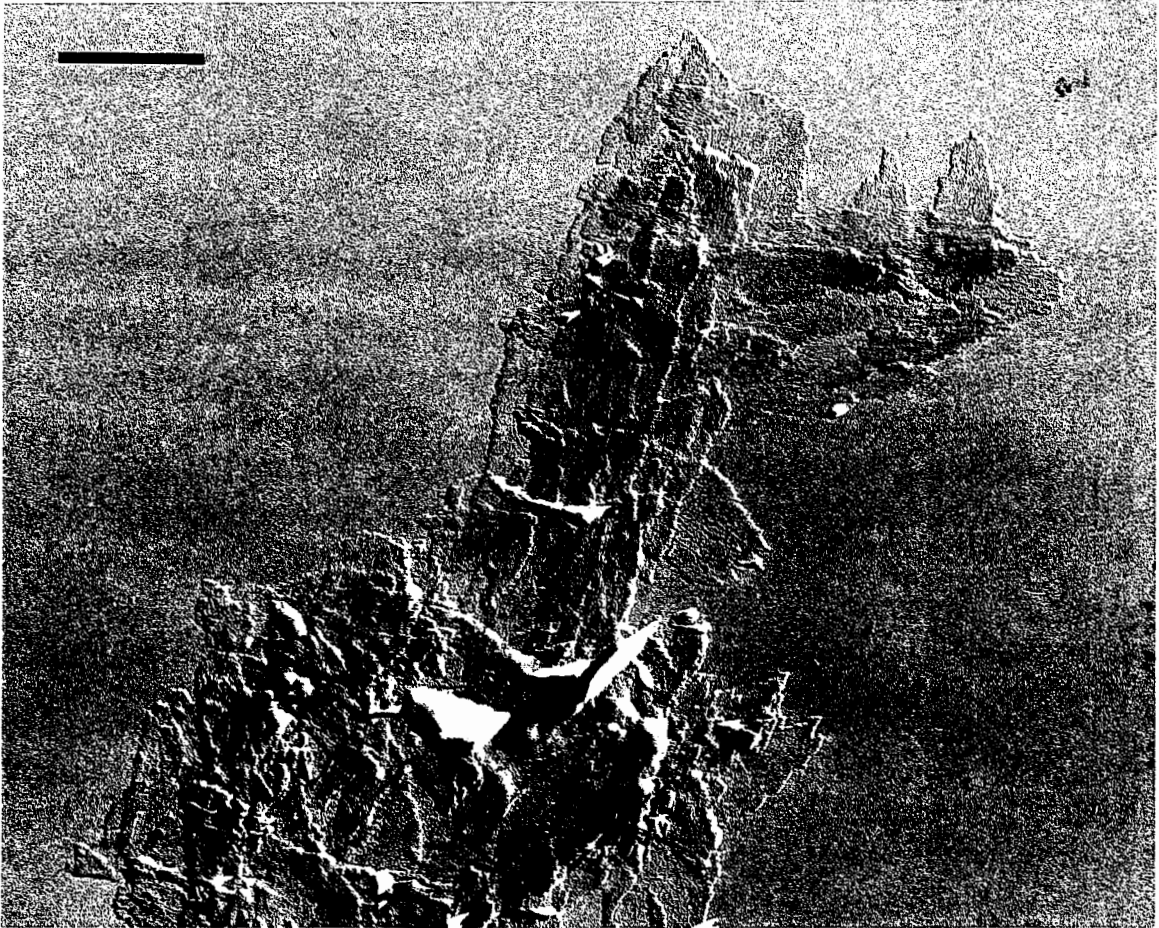


Figura [3.55]. Micrografía de los cristales del nylon 2/12/2,10. La barra indica una micra de la longitud.

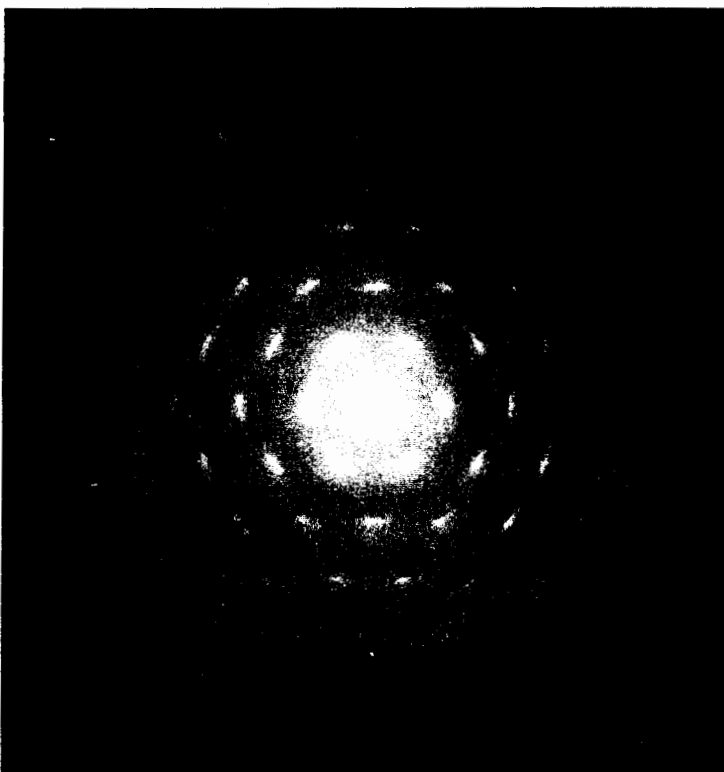


Figura [3.56]. Diagrama de difracción de electrones del nylon 2/12/2,10.

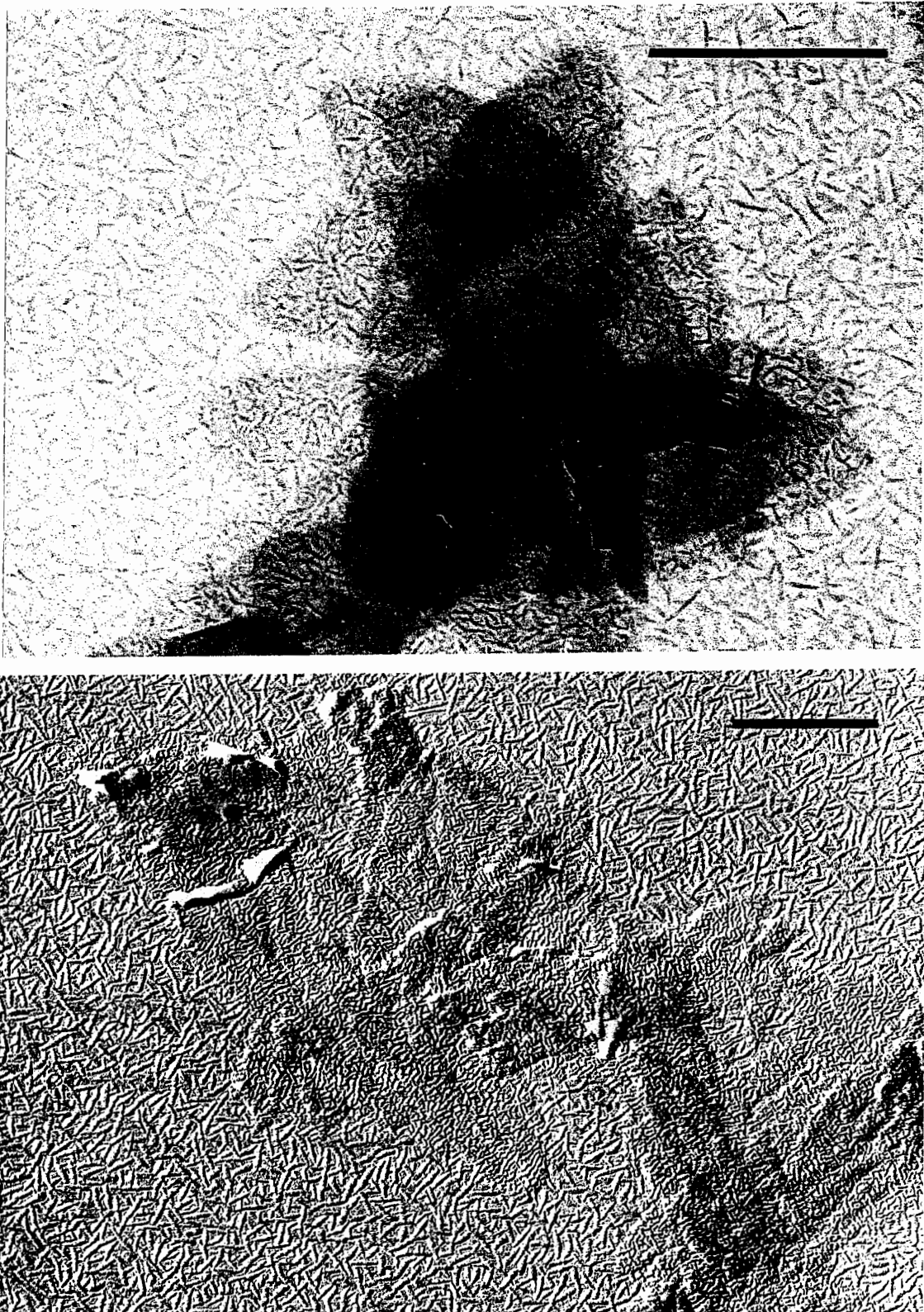


Figura [3.57]. Fotografías correspondientes a los cristales de los nylons 2/6/2,10 y 2//12/2, 10 decorados con polietileno.



Los diagramas de difracción de electrones de ambos polímeros están caracterizados por una simetría 6/mmm que es compatible con un retículo hexagonal de parámetros  $a=b=4.79 \text{ \AA}$  y  $\gamma=120^\circ$  (en este caso se considera el eje de la cadena equivalente al eje cristalográfico  $c$ ). En la Tabla [3.42] se muestran los espaciados de difracción de los nylons 2/6/2,10 y 2/12/2,10, así como su indexado correspondiente.

**Tabla [3.42]. Espaciados ( $\text{\AA}$ ) de difracción de los nylons 2/6/2,10 y 2/12/2,10.**

Indice	N 2/6/2,10			N 2/12/2,10		
	Exp <sup>a</sup> .	Int	Teor.	Exp <sup>a</sup> .	Int	Teor.
100	4.15	mf	4.15	4.15	mf	4.15
110	2.40	f	2.40	2.41	f	2.40
200	2.09	f	2.07	2.08	f	2.07
210	1.58	n	1.57	1.52	n	1.57
300	1.39	n	1.38	1.40	n	1.38
220	1.19	n	1.20	1.19	n	1.20
130	1.15	d	1.15	1.15	n	1.15
400	1.02	d	1.04	1.06	d	1.04

<sup>a</sup> Abreviaturas de intensidad: mf: muy fuerte, f: fuerte, n: normal y d: débil.

La simetría hexagonal de los diagramas de difracción de electrones de los nylons 2/6/2,10 y 2/12/2,10 indica diferencias estructurales claras respecto a las formas  $\alpha$ ,  $\beta$  o  $\gamma$  clásicas de los nylons. Aunque los diagramas de difracción de electrones de ésta última pueden parecer en algunos casos de simetría hexagonal, siempre se pierde esta simetría cuando pueden observarse los espaciados por debajo de  $4 \text{ \AA}$ . La morfología alargada que presentan los cristales de ambos polímeros puede parecer, sin embargo, un resultado contradictorio, ya que serían de esperar cristales de hábito hexagonal o triangular de acuerdo con su simetría. No obstante, si se considera que el espesor lamelar es inferior a la longitud de la unidad periódica puede derivarse alguna asimetría, por ejemplo respecto a distribución de puentes de hidrógeno, de forma que se justifique la dirección preferente de crecimiento observada en los cristales.

### 3.3.2.3.2 Difracción de rayos X

Se han obtenido diagramas de difracción de rayos X de muestras en polvo, diagramas parcialmente orientados a partir de sedimentos de cristales y diagramas orientados de fibras obtenidas por estirado de una masa fundida. En la Figura [3.58] se muestran las fotografías de los diagramas correspondientes al nylon 2/6/2,10 y en la Figura [3.59] los referentes al nylon 2/12/2,10.

Los sedimentos se han formado como es habitual, por filtración lenta de los cristales obtenidos según las condiciones óptimas de cristalización. El sedimento corresponde a un apilamiento de las lamelas, dando lugar a un diagrama donde las periodicidades relativas a los espesores lamelares y a la unidad repetitiva de la cadena molecular aparecen situadas en el Meridiano. En el caso del nylon 2/6/2,10 únicamente se ha podido obtener un diagrama orientado a partir del sedimento de los cristales obtenidos en 1,4-butanodiol. El diagrama de sedimento obtenido para el nylon 2/12/2,10, aunque no muestra ningún tipo de orientación, es útil ya que en él se observan varias reflexiones adicionales relacionadas con los órdenes lamelares.

En lo que se refiere a los diagramas de fibras, en el caso del nylon 2/6/2,10, debido probablemente a la degradación del polímero cercana a la temperatura de fusión (comentada en el apartado de calorimetría), sólo se han podido obtener fibras de corta longitud, de coloración marrón, a las que no ha sido posible someter a un annealing. El diagrama de fibra de este nylon es muy pobre, observándose sólo dos reflexiones. Del nylon 2/12/2,10 sin embargo, sí se obtuvieron buenas fibras que posteriormente se sometieron a un annealing, para obtener una mayor orientación en el correspondiente diagrama de rayos X.

Las características comunes de los diagramas de difracción de rayos X de los polímeros 2/6/2,10 y 2/12/2,10 son las siguientes:

- Los diagramas de polvo, sedimento y fibra tienen un espaciado de intensidad muy fuerte a 4.15 Å, concordando con los diagramas de difracción de electrones.
- Los diagramas de fibra presentan una reflexión meridional muy intensa a 12.90 Å para el nylon 2/6/2,10 y a 15.5-17.1 Å para el nylon 2/12/2,10, variable según el annealing al que se ha sometido la fibra. Al aumentar el grado de orientación la reflexión aparece a espaciados más altos, sin embargo sólo se ha considerado representativo el valor obtenido para el nylon 2/12/2,10 después de ser sometido a un proceso de annealing (17.1 Å). Ambos espaciados corresponden a la reflexión 006, asociada a la mitad de la unidad repetitiva. Los espaciados observados en las fibras obtenidas directamente del fundido presentan un acortamiento que puede ser debido a estructuras menos ordenadas. De hecho, en los nylons ocurren transiciones entre formas smécticas y formas cristalinas. Durante el annealing

puede producirse un proceso de ordenamiento desde la forma sméctica hasta la forma cristalina (Autran, 1990).

- Para el nylon 2/6/2,10 se ha deducido un espesor lamelar de 54.5 Å, observado en la fotografía de difracción de rayos X a bajo ángulo del sedimento de cristales, y numerosos órdenes lamelares en las fotografías a alto ángulo. Como se mencionó anteriormente, este espesor lamelar, cercano a dos unidades repetitivas, es inferior a la longitud de la unidad periódica postulada, hecho que puede explicar las morfologías alargadas observadas en los cristales.

- En los dos polímeros la longitud de la unidad repetitiva muestra un acortamiento cercano a 1 Å por grupo amida, concretamente de 0.78 y 0.80 Å para los nylons 2/6/2,10 y 2/12/2,10 respectivamente. Este valor es muy superior al correspondiente a una forma  $\gamma$  de nylons (aproximadamente 0.35 Å por grupo amida), lo que sugiere que las unidades de glicina adoptan la conformación tipo poliglicina II ya observada en los nylons 2/n.

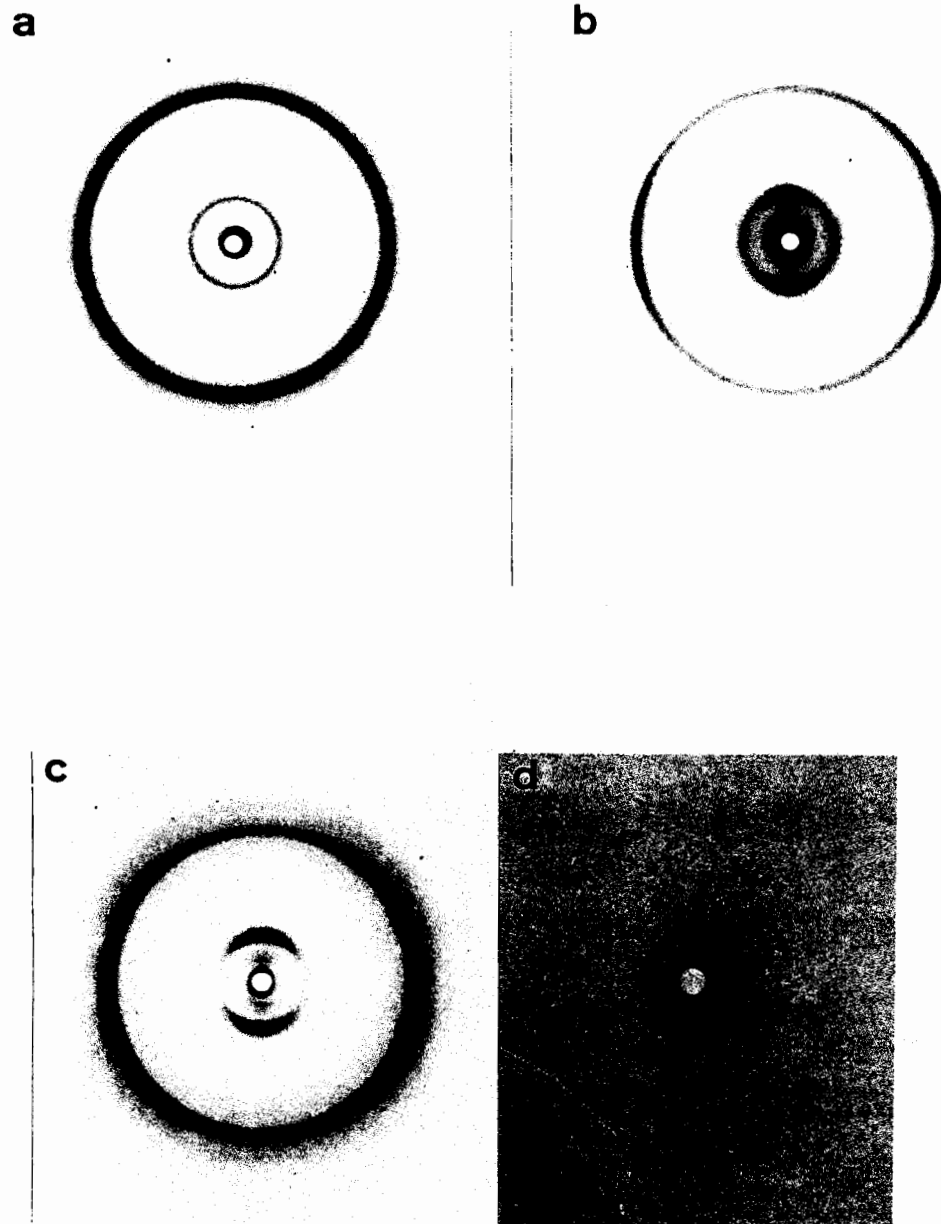


Figura [3.58]. Diagramas de difracción de rayos X del nylon 2/6/2,10. (a) Polvo; (b) Fibra obtenida del fundido; (c) Sedimento de cristales y (d) Bajo ángulo del sedimento.

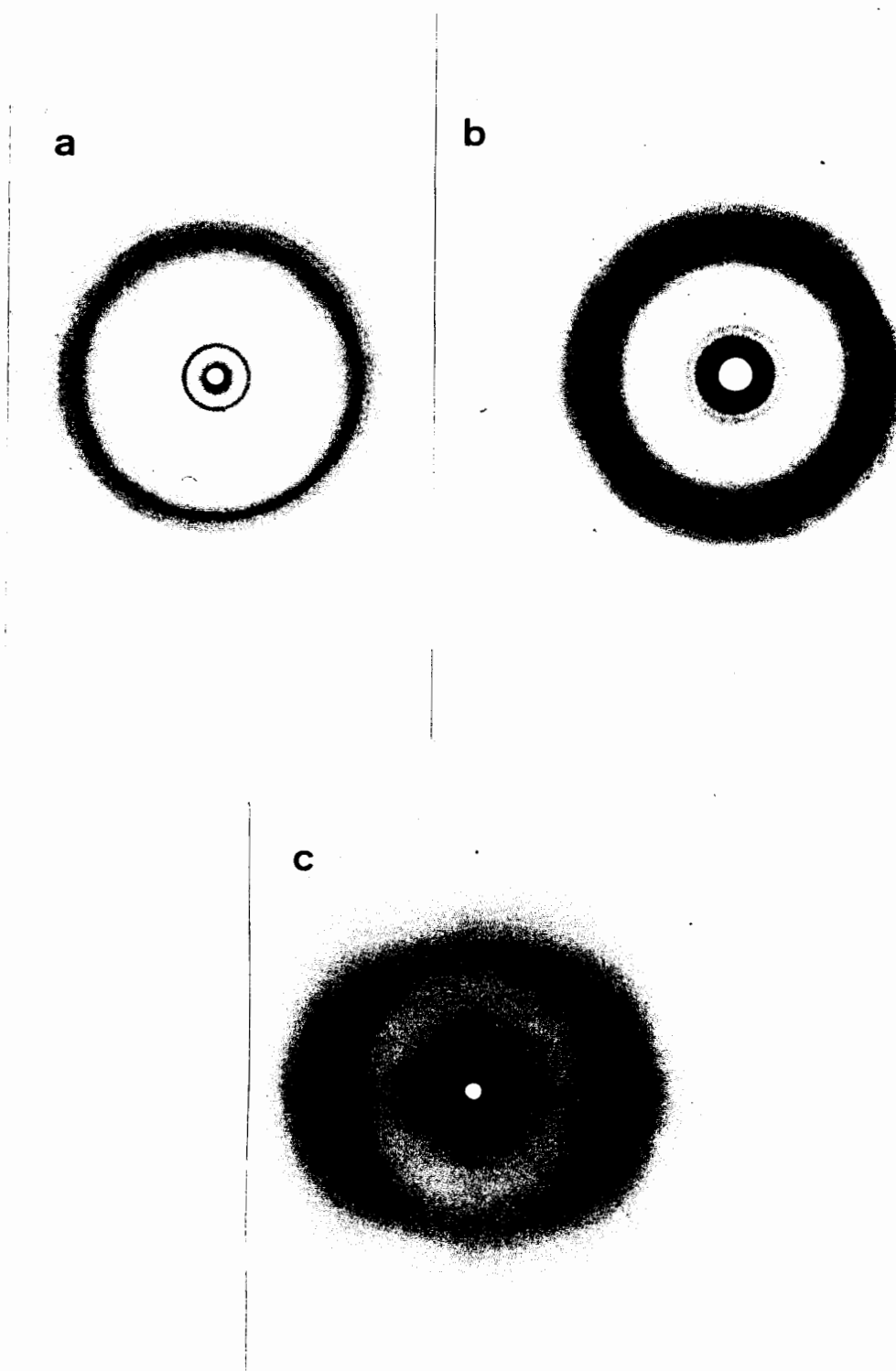


Figura [3.59]. Diagramas de difracción de rayos X del nylon 2/12/2, 10. (a) Polvo; (b) Sedimento de cristales y (c) Fibra obtenida del fundido

La Tabla [3.43] recoge los espaciados observados de los diagramas de polvo, sedimento de cristales y fibra del nylon 2/6/2,10, así como el correspondiente indexado según la siguiente celdilla unitaria:

$$a=b= 4.79 \text{ \AA}, c= 80.7 \text{ \AA}$$

$$\alpha=\beta=90^\circ, \gamma= 120^\circ$$

**Tabla [3.43]. Espaciados (Å) de difracción de rayos X del nylon 2/6/2,10.**

Indice	Polvo		Sedimento			Fibra			Teórico
	Esp.	Int <sup>a</sup>	Esp.	Int <sup>a</sup>	Or <sup>b</sup>	Esp.	Int <sup>a</sup>	Or <sup>b</sup>	
1º orden			54.50 <sup>c</sup>	mf	M				54.50
003, 2º orden	26.91	d	27.10	f	M				26.9, 27.25
3º orden			18.20	n	M				18.17
006, 4º orden	13.50	f	13.59	f	M	12.90	f	M	13.45, 13.62
5º orden			10.91	f	M				10.90
009, 6º orden	9.00	d	9.23	d	M				8.97, 9.08
7º orden			7.81	d					7.78
9º orden			6.18	d					6.05
100	4.15	mf	4.15	mf	E	4.15	mf	E	4.15
1012	3.50	d	3.53	f					3.53
1018	3.08	d	3.01	d					3.05
1027	2.42	d	2.46	d					2.42
1115			2.17	d					2.19

<sup>a</sup> Abreviaturas de intensidad: mf: muy fuerte, f: fuerte, n: normal y d: débil.

<sup>b</sup> Abreviaturas de orientación: M: meridiano y E: ecuatorial.

<sup>c</sup> Observado en difracción de rayos X de bajo ángulo.

En el caso del nylon 2/12/2,10 los espaciados de difracción de rayos X de los diagramas de polvo, sedimento de cristales y fibra (con y sin annealing) se han indexado en base a una celdilla unitaria de parámetros:

$$a=b= 4.79 \text{ \AA}, c= 102.9 \text{ \AA}$$

$$\alpha=\beta=90^\circ \text{ y } \gamma= 120^\circ$$

En la Tabla [3.44] se muestran los espaciados de los diferentes diagramas y el indexado correspondiente. El diagrama de difracción de rayos X de la muestra en polvo posee además del anillo fuerte a 4.15 Å, otros dos anillos de intensidad débil y normal a 4.45 y 3.72 Å, propios de una estructura  $\alpha$ , que no aparecen en los diagramas de sedimento de cristales y fibra.

Tabla [3.44]. Espaciados (Å) de difracción de rayos X del nylon 2/12/2,10.

Polvo	Sedimento		Fibra (sin annealing)		Fibra (con annealing)		Indice	Teorico
	Esp	Int <sup>a</sup>	Esp	Int <sup>a</sup>	Esp	Int <sup>a</sup>		
34.4	m						003	34.3
17.14	mf	16.7	mf	mf	17.1	mf	006	17.15
11.51	m	11.3	m	m	11.4	m	009	11.43
8.27	md	8.31	m	d	8.40	d	0012	8.57
6.90	d				6.82	md	0015	6.86
4.45 <sup>c</sup>								
4.15	mf	4.15	mf	mf	4.15	mf	100	4.15
		3.90	f				109	3.90
		3.71	m				1012	3.73
3.72 <sup>c</sup>		3.51	d				1015	3.55
		3.29	d				1018	3.35
		3.03	d				1024	2.98
		2.66	d				1030	2.69
		2.40	f				110	2.40
		2.32	m				1036	2.35
		2.15	d				1042	2.10
		2.01	d				1045	2.00
		1.92	d				1048	1.90

<sup>a</sup> Abreviaturas de intensidad: mf: muy fuerte, f: fuerte, m: medio y d: débil.

<sup>b</sup> Abreviaturas de orientación: M: meridiano y E: ecuatorial.

<sup>c</sup> Aparecen dos anillos a 4.45 y 3.72 Å en principio atribuibles a restos de estructuras tipo  $\alpha$ .

Los resultados obtenidos por espectroscopía de infrarrojo y confirmados por difracción de rayos X y microscopía electrónica indican que la estructura de los nylons 2/6/2,10 y 2/12/2,10 está relacionada con la forma poliglicina II. Por consiguiente, tanto en *nylons n* como en *nylons m,n* la inserción de glicina da lugar a polímeros en los que se mantiene la conformación típica de la glicina (Figura [3.60]).

Sin embargo, para tener una mayor información estructural sería preciso hacer un modelado según LALS, pero debido a que estos nylons tienen demasiados metilenos y por tanto hay demasiadas variables a tener en cuenta, sería preferible realizar el modelado con algún nylon similar pero con un menor número de grupos metileno en la unidad repetitiva, por ejemplo el nylon 2/2/2,4.

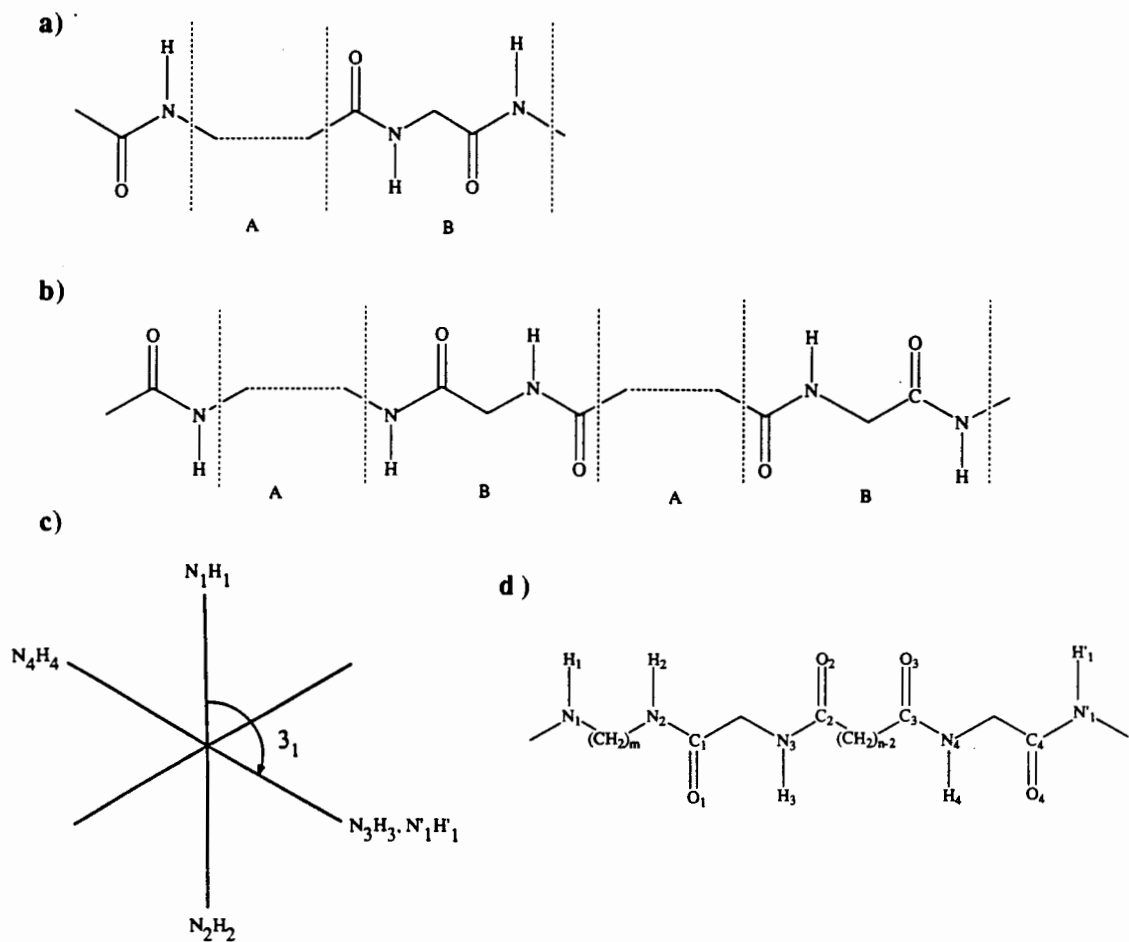


Figura [3.60]. Conformación molecular para un nylon 2/n (a) y un nylon 2/m/2,n (b). A indica los segmentos polimetilénicos con una conformación *trans*, los grupos amida extremos apuntan en la misma o en opuesta dirección, según si el número de metilenos es respectivamente impar o par. Los grupos amida apuntan según direcciones giradas  $120^\circ$  en los segmentos B, en los que están presentes las unidades de glicina. (c) Esquema correspondiente al nylon 2/m/2,n (con valores pares de  $m$  y  $n$ ), donde se indican las direcciones en las que apuntan los distintos grupos NH numerados según se indica en (d). Puede apreciarse como se obtiene una hélice con tres residuos por vuelta tal como se deduce de los resultados de difracción.



### 3.3.3 Nylon 12,10

#### 3.3.3.1 Síntesis

El nylon 12,10 se ha sintetizado por polimerización interfacial a partir del dicloruro del ácido sebácico y la dodecamentilendiamina.

5 mL de dicloruro de ácido sebácico (0.0234 moles) se disolvieron en 150 mL de tetracloruro de carbono. A su vez, 4.69 g de dodecamentilendiamina (0.0234 moles) junto con 1.87 g de NaOH (0.0468 moles) se disolvieron en una mezcla de agua y acetona (2:1), debido a la insolubilidad de la diamina en agua. Cuando esta disolución se depositó sobre la primera se formó una película de polímero en la interfase que se extrajo por estirado. El polímero después de ser lavado con agua, etanol y acetona, se obtuvo con un rendimiento del 98%.

Análisis elemental: Calculado para  $C_{22}H_{42}O_4N_2$ : C=70.24%, H=10.98% y N=7.76%. Experimental: C=72.13%, H=11.47% y N=7.65%.

#### 3.3.3.2 Caracterización

El polímero se obtuvo con un peso molecular moderado (alrededor de 8000), ya que la viscosidad intrínseca medida en DCA a 25°C resultó ser de 0.50 dL/g.

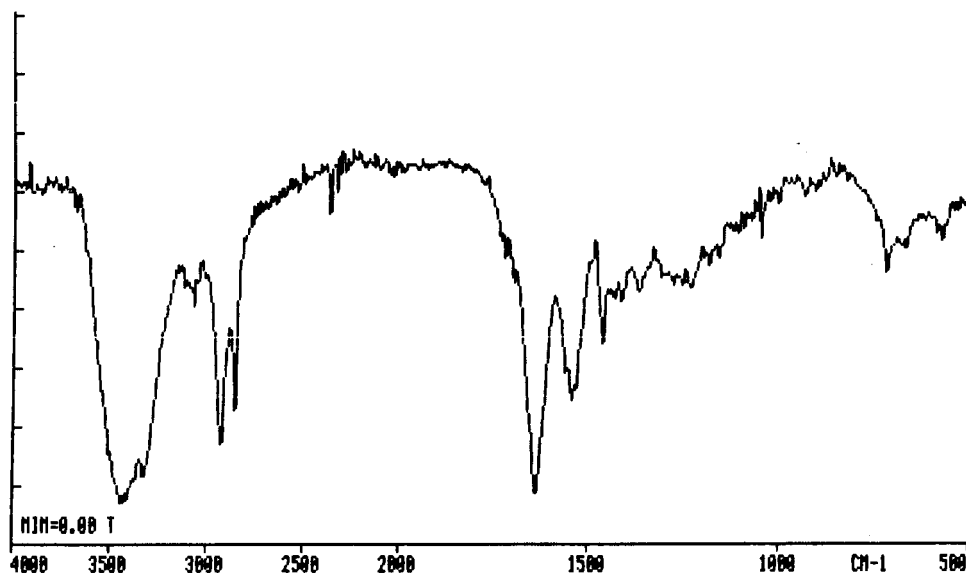


Figura [3.61]. Espectro de infrarrojo (500-4000  $\text{cm}^{-1}$ ) del nylon 12,10.

El espectro de infrarrojo (Figura [3.61]) mostró las bandas características de poliamidas y las bandas correspondientes a las absorciones de metileno: Amida A: 3322  $\text{cm}^{-1}$ ; Amida B: 3072  $\text{cm}^{-1}$ ; Amida I: 1640  $\text{cm}^{-1}$ ; Amida II: 1546  $\text{cm}^{-1}$ ; Amida V: 677  $\text{cm}^{-1}$  y Amida VI: 582  $\text{cm}^{-1}$ . En general, las absorciones observadas son similares a las descritas para el nylon 12 en su forma  $\alpha$  (Abu-Isa, 1971).

La Figura [3.62] muestra los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  y de  $^1\text{H}$  registrados en trifluoracético deuterado. Las señales observadas están plenamente de acuerdo con la constitución química del polímero.

Se ha efectuado el análisis calorimétrico del polímero. Al igual que en los polímeros estudiados anteriormente se han realizado cuatro barridos, todos ellos a una velocidad de 20  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  (Figura [3.63]). El termograma correspondiente a una muestra obtenida directamente de polimerización presentaba un pico endotérmico a 188  $^{\circ}\text{C}$  precedido por otro menor a 178  $^{\circ}\text{C}$ , como es habitual en los nylons. Al cristalizar la muestra, se observa un único pico exotérmico a 167  $^{\circ}\text{C}$  (repetitivo en la segunda cristalización), mientras que al hacer el segundo calentamiento volvió a observarse un doble pico de fusión con un ligero desplazamiento hacia temperaturas superiores ( $T=190$   $^{\circ}\text{C}$ ). Los valores observados coinciden con los reflejados en Bibliografía que indican un punto de fusión variable entre 173  $^{\circ}\text{C}$  y 178  $^{\circ}\text{C}$  (Coffman *et al.*, 1947 y Dreyfuss, 1973).

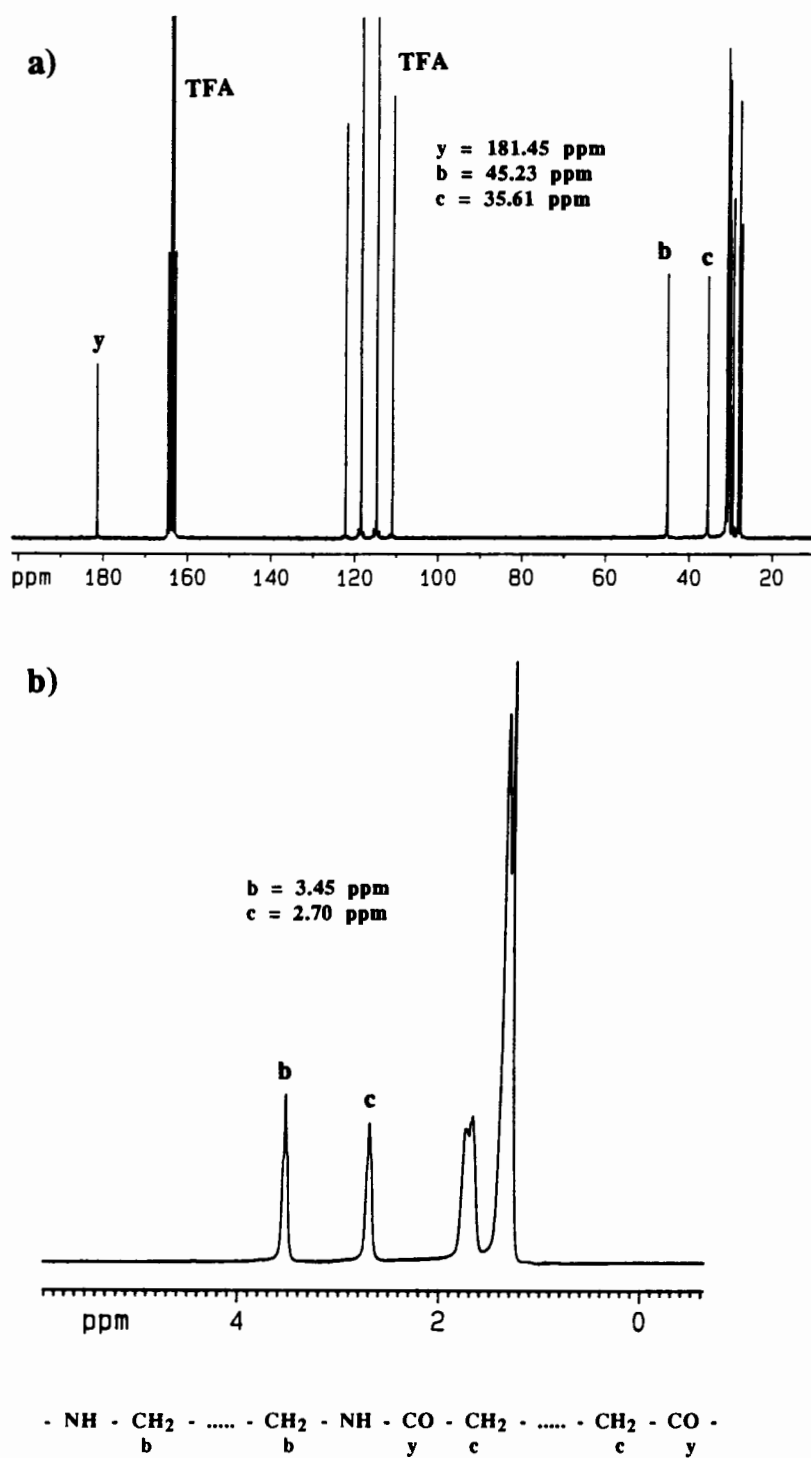


Figura [3.62]. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  y de  $^{13}\text{C}$  del nylon 12,10. Los desplazamientos químicos indicados están referenciados al TMS.

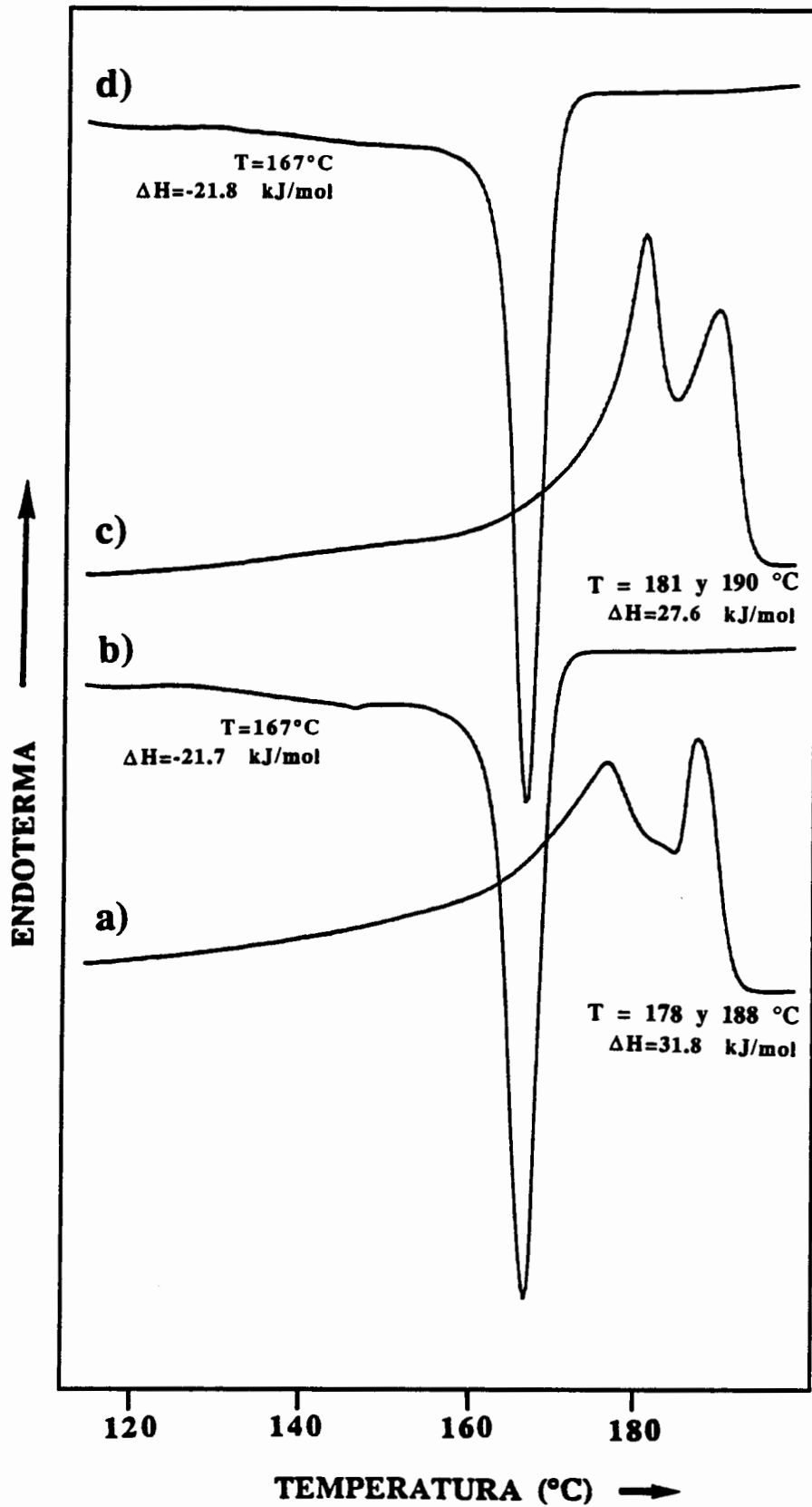


Figura [3.63]. Termogramas correspondientes al nylon 12,10: a) 1<sup>o</sup> calentamiento, b) enfriamiento, c) 2<sup>o</sup> calentamiento, d) 3<sup>o</sup> calentamiento.

### 3.3.3.3 Análisis estructural

#### 3.3.3.3.1 Microscopía electrónica

El nylon 12,10 se ha cristalizado en las condiciones establecidas para el nylon 2/12/2,10, es decir, por precipitación de una disolución del polímero en ácido fórmico al 1% (peso/volumen) con cuatro volúmenes de n-butanol, a una temperatura de 100 °C.

La Figura [3.64] muestra los cristales obtenidos del nylon 12,10 en las condiciones mencionadas. Las lamelas presentan una morfología claramente alargada e irregular, con bordes serrados, y se encuentran agrupados en forma de haces. Son de un grosor máximo de 0.5  $\mu\text{m}$  y de un espesor, según sombreado, de aproximadamente 60 Å. A diferencia de los cristales del nylon 2/12/2,10, nunca se han observado cristales que presenten bifurcación.

Aunque las lamelas del nylon son muy estrechas también se procedió a decorarlas con polietileno (Figura [3.65]). La decoración parece indicar que las lamelas de polietileno se disponen en zonas próximas a los bordes de la lamela, y perpendicularmente a la dirección larga de las mismas. Esto sugiere una dirección de plegamiento molecular paralela a la dirección de crecimiento del cristal.

El diagrama de difracción de electrones (Figura [3.66]) del extremo de uno de estos monocristales presenta cuatro órdenes, con manchas arqueadas. Las reflexiones más intensas observadas corresponden a un espaciado de 4.44 Å, que se indexa como la reflexión 100, y también aparecen con elevada intensidad dos manchas a espaciados de 3.76 y 3.66 Å indexadas como las reflexiones 020 y 120 respectivamente. Este diagrama es similar al observado en las formas  $\alpha$  y  $\beta$  del nylon 6,10 (Bunn y Garner, 1946), claramente distinto a una posible forma  $\gamma$ , o al mostrado por el nylon 2/12/2,10 donde las reflexiones más intensas aparecían a un espaciado de 4.15 Å.

Los espaciados observados en el diagrama de difracción de electrones y su indexado se muestran en la Tabla [3.45]. Para ello se ha supuesto, tal como se discutirá posteriormente, una celdilla unitaria triclinica de parámetros deducidos con los datos conjuntos de difracción de electrones y de difracción de rayos X. Los parámetros de la celdilla triclinica resultante son:

$$a=4.91 \text{ \AA}, b= 8.17 \text{ \AA}, c=28.39 \text{ \AA} \\ \alpha= 90^\circ, \beta=79.38^\circ, \gamma=67.22^\circ$$

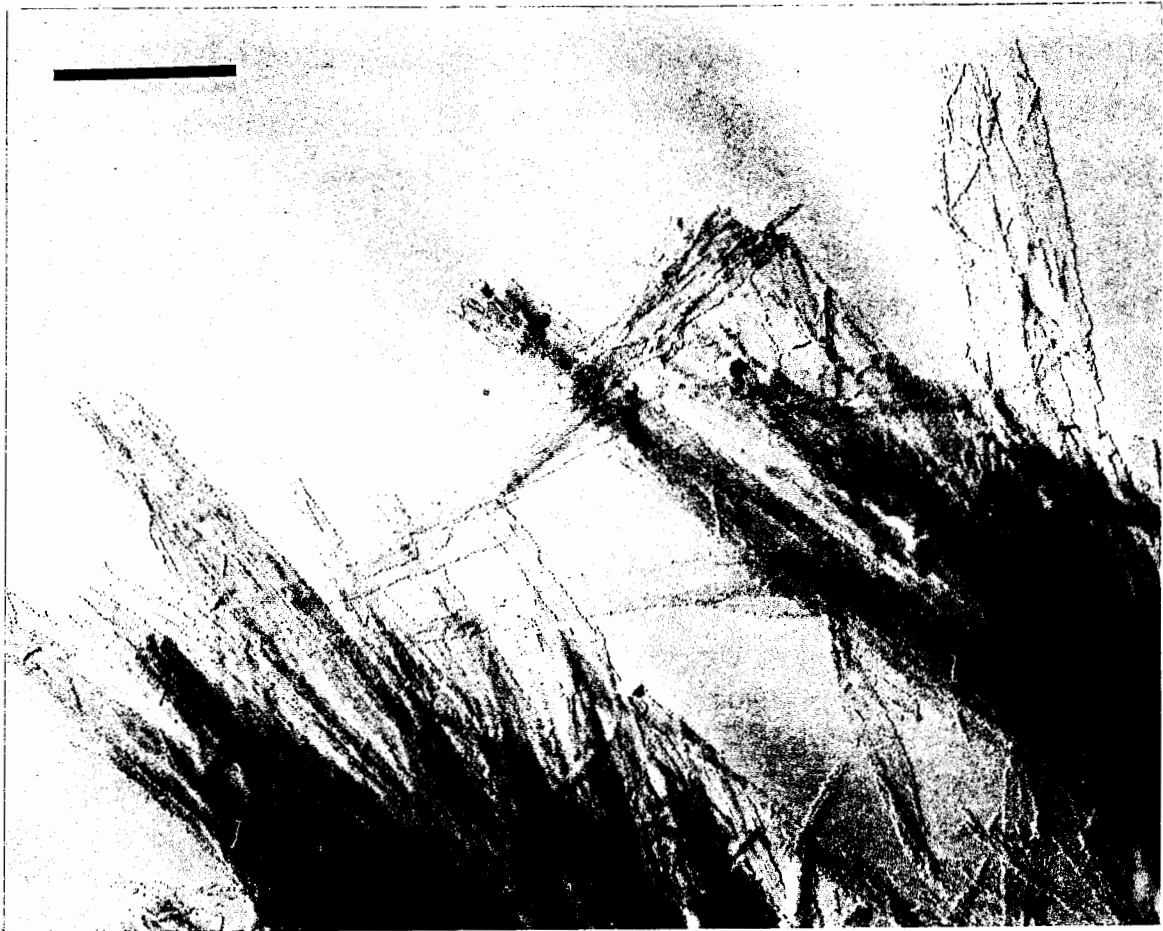


Figura [3.64]. Micrografía del nylon 12,10. La barra indica una micra de longitud.

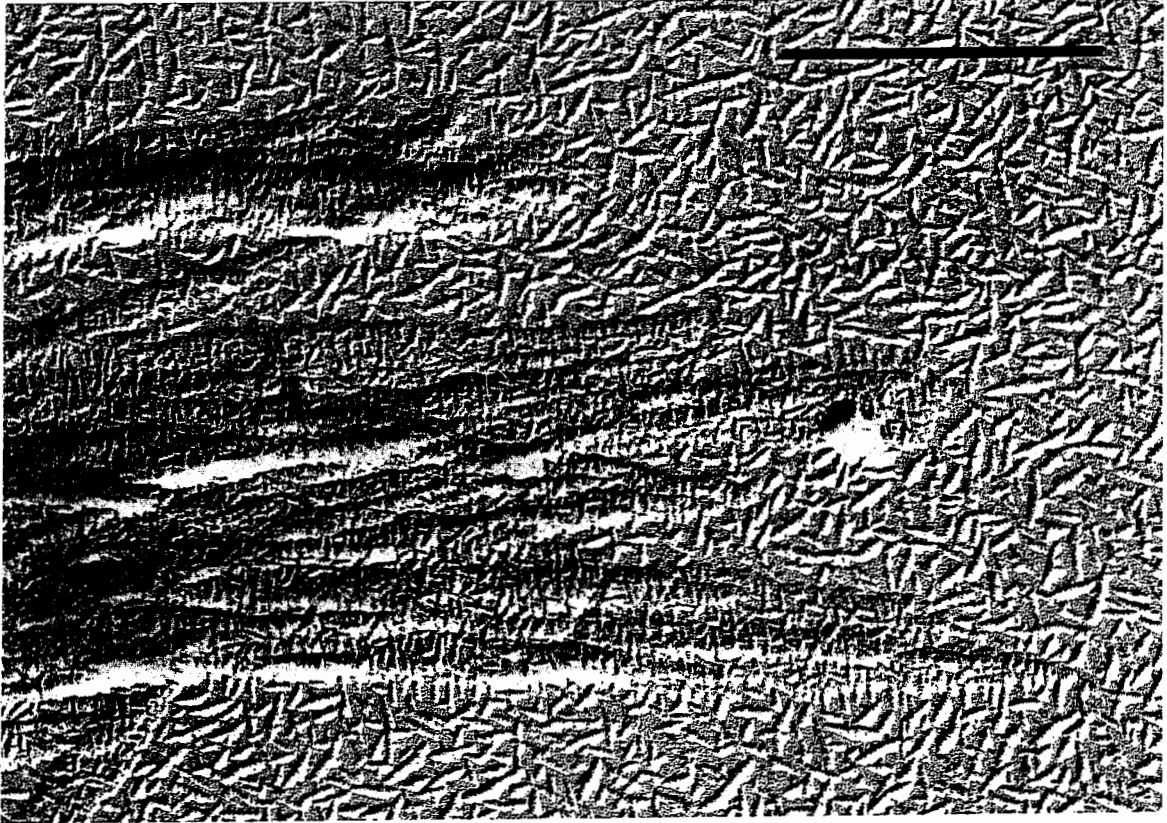


Figura [3.65]. Lamelas del nylon 12,10 decoradas con polietileno. La barra indica una micra de longitud.

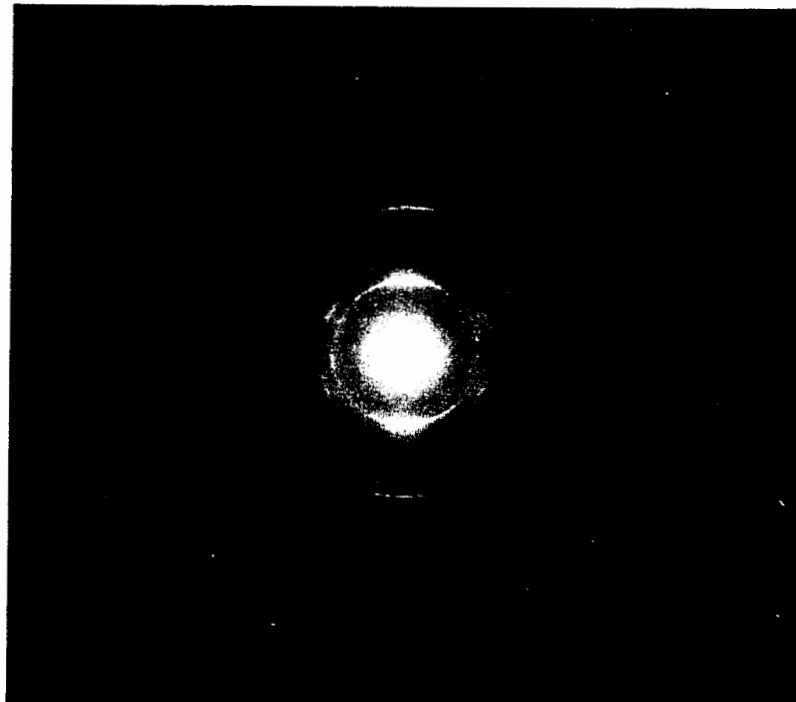


Figura [3.66]. Diagrama de difracción de electrones del nylon 12,10.

Tabla [3.45]. Espaciados (Å) de difracción de electrones del nylon 12,10.

Indice	Esp.	Int <sup>a</sup>	Teor.
100	4.44	mf	4.44
020	3.76	f	3.75
120	3.66	f	3.66
130	2.68	n	2.68
$\bar{1}20$	2.43	n	2.43
220	2.33	d	2.36
200	2.22	d	2.22
$\bar{2}20$	1.68	d	1.64
300	1.48	d	1.48
400	1.11	d	1.11

<sup>a</sup> Abreviaturas de intensidad: mf: muy fuerte, f: fuerte, n: normal y d: débil.

### 3.3.3.3.2 Difracción de rayos X

Se ha realizado la difracción de rayos X de muestras en forma de polvo, así como de un sedimento de los cristales obtenidos para microscopía electrónica y de una fibra obtenida por fusión.

El diagrama de difracción de rayos X del nylon en forma de polvo contiene anillos muy bien definidos concordantes con la cristalinidad de la muestra (Figura [3.67a]). Los anillos con mayor intensidad aparecen a unos espaciados de 4.44 Å y a 3.68 Å, característicos de una estructura  $\alpha$  y  $\beta$  y concordantes tanto con el diagrama de difracción de electrones obtenido como con las deducciones de espectroscopía de infrarrojo.

Las reflexiones meridionales observadas en el diagrama de sedimento de cristales (Figura [3.67c]) pueden atribuirse a los distintos órdenes lamelares de un espesor básico de 68.3 Å, el cual se observa claramente en los diagramas de rayos X a bajo ángulo. El diagrama a alto ángulo muestra asimismo como la reflexión observada a 4.45 Å aparece orientada ecuatorialmente, mientras que la orientación desaparece en la reflexión a 3.70 Å. Esta desorientación puede ser debida a la existencia de un cierto desorden provocado en la deposición de los cristales como consecuencia de su morfología unidireccional. También se observan una serie de reflexiones con una orientación quasimeridional.



A su vez, el diagrama de difracción de rayos X de una fibra obtenida por fusión y posteriormente estirada en caliente y bajo tensión, muestra dos espaciados de intensidad fuerte, situados en el ecuador, a 4.40 y 3.80 Å y además, una serie de reflexiones orientadas meridional o quasimeridionalmente (Figura [3.67b]), similares al diagrama de fibra de la forma  $\beta$  del nylon 6,10 (Bunn y Garner, 1946). En base a esta similitud se han indexado los espaciados de difracción de rayos X considerando una celdilla unitaria triclinica característica de las formas  $\beta$ , es decir con un ángulo  $\alpha$  igual a  $90^\circ$ , indicativo de un desplazamiento recuperativo entre las láminas formadas por cadenas unidas entre si mediante puentes de hidrógeno.

En la Tabla [3.46] se encuentran los datos de los espaciados de los correspondientes diagramas de difracción de rayos X de muestras en polvo, sedimento y fibra.

**Tabla [3.46]. Espaciados (Å) de difracción de rayos X del nylon 12,10 e indexado correspondiente<sup>a</sup>.**

Indice	Polvo		Sedimento			Fibra			Teórico
	Esp.	Int <sup>b</sup>	Esp.	Int <sup>b</sup>	Or <sup>c</sup>	Esp.	Int <sup>b</sup>	Or <sup>c</sup>	
Esesor lamelar			68.34 <sup>d</sup>	mf	M				68.3
3° orden lamelar	23.07		22.91	m	M				22.77
6° orden lamelar	11.59	d	11.34	m	M				11.38
9° orden lamelar	7.62	d	7.55	d	M				7.59
002	14.08	md				13.73	mf	M	13.90
003						9.30	m	M	9.27
004						6.99	d	M	6.95
005						5.63	md	M	5.56
100	4.44	mf	4.45	mf	E	4.40	mf	E	4.44
020, 120	3.75	f	3.70	f		3.80	mf	E	3.75, 3.66
$\bar{1}\bar{1}1$			3.33	md					3.34
$\bar{1}\bar{1}3$			2.88	md					2.94
210			2.40	m		2.42	mf	E	2.41
0012						2.30	f	M	2.32
1012			2.21	m		2.24	f	offM	2.25
1212			2.03	d					2.04

<sup>a</sup> En base a una celdilla de parámetros:  $a=4.91\text{Å}$ ,  $b=8.17\text{Å}$ ,  $c=28.39\text{Å}$ ,  $\alpha=90^\circ$ ,  $\beta=79.38^\circ$  y  $\gamma=67.22^\circ$ .

<sup>b</sup> Abreviaturas de intensidad: mf: muy fuerte, f: fuerte, m: medio y d: débil.

<sup>c</sup> Abreviaturas de orientación: M: meridiano, off M: off Meridiano y E: ecuatorial.

<sup>d</sup> Observado en difracción de rayos X de bajo ángulo.

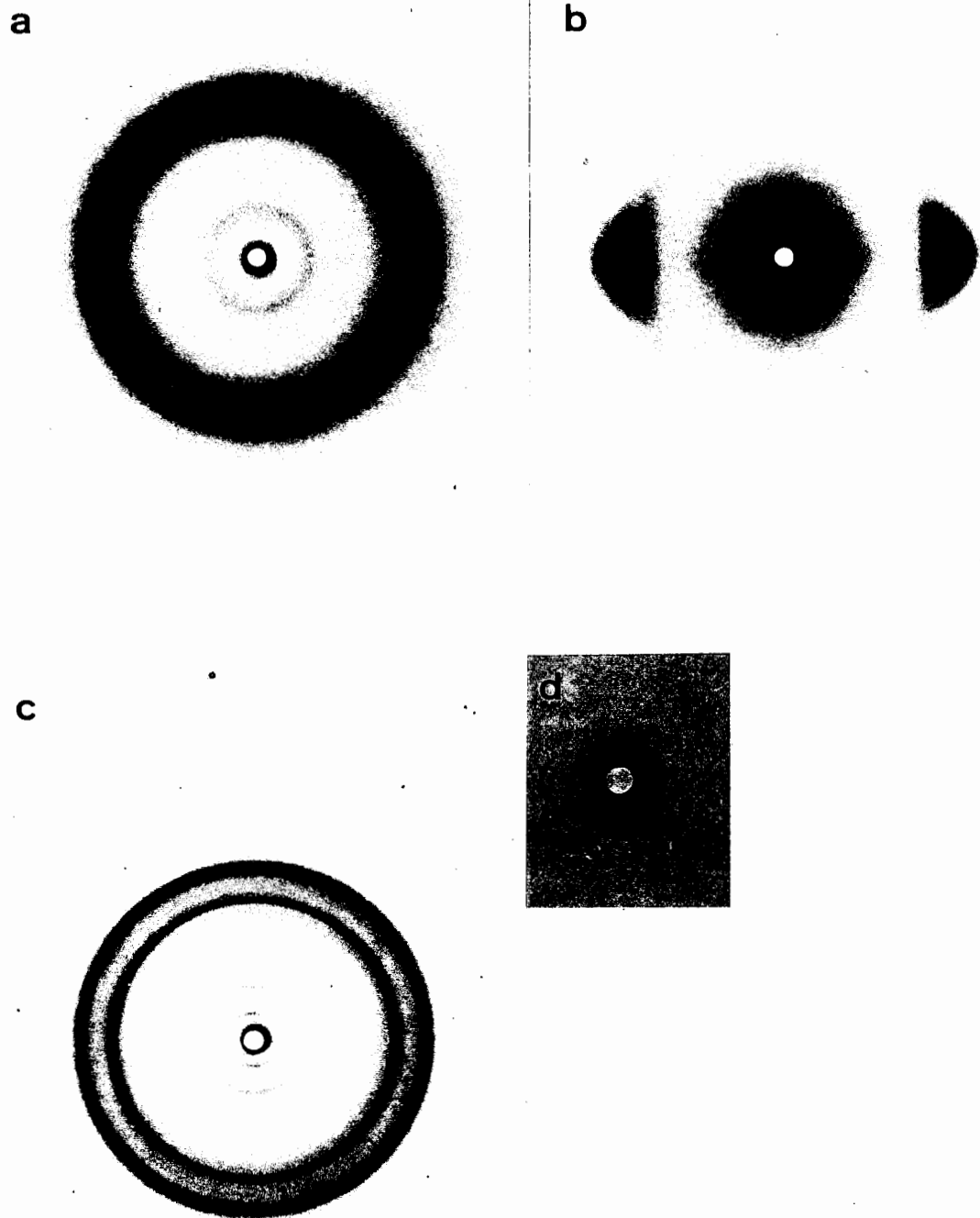


Figura [3.67]. Diagramas de difracción de rayos X del nylon 12,10. (a) Polvo; (b) Fibra obtenida del fundido; (c) Sedimento de cristales y (d) Bajo ángulo del sedimento.

### 3.3.4 Nylons 2/6/2,10 y 2/12/2,10 con defecto de glicina

#### 3.3.4.1 Síntesis

La incorporación de diferentes proporciones de glicina en los *nylons*  $m,n$  se ha realizado a partir de la polimerización interfacial del dicloruro del ácido sebácico y una mezcla de diaminas. Esta mezcla está formada por distintas proporciones de la diamina con  $n$  metilenos ( $\text{NH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-NH}_2$ ) y la diamina que incorpora los residuos de glicina ( $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CO-NH-(CH}_2\text{)}_n\text{-NH-CO-CH}_2\text{-NH}_2$ ), ya utilizada en la preparación de los correspondientes *nylons* secuenciales. De esta forma, cuando únicamente se utiliza la primera diamina se obtiene el *nylon*  $m,n$  y cuando sólo se usa la segunda el *nylon* 2/ $m$ /2, $n$ .

Es de destacar que las muestras obtenidas según este método de síntesis no pueden corresponder a polímeros perfectamente estadísticos, ya que la glicina siempre estará dispuesta entre una unidad de diácido y una de diamina.

El contenido en glicina de los polímeros obtenidos puede indicarse de dos formas distintas. El primer modo pretende ser similar al empleado en los polímeros estadísticos derivados de  $\omega$ -aminoácidos, asemejando, tanto la diamina como el diácido, a un aminoácido. De esta forma por ejemplo, el *nylon* 2/6/2,10 secuencial presentaría un 50% de contenido en glicina. El segundo método correspondería a indicar el porcentaje de diamina con glicina respecto a la diamina total que se emplea en la polimerización. Según esta segunda nomenclatura el polímero secuencial 2/6/2,10 correspondería a un 100% de la utilización de la diamina con glicina. La primera nomenclatura es la que se ha seguido en el resto de la exposición.

La síntesis se ha efectuado según el método habitual de disolver el dicloruro del ácido sebácico en tetracloruro de carbono y la mezcla de diaminas, previamente neutralizada (ya que una de ellas se dispone en forma de bromhidrato) con hidróxido sódico, en agua (en el caso de la hexametildiamina) o en una mezcla de agua y acetona (2:1) (para la dodecametildiamina). A la solución acuosa se adicionan además los moles de hidróxido sódico necesarios para neutralizar el ácido clorhídrico que se desprende en el transcurso de la polimerización. En los polímeros derivados de la hexametildiamina se forma una película en la interfase que es recogida, como es habitual, por estirado. Esta película no se forma para los polímeros derivados de la dodecametildiamina, por lo que en este caso la polimerización interfacial se efectúa por agitación de las fases orgánica y acuosa durante un periodo de media hora. Tanto en un caso como en el otro el polímero se lava con agua, etanol y acetona, dejándolo secar después en una estufa a 40 °C.

Los polímeros fueron sintetizados con distintas proporciones de glicina, pero en principio utilizando proporciones cercanas a las de los correspondientes polímeros regulares nylons m,n o 2/m/2, n, es decir cerca del 0% o del 50%.

### 3.3.4.2 Caracterización

En la Tabla [3.47] se recogen los rendimientos de polimerización obtenidos, la viscosidad intrínseca, medida en DCA a 25 °C, y el peso molecular deducido a partir de la ecuación empírica de Elias y Schumacher.

**Tabla [3.47]. Rendimiento, viscosidad intrínseca y peso molecular de los nylons 2/6/2,10 y 2/12/2,10 con defecto de glicina.**

Polímero	Rendimiento (%)	$[\eta]$ (dL/g)	Peso molecular	(% Gly) <sup>a</sup> <sub>exp</sub>
2/6/2,10 (10% Gly)	35	0.66	13130	< 5 <sup>a</sup>
2/6/2,10 (20% Gly)	17	0.42	5740	< 5 <sup>a</sup>
2/6/2,10 (40% Gly)	14	0.71	15000	16.3 <sup>b</sup>
2/12/2,10 (10% Gly)	81	0.32	3480	11.2 <sup>b</sup>
2/12/2,10 (40% Gly)	83	0.48	7330	37.4 <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Por espectroscopía de RMN no se puede determinar la proporción exacta de glicina debido a su baja proporción

<sup>b</sup> Determinado del promedio obtenido por espectroscopía de RMN de <sup>1</sup>H y de <sup>13</sup>C.

Como puede observarse en la Tabla, los rendimientos de los polímeros 2/6/2,10 estadísticos son mucho menores que los correspondientes a los nylons 2/12/2,10, motivado quizás, por el diferente método de polimerización empleado. En lo referente al porcentaje teórico de glicina en el polímero, este concuerda con el experimental en los nylons derivados de la dodecamentilendiamina. Sin embargo, en los nylons 2/6/2,10 la incorporación de la glicina es mucho menor, y de hecho en los polímeros con una proporción teórica de glicina del 10 y del 20% no se ha podido estimar al ser un porcentaje muy bajo (menor del 5%). En vistas a las discrepancias existentes entre los contenidos teórico y experimental de glicina, a partir de ahora se indica entre paréntesis únicamente el porcentaje experimental.

### 3.3.4.2.1 Espectroscopía de infrarrojo

La Tabla [3.48] muestra las bandas de absorción de los espectros de infrarrojo de los nylons sintetizados. Las bandas características de los nylons 2/6/2,10, 2/12/2,10 y 12,10 se incluyen también a efectos de comparación. Se ha hecho hincapié en la zona más sensible del espectro (entre 750 y 500  $\text{cm}^{-1}$ ) (Figura [3.68]) donde se observan las diferencias más marcadas entre los polímeros.

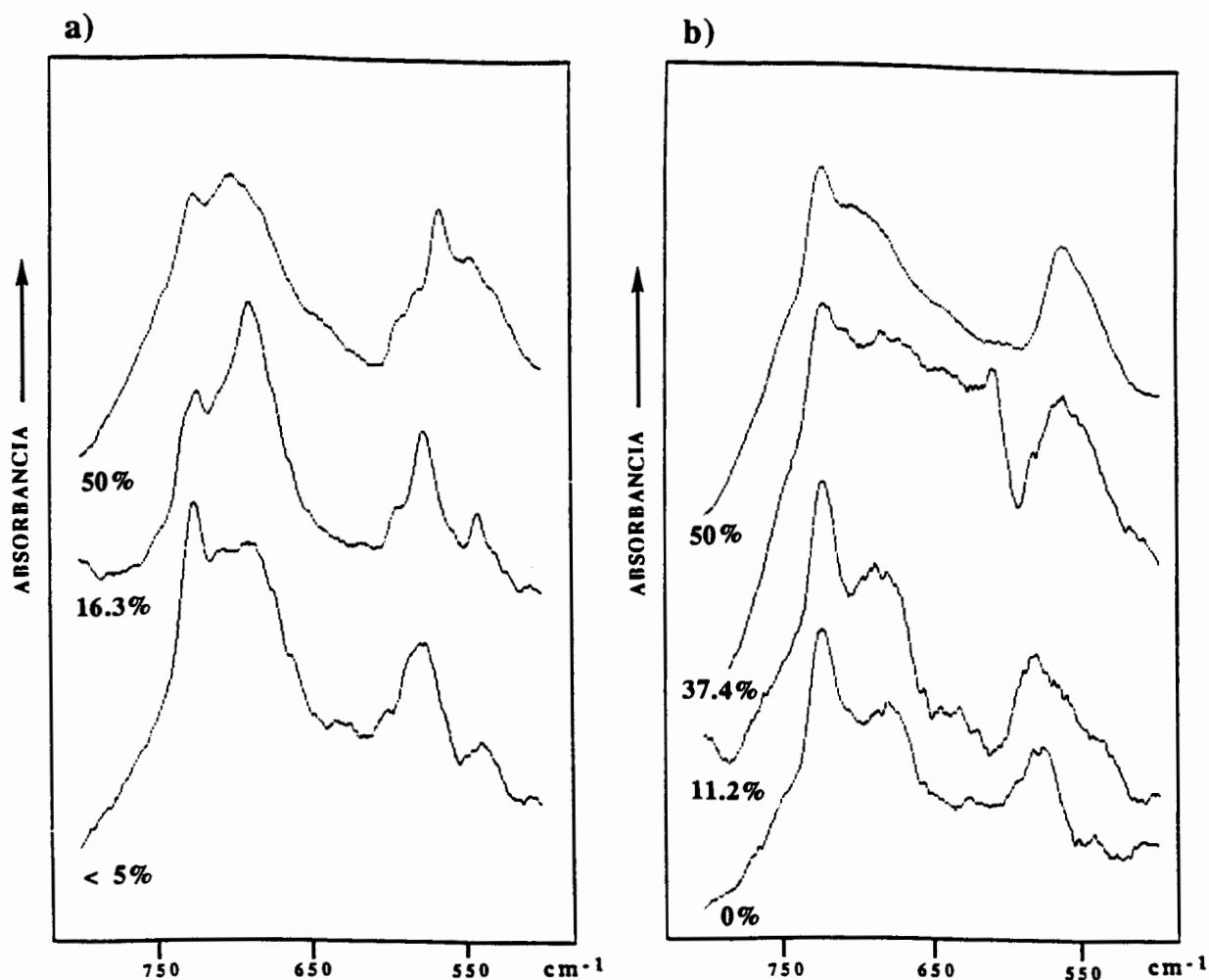


Figura [3.68]. Zona del espectro de infrarrojo, comprendida entre 750 y 500  $\text{cm}^{-1}$ , de los polímeros 2/6/2,10 estadísticos (a) y 2/12/2,10 estadísticos (b).

**Tabla [3.48]. Bandas de absorción de IR de los nylons 2/6/2,10 y 2/12/2,10 estadísticos.**

Polímero	Amida A	Amida B	Amida I	Amida II	Balaceo CH <sub>2</sub>	Amida V	Amida VI
2/6/2,10 (<5% Gly)	3311	3079	1641	1544	724	688	578
2/6/2,10 (16.3% Gly)	3309	3087	1640	1540	722	688	576
2/6/2,10	3298	3088	1641	1551	723	699	565
12,10	3322	3072	1640	1546	722	677	575
2/12/2,10 (11.2% Gly)	3318	3102	1640	1544	722	688	582
2/12/2,10 (37.4% Gly)	3412	3085	1640	1557	722	683	562
2/12/2,10	3300	3090	1644	1556	722	699	562

En las dos series se observa como la intensidad relativa de la banda correspondiente a la absorción del metileno ( $722\text{ cm}^{-1}$ ) disminuye a medida que aumenta la proporción de glicina. Similarmente aumentan de intensidad las bandas asociadas a las vibraciones de los grupos amida. Estas absorciones aparecen a valores cercanos a los propios para las formas  $\alpha$  de los nylons (Amida V:  $690\text{ cm}^{-1}$  y Amida VI:  $580\text{ cm}^{-1}$ ) cuando el contenido de glicina es reducido.

Un desplazamiento a valores cercanos a la poliglicina en su forma II (Abe y Krimm, 1972) (Amida IV + Amida V:  $696\text{ cm}^{-1}$  y Amida VI:  $563\text{ cm}^{-1}$ ) se observa cuando aumenta el contenido de glicina. Es de destacar que el espectro del polímero con una proporción de glicina del 37.4% presenta un espectro complejo con una banda a  $609\text{ cm}^{-1}$  que no se corresponde con ninguna absorción característica.

### 3.3.4.2.2 Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear

Los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y de  $^{13}\text{C}$  mostraron señales concordantes con la constitución química en ambas series de polímeros. En la Figura [3.69] se muestra la asignación de las señales más representativas, tomando como ejemplo ilustrativo el nylon 2/12/2,10 (37.4% Gly). Los desplazamientos químicos correspondientes se hallan resumidos en la Tabla [3.49] para todos los polímeros estudiados de ambas series.

Mientras la glicina da lugar a señales simples, puesto que como ya se ha comentado siempre está ligada a una diamina y a un diácido, se observa un desdoblamiento en las señales correspondientes a los  $\alpha$ -metilenos de las unidades diamínicas y diacídicas. La integración de las señales observadas en los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  ha sido particularmente útil para determinar el porcentaje real de glicina en los polímeros. De esta forma, si  $I_1$  corresponde al área de la señal de los protones metilénicos de la glicina (señal a) e  $I_2$  corresponde al área global de los protones  $\alpha$ -metilénicos de la diamina y del diácido (señales  $b_1$ ,  $b_2$ ,  $c_1$  y  $c_2$ ), el porcentaje de glicina puede calcularse según:

$$\% \text{ Gly} = \frac{2I_1}{2I_1 + I_2} \times 100$$

**Tabla [3.49]. Desplazamientos químicos en RMN de  $^{13}\text{C}$  y  $^1\text{H}$  de los nylons 2/6/2,10 y 2/12/2,10 con defecto de glicina<sup>1</sup>.**

Polimero	x	y <sub>1</sub>	y <sub>2</sub>	a		b <sub>1</sub>		b <sub>2</sub>		c <sub>1</sub>		c <sub>2</sub>	
				$^{13}\text{C}$	$^1\text{H}$	$^{13}\text{C}$	$^1\text{H}$	$^{13}\text{C}$	$^1\text{H}$	$^{13}\text{C}$	$^1\text{H}$	$^{13}\text{C}$	$^1\text{H}$
N 2/6/2,10	173.20	183.10	-	4.36	45.27	3.47	43.21	-	-	2.64	36.79	-	-
N 2/6/2,10 (16.3% Gly)	170.06	-	179.13	4.36	45.61	3.48	43.26	3.62	44.75	2.64	36.15	2.78	37.34
N 2/6/2,10 (< 5% Gly)	-	-	181.63	4.36	-	-	-	3.61	44.71	-	-	2.77	35.54
N 2/12/2,10	173.50	183.18	-	4.36	45.24	3.46	43.78	-	-	2.60	36.92	-	-
N 2/12/2,10 (37.4% Gly)	173.51	183.19	-	4.36	45.22	3.46	43.79	3.56	45.22	2.60	36.91	2.76	35.64
N 2/12/2,10 (11.2% Gly)	173.51	183.18	181.39	4.36	45.17	3.46	43.70	3.56	45.20	2.55	36.91	2.75	35.58
N 12,10	-	-	181.45	-	-	-	-	3.54	45.23	-	-	2.70	35.61

<sup>1</sup> Se indican, a efectos de comparación, los desplazamientos correspondientes al nylon 12,10 y a los nylons secuenciales 2/6/2,10 y 2/12/2,10. Los desplazamientos están referenciados al TMS, utilizado como patrón interno.



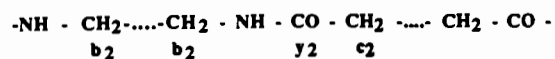
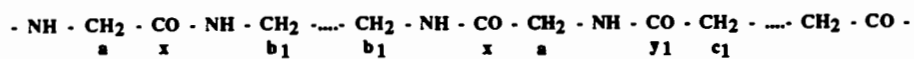
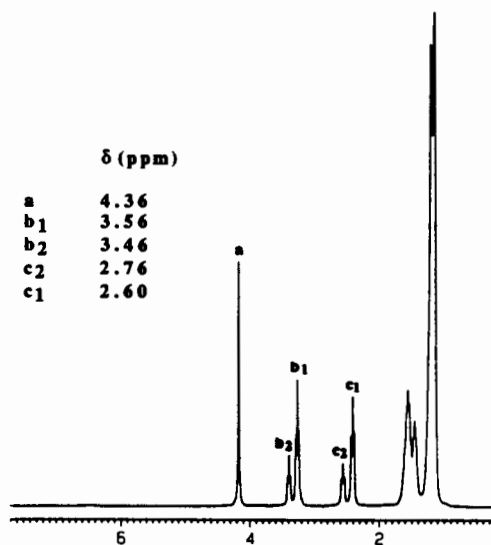
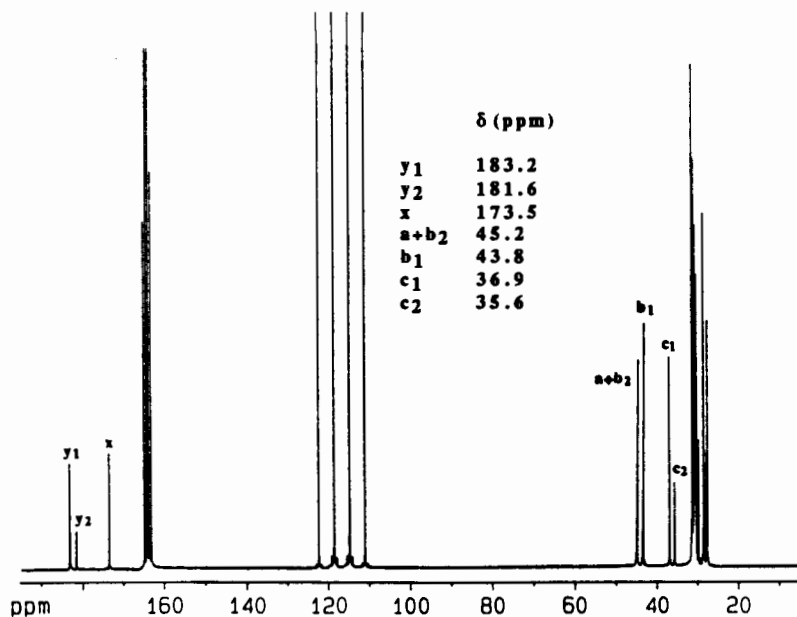


Figura [3.69]. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  y de  $^{13}\text{C}$  del nylon 2/12/2,10 con un 37.4% de glicina.

En los casos en los que se ha podido integrar por separado las señales desdobladas, se ha determinado también el contenido de glicina a partir de las intensidades  $I_3$ ,  $I_4$ ,  $I_5$  e  $I_6$  correspondientes respectivamente a las señales  $b_1$ ,  $b_2$ ,  $c_1$  y  $c_2$ :

$$\% \text{ Gly} = \frac{I_3}{2I_3 + I_4} \times 100 = \frac{I_5}{2I_5 + I_6} \times 100$$

De esta forma también se ha podido evaluar el contenido de glicina a partir de los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  y en concreto de la integración de las señales  $c_1$  y  $c_2$ .

En la Tabla [3.50] se indican los distintos porcentajes de glicina determinados experimentalmente. Puede observarse como los valores medidos son comparables. En el caso de los nylons 2/6/2,10 la incorporación de glicina es muy inferior a la esperada, pudiendo ser debido a una marcada diferencia entre las reactividades de los monómeros implicados. Las señales correspondientes a la glicina prácticamente no se aprecian en polímeros de hasta un 20% teórico de glicina (Figura [3.70]).

**Tabla [3.50]. Porcentajes de glicina de los nylons 2/6/2,10 y 2/12/2,10 estadísticos, determinados experimentalmente.**

Polímero	% teórico de glicina	% experimental de glicina			$^{13}\text{C}$
		(1)	$^1\text{H}$ (2)	(3)	
2/6/2,10	10	-	-	-	-
2/6/2,10	20	-	-	-	-
2/6/2,10	40	18.7	18.9	18.6	13.8
2/12/2,10	10	11.9	12.1	12.1	10.5
2/12/2,10	40	35.9	39.7	36.5	37.4

(1) A partir de las intensidades  $I_1$  e  $I_2$ .

(2) A partir de las intensidades  $I_3$  e  $I_4$ .

(3) A partir de las intensidades  $I_5$  e  $I_6$ .

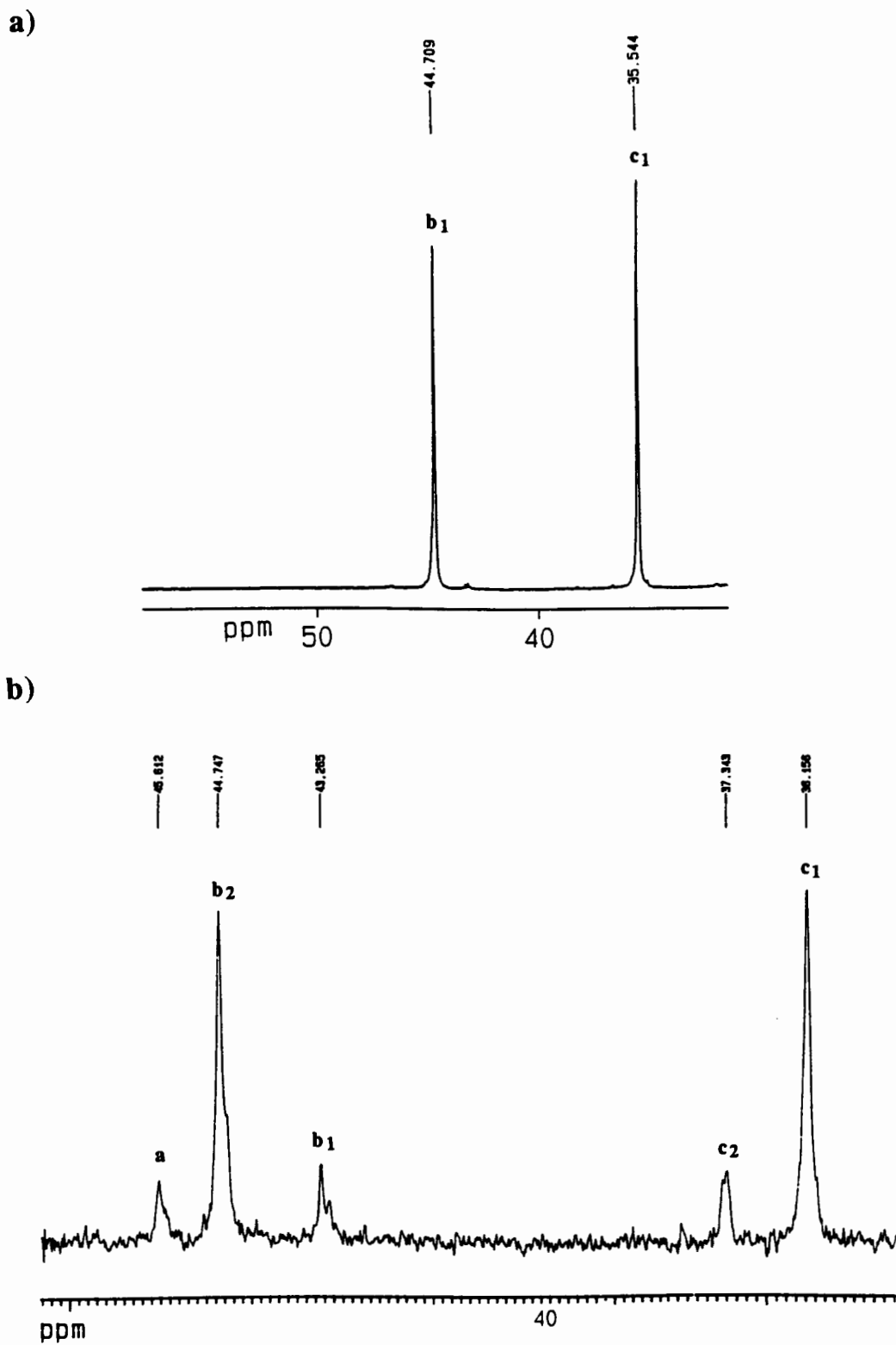


Figura [3.70]. Espectros expandidos de RMN de  $^{13}\text{C}$  de los nylons 2/6/2,10 con un porcentaje teórico del 20 % de glicina (a) y del 40% de glicina (b).

### 3.3.4.2.3 Análisis térmico

Se han realizado los cuatro barridos descritos en el caso de los nylons 2/6/2,10 y 2/12/2,10. En la Figura [3.71] se encuentran los termogramas correspondientes al primer calentamiento para los polímeros 2/6/2,10 y en la Figura [3.72] se recogen los termogramas de la serie de los polímeros 2/12/2,10.

Como puede observarse, todos los nylons de la serie 2/6/2,10 presentan picos de fusión simples, mientras que en el caso de los nylons de la serie 2/12/2,10 los picos de fusión son dobles. Tanto en una familia como en la otra las temperaturas de fusión de los nylons con defecto de glicina son menores que las correspondientes a los nylons secuenciales.

Los termogramas correspondientes a los nylons con un bajo contenido en glicina (<20%) se asemejan a los registrados para los respectivos nylons m,n. La temperatura de fusión decrece, sin embargo, como era de esperar. El termograma correspondiente al nylon 12,10 con un 37.4% de glicina es similar, en cambio, al del polímero secuencial 2/12/2,10.

En la tabla [3.51] se indican los datos calorimétricos correspondientes a los cuatro barridos realizados.

**Tabla [3.51]. Datos calorimétricos de los nylons 2/6/2,10 y 2/12/2,10 estadísticos<sup>a</sup>.**

Nylon	1 <sup>º</sup> calent.	1 <sup>º</sup> enfriam.	2 <sup>º</sup> calent.	2 <sup>º</sup> enfriam.
N 2/6/2,10 (<5% Gly) <sup>b</sup>	218.3	183.0	212.7	179.0
N 2/6/2,10 (16.3% Gly)	206.4 (22.5)	174.5 (-15.0)	201.6 (18.2)	168.8 (-14.8)
N 2/6/2,10	261.5 (39.9)	166.1 (-19.2)	241.9 (20.6)	-
N 12,10	188.0 (31.8)	167.0 (-21.7)	190.0 (27.6)	167.0 (-21.8)
N 2/12/2,10 (11.2% Gly)	173.4 (29.2)	160.2 (-13.0)	183.2 (27.9)	158.0 (-20.0)
N 2/12/2,10 (37.4% Gly)	240.1 (27.4)	169.1 (-24.7)	233.7 (26.6)	160.3 (21.7)
N 2/12/2,10	244.5 (38.4)	212.2 (-30.2)	238.2 (30.0)	164.75 (-22.2)

<sup>a</sup> Sólo se indica el pico de mayor temperatura (en °C). Entre paréntesis se indica la entalpía global (kJ/mol).

<sup>b</sup> En este caso no se puede dar el valor del calor de fusión en kJ/mol al no saberse con exactitud la proporción de glicina en el polímero.

En los nylons 2/6/2,10 se observa un desplazamiento hacia valores menores del punto de fusión correspondiente a muestras cristalizadas del fundido con respecto al punto de fusión de las muestras originales (alrededor de 6 °C).

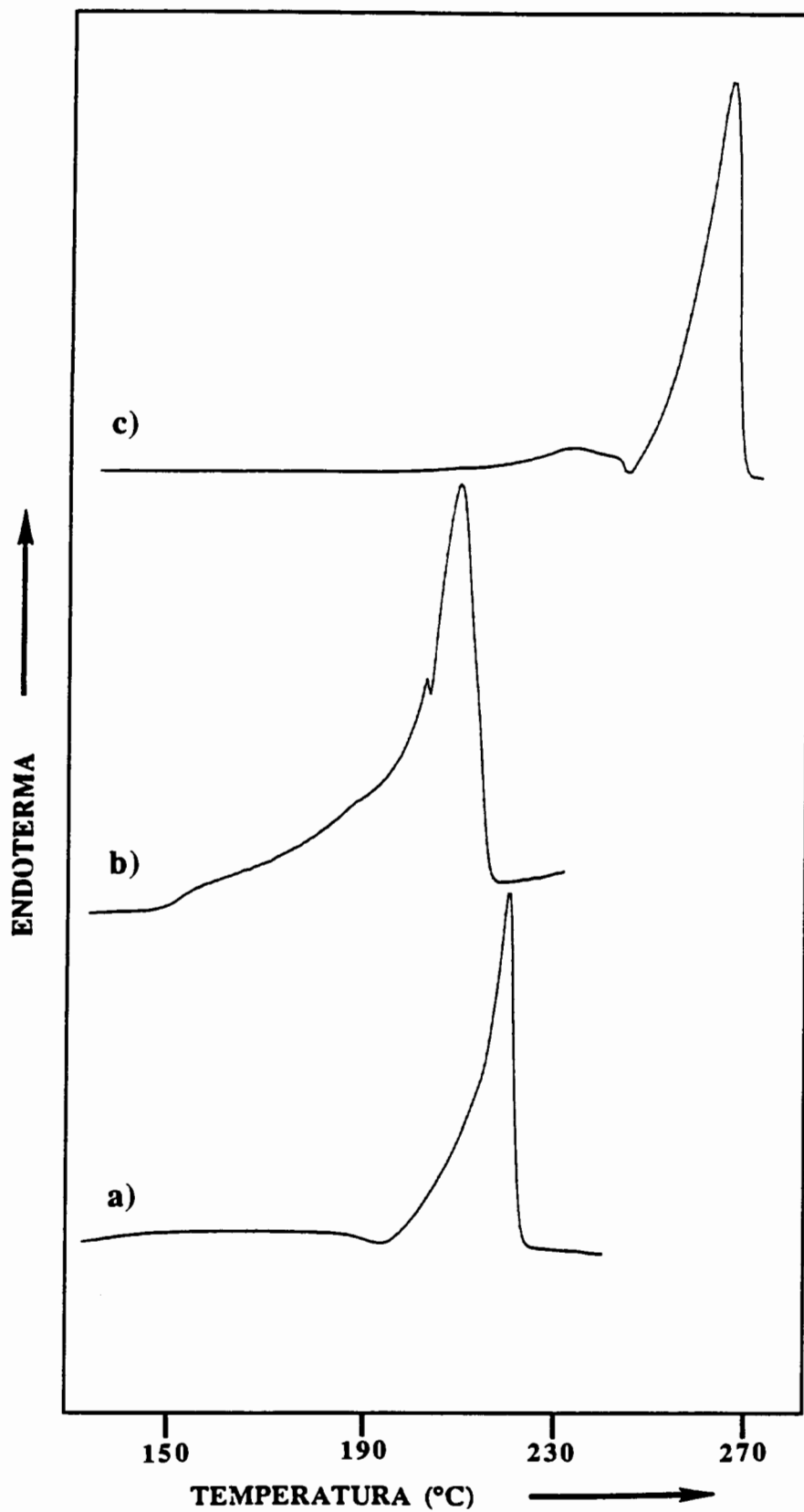


Figura [3.71]. Termogramas de los nylons 2/6/2,10 con defecto de glicina. a) Nylon 2/6/2,10 (<5% Gly), b) Nylon 2/6/2,10 (16.3% Gly) y c) Nylon 2/6/2,10

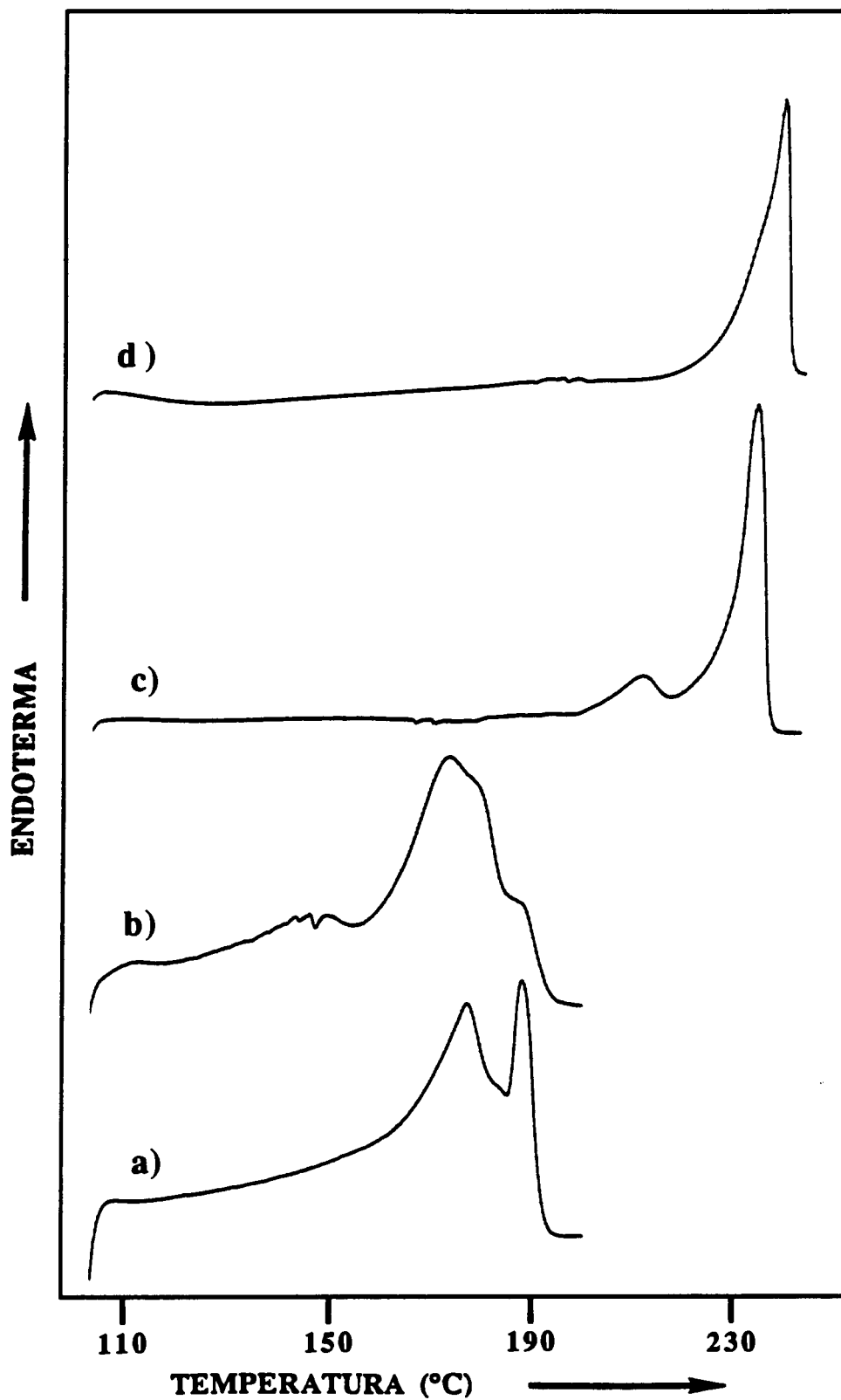


Figura [3.72]. Termogramas de los nylons 2/12/2,10 con defecto de glicina. a) Nylon 12,10, b) Nylon 2/12/2,10 (11.2% Gly), c) Nylon 2/12/2,10 (37.4% Gly) y d) Nylon 2/12/2,10.

Se han estimado también, las cristalinidades de las muestras cristalizadas en solución y del fundido (Tabla [3.52]), de la misma forma que se hizo para los copolímeros 2/n estadísticos. Como puede observarse en la Tabla la cristalinidad aumenta al hacerlo el contenido de glicina, aunque como ya se había comentado los valores son anormalmente elevados para los polímeros secuenciales.

**Tabla [3.52]. Cristalinidades de los nylons 2/6/2,10 y 2/12/2,10 estadísticos.**

Nylon	$\Delta H_f^{Med}$		$\Delta H_f^{Eq}$	$W_c$ %		S/F
	Solución	Fundido		Solución	Fundido	
N 2/6/2,10 (16.3% Gly)	22.5	18.2	50.5	44	36	0.82
N 2/6/2,10	39.9	20.6	32.8	82	63	0.77
N 12,10	31.8	27.6	81.8	39	34	0.87
N 2/12/2,10 (11.2% Gly)	29.2	27.9	73.4	39	38	0.97
N 2/12/2,10 (37.4% Gly)	27.4	26.6	53.7	51	49	0.96
N 2/12/2,10	38.4	30.0	42.2	87	68	0.78

### 3.3.4.3 Difracción de rayos X

El bajo porcentaje de glicina incorporado en los nylons 2/6/2,10 estadísticos sugiere que los mismos adoptan estructuras más cercanas a las formas laminares ( $\alpha$  o  $\beta$ ) propias del nylon 6,10 que a la estructura relacionada con la forma II de la poliglicina, observada en el correspondiente polímero secuencial.

Las difracciones de rayos X de polvo (Tabla [3.53]) confirman esta suposición, al ser siempre intensas las reflexiones correspondientes a los espaciados cercanos a 4.40 y 3.70 Å, típicos de las formas  $\alpha$  o  $\beta$ . Por otra parte, debe resaltarse que al aumentar el contenido de glicina se intensifica la reflexión observada a 4.15 Å, que puede ser indicativa tanto de una estructura  $\gamma$  como de una forma PG II, o también de un empaquetamiento desordenado de las cadenas moleculares. En todos los casos se observan reflexiones a espaciados superiores a 8 Å que no se relacionan con los característicos del nylon 6,10.

Las muestras obtenidas de los nylons 6,10 son difíciles de procesar, siendo las fibras obtenidas del fundido quebradizas y coloreadas. Los correspondientes diagramas de difracción de rayos X son pobres, observándose únicamente una reflexión meridional y dos ecuatoriales (Tabla [3.54]). La reflexión ecuatorial a 4.41 Å se observa

en las tres muestras estudiadas y es característica de las formas laminares  $\alpha$  o  $\beta$ . En cambio, la reflexión asociada a la separación interlaminar varía (3.70-4.03 Å), aumentando su espaciado conforme se incrementa el contenido de glicina en la muestra. Debe recordarse, sin embargo, que un proceso de annealing a alta temperatura puede cambiar los espaciados característicos de las formas  $\alpha$  de los nylons, al producirse variaciones en el empaquetamiento molecular. De esta forma, la reflexión de 3.70 Å es la más influenciada, pudiendo aumentar el espaciado hasta valores cercanos a 4.15 Å (Bellinger *et al.*, 1994).

Los diagramas de rayos X de polvo y de fibra de los nylons 2/6/2,10 estudiados se muestran en la Figura [3.73].

**Tabla [3.53]. Espaciados (Å) de difracción de rayos X de muestras en forma de polvo de los nylons 2/6/2,10 estadísticos.**

N 2/6/2,10 (< 5% Gly) <sup>a</sup>		N 2/6/2,10 (< 5% Gly) <sup>b</sup>		N 2/6/2,10 (16.3% Gly)	
Esp	Int <sup>c</sup>	Esp	Int <sup>c</sup>	Esp	Int <sup>c</sup>
15.69	f				
12.34	d			13.54	f
9.75	d				
8.45	f	8.45	md	8.45	n
4.41	mf	4.41	mf	4.41	mf
4.15	md	4.15	d	4.15	f
3.70	f	3.70	f	3.70	f

<sup>a</sup> Muestra correspondiente a un porcentaje teórico de glicina del 10%.

<sup>b</sup> Muestra correspondiente a un porcentaje teórico de glicina del 20%.

<sup>c</sup> Abreviaturas de intensidad: mf: muy fuerte, f: fuerte, n: normal y d: débil.

**Tabla [3.54]. Espaciados (Å) de difracción de rayos X de muestras en forma de fibra de los nylons 2/6/2,10 estadísticos.**

N 2/6/2,10 (< 5% Gly) <sup>a</sup>			N 2/6/2,10 (< 5% Gly) <sup>b</sup>			N 2/6/2,10 (16.3% Gly)		
Esp	Int <sup>c</sup>	Or <sup>d</sup>	Esp	Int <sup>c</sup>	Or <sup>d</sup>	Esp	Int <sup>c</sup>	Or <sup>d</sup>
8.45	f	M	8.45	f	M	10.10	f	M
4.41	f	E	4.41	f	E	4.41	f	E
			4.03	f	E	4.03	f	E
3.70	f	E						

<sup>a</sup> Muestra correspondiente a un porcentaje teórico de glicina del 10%.

<sup>b</sup> Muestra correspondiente a un porcentaje teórico de glicina del 20%.

<sup>c</sup> Abreviaturas de intensidad: mf: muy fuerte, f: fuerte, n: normal y d: débil.

<sup>d</sup> Abreviaturas de orientación: M: meridiano y E: ecuatorial.



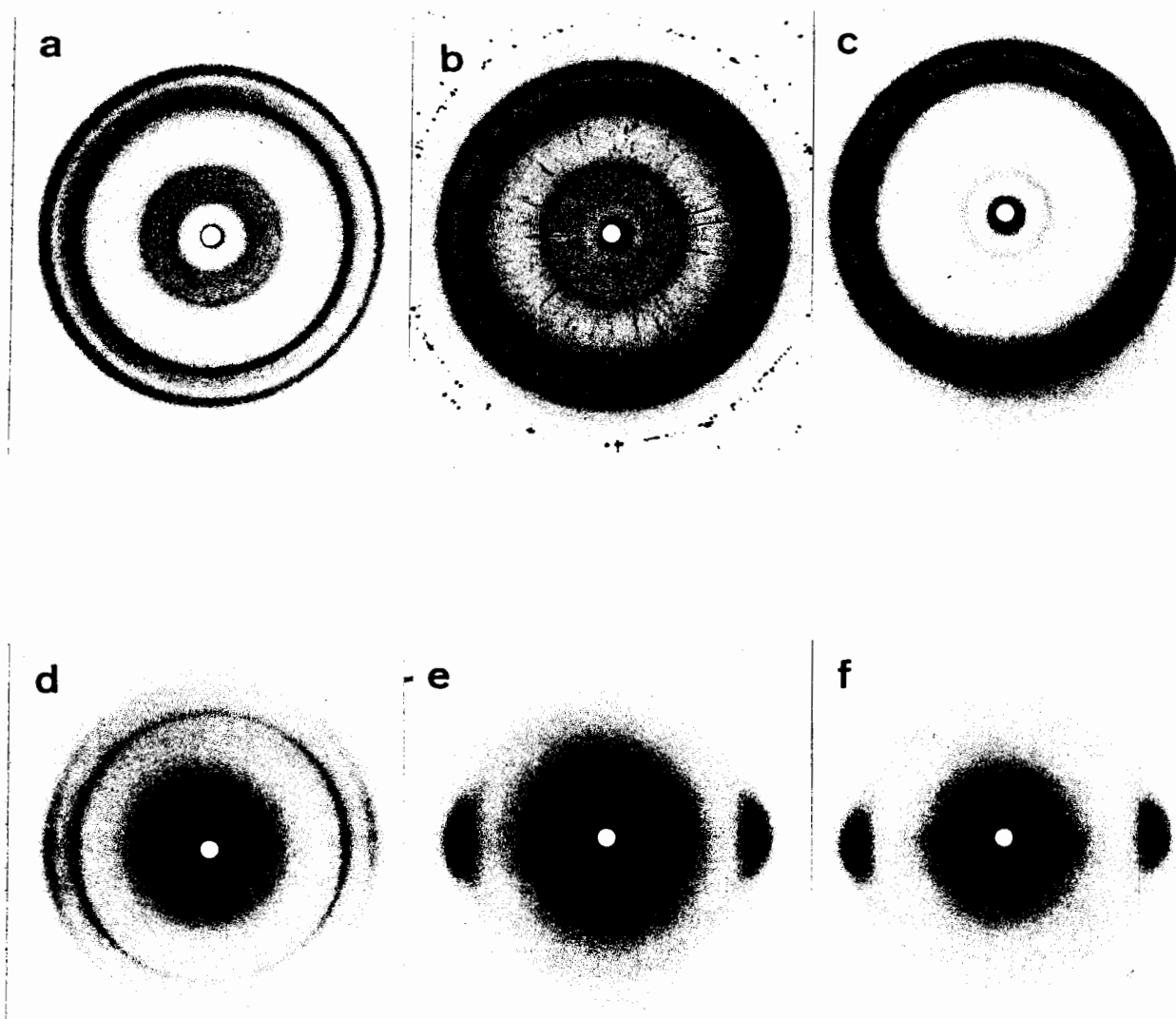


Figura [3.73]. Diagramas de difracción de rayos X de los nylons 2/6/2,10 con defecto de glicina. Muestras en polvo: a) Nylon 2/6/2,10 (10% Gly), b) Nylon 2/6/2,10 (20% Gly) y c) Nylon 2/6/2,10 (40% Gly). Muestras en fibra: d) Nylon 2/6/2,10 (10% Gly), e) Nylon 2/6/2,10 (20% Gly) y f) Nylon 2/6/2,10 (40% Gly). Los porcentajes indicados entre paréntesis corresponden, en este caso, a los valores teóricos.

La Tabla [3.55] muestra los espaciados observados en las difracciones de polvo de los nylons 2/12/2,10 con defecto de glicina, y se comparan con las características de los nylons 12,10 y 2/12/2,10. Los diagramas de difracción se muestran en la Figura [3.74].

**Tabla [3.55]. Espaciados (Å) de difracción de rayos X de muestras en polvo de los nylons 2/12/2,10 con defecto de glicina.**

N 12,10		N 2/12/2,10 (11.2% Gly)		N 2/12/2,10 (37.4% Gly)		N 2/12/2,10	
Esp	Int <sup>a</sup>	Esp	Int <sup>a</sup>	Esp	Int <sup>a</sup>	Esp	Int <sup>a</sup>
23.07	m					34.4	m
14.08	md	14.10	md	17.06	m	17.14	mf
11.59	d	11.59	m	11.54	md	11.51	m
7.62	d					8.27	md
						6.90	d
4.44	mf	4.44	mf			4.45	d
		4.14	n	4.14	n	4.15	mf
3.75	f	3.75	f			3.72	d

<sup>a</sup> Abreviaturas de intensidad: mf: muy fuerte, f: fuerte, n: normal y d: débil.

<sup>b</sup> Abreviaturas de orientación: M: meridiano y E: ecuatorial.

Las muestras de estos nylons pueden procesarse fácilmente, obteniéndose fibras a partir del fundido que pueden estirarse entre un 200 y un 300%. En las Figuras [3.75] y [3.76] se muestran los respectivos diagramas de difracción. En este caso se observa un alto grado de orientación, siendo de destacar el diagrama del nylon 2/12/2,10 (37.4% Gly) en el que se pueden apreciar reflexiones fuera del meridiano.

Los datos de difracción de rayos X tanto de polvo como de fibra (Tablas [3.55], [3.56] y [3.57]) muestran una similitud estructural entre el nylon 2/12/2,10 (11.2% Gly) y el nylon 12,10, por una parte y entre el nylon 2/12/2,10 (37.4% Gly) y el nylon 2/12/2,10, por otra. Es de destacar que la existencia de una cierta proporción de defectos de glicina en un nylon 2/12/2,10 puede mejorar la procesabilidad del material, rebajando su punto de fusión y aumentando su capacidad de extensión, sin modificar considerablemente su estructura. En este sentido se compara en la Figura [3.76] los diagramas de fibra de los nylons 2/12/2,10 y 2/12/2,10 (37.4% Gly), presentando sorprendentemente éste último las mejores características.

**Tabla [3.56]. Espaciados (Å) de difracción de rayos X, de muestras en forma de fibra, del nylon 2/12/2,10 (11.2 % Gly) y del nylon 12,10.**

N 12,10			N 2/12/2,10 (11.2% Gly)		
Esp	Int <sup>a</sup>	Or <sup>b</sup>	Esp	Int <sup>a</sup>	Or <sup>b</sup>
13.73	mf	M	13.70	f	M
9.30	m	M	9.00	d	M
6.99	d	M	6.82	md	M
5.63	md	M	5.61	d	M
4.40	mf	E	4.07	mf	E
3.80	mf	E	3.76	mf	E
2.42	mf	E			
2.30	f	M			
2.24	f	offM			

<sup>a</sup> Abreviaturas de intensidad: mf: muy fuerte, f: fuerte, m: medio y d: débil.

<sup>b</sup> Abreviaturas de orientación: M: meridiano, off M: off Meridiano y E: ecuatorial.

**Tabla [3.57]. Espaciados (Å) de difracción de rayos X, de muestras en forma de fibra, del nylon 2/12/2,10 y del 2/12/2,10 (37.4 % Gly).**

Indice	2/12/2,10			2/12/2,10 (37.4% Gly)			Teórico <sup>c</sup>
	Esp.	Int <sup>a</sup>	Or <sup>b</sup>	Esp.	Int <sup>a</sup>	Or <sup>b</sup>	
006	17.1	mf	M	17.1	mf	M	17.15
009	11.4	m	M	11.4	mf	M	11.43
0012	8.40	d	M	8.32	m	M	8.57
0015	6.82	md	M	6.82	m	M	6.86
0021				4.95	m	M	4.90
100	4.15	mf	E	4.15	mf	E	4.15
0027				3.85	m	M	3.81
0030				3.49	m	M	3.43
0033				3.16	m	offM	3.12
0036				2.90	md	M	2.86
110				2.38	m	E	2.40
0048				2.17	m	offM	2.14

<sup>a</sup> Abreviaturas de intensidad: mf: muy fuerte, f: fuerte, m: medio y d: débil.

<sup>b</sup> Abreviaturas de orientación: M: meridiano, off M: off Meridiano y E: ecuatorial.

<sup>c</sup> En base a una celdilla de parámetros: a= b=4.79Å, c=102.9Å, α=β=90° y γ=120°.

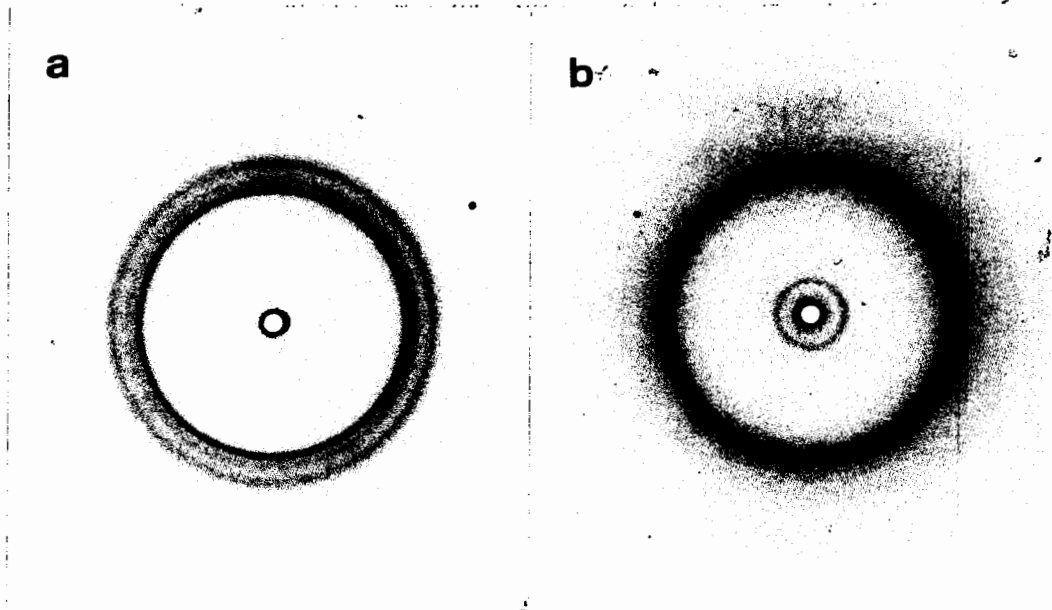


Figura [3.74]. Diagramas de difracción de rayos X de muestras en polvo:  
a) Nylon 2/12/2,10 (11.2% Gly)  
b) Nylon 2/12/2,10 (37.4% Gly).

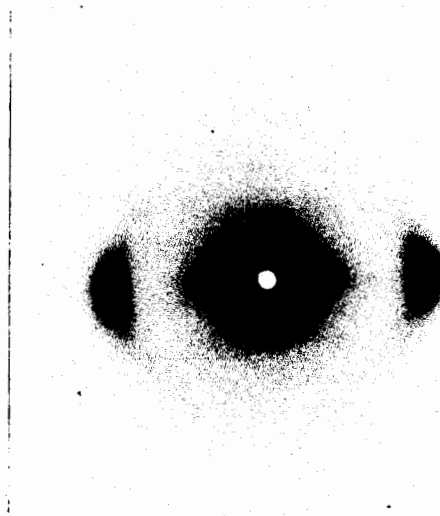


Figura [3.75]. Diagrama de difracción de rayos X de la fibra del nylon 2/12/2,10 (11.2% Gly).

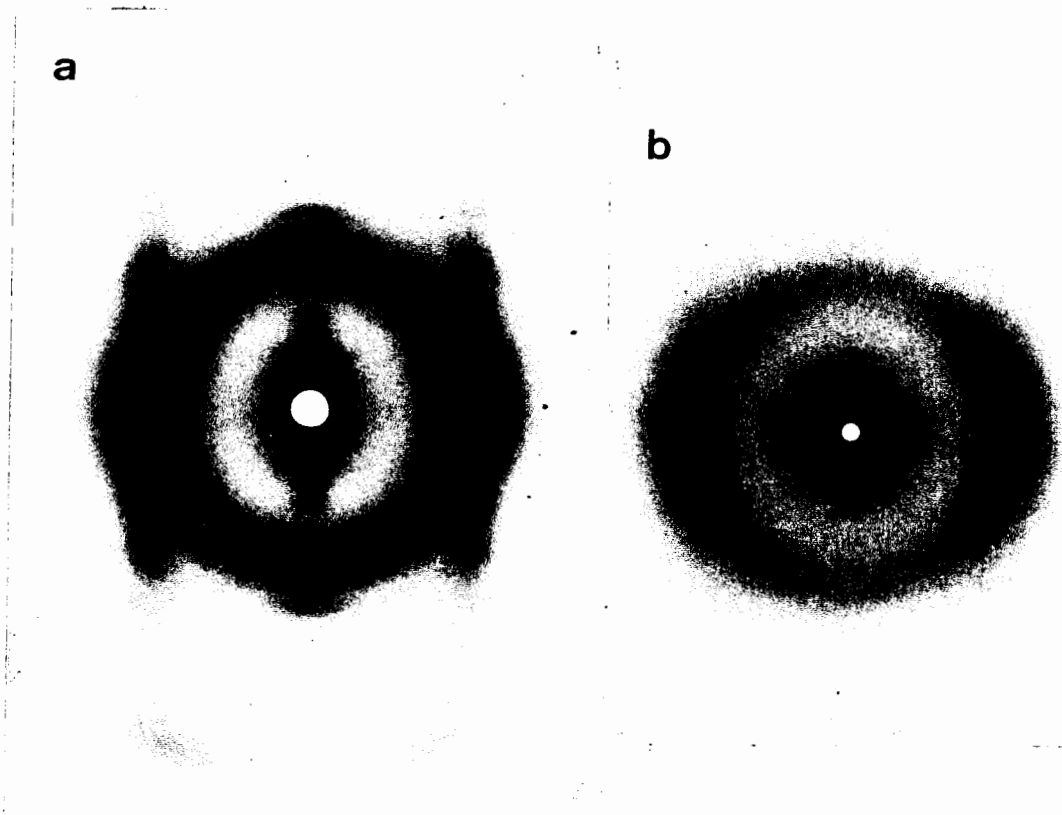


Figura [3.76]. Diagrama de difracción de rayos X de las fibras de los nylons:  
a) 2/12/2,10 (37.4% Gly) y b) 2/12/2,10.