

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA

**ESTUDIO ESTRUCTURAL DE NYLONS
N, 2/N Y N,N+2**

Autor: Marta M^a Bermúdez Hermida
Director: Sebastián Muñoz Guerra

Barcelona, diciembre de 1998

Agradecimientos:

En primer lugar quiero expresar mi más sincero agradecimiento al Dr. Sebastián Muñoz Guerra por permitir mi incorporación al grupo de investigación que dirige en el Departamento de Ingeniería Química de la E.T.S de Ingenieros Industriales de Barcelona. Ello me ha permitido realizar el presente trabajo. Su dirección y consejos, tanto durante la realización de la parte experimental como durante la elaboración de esta memoria, han sido fundamentales para la consecución de los resultados obtenidos.

Al Dr. Jordi Puiggalí le agradezco haberme iniciado en la parte experimental de este trabajo, y su contribución al mismo. Su ayuda y su colaboración durante todos estos años han sido inestimables.

Quiero agradecer a la Dra. M^a Teresa Casas su asesoramiento y su buena disposición en la resolución de los problemas relativos a la microscopia electrónica. Siempre he encontrado en ella apoyo y amistad.

A los Dres. Lourdes Campos y Joaquim Lloveras les agradezco la ayuda prestada en todo momento en lo concerniente a la difracción de rayos-X.

También agradezco al Dr. Carlos Alemán y a Salvador León su contribución a los cálculos energéticos de este trabajo. Al Dr. Antxon Martínez de Iarduya le agradezco su aportación en la espectroscopia de RMN.

A Joaquim Subirats le doy las gracias por su gran ayuda y sus sabios consejos en la elaboración del material fotográfico de esta Tesis. Al Dr. Jordi Bou le agradezco la cesión de muestras y su ayuda en los trabajos de síntesis, en los cuales he de mencionar y agradecer también la ayuda recibida de los Dres. Xavier Vidal y Pancho López-Carrasquero.

Quiero agradecer a la Dra. Montse García, al Dr. Iñaki Iribarren y a la Dra. Concha Herranz la amistad y ayuda que me han prestado durante todos estos años y con la que siempre espero seguir contando. No quiero olvidarme de la Dra. Juana Eva Aceituno en quién siempre que lo necesité encontré ayuda.

No quiero dejar de mencionar a todos mis compañeros del grupo, los Dres. Luis Bilurbina, Alfonso Rodríguez y Abdel Ala y los que actualmente realizan sus Tesis Doctorales: Celia, Doris, David, M^a Antonia, Marga, José, Pancho, Graciela y Darwin.

Por último he de agradecer a mis padres las facilidades que me dieron para que estudiara y la confianza que siempre depositaron en mí. Y a José, Marta y Javier cuyo apoyo y cariño en todos estos años me ayudaron a superar los momentos difíciles. Sin ellos, la culminación de este trabajo no hubiera sido posible.

A mis padres

A José, Marta y Javier

INDICE

INDICE

I.- INTRODUCCION.....	3
I.1.- Las poliamidas	6
I.1.1.- Constitución y clasificación.....	7
I.1.2.- Propiedades	9
I.1.3.- Estructuras cristalinas.....	10
I.1.3.1.- Estructuras cristalinas en los polipéptidos	10
I.1.3.2.- Estructuras cristalinas de las poliamidas alifáticas	18
I.1.4.- Morfologías cristalinas en poliamidas	29
I.1.4.1.- Monocristales y esferulitas	29
I.1.4.2.- El plegamiento molecular	32
I.2.- Objetivos del trabajo	33
II.- MATERIALES Y METODOS.....	37
II.1.- Materiales e instrumentación	39
II.1.1.- Reactivos y disolventes.....	39
II.1.2.- Instrumentación	39
II.2.- Métodos generales	41
II.2.1.- Espectroscopía infrarroja (IR).....	42
II.2.2.- Determinación de pesos moleculares.....	42
II.2.3.- Determinación de densidades.....	47
II.2.4.- Espectroscopía de resonancia magnética molecular (RMN).....	48

II.3.- Métodos de análisis estructural.....	49
II.3.1.- Calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	49
II.3.2.- Difracción de rayos X.....	50
II.3.2.1.- Instrumentación y registro.....	51
II.3.2.2.- Tipos de diagramas.....	54
II.3.3.- Microscopia electrónica.....	56
II.3.3.1.- Instrumentación y registro.....	57
II.3.3.2.- Preparación de muestras para observación en campo claro.....	60
II.3.3.3.- Preparación de muestras para difracción de electrones.....	63
III.- RESULTADOS.....	65
III.1.- Nylon 12.....	67
III.1.1.- Antecedentes.....	67
III.1.2.- Análisis estructural.....	69
III.1.2.1.- Difracción de rayos X.....	70
III.1.2.2.- Microscopia electrónica.....	73
III.1.2.3.- Calorimetría de las formas α y γ	79
III.1.2.4.- Discusión de los resultados.....	82
III.1.3.- Conclusiones.....	83
III.2.- Nylon 16.....	85
III.2.1.- Síntesis y caracterización.....	85
III.2.1.1.- Experimental.....	85
III.2.1.2.- Discusión de los resultados.....	93
III.2.2.- Análisis estructural.....	96

III.5.1.- Antecedentes.....	166
III.5.2.- Análisis estructural.....	169
III.5.2.1.- Difracción de rayos X	169
III.5.2.2.- Microscopia electrónica	170
III.5.2.3.- Cocrystalización de los nylons 4,6 y 5.....	177
III.5.2.4.- Discusión de los resultados	188
III.5.3.- Conclusiones.....	192
III.6.- Nylons (n,n+2)	194
III.6.1.- Antecedentes.....	194
III.6.2.- Síntesis y caracterización	196
III.6.2.1.- Experimental	196
III.6.2.2.- Discusión de los resultados	198
III.6.3.- Análisis estructural de los nylons 6,8 y 8,10	207
III.6.3.1.- Nylon 6,8. Difracción de rayos X	207
III.6.3.2.- Nylon 6,8. Microscopia electrónica	208
III.6.3.3.- Nylon 8,10. Difracción de rayos X	212
III.6.3.4.- Nylon 8,10. Microscopia electrónica	213
III.6.3.5.- Discusión de los resultados	217
III.6.4.- Análisis estructural de los nylons 3,5 y 5,7	219
III.6.4.1.- Nylon 3,5. Difracción de rayos X	219
III.6.4.2.- Nylon 3,5. Microscopia electrónica	220
III.6.4.3.- Nylon 5,7. Difracción de rayos X	224
III.6.4.4.- Nylon 5,7. Microscopia electrónica	225

	Indice
III.2.2.1.- Difracción de rayos X	96
III.2.2.2.- Microscopia electrónica	98
III.2.2.3.- Discusión de los resultados	102
III.2.3.- Conclusiones	105
III.3.- Nylon 2/12.....	106
III.3.1.- Antecedentes.....	106
III.3.2.- Síntesis y caracterización	114
III.3.2.1.- Experimental	114
III.3.2.2.- Discusión de los resultados	117
III.3.3.- Análisis estructural.....	124
III.3.3.1.- Difracción de rayos X	124
III.3.3.2.- Microscopia electrónica	129
III.3.3.3.- Discusión de los resultados	136
III.3.4.- Conclusiones.....	145
III.4.- Nylon 2/16.....	147
III.4.1.- Síntesis y caracterización	147
III.4.1.1.- Experimental	147
III.4.2.- Análisis estructural.....	153
III.4.2.1.- Difracción de rayos X	153
III.4.2.2.- Microscopia electrónica	156
III.4.2.3.- Discusión de los resultados	161
III.4.3.- Conclusiones.....	164
III.5.- Nylon 4,6.....	166

III.6.4.5.- Discusión de los resultados	228
III.6.5.- Conclusiones	231
IV.- CONCLUSIONES GENERALES	235
V.- BIBLIOGRAFIA	241

ABREVIATURAS UTILIZADAS

Z:	Benciloxicarbonilo
DCHA:	Diciclohexilamina
DCCI:	Diciclohexilcarbodiimida
DCU:	Diciclohexilurea
Gly:	Glicilo
Pcp:	Pentaclorofenilo
Ts:	Tosilo ó p-toluensulfonilo
TMS:	Trimetilsililo
AcH:	Acido acético
DCA:	Acido dicloroacético
TFA:	Acido trifluoroacético
CDCl₃:	Cloroformo deuterado
DCM:	Diclorometano
DMFA:	Dimetilformamida
DMSO:	Dimetilsulfóxido
Py:	Piridina
THF:	Tetrahidrofurano
TEA:	Trietilamina