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

IV.- CONCLUSIONES GENERALES

1.- Se han determinado las condiciones experimentales apropiadas para la preparación selectiva de las formas α y γ del nylon 12, en monocristales y en películas. Los datos cristalográficos registrados para la fase γ están en total acuerdo con la estructura descrita en la literatura para esta forma cristalina. Los datos obtenidos para la fase α nos llevan a proponer para esta otra forma una estructura triclínica basada en un modelo de empaquetamiento progresivo de las láminas con las características propias de la forma β del nylon 6.

2.- Se ha llevado a cabo la síntesis del nylon 16 mediante policondensación térmica del ácido 16-aminohexadecanoico y se ha efectuado su caracterización físico-química. El análisis estructural de este nuevo nylon se ha realizado sobre monocristales crecidos en disolución. Se determina una estructura γ con las cadenas ligeramente contraídas y empaquetamiento pseudohexagonal. No se ha llegado a observar cristalización del nylon 16 en forma α.

3.- Se ha llevado a cabo la síntesis de las copoliamidas alternantes 2/12 y 2/16 por condensación de los ésteres activos de los respectivos ácidos *N*-glicil-aminoalcanoicos y subsiguiente postpolicondensación en estado sólido. Se ha efectuado la caracterización físico-química de los dos nylons para los que se han determinado pesos moleculares próximos a 10000 daltons. El análisis calorimétrico revela que ambos nylons funden sin descomposición a 215 y 230 °C respectivamente y que cristalizan masivamente por enfriamiento a partir del fundido.

4.- El análisis estructural del nylon 2/12 revela que este compuesto presenta el dimorfismo característico de las copoliamidas 2/n. Se han determinado las condiciones de cristalización de los dos polimorfos y ambas fases han sido caracterizadas. La forma II, que es la fase cristalina predominante, tiene una estructura pseudohexagonal con las cadenas en conformación de hélice 6_1 y puentes de hidrógeno intermoleculares dirigidos en tres direcciones a 120°. La forma I sólo se observa bajo condiciones específicas y siempre acompañada de forma II. La estructura de la forma I es laminar con las cadenas en conformación totalmente extendida y puentes de hidrógeno orientados en una única dirección del cristal.

5.- El nylon 2/16 cristaliza en la forma II característica de las copoliamidas 2/n poniendo de manifiesto la fuerte influencia que ejerce el residuo de glicina en las propiedades conformacionales de estos polímeros. La estructura helicoidal y el empaquetamiento de las cadenas son similares a los descritos para la forma II del nylon 2/12 aunque la longitud del residuo en este caso no ha sido posible determinarla con precisión. Se han obtenido evidencias que indican la tendencia del nylon 2/16 hacia formas cristalinas de mayor anisometría estructural. En cambio no se han encontrado indicios de existencia de forma I con las cadenas en conformación totalmente extendida.

6.- El estudio morfológico y estructural de los cristales lamelares de nylon 4,6 crecidos en disolución revela que un modelo mixto consistente en una mezcla de las formas α y β del nylon 6 es el más compatible con los datos disponibles para este nylon. El grado de contribución de cada forma es dependiente de la historia térmica del polímero aumentando el contenido en forma estable β mediante templado del cristal. Se determina la gran similitud existente entre los cristales de nylon 4,6 y los de nylon 5 obtenidos en las mismas condiciones de cristalización.

7.- La cristalización simultánea de los nylons 4,6 y 5 produce cristales mixtos con morfología y estructura similares a la de los cristales que se obtienen a partir de los nylons por separado. Se propone para los cocristales una estructura de geometría similar a la de los cristales puros en la que se incorporan láminas constituidas por nylon 4,6 y nylon 5 de manera aleatoria. El periodo de la estructura en la dirección de cadena se identifica como la distancia que separa dos grupos amida sucesivos y la cual es común para ambos nylons. Aunque se requieren comprobaciones adicionales para que esta conclusión sea definitiva, es la primera vez que se encuentran indicios consistentes de cristalización conjunta de nylons con formación de cristales mixtos.

8.- Los resultados obtenidos en el análisis comparado de los cristales lamelares crecidos en disolución de los nylons 6,8 y 8,10 están de acuerdo con las estructuras propuestas para estos nylons por el grupo de Bristol sobre la base de cristales obtenidos en distintas condiciones de experimentación. Son posibles sin embargo interpretaciones alternativas que difieren fundamentalmente en el modelo que se sigue para el empaquetamiento lateral de las láminas. Se concluye que un modelo consistente en una mezcla de

ordenaciones alternantes y progresivas es el más consistente con el conjunto de datos disponibles por el momento.

9.- El análisis estructural comparado de los cristales lamelares crecidos en disolución de los nylons 3,5 y 5,7 muestra que el primero cristaliza en forma α con las cadenas en conformación totalmente extendida mientras que el segundo lo hace preferentemente en forma γ. El empaquetamiento de las láminas en la forma α del nylon 3,5 ocurre con alternancia de la polaridad y con un desplazamiento en la dirección de cadena, constante pero de sentido aleatorio. Para la forma γ del nylon 5,7 se propone una estructura con dos direcciones de puentes de hidrógeno.