UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA

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

Autor: Marta Mª Bermúdez Hermida
Director: Sebastián Muñoz Guerra

Barcelona, diciembre de 1998

II.- MATERIALES Y METODOS

II.1.- Materiales e instrumentación

II.1.1.- Reactivos y disolventes

Los reactivos y disolventes utilizados a lo largo de este trabajo son todos de grado analítico o superior. En los casos de disolventes que requirieron purificación o secado se siguieron los métodos descritos en el Organic Solvents (Riddick y Bunger, 1970). A continuación se describen los tratamientos seguidos con algunos productos.

Trietilamina (TEA) (Merck): Se destila sobre ninhidrina, se recoge la fracción a partir de 75°C y se guarda sobre tamiz molecular.

Eter dietílico P.A. (Panreac, agua <0.01%): Se trata sobre sodio hilado.

Dimetilsulfóxido (DMSO) P.A. (Merck): Destilado sobre CaH_2 a presión reducida y almacenado sobre tamiz molecular.

Diclorometano (DCM) P.A. (Merck): Se agita sobre disolución de Na_2CO_3, se filtra y se seca con $CaCl_2$. Se destila fraccionadamente recogiéndose la fracción de 39-40°C.

Nylon 12 suministrado por Aldrich.

Nylon 4,6 suministrado por DSM (Holanda).

8-ciclohexadecen-1-ona suministrada por Aldrich.

Todos los demás disolventes empleados en las síntesis y en las cristalizaciones de los polímeros fueron utilizados tal y como habían sido suministrados comercialmente por Merck, Panreac, Fluka y Aldrich.

II.1.2.- Instrumentación

-Los análisis elementales se realizaron en el Servicio de Microanálisis del CID del CSIC de Barcelona.

-Los puntos de fusión de productos intermedios se determinaron en un aparato Gallenkamp de tubo capilar.

-Las destilaciones a presión reducida, realizadas para la purificación de alguno de los productos, se llevaron a cabo en un horno de bolas Büchi GKR-50.

-Las viscosidades intrínsecas se han determinado en viscosímetros Cannon-Ubbelohde CUSMU 100, 150 y 200 termostatizados a 25°C.

-Se utilizaron cromatofolios Merck de gel de sílice 60 F254 para la realización de la cromatografía en capa fina.

-Los análisis de GPC se llevaron a cabo en un GPC de Waters Associates, utilizando como detector un refractómetro diferencial. Las columnas son Polymer Laboratories de estireno-divinilbenceno con un intervalo de exclusión de 10^3-10^4 nm. Para calibrar se usaron estándares de polietileno.

-Para la visualización por microscopia óptica se han utilizado microscopios Nikon Labophot y Zeiss WL de luz polarizada. Se emplearon objetivos acromáticos CF-DL 10x, 20x, 40x.

-Los espectros de infrarrojo se han realizado en un espectrofotómetro Perkin-Elmer 783 o en un FTIR Perkin-Elmer 2000, ambos equipados con estación de datos.

-La centrifugación de las muestras de cristalización se llevó a cabo en una centrífuga SORWALL RC-5B de Dupont Instruments.

-Los espectros de RMN de ^{13}C y ^{1}H se obtuvieron en un aparato Bruker AMX300.

-Los análisis térmicos (DSC) se realizaron en un calorímetro diferencial de barrido Perkin-Elmer DSC-4 equipado con una estación de datos TADS (Thermal Analysis Data Station).

-Los estudios de difracción de rayos-X se han realizado con cámaras Warhus (W.H. Warhus, Willmington, Delaware, USA). Para el registro fotográfico de los diagramas de difracción se utilizó film Kodak DEF-5. Para la correcta ubicación de las muestras en el colimador se ha utilizado un proyector de perfiles Nikon GC equipado con objetivos de 10, 20 y 50 aumentos.

-La microscopia electrónica se realizó en un microscopio electrónico de transmisión Philips EM 301. Para el registro fotográfico se utilizaron películas Kodak 4489 en los registros de la morfología cristalina, y Kodak TRI X en el registro de los diagramas de difracción de electrones. En campo claro se emplearon aumentos comprendidos entre ~2000 y 10000. El aumento final de la micrografía se indica sobre ella mediante una barra que corresponde a 1μm.

-Las muestras para el estudio por microscopia electrónica se han preparado en un evaporador BALZERS BAE 080T. Las muestras se depositan en rejillas de cobre de 3 mm de diámetro y contienen unas 300 ó 400 ventanas, previamente recubiertas con un film de carbono.

II.2.- Métodos generales

Durante las síntesis se llevó a cabo un seguimiento de las reacciones, así como de la pureza de los productos mediante la cromatografía en capa fina. Como eluyente se empleó una mezcla cloroformo/ metanol/ ácido acético (90/5/3).

El revelado de placas se realizó del siguiente modo:

i) Exposición bajo luz UV de 250nm. Detección de aromáticos y dobles enlaces conjugados.

ii) Pulverización con ninhidrina (disolución en acetona al 0,2%). Se detectan aminas primarias, después de calentar a 110°C durante 3 minutos (coloración violácea).

iii) Pulverización con HBr/ácido acético (10% v/v). Cuando las aminas no están libres, no son detectadas por la ninhidrina, es necesario entonces romper el enlace al que están unidas lo que se consigue con una pulverización con HBr en ácido acético glacial. Tras calentar a 110°C durante 3 minutos se detectan los grupos amino primarios por la presencia de color violeta.

II.2.1.- Espectroscopia infrarroja (IR)

El espectro infrarrojo es una propiedad característica de un compuesto orgánico y puede emplearse para ayudar a determinar su identidad. Es una técnica muy importante en la caracterización de polímeros y concretamente en nuestro caso en la caracterización de poliamidas.

Las bandas de absorción características que aparecen en los espectros IR de las poliamidas son:

- ***Amida A*** : 3280 cm^{-1}. Esta banda proviene del primer estado de excitación de la vibración de tensión del NH.

- ***Amida B*** : 3090 cm^{-1}. Resonancia entre la tensión NH y el segundo estado de excitación de la vibración de la amida II.

- ***Amida I*** : 1650 cm^{-1}. Surge de la combinación entre la tensión del C=0 (80%) y la vibración de flexión del N-H (10%) y la tensión del NH (10%).

- ***Amida II*** : 1550 cm^{-1}. Combinación de la vibración de tensión del C-N (40%) y la vibración de flexión del N-H (60%).

- ***Amida V***: 725 cm^{-1}. Flexión del N-H fuera del plano.

- ***Vibración de los CH_2***: 2940 cm^{-1} (tensión simétrica del CH), 2860 cm^{-1} (tensión asimétrica del C-H) y 1460 cm^{-1} (flexión asimétrica del C-H).

Los espectros de IR de las diferentes poliamidas estudiadas se han realizado en pastillas de KBr o bien en films obtenidos por evaporación de una disolución del polímero.

II.2.2.- Determinación de pesos moleculares

Debido a las características de síntesis, los polímeros presentan heterogeneidad de tamaño y por tanto de peso molecular.

Se pueden definir tres tipos de pesos moleculares promedios:

$$\overline{M}_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i}$$

$$\overline{M}_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i} = \frac{\sum_i w_i M_i}{\sum_i w_i}$$

$$\overline{M}_v = \left[\frac{\sum_i NiMi^{1+a}}{\sum_i NiMi} \right]^{1/a}$$

Siendo N_i el número de moléculas; M_i el peso molecular de cada una de ellas y w_i el peso de las especies con peso M_i. Para calcular el peso molecular *promedio en número* $\overline{M}_n$ se requieren métodos que cuenten el número de moléculas de cada especie. Entre ellos fundamentalmente están los métodos basados en propiedades coligativas: osmometría, presión de vapor, incremento en el punto de ebullición y descenso en el punto de fusión. Otro método válido es el del análisis de los grupos terminales. Son métodos poco sensibles y sólo válidos para pesos moleculares moderados.

Para la determinación del peso molecular *promedio en peso* $\overline{M}_w$ fundamentalmente se utilizan técnicas de difusión tales como difusión de la luz y difusión de neutrones a bajo ángulo. Son métodos válidos para polímeros de alto peso molecular pero laboriosos, y en la mayoría de los casos, caros.

El peso molecular *promedio viscosimétrico* $\overline{M}_v$ requiere una técnica mucho más sencilla para su determinación: la medida de las viscosidades de disoluciones de polímeros. Siendo esta la técnica utilizada mayoritariamente en la determinación de

pesos moleculares en este trabajo, la describiremos con cierto detalle. La relación que existe entre los tres pesos moleculares promedio mencionados, se muestra en la función de distribución representada en la Figura II.1.

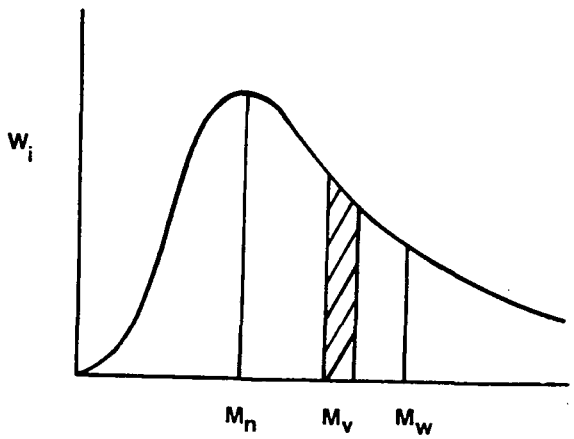

Figura II.1. Relación entre los diferentes pesos moleculares promedios.

Viscosimetría

Mediante la técnica de viscosimetría podemos determinar por aproximación el peso molecular promedio viscosimétrico. Esta técnica consiste en determinar las η de disoluciones de polímeros. Hay diferentes definiciones de viscosidad:

Viscosidad relativa: $\eta_{rel} = \eta / \eta_o$

Viscosidad específica: $\eta_{esp} = \eta / \eta_o - 1 = \eta_{rel} - 1$

Viscosidad reducida: $\eta_{red} = (\eta / \eta_o - 1) / c = (\eta_{rel} - 1) / c$

Viscosidad inherente: $\eta_{inh} = \ln \eta_{rel} / c$

Viscosidad intrínseca: $[\eta] = \lim_{c \to o} (\eta_{esp} / c) = \lim_{c \to 0} (\ln \eta_{rel} / c)$

Donde η y η_o son la viscosidad del polímero y del disolvente respectivamente, y c es la concentración del polímero.

La viscosidad intrínseca está relacionada con el peso molecular promedio mediante la ecuación de Mark-Houwink:

$$[\eta] = K M_V^a$$

donde K y a son constantes que deben determinarse experimentalmente y que dependen del tipo de polímero. Como la determinación de estas constantes no siempre es posible (es el caso de polímeros nuevos), los pesos moleculares se calculan por aproximación, utilizando valores de K y a de polímeros que son semejantes.

El cálculo de la viscosidad intrínseca se lleva a cabo experimentalmente por extrapolación de los valores obtenidos para diferentes concentraciones de la η_{red}. Estas viscosidades reducidas se determinan comparando el tiempo (t) requerido para que un volumen determinado de disolución de polímero pase a través de un tubo capilar con el tiempo de flujo requerido por el disolvente (t_0). La relación correspondiente es:

$$\eta_{red} = [(t - t_0)/(t_0 \times c)]$$

Se puede calcular con una única disolución, cuando en el polímero se da una relación lineal entre c y η_{rel}/c, mediante el denominado método "one-point":

$$[\eta] = 2 (\eta_{esp} - \ln \eta_{rel})^{1/2}/c$$

En el presente trabajo se ha utilizado como disolvente en la mayoría de los casos el ácido dicloroacético. Las concentraciones variaron entre 1 g/dL y 0,25 g/dL. Representados gráficamente los valores de η_{rel} frente a las c, se extrapoló a c = 0 y se obtuvieron los valores de $[\eta]$.

En la Figura II.2 se muestra el esquema de un viscosímetro Cannon-Ubbelohde. Este posee tres ramas. La rama capilar tiene dos señales entre las que se deja fluir el líquido. La rama de carga tiene un ensanchamiento que permite efectuar disoluciones en el propio viscosímetro. La tercera rama sirve para establecer la presión atmosférica en el extremo inferior del capilar y hace que el flujo sea independiente de la cantidad de líquido del viscosímetro.

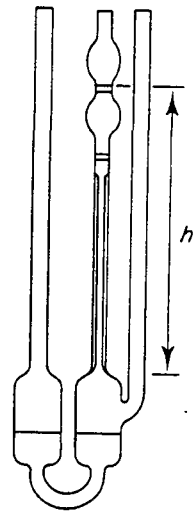

Figura II.2. Viscosímetro Cannon-Ubbelohde.

En el caso del nylon 2/12 y 12 y del nylon 2/16 y 16 los pesos moleculares se obtuvieron comparando con las gráficas de [η] frente a $\overline{M}_v$ de los nylons 7 y 11 (Coutin, 1973). Para los nylons n,n+2 se utilizó la ecuación del nylon 6,6 (Elias y Schumacher, 1964):

$$\lg([\eta] - 0{,}5) = -0{,}453 + 0{,}551 \lg M$$

$$[\eta] = mL/g$$

Cromatografía de permeabilidad en gel (GPC)

La cromatografía de permeabilidad en gel (GPC) es una técnica cromatográfica, la cual usa partículas de geles no-iónicos altamente porosos para el fraccionamiento de polímeros polidispersos en disolución. Se sabe que es el volumen hidrodinámico de la molécula el que gobierna la separación y no el peso molecular.

El concepto general del mecanismo de fraccionamiento es que las moléculas más grandes de soluto no pueden penetrar en los poros de las partículas del gel y entonces son eluidas rápidamente (su volumen de retención es pequeño), mientras que las moléculas más pequeñas son retenidas en los intersticios de las partículas de gel y

entonces requieren más tiempo para ser eluidas (su volumen de retención es grande). El coeficiente de distribución en GPC se define como:

$$k = V_{Si} / V_S$$

V_{Si} es el volumen de los poros de las partículas accesibles por el componente i con un tamaño molecular determinado.

V_S es el volumen de la fase estacionaria (volumen de todos los poros de las partículas).

El valor de k depende del tamaño molecular y puede variar entre cero (para componentes cuyo tamaño sea mayor que el mayor de los poros) y la unidad (para componentes cuyo tamaño es menor que el menor de los poros).

Para lograr la separación de muestras en función de sus tamaños moleculares, se realiza una inyección del polímero en disolución en un flujo continuo de disolvente el cual pasa a través de las partículas de gel rígido y altamente poroso empaquetado en la columna. Los tamaños de los poros de las partículas de gel varían desde pequeños hasta muy grandes. Como la disolución fluye a través de la columna, las moléculas penetran en los poros; las moléculas grandes, como no pueden penetrar en ningún poro, se eluyen primero. Al disminuir el tamaño de las moléculas se incrementa el número de poros en los que pueden penetrar, por ello las moléculas más pequeñas son las últimas en ser eluidas.

Cuando las muestras de poliamidas no sean solubles en el disolvente adecuado (generalmente cloroformo u ortoclorofenol), han de ser trifluoroacetiladas (Jacobi *et al.*, 1980). Esta técnica fue utilizada en el caso del nylon 2/12. Para el calibrado se utilizó poliestireno.

II.2.3.- Determinación de densidades

Para determinar la densidad se ha utilizado el método de flotación. Se ha empleado como líquido de suspensión, mezclas de disoluciones acuosas de KBr y agua.

En una primera medida la muestra de polímero (generalmente en forma de film o escama) se sumerge en una disolución de menor densidad que él, de modo que el polímero desciende hasta el fondo de la disolución. Se va adicionando disolución de

mayor densidad hasta que el film de polímero se mantiene suspendido a mitad de altura de la disolución. A esta disolución se le determina su densidad con la ayuda de un picnómetro, el cual previamente se calibra con agua para determinar su volumen exacto.

Para una segunda medida se toma una disolución de mayor densidad que el polímero, de forma que este quede flotando en la superficie. Entonces se adiciona disolución de menor densidad. Se determina de nuevo la densidad de la disolución en la que el polímero queda suspendido a mitad de altura. Se toma como densidad experimental del polímero la media de ambas mediciones.

II.2.4.- Espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN)

La espectroscopia de resonancia magnética nuclear es una técnica espectroscópica de absorción, que analiza la interacción de los espines de ciertos núcleos atómicos con la radiación electromagnética. Generalmente los núcleos analizados en los compuestos orgánicos son los de ^{1}H y los de ^{13}C. La situación de las señales de absorción de cada núcleo depende del ambiente electrónico, es lo que se conoce como desplazamiento químico y se mide en partes por millón (ppm), y suele referirse a un estándar, generalmente tetrametilsilano, al que se le asigna el valor 0 ppm. El área de las señales, en el caso de la RMN de ^{1}H, es proporcional al número de núcleos que absorben en esa frecuencia. Entre núcleos vecinos se producen interacciones que se reflejan en una multiplicidad de las señales, es lo que se conoce como acoplamiento espín-espín; dicho acoplamiento depende del número de núcleos vecinos que tenga cada núcleo, la magnitud del acoplamiento se denomina constante de acoplamiento (J) y se mide en Hz. En el caso de la RMN de ^{13}C no suele detectarse el acoplamiento, debido a la poca proporción de ^{13}C existentes, aunque sí se ve el acoplamiento entre estos y los núcleos de hidrógeno.

Los análisis de RMN se suelen realizar en disolución, utilizando disolventes que no contengan los núcleos a analizar. Para la RMN de ^{1}H se utilizan normalmente líquidos deuterados.

En el presente trabajo los espectros de RMN se han obtenido en disolución a una concentración aproximada de 10 mg/mL para ^{1}H y de 50 mg/mL para ^{13}C, utilizando tetrametilsilano como referencia interna, y usando como disolventes $CDCl_3$ y TFA.

II.3.- Métodos de análisis estructural

Nos referiremos en este apartado a los métodos empleados en el estudio de la estructura en estado sólido de los polímeros estudiados.

II.3.1.- Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Se utilizan muestras en polvo y muestras cristalizadas, en una cantidad de entre 4 y 10 mg depositados en una cápsula de aluminio sellada con una tapa del mismo material.

Mediante esta técnica se pueden determinar los cambios energéticos que ocurren en una muestra con la temperatura. Se pueden detectar por tanto temperaturas de cambio de estado, de cambios estructurales o procesos de degradación, así como la energía implicada en los mismos.

El calorímetro diferencial de barrido consta de dos celdas; una es la de referencia y en la otra se sitúa la muestra. La temperatura varía entre ambas y, en el momento en el que la muestra sufre la transición térmica modificando la energía, el calorímetro lo detecta. Esta diferencia de energía entre las dos celdas es la que representa el termograma en función de la temperatura. En este trabajo se ha empleado el calorímetro para la determinación de las temperaturas de fusión (T_f). Algunas muestras presentan un doble pico en el proceso de fusión. Realizando un templado de dichas muestras a una temperatura unos grados por debajo de la de fusión durante un determinado tiempo, enfriando rápidamente y realizando un nuevo calentamiento, se puede observar la evolución de los picos en los termogramas y deducir las causas estructurales que los originan.

II.3.2.- Difracción de rayos X

Los métodos de difracción de rayos-X, son de los más utilizados en el estudio y resolución de estructuras cristalinas de polímeros.

Los rayos-X se pueden representar por ondas transversales compuestas por un campo magnético y otro eléctrico perpendicular a éste. Si estas ondas interaccionan con los electrones de los átomos ordenados en los cristales se produce el fenómeno de la difracción. Al incidir la radiación resultante sobre una película fotográfica se observan unas manchas más o menos intensas distribuidas con cierta simetría.

En 1913 Bragg estudió la difracción de rayos-X sobre cristales enunciando la ecuación que lleva su nombre:

$$2\mathbf{d}\text{sen}\theta = \lambda$$

siendo: λ = longitud de onda de la radiación incidente.

d = distancia de separación entre los planos paralelos entre sí, responsables de la difracción.

θ = ángulo de Bragg.

En la Figura II.3 se muestra un Esquema de la relación existente entre el ángulo de Bragg θ y la distancia Φ a la que aparecen las dos manchas correspondientes a la radiación difractada.

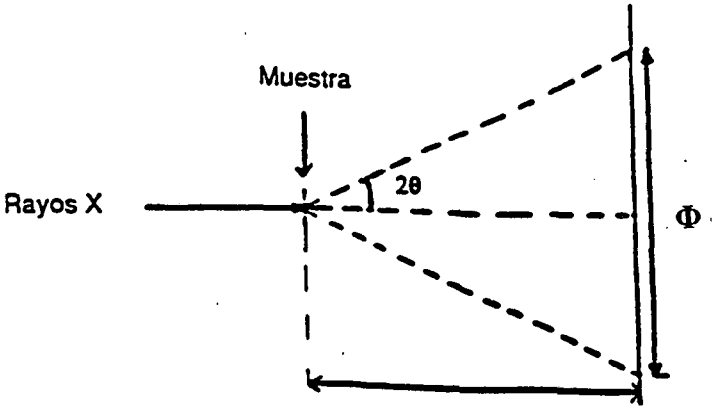

Figura II.3. Esquema de la relación entre el ángulo de dispersión 2θ y la distancia Φ entre manchas en una cámara plana.

II.3.2.1.- Instrumentación y registro

Generadores de rayos-X

Los rayos-X se generan cuando los electrones que son emitidos por un filamento incandescente se dirigen hacia un ánodo metálico (Fe, Cu o Mo). En las capas internas de los átomos que constituyen el ánodo se producen transiciones que emiten radiación cuya longitud de onda está en la zona del espectro electromagnético entre el UV y los rayos γ.

Las características de un generador de rayos-X son: la longitud de onda de la radiación, la intensidad de la radiación y la monocromatización de la radiación.

Longitud de onda. En la difracción de polímeros el material que más frecuentemente se utiliza como ánodo es el Cu. La radiación K_α consta de un doblete de líneas espectrales $K_{\alpha 1}$ y $K_{\alpha 2}$. Su longitud de onda es $\lambda = 0{,}15418$ nm. La K_α tiene la ventaja de ser poco penetrante, con lo que disminuyen los riesgos de exposición a la radiación de los usuarios.

Intensidad de la radiación. La mayor parte de las estructuras fibrosas de los polímeros difractan débilmente, y el tiempo necesario para obtener diagramas puede ser de varios

días en determinados casos. El tiempo de exposición es inversamente proporcional a la intensidad de los rayos-X que se emplea, la cual depende de la potencia del generador.

Monocromatización. La radiación de rayos-X es policromática y consiste en dos tipos de radiación superpuestas. La radiación continua, también llamada radiación blanca, presenta una distribución espectral que es función del voltaje de desaceleración del tubo de rayos-X. La radiación característica es una secuencia de líneas monocromáticas con longitudes de onda que dependen únicamente del material anódico. Es necesario seleccionar solamente uno de los picos espectrales característicos y eliminar al máximo el espectro continuo.

El método más usual de *monocromatización* con ánodo de cobre es la utilización de un filtro de níquel en la trayectoria del rayo en algún punto entre la fuente de rayos-X y el sistema de detección. Este filtro absorbe selectivamente la línea espectral K_β, aunque disminuye la intensidad del doblete K_α. La ventaja del filtro de níquel es su simplicidad y coste reducido, y su inconveniente es la presencia de un continuo de radiación blanca en el rayo filtrado. A veces es necesario utilizar monocromadores de cristal que suelen ser de grafito y cuarzo. Estos monocromadores dan un espectro más limpio pero tienen la desventaja de necesitar un ajuste más fino que en el caso del filtro y de reducir la intensidad del haz.

Sistemas de detección y registro

El más usual es el registro fotográfico. Es muy útil para la determinación de los parámetros de red, y para una estimación semicuantitativa de la cristalinidad y de la orientación de la muestra.

Las cámaras de difracción utilizadas para el registro fotográfico poseen un diseño plano o cilíndrico. Las cámaras de película plana son de geometría sencilla y son las que tenemos disponibles en nuestro laboratorio, concretamente del tipo Statton.

Las cámaras Statton se conocen como "cámaras Wahrus" debido a la firma que las comercializa (W.H. Wahrus Company). Estas cámaras poseen colimadores de orificio intercambiables en función de la resolución angular deseada, y presentan varias posibilidades de distancia muestra-película en un intervalo de 3 hasta 32 cm, por lo que pueden usarse como cámaras a bajo ángulo. En estas cámaras se evacua el aire mediante

una línea de vacío o a través de un flujo de nitrógeno o helio. En la Figura II.4 se muestra un esquema de este tipo de cámara.

El rayo es interceptado por un pequeño cilindro de plomo pegado a una cubierta plástica transparente situada sobre la película (el beam-stop). Las muestras en polvo se introducen en capilares de vidrio especial para rayos-X, sin plomo y de paredes delgadas. En este trabajo se utilizaron capilares de 1 mm y 0,7 mm de diámetro.

Si la muestra está en forma de film, se coloca directamente sobre el colimador de forma que cubra totalmente el orificio del mismo. Si tenemos una fibra, ésta se debe centrar en el orificio del colimador. Si la muestra consiste en un sedimento de cristales, ésta se sujeta entre dos hojas de mica y se coloca sobre el colimador de modo que el rayo sea perpendicular al eje de apilamiento de los estratos, evitando así la difracción de la mica. En todos los casos el centrado de las muestras se realiza con la ayuda de un proyector de perfiles.

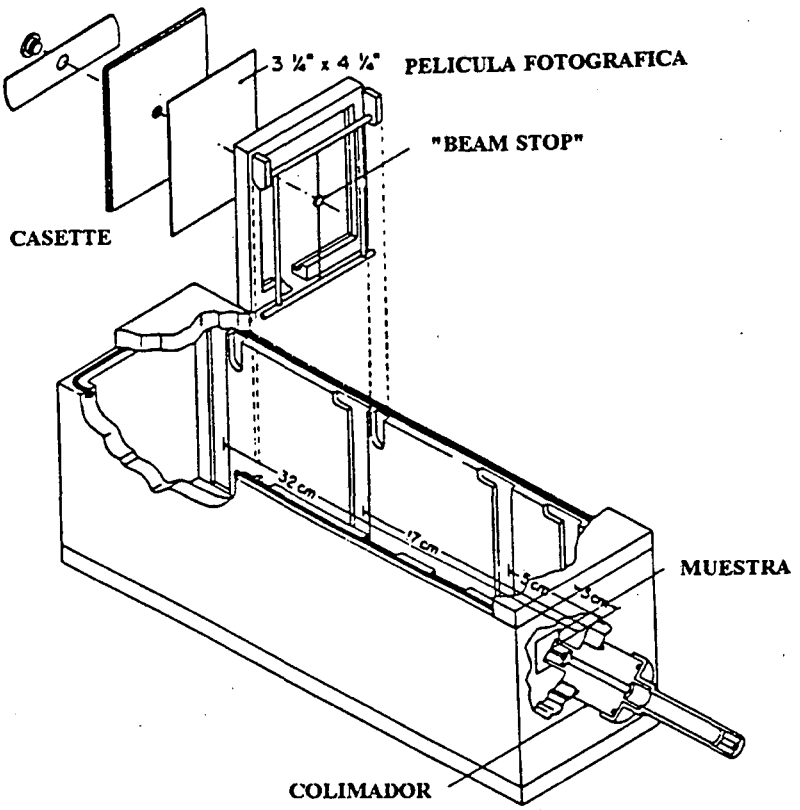

Figura II.4. Esquema de una cámara Wahrus-Statton.

II.3.2.2.- Tipos de diagramas

Muestras en polvo

Las muestras en polvo se obtienen por trituración del polímero o bien por sedimentación del polímero cristalizado. El diagrama obtenido está formado por una serie de anillos concéntricos cuya intensidad y diámetro es característico de cada polímero. Cada anillo representa uno o por lo general varios planos *hkl*, y el número y definición de los anillos da una idea aproximada de la cristalinidad del material. La información obtenida de estos anillos se refiere exclusivamente a espaciados entre planos.

Sedimentos de monocristales

Se denomina "mat" al sedimento de monocristales obtenidos en una cristalización isotérmica. La sedimentación se obtiene mediante un montaje especialmente diseñado para que se produzca una deposición lenta de los cristales mediante un proceso de filtración a partir de una suspensión de los mismos en butanol (Figura II.5). Se utilizan alrededor de unos 15 mg de polímero, los cuales se cristalizan en las condiciones óptimas que previamente se habrán determinado. Se prepara una suspensión de los cristales en butanol y se procede al filtrado de forma lenta. Una vez seco el sedimento, un fragmento del mismo se sujeta entre dos láminas de mica, para poder ser así colocado en el colimador de la cámara de difracción de rayos-X.

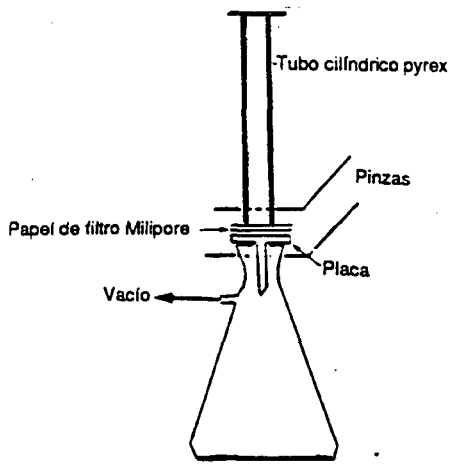

Figura II.5. Esquema del montaje utilizado para la obtención de sedimentos de monocristales o "mats".

Estos sedimentos, consisten en el apilamiento de lamelas según el eje vertical, originando una distribución casi paralela de los ejes moleculares de los polímeros y mostrando por tanto orientación.

Los diagramas obtenidos suelen presentar arcos más o menos definidos dependiendo de la orientación alcanzada. La información suministrada es mayor que en el caso de las muestras en polvo. Con este tipo de muestras se pueden determinar parámetros de la estructura relacionados con el eje *c* y los espesores de lamela.

Fibras

Cuanto mejor sea la orientación de la muestra mayor información podremos obtener de la misma. El caso más favorable es el de las fibras. En las fibras el diagrama se caracteriza por la aparición de manchas o arcos localizados en el ecuador, meridiano y diferentes estratos del diagrama. Puesto que en la mayor parte de los casos la orientación del polímero es en la dirección del eje de cadena (eje cristalográfico *c*) los diferentes estratos vienen caracterizados por los valores de l = 1,2,3, etc. Si el cristal tiene una estructura ortogonal, pueden correlacionarse a través de líneas verticales las reflexiones del ecuador ($l = 0$) con las situadas en los diferentes estratos.

Estas muestras se pueden preparar a partir del fundido, calentando hasta fusión unos mg del polímero sobre un portaobjetos y estirando dicho fundido sobre el cristal con ayuda de una espátula. Se separa el film del portaobjetos con una cuchilla, se analiza en un microscopio óptico de luz polarizada, para determinar el grado de orientación y se someten a difracción aquellas zonas en la que el grado de orientación es máximo.

También se pueden preparar fibras a partir del fundido con ayuda de una varilla de cristal. Se estiran en frío, o con ayuda de un templado posterior y de nuevo con el microscopio de polarización se escogen las zonas de máxima orientación para someterlas a difracción.

La obtención de fibras e incluso de films orientados en los polímeros no es una tarea sencilla, dado que no sólo depende de una buena técnica de tratamiento de la muestra sino de las características físico-químicas del polímero (viscosidad, punto de fusión etc).

Cálculo de espaciados

Para el cálculo de espaciados tanto en diagramas de polvo, sedimentos de cristalización o muestras orientadas se siguen las relaciones siguientes:

$\text{tg } 2\theta = \Phi / 2\,DEF$

$\theta = \frac{1}{2}\, arctg\,(\Phi / 2\,DEF)$ $\quad\quad$ Φ = diámetro del anillo

$2d \text{ sen } \theta = \lambda$ $\quad\quad$ DEF = distancia entre la película y la muestra.

$$d = \frac{\lambda}{2\,sen\left[\frac{1}{2} arctg\left(\Phi / 2DEF\right)\right]}$$

Los diagramas pueden ser calibrados con diferentes patrones. En nuestro caso hemos utilizado la calcita ($CaCO_3$) o el sulfuro de molibdeno (MoS_2). La calcita presenta un anillo intenso de espaciado 0,3035 nm y el sulfuro de molibdeno a 0,6147 nm.

II.3.3.- Microscopia electrónica

Las técnicas de microscopia electrónica fueron inicialmente desarrolladas para el estudio de muestras biológicas y metálicas, y más tarde aplicadas al análisis de polímeros sintéticos.

Aunque la difracción de rayos-X es la técnica más utilizada en la determinación de las estructuras cristalinas, en el estudio de muchos polímeros necesita ser complementada con la microscopia electrónica. Esta técnica permite el estudio de muestras de pequeño grosor (unas decenas de nanómetros frente a décimas de milímetro en el caso de la difracción por rayos-X) y obtener información morfológica de monocristales combinada con la estructural mediante la difracción de electrones.

La microscopia electrónica requiere unos segundos para el registro de fotografías, lo que es una ventaja frente a las horas necesarias en el caso de la difracción de rayos-X. Debido a la corta longitud de onda de los electrones las interferencias electrónicas

aparecen a ángulos de difracción pequeños, de modo que en la difracción de electrones se pueden analizar espaciados menores que en la difracción de rayos-X.

Como gran inconveniente, la microscopia electrónica presenta el efecto destructivo que el haz de electrones ejerce sobre la muestra, dando lugar a alteraciones en la estructura cristalina que se manifiestan como distorsiones e incluso extinciones erráticas en los diagramas de difracción electrones.

II.3.3.1.- Instrumentación y registro

El microscopio electrónico de transmisión consta de un filamento de volframio que emite electrones acelerados por una diferencia de potencial (generalmente el voltaje utilizado es de 80 kV para el estudio morfológico y 100 kV para la realización de difracciones). Estos electrones iluminan la muestra por medio de lentes condensadoras. La imagen es ampliada por la lente objetivo para obtener I_1, posteriormente aumentada por la lente intermedia para formar la segunda imagen I_2 y finalmente proyectada en una pantalla fluorescente por la lente proyectora. La corriente de las lentes determina sus longitudes focales. Insertando una apertura en el plano donde se forma la primera imagen y cambiando la configuración de las lentes se puede observar el diagrama de difracción de electrones correspondiente a un área seleccionada de la muestra. La imagen final puede ser registrada en material fotográfico que posteriormente será debidamente procesado. La columna del microscopio está a vacío para permitir la transmisión de los electrones. En la Figura II.6 se muestra el esquema del modo de funcionamiento del microscopio electrónico de transmisión.

La longitud de onda de los electrones está relacionada con el voltaje utilizado, obteniéndose un valor de $\lambda = 0{,}00370$ nm para 100 kV y $\lambda = 0{,}00417$ nm para 80 kV. El poder de resolución del microscopio depende directamente de la longitud de onda del haz de electrones.

Cuando el haz de electrones pasa a través de la muestra a observar, sufre interacciones inelásticas y elásticas. Los electrones que sufren colisiones inelásticas experimentan un cambio en su velocidad y por tanto en la energía que transmiten a la muestra, mientras que los que sufren colisiones elásticas salen con la misma velocidad de la muestra y son los responsables de la difracción. La proporción de electrones dispersados elástica e inelásticamente varía con el potencial de aceleración y con el grosor de la muestra, de

modo que se consiguen mejores condiciones aumentando el voltaje y reduciendo el espesor de la muestra.

La observación en campo claro se realiza interponiendo el diafragma de objetivo y aplicando aumentos de 2000 a 10000. En este trabajo el aumento final de la micrografía se indica mediante la inserción de una barra que corresponde a 1 μm de espaciado.

Para el cálculo de espaciados interplanares a partir de los diagramas de difracción de electrones, es necesario calcular la *constante de cámara* K que viene determinada por el producto de la longitud de onda λ y la *distancia de cámara* L, a su vez relacionadas con los espaciados interplanares d_{hkl} y las distancias entre el centro del diagrama y las reflexiones obtenidas R_{hkl} por la siguiente expresión:

$$\lambda L = d_{lhk} R_{hkl} = K$$

Para el cálculo de K se utiliza generalmente el oro como material de calibración. De sus espaciados, el mejor definido es el de 0,235 nm que corresponde a los planos (111) y es el que se suele utilizar para calcular K y posteriormente realizar el indexado del diagrama de difracción de electrones de la muestra estudiada.

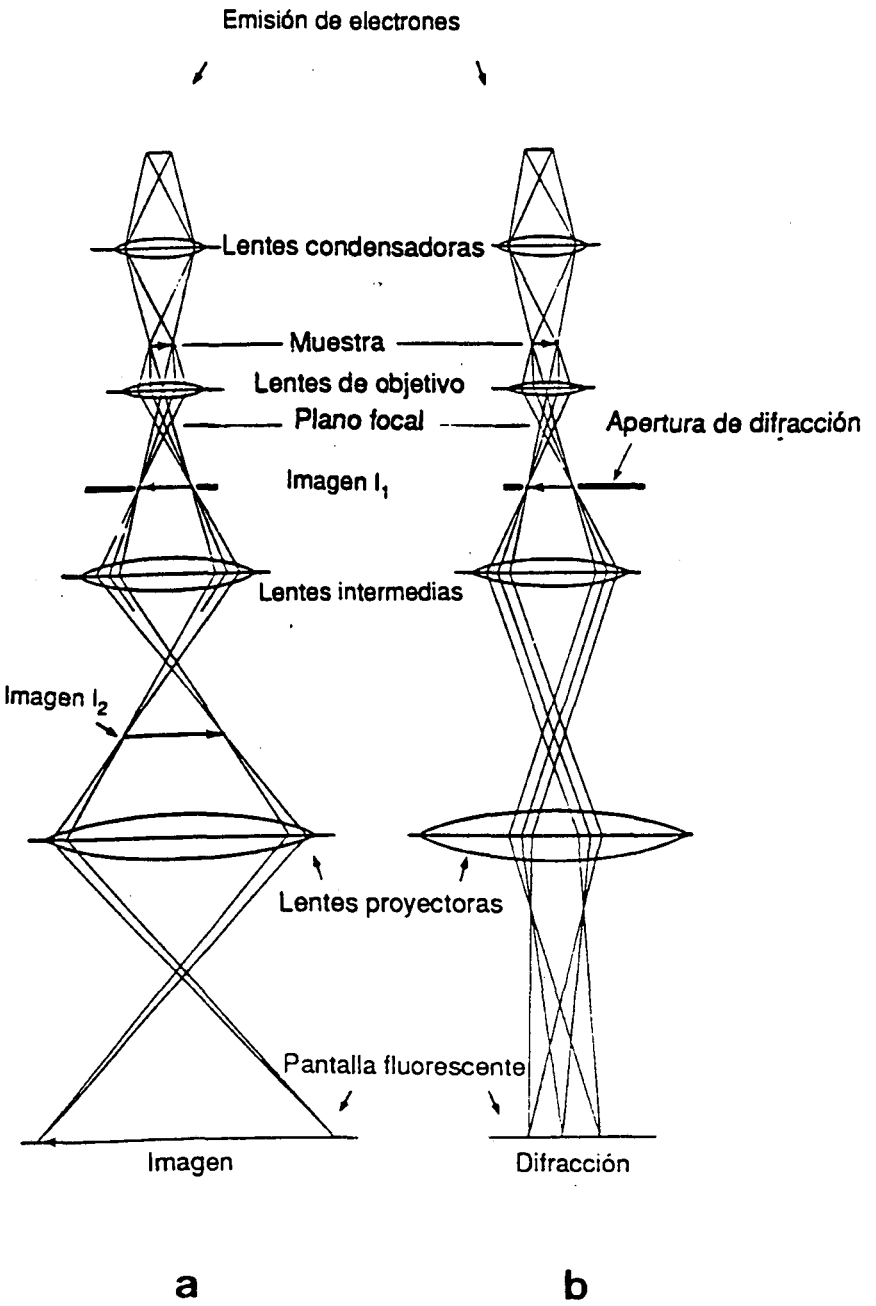

Figura II.6. Esquema de los modos de funcionamiento de un microscopio electrónico de transmisión. a) Modo de formación de la imagen secundaria; b) Modo de difracción en SA (área seleccionada).

II.3.3.2.- Preparación de muestras para observación en campo claro

Monocristales

Los monocristales de polímero se pueden obtener a partir de disoluciones del mismo por cristalización. Como disolventes de cristalización se pueden utilizar alcoholes como la glicerina, etilenglicol, trietilenglicol, butanodiol, etc, o bien ácidos como el ácido fórmico o el dicloroacético.

Alcoholes. Si se utiliza este tipo de disolventes, se requieren temperaturas altas de disolución. Este proceso se lleva a cabo con burbujeo continuo de nitrógeno, para evitar la oxidación de la muestra. Una vez obtenida la disolución, se cristaliza en un baño isotérmico a una temperatura inferior a la de disolución. En general cuanto mayor sea la temperatura de cristalización mejor formados estarán los cristales.

Acidos. Estos disolventes suelen disolver a los polímeros a temperatura ambiente, o por lo menos requerir temperaturas inferiores a las de los alcoholes. Para la cristalización es necesario añadir un precipitante como agua, etanol, butanol, etc. Hay que estudiar en cada caso cual es la temperatura idónea, así como la proporción disolvente/precipitante, para que los cristales se formen de manera óptima.

En ambos casos se utilizan disoluciones de una concentración de alrededor 1 mg/mL. Cuando se han conseguido los cristales adecuados, lo que se comprueba por visualización de las disoluciones cristalizadas por microscopia óptica, estos se lavan repetidas veces con un disolvente volátil, como el butanol, y se dejan suspendidos en el mismo para su utilización.

Sombreado de muestras.

Los monocristales obtenidos por cristalización son difíciles de observar si previamente no se aumenta el contraste, lo que se consigue con la deposición sobre los cristales de átomos pesados, generalmente el Pt, proceso que se denomina *sombreado de muestras*.

Se sigue el siguiente procedimiento: la rejilla con film de carbono, y en la que se ha depositado una gota de disolución de los monocristales, se coloca en el porta-rejillas del evaporador, con un ángulo de unos 15° con respecto a la dirección del haz de la

evaporación. En el soporte de evaporación se coloca una barrita de carbono conteniendo una pequeña cantidad de Pt que se evapora mediante bombardeo electrónico. El sombreado permite también calcular de forma aproximada el espesor de las lamelas (Figura II.7).

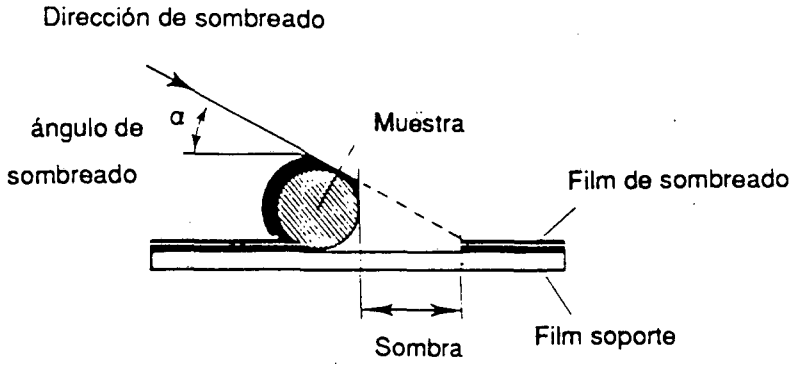

Figura II.7. Esquema del proceso de sombreado de una muestra y determinación del espesor de lamela.

Decoración con polietileno.

Esta técnica introducida por Lotz y Wittman (Lotz y Wittman, 1985), consiste en decorar las superficies de los cristales de polímero utilizando polietileno como material decorador. Este método fue introducido inicialmente para el estudio del plegamiento de las cadenas moleculares en el polietileno (sectorización) en muestras cristalizadas en diferentes condiciones (Wittman y Lotz, 1985).

La técnica de decoración de polímero se basa en la vaporización de polietileno realizada a vacío y la posterior condensación y cristalización de los fragmentos resultantes sobre la superficie del monocristal objeto del estudio. Los fragmentos depositados tienen forma de barritas. Estas barritas buscan su orientación más favorable sobre la superficie rugosa de las lamelas, disponiéndose perpendicularmente a las caras de crecimiento de los cristales. Dentro de las barritas, las cadenas de polietileno se disponen paralelas a la dirección de plegamiento (Figura II.8).

El proceso para llevar a cabo este tipo de evaporación requiere entre 1,5 y 2 mg de polietileno, con un peso molecular pequeño. En este trabajo se ha empleado un polietileno con Mw = 20000. Este polietileno se coloca en una "cestita"de volframio situada en el evaporador, por la que pasa una corriente eléctrica haciendo que la evaporación sea suave. Posteriormente es necesario un sombreado con Pt, al objeto de observar con nitidez el efecto de la decoración.

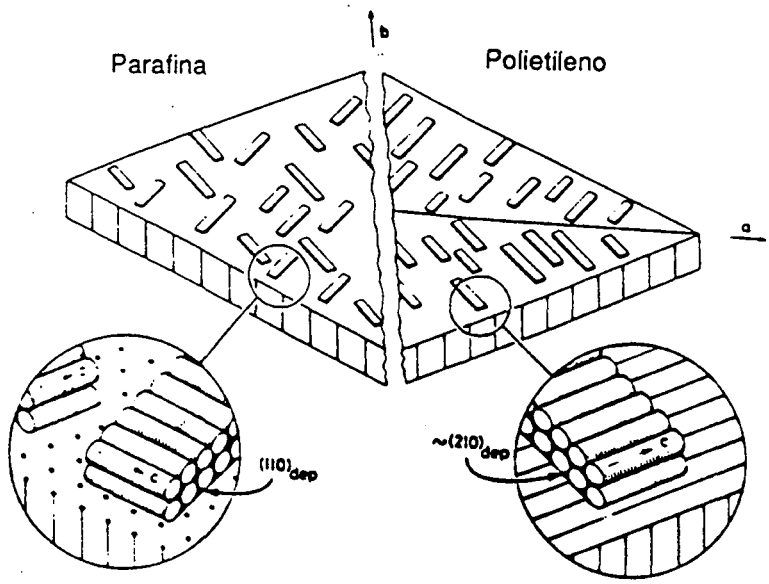

Figura II.8. Representación esquemática de la decoración de monocristales con polietileno. A la izquierda, disposición de las lamelas decoradoras sobre un monocristal de parafina exento de plegamiento. A la derecha, disposición de las lamelas sobre un monocristal de polietileno con planos de plegamiento. La orientación de las barritas pone en evidencia la existencia de sectorización en el monocristal.

II.3.3.3.- Preparación de muestras para difracción de electrones

Monocristales.

Las muestras para difracción de electrones no requieren el sombreado, y simplemente se colocan directamente la muestra sobre la rejilla con el film de carbono.

Films uniaxialmente orientados.

Una orientación en los films sometidos a la difracción de electrones nos dará una mayor información sobre la estructura del polímero. Esta orientación se puede conseguir por estiramiento con una disolución concentrada de polímero. Unos miligramos de polímero se disuelven en un pequeño volumen de ácido fórmico, unas gotas de esta disolución se depositan sobre un portaobjetos que se lleva a una placa metálica caliente (Kofler) a unos 60 °C, se evapora la mayor parte del ácido y entonces se presiona con una cuchilla estirando en una dirección de manera que las cadenas mantengan la orientación al cristalizar. Se observan en el microscopio óptico de polarización las zonas orientadas, las cuales se seleccionan para someterlas a difracción. A continuación se deposita por evaporación un film de carbono sobre las zonas seleccionadas, se flota en agua y se recoge sobre rejillas de cobre.

Films cristalizados epitaxialmente

Esta técnica introducida por Wittman y Lotz (Wittmann *et al.*, 1983) (Wittmann y Lotz, 1990a, 1990b) se basa en el anclaje que se produce entre ciertos planos cristalinos de dos sustancias puestas en contacto y que tienen unos parámetros cristalográficos semejantes. En el caso de las poliamidas el plano de contacto es el de las láminas formadas por las cadenas unidas por puentes de hidrógeno. Una de las sustancias es el substrato y la otra el polímero.

El procedimiento a seguir es el siguiente: se funden conjuntamente entre dos portaobjetos un exceso de substrato y una pequeña cantidad de polímero, y se desciende gradualmente la temperatura de la mezcla induciendo así la cristalización. Esta operación de realiza en un Kofler.

Los portaobjetos se separan, se lavan en etanol a ebullición para eliminar el benzoico o la hidroquinona, quedando el film de polímero adherido en ellos. A continuación con ayuda del microscopio de polarización se seleccionan las zonas de mayor orientación, y sobre ellas se evapora un film de carbono que se separa por flotación sobre agua (en algunas ocasiones es necesario añadir unas gotas de ácido fluorhídrico para ayudar a la separación). El film se recoge sobre rejillas de cobre.

La difracción de electrones de muestras obtenidas por cristalización epitaxial suministra una información complementaria a la que se obtiene a partir de monocristales. Dado que las cadenas cristalizan paralelas al substrato, los diagramas de difracción incluyen espaciados asociados con la periodicidad a lo largo del eje *c*.

En este estudio se han utilizado como substratos de las cristalizaciones epitaxiales el ácido benzoico y la hidroquinona con distancias reticulares de $\approx$ 0,477 nm, próxima a la distancia entre puentes de hidrógeno existente en poliamidas.