

## ESTUDIO DE LA INTERACCIÓN DE LA POLIAMIDA 6 CON EL YODO MEDIANTE ESPECTROMETRÍA FT-IR

J. Maillo\*, P. Pagès\*\*, E. Vallejo\*\*\*, T. Lacorte\*\*\*\*, J. Gacén\*\*\*\*\*

### 0.1. Resumen

Se estudian los espectros IR de varias muestras de poliamida 6 tratadas con soluciones de yodo y yoduro potásico de diferentes concentraciones, y los de sus respectivas desorciones de yodo por tratamiento con tiosulfato sódico. Los cambios espectrales observados se han relacionado con las variaciones en las formas polimórficas cristalinas  $\alpha$  y  $\gamma$  de la poliamida, que ponen de manifiesto la formación de un complejo entre el ión tri-yoduro y el polímero durante el proceso de sorción de yodo y un cambio de estructura durante la desorción.

**Palabras clave:** poliamida, microestructura, espectrometría FT-IR, yodo, cristalinidad.

### 0.2. Summary: STUDY OF INTERACTION OF POLYAMIDE 6 WITH IODINE BY FT-IR SPECTROMETRY

The IR spectra of several samples of polyamide 6 treated with iodine and potassium iodide solutions of different concentrations were studied, along with their respective desorption of iodine under treatment with sodium thiosulphate. The spectral changes observed were related to variations in the  $\alpha$  and  $\gamma$  polymorphic crystalline shapes of the polyamide, which reveal the formation of a complex between the triiodide ion and the polymer during the process of iodine sorption and a change in structure during desorption.

**Key words:** polyamide, microstructure, FT-IR, iodine, crystallinity.

### 0.3. Résumé: ÉTUDE DE L'INTERACTION DE LA POLYAMIDE 6 AVEC L'IODE À L'AIDE D'UNE SPECTROMÉTRIE FT-IR

L'étude porte sur les spectres IR de plusieurs échantillons de polyamide 6, traités avec des solutions d'iode et d'iodure de potassium à différentes concentrations, et sur les spectres de leurs respectives désorptions d'iode après un traitement au thiosulfate de sodium. Les changements spectraux observés ont été associés aux variations dans les formes polymorphiques cristallines  $\alpha$  et  $\gamma$  de la polyamide, qui mettent en évidence la formation d'un complexe entre l'ion tri-iodure et le polymère pendant le processus de sorption de l'iode et un changement de structure pendant la désorption.

**Mots clé:** polyamide, microstructure, FT-IR, iode, cristalinité.

## 1. INTRODUCCIÓN

Los resultados obtenidos durante la aplicación del ensayo de sorción de yodo sobre diversos sustratos de poliamida 6, parecen indicar que no solamente ocurren cambios en la zona amorfa, sino que también se están produciendo cambios en las formas polimórficas de las zonas cristalinas, por lo tanto la sorción de yodo en medio acuoso de las fibras de poliamida, no solo está relacionada con el volumen libre (como sucede en las celulósicas y en el poliéster) sino también con las variaciones estructurales que se están produciendo en las zonas cristalinas<sup>1,2)</sup>

La poliamida 6 puede cristalizar en forma  $\alpha$  y  $\gamma$ , sin embargo la forma  $\alpha$  es la predominante. Las dos estructuras son intercambiables de tal manera que la forma  $\alpha$  se puede convertir en  $\gamma$  con un tratamiento en solución acuosa de yodo y yoduro potásico y la  $\gamma$  puede pasar a  $\alpha$  mediante un tratamiento con una solución acuosa de fenol<sup>3)</sup>.

El objetivo de este trabajo es estudiar mediante la técnica basada en la espectrometría FT-IR<sup>4)</sup> los cambios que se producen en las formas polimórficas de las zonas cristalinas de la fibra de poliamida 6, cuando se trata con soluciones de yodo / yoduro potásico, en medio acuoso. Por lo que indica la bibliografía<sup>5)</sup> estos tratamientos provocan una transformación de la forma cristalina  $\alpha$  a la forma cristalina  $\gamma$ .

\* Dra. Ing. Josefina Maillo Garrido, Catedrática de Universidad. Departamento de Ingeniería Textil y Papelera (U.P.C.)

\*\* Dr. Ing. Pedro Pagès Figueras. Catedrático de Universidad. Departamento de Ciencia de Materiales e Ingeniería Metalúrgica (U.P.C.)

\*\*\* Ing. Erica M<sup>a</sup> Vallejo Ortiz, Doctoranda. Departamento de Ingeniería Textil y Papelera

\*\*\*\* Licenciada en Químicas Teresa Lacorte. Colaboradora de Investigación. Departamento de Ciencia de Materiales e Ingeniería Metalúrgica (U.P.C.)

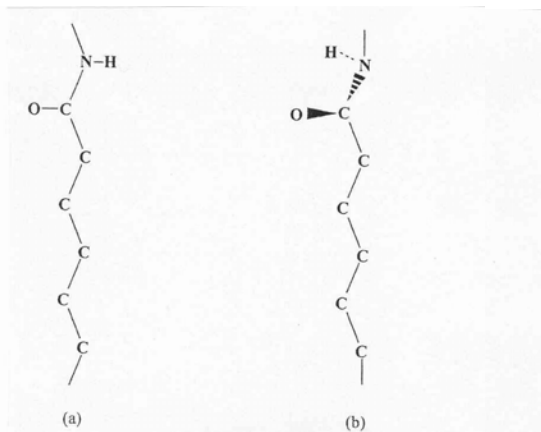
\*\*\*\*\* Dr. Ing. Joaquín Gacén Guillén. Catedrático de Universidad jubilado.

La mayor diferencia en el empaquetamiento atómico en las formas polimórficas  $\alpha$  y  $\gamma$  radica en la conformación del enlace C-N, que está en posición trans en la forma  $\alpha$  y gauche en la forma  $\gamma$  (Fig 1)<sup>6</sup>.

En ambas formas las cadenas moleculares están organizadas en láminas paralelas con puentes de hidrógeno en una única dirección. Las conformaciones moleculares son diferentes ya que en la forma  $\alpha$  las cadenas están totalmente extendidas, mientras que en la forma  $\gamma$  el grupo metileno vecino del grupo amida tiene una conformación torcida o girada, similar al que presentan las proteínas.

Esta diferencia produce dos parámetros estructurales distintos en la forma  $\gamma$  respecto de la  $\alpha$ ; la longitud de la unidad repetida es más corta, y el grupo amida está oblicuo (alrededor de 60°C) con respecto al plano que contiene los segmentos de cadena de los grupos metileno. Por consiguiente la dirección de los puentes de hidrógeno se modifica y aparece un empaquetamiento pseudo-hexagonal en la primera forma<sup>7</sup>.

Para pasar de la forma  $\alpha$  a la  $\gamma$  es necesario un giro de los grupos CH<sub>2</sub> vecinos del grupo CO-NH.



**FIGURA 1:** Empaquetamiento en (a) forma  $\alpha$  y (b) forma  $\gamma$  en los cristales de poliamida 6.

En este trabajo se van a estudiar principalmente las bandas del espectro FTIR de la poliamida 6 asociadas a las formas cristalinas  $\alpha$  y  $\gamma$ , así como las bandas correspondientes a segmentos de cadenas que pueden variar como consecuencia de transformaciones cristalinas de la fibra.

Para poder comprobar mejor el efecto que producen los tratamientos con disoluciones de yodo/yoduro potásico sobre la fibra de poliamida 6, se utilizarán diferentes concentraciones y se realizarán los espectros para las muestras yodadas y para las mismas muestras yodadas tratadas con tiosulfato sódico para extraer el yodo.

Los resultados de este estudio pondrán de manifiesto las diferencias que existen al aplicar la técnica de sorción de yodo sobre fibras de poliamida 6 y sobre otras fibras, debido a la diferencia de estructura fina que existe entre ellas. En las fibras de poliamida el tratamiento con yodo no sólo afecta el volumen libre, sino que también provoca cambios o transformaciones en las zonas cristalinas.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

### 2.1. Material utilizado

Hilo continuo de Poliamida 6 (40 dtex/10 filamentos).

### 2.2. Tratamiento previo

El material se lava con una solución de 1 g/l de detergente no iónico (relación de baño 1/60) a 40°C durante 30 minutos. A continuación se aclara primero con agua fría, y luego con agua caliente (5 minutos) y aplicando al final un último aclarado con agua fría. Se escurre y se seca a temperatura ambiente.

### 2.3. Tratamientos con yodo

La técnica de sorción de yodo sobre la muestra poliamida se realiza con una solución de yodo 0.03N durante 20 minutos a 35°C (2). Pero para poder estudiar mejor el efecto del yodo, en este trabajo se han empleado las siguientes concentraciones: 0.25, 0.5, 1 y 2 N.

Las muestras se trataron con las diferentes disoluciones de yodo con una relación de baño 1/100 durante 4 horas en un termostato a 35°C. Transcurrido el tiempo, los sustratos se retiraron del termostato y se lavaron en un crisol del número 1, filtrando en trompa de vacío con agua destilada, hasta que las aguas de lavado aparecieron totalmente incoloras. A continuación se escurrieron y se dejaron secar a temperatura ambiente.

### 2.4. Tratamientos de desorción

Una parte de las muestras yodadas, según el tratamiento anterior, se pusieron en un erlenmeyer tapado, con una disolución 0.1N de tiosulfato sódico, con una relación de baño 1/100 y a temperatura ambiente. Se agitaron cada 30 minutos, hasta que las muestras pasaron a ser totalmente blancas. Se escurrieron y se dejaron secar a temperatura ambiente.

### 2.5. Preparación de las muestras para el estudio FTIR

Para la preparación de las muestras se procede a obtener una pequeña cantidad de poliamida 6 (varios mg. aproximadamente) mediante un corte fino de dicha fibra utilizando unas tijeras previamente limpias. A continuación se

dispersa la fibra en una matriz de KBr, utilizando para la disgregación un mortero de ágata. Cuando la mezcla es homogénea se prensa aplicando una fuerza de compresión de 10 toneladas. De esta manera se obtiene un comprimido que permitirá realizar el correspondiente espectro que será objeto de estudio.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Fueron estudiados las bandas obtenidas del espectro de la muestra de poliamida 6 sin tratar y los correspondientes grupos funcionales, así como también los espectros obtenidos de las muestras tratadas con las diferentes concentraciones de yodo (Figuras 2(a) y 2(b)). Las absorbancias reducidas de las bandas estudiadas (referencia 2930  $\text{cm}^{-1}$  que permanece invariable con el tratamiento) se indican en la tabla 1.

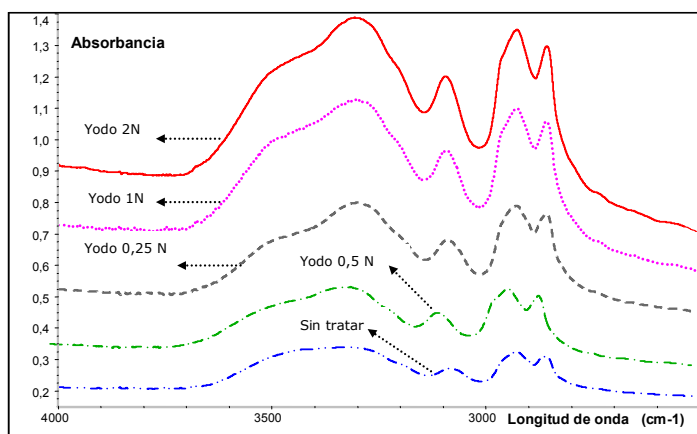
#### 3.1. Tratamiento de la poliamida 6 con yodo

El estudio comparativo de los espectros realizados sobre las muestras de PA 6 original y tratadas con distintas concentraciones de yodo, indican que se han producido cambios significativos en las bandas de absorción de los grupos amida:

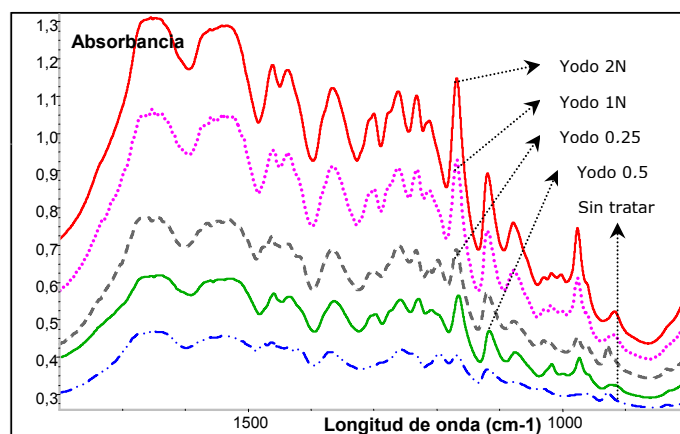
Efectivamente se observa claramente que el tratamiento con yodo produce un desplazamiento de la banda de 3300  $\text{cm}^{-1}$ , a 3400  $\text{cm}^{-1}$ , así como una disminución de su absorbancia reducida, lo que puede interpretarse como una rotura de puentes de hidrógeno provocada por el tratamiento.

Por otro lado se observan desplazamientos a números de ondas más bajos para las bandas correspondientes al grupo amida. (La banda de 1650  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente al grupo amida I, se desplaza a 1630  $\text{cm}^{-1}$  para los tratamientos con yodo en todas las concentraciones estudiadas, y la banda de 1560  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente al grupo amida II, se desplaza así mismo a números de ondas inferiores, situándose a 1525  $\text{cm}^{-1}$ ).

De los valores de la tabla 1, se observa además una clara disminución de los grupos amida V y VI en su estructura  $\alpha$ , indicada por la disminución / desaparición de las bandas 690 y 580  $\text{cm}^{-1}$  como consecuencia del tratamiento con yodo. La figura 3 indica la disminución de la banda correspondiente a la estructura  $\alpha$  de la amida V, en función de la concentración de yodo utilizada para el tratamiento de la PA 6, observándose que para concentraciones de yodo superiores a la concentración 1 N, dicha banda desaparece totalmente (Figura 4).



2a

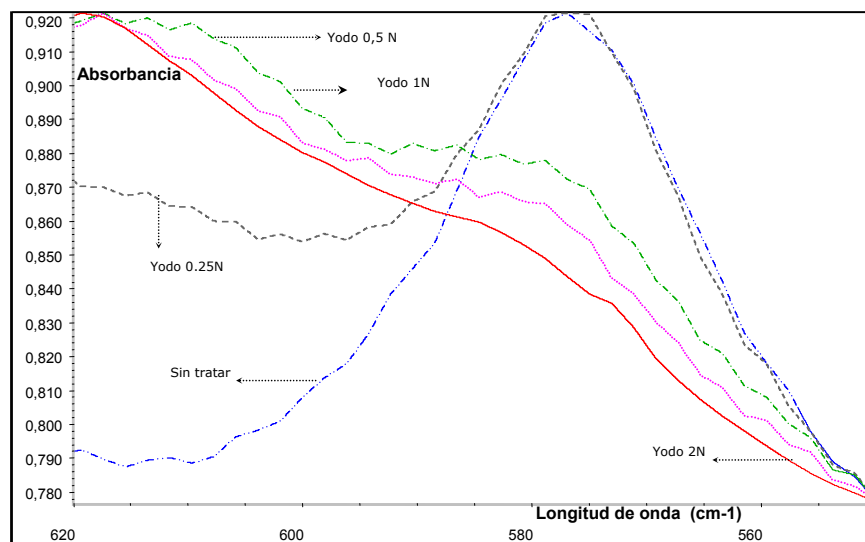


2b

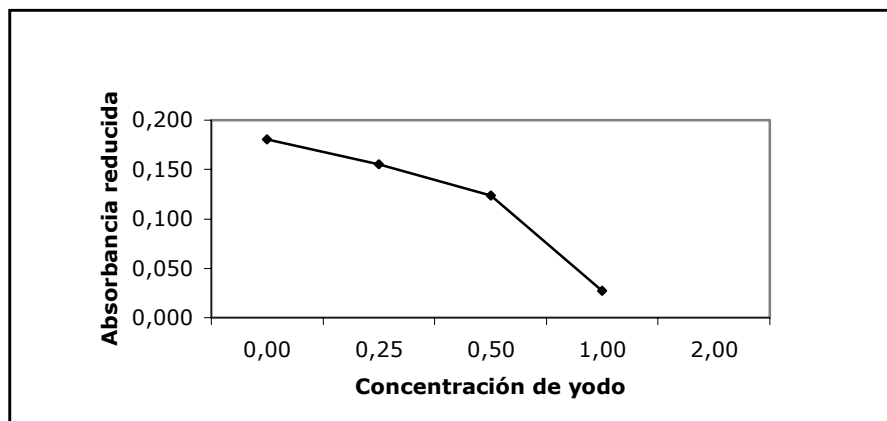
Espectro FTIR (4000-2500 $\text{cm}^{-1}$ ) Figura 2(a) y (2000-500  $\text{cm}^{-1}$ ) Figura 2(b) de fibras de poliamida 6 sin tratar y tratadas con disoluciones de yodo de 0.25N, 0.5N, 1N y 2N

**TABLA 1:** Valores de la absorbancia reducida (referencia 2930  $\text{cm}^{-1}$ ) de las bandas del espectro FTIR de la poliamida 6 sin tratar, y tratada a las concentraciones de yodo que se indican.

Número de ondas $\text{cm}^{-1}$	PA 6	Tratamiento con yodo			
	Sin tratar	0,25 N	0,50 N	1,00 N	2,00 N
3400	-	0,711	2,529	0,397	0,257
3320	1,623	-	-	-	-
3300	-	-	-	0,288	0,264
3080	0,492	0,184	0,314	0,315	-
1650	1,131	-	-	-	-
1630	-	1,789	1,824	1,575	1,554
1560	0,082	-	-	-	-
1540	0,066	-	-	-	-
1535	0,066	-	-	-	-
1525	-	0,579	0,412	0,781	0,703
1475	0,131	-	-	-	-
1465	0,164	0,237	0,431	0,342	0,270
1440	0,098	0,079	0,294	0,315	0,257
1420	0,213	0,211	-	-	-
1370	0,656	0,105	0,294	0,342	0,453
1260	0,820	0,132	0,059	0,041	0,135
1230	-	0,079	0,137	0,164	0,026
1200	0,525	0,132	-	-	-
1170	0,574	0,353	0,529	0,493	0,899
1120	0,574	0,179	0,118	0,123	0,446
1075	0,131	0,100	0,137	0,068	0,284
1030	0,131	0,071	-	0,048	-
980	0,033	0,113	0,276	0,332	0,446
960	0,131	0,055	-	-	-
930	0,426	0,176	0,224	0,195	-
830	0,066	0,061	-	-	-
730	0,180	0,197	0,227	0,352	0,223
690	0,180	0,155	0,124	0,027	-
580	0,426	0,311	-	-	-



**FIGURA 3.:** Espectro FTIR (620-550  $\text{cm}^{-1}$ ) para la fibra de poliamida 6 sin tratar (original) y tratada con disoluciones de yodo de 0.25N, 0.5N, 1N y 2N



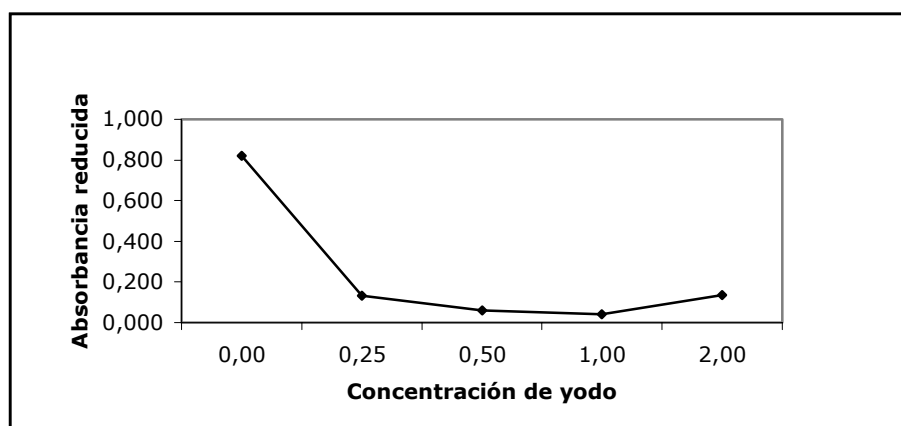
**FIGURA 4:** Evolución de la banda a  $690\text{ cm}^{-1}$  (forma  $\alpha$  de la amida V) en función de la concentración de yodo utilizada en el tratamiento

Las vibraciones de esqueleto correspondientes a las vibraciones de los grupos  $\text{CH}_2$ , corroboran los cambios apuntados ya que se observan variaciones con el tratamiento de yodo en las bandas propias del  $\text{CH}_2$  ( $1475$ ,  $1465$ ,  $1440$  y  $1420\text{ cm}^{-1}$ ) (Tabla 1).

Referente a estas últimas bandas, se hace constar que la banda de  $1440\text{ cm}^{-1}$  corresponde a la vibración de flexión del grupo  $\text{CH}_2$  contiguo al nitrógeno e indica la rotación del grupo  $-\text{CH}_2-\text{CONH}-\text{CH}_2-$  fuera de la conformación ideal trans, lo que concuerda con la afirmación de que las poliamidas en forma  $\alpha$  poseen una conformación trans alrededor del grupo amida, presentando cuatro bandas a  $1475$ ,  $1465$ ,  $1440$  y  $1420\text{ cm}^{-1}$ ,

siendo la banda a  $1440\text{ cm}^{-1}$  la de menor intensidad como ocurre en la muestra de poliamida 6 sin tratar. Para el caso de las poliamidas en forma  $\gamma$ , se aprecia una torsión en la cadena alrededor del grupo amida provocando un aumento de la banda a  $1440\text{ cm}^{-1}$ .

De acuerdo con la tabla 1, se observa que el tratamiento con yodo produce un aumento en la intensidad de la banda que aparece a  $1170\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a vibraciones del grupo  $\text{N}-\text{C}-\text{O}$ . La cristalinidad de la fibra de poliamida 6, relacionada con la banda de  $1260\text{ cm}^{-1}$  disminuye con el tratamiento de yodo tal como puede observarse en la Figura 5.

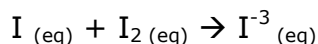


**FIGURA 5:** Evolución de la banda  $1260\text{ cm}^{-1}$  (cristalinidad) en función de la concentración de yodo utilizada en el tratamiento.

Además, las bandas correspondientes a la forma  $\alpha$  cristalina ( $1030$ ,  $960$ ,  $930$  y  $830\text{ cm}^{-1}$ ) disminuyen o desaparecen cuando el tratamiento con yodo es más severo. Por el contrario las correspondientes a la forma  $\gamma$  se mantienen o aumentan ligeramente.

Algunos autores han explicado los cambios producidos en la poliamida al absorber yodo, Arimoto<sup>8)</sup> postula la formación de un complejo entre el yodo y el oxígeno del grupo amida de las zonas cristalinas. Este complejo se formaría una vez rotos los puentes de hidrógeno y estaría de acuerdo con los cambios aparecidos en las bandas

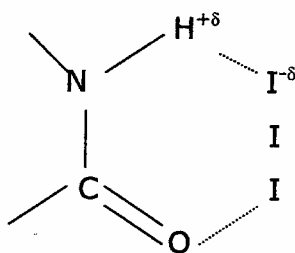
correspondientes a los grupos amida. Otros autores<sup>9)</sup> han asumido que el complejo se forma entre el nitrógeno de los grupos amida y el ión  $I^{-3}$  ya que en la solución acuosa de yodo y yoduro potásico se establece el siguiente equilibrio:



Matsubara<sup>10)</sup> que estudió el complejo formado entre el yodo y la poliamida 6 por espectrometría, llegó a la conclusión de que es el ion  $I^{-3}$  el que forma el complejo con el nitrógeno de los grupos amida, cuando se produce una protonación del oxígeno de estos grupos con  $H^{+}$  o  $K^{+}$ , suponiendo que se produce una contracción en zig-zag de la cadena para poder acomodar al voluminoso grupo  $I^{-3}$ . La unión se produce entre el grupo carbonilo protonado y el nitrógeno del grupo amida vecino distorsionando las láminas de polímero.

Otros estudios<sup>9)</sup> proponen que el ión tri-yoduro es el que reacciona con el oxígeno del grupo amida, con más facilidad que con el nitrógeno, formando un complejo entre el oxígeno y el  $I^{-3}$ .

Teniendo en cuenta lo expuesto y el gran volumen que ocupa el ión tri-yoduro, los grupos amida se verán forzados a moverse fuera del plano (amida V y VI) a través de los grupos  $CH_2$  vecinos de los grupos CO y NH. Esto implica una rotura de enlaces hidrógeno como se aprecia en los cambios producidos en las bandas de la amida A. También puede ocurrir que el yodo obligue al grupo amida a tomar una configuración cis y se podría tener un complejo como el siguiente:



En resumen se puede decir que el ión tri-yoduro, que tiene una gran afinidad por el grupo amida, solo puede penetrar dentro de la malla de la poliamida, rompiendo los puentes de hidrógeno existentes entre cadenas paralelas y formando un complejo entre estas cadenas y el halógeno<sup>7)</sup>, produciéndose una distorsión entre las láminas de la estructura.

### 3.2. Comportamiento de la poliamida 6 en medio acuoso

Los fenómenos observados en el apartado anterior se producen en medio acuoso por lo tanto sería interesante conocer la acción del agua sobre la poliamida, en las mismas condiciones, para ello

se efectuó sobre la muestra un tratamiento con agua a 35°C durante 4 horas. Se sabe que el agua actúa como plastificante de la fibra, pero el efecto sobre la misma es más complejo que estos<sup>11,12)</sup>. Cuando el tratamiento se completa se obtiene el correspondiente espectro infrarrojo.

Los cambios estructurales que resultan de la hidratación de la poliamida 6 muestran que las moléculas de agua se difunden rompiendo los puentes de hidrógeno y combinándose con los grupos amida (I y II), tal como se comprueba por los datos obtenidos en el espectro correspondiente de la muestra tratada con agua durante 4 horas. También disminuye la banda correspondiente a la cristalinidad que aparece a 1260  $cm^{-1}$ .

La comparación de los espectros correspondiente a los tratamientos con solución acuosa de yodo y el del agua en las mismas condiciones muestran algunas diferencias. El yodo produce cambios en el contenido de las formas cristalinas  $\alpha$  y  $\gamma$  relacionadas con las bandas de la amida V y amida VI, así como variaciones en las bandas correspondientes a los grupos  $CH_2$  (1475, 1465, 1440 y 1420  $cm^{-1}$ ).

Todo esto parece indicar que la entrada en la fibra del yodo produce no solamente la rotura de puentes de hidrógeno (como el agua), si no también vibraciones en los grupos  $CH_2$  vecinos del grupo amida que podrían girar fuera del plano y formar una vuelta de torsión como la que presentan las cadenas a la altura de los grupos amida, principalmente en las que forman estructura  $\gamma$ , esta rotación cambia la distancia entre las cadenas para dejar entrar el ión tri-yoduro mucho más voluminoso que las moléculas de agua.

De esta forma será posible la formación de puentes o enlace entre los grupos amida y el halógeno.

### 3.3. Tratamiento de la poliamida 6 con tiosulfato sódico (Desorción de yodo)

Las muestras de poliamida 6 tratadas con las soluciones de yodo indicadas, se tratan posteriormente con tiosulfato sódico 0,1N para extraer el yodo. En las figuras 6(a) y 6(b) aparecen los espectros de la fibra original comparados con la tratada con yodo 0,5 N y la misma muestra sometida a desorción. La tabla 2 contiene los valores de las absorbancias reducidas para todas las muestras una vez extraído el yodo.

Lo primero que se puede comprobar es que la banda de la amida A aparece a la misma longitud de onda que en la muestra sin tratar, a 3300  $cm^{-1}$ , y que independientemente de la concentración de yodo empleada en el tratamiento la relación de bandas es prácticamente igual, lo que indica que se han reestablecido los puentes de hidrógeno. Un comportamiento similar ocurre para la banda de la amida I (C=O), que vuelve a aparecer a 1650  $cm^{-1}$

y recupera su altura original cuando la concentración de yodo empleada es elevada (1 o 2 N) (Tabla 2). La amida II continúa teniendo dos bandas a 1560 y a 1530  $\text{cm}^{-1}$ .

Las bandas de 1475 y 1420  $\text{cm}^{-1}$ , igual que para las muestras yodadas, no aparecen y las bandas 1465 y 1440  $\text{cm}^{-1}$  se mantienen, lo que indica deformación simétrica del  $\text{CH}_2$  contiguo al nitrógeno y de los otros grupos  $\text{CH}_2$ . Además estas bandas están relacionadas con la forma  $\gamma$ . (Fig. 7 (a)).

Para todos estos sustratos se mantiene con la misma intensidad la banda correspondiente a 1370  $\text{cm}^{-1}$ , lo que indica movimiento en los grupos

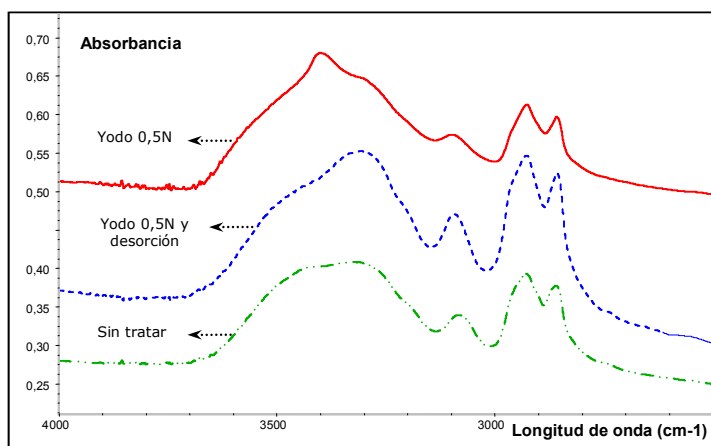
$\text{CH}_2$ . La banda correspondiente a 1170  $\text{cm}^{-1}$  aumenta al aumentar la cantidad de yodo extraído, lo que pone de manifiesto la vibración del grupo N-C=O. (Tabla 2).

Aparecen dos nuevas bandas a 706 y 620  $\text{cm}^{-1}$  que parecen indicar la presencia de amida V y amida VI, es decir N-H y C=O con flexión fuera del plano, que son características de la forma polimórfica  $\gamma$ . (fig. 7(b)).

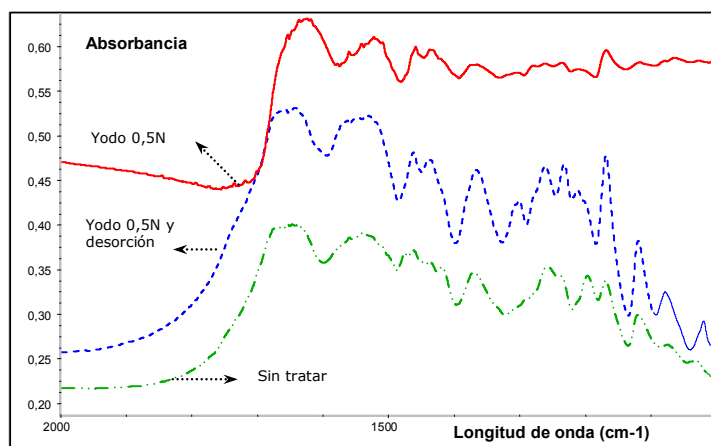
**TABLA 2**

Valores de la absorbancia reducida (referencia 2930  $\text{cm}^{-1}$ ) de las bandas del espectro FTIR de la poliamida 6 sin tratar, tratada a las concentraciones de yodo que se indican y tiosulfato sódico (desorción).

Número de onda $\text{cm}^{-1}$	PA 6	Tratamiento con yodo y desorción			
	Sin tratar	0,25 N	0,5 N	1N	2 N
3320	1,623				
3300		1,549	1,4	1,396	1,524
3080	0,492	0,609	0,600	0,655	0,687
1650	1,131	0,165	0,168	1,132	1,116
1560	0,082	0,098	0,095		
1530	0,066	0,105	0,211		
1475	0,131				
1465	0,164	0,226	0,368	0,345	0,391
1438	0,098	0,113	0,316	0,345	0,382
1420	0,213				
1370	0,656	0,812	0,863	0,812	0,841
1260	0,820	0,436	0,474	0,447	0,502
1230		0,376	0,358	0,330	0,408
1210		0,075	0,242	0,223	0,279
1200	0,525	0,346			
1170	0,574	0,985	1,274	1,168	1,485
1120	0,574	0,714	0,884	0,624	0,880
1075	0,131	0,256	0,347	0,381	3,906
1030	0,131	0,083		0,051	
980	0,033	0,263	0,621	0,624	0,768
960	0,131	0,113			
930	0,426	0,398	0,158		
830	0,066	0,068			
730	0,180	0,195		0,157	
690	0,180	0,383			
620		0,090	0,232	0,239	0,451
580	0,426	0,316	0,137		

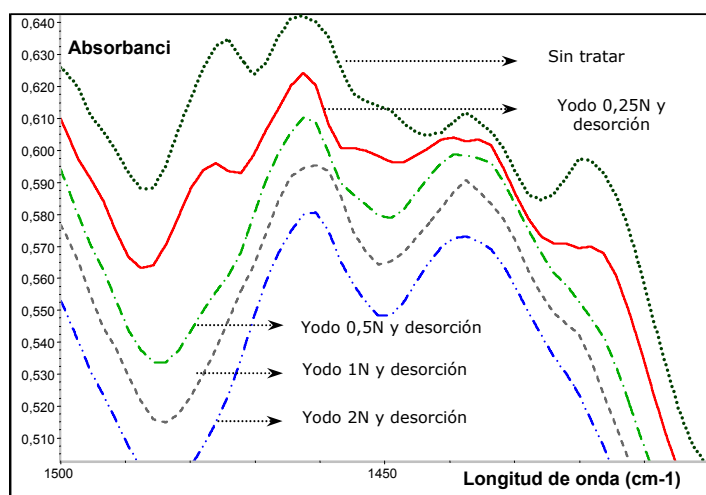


6 (a)

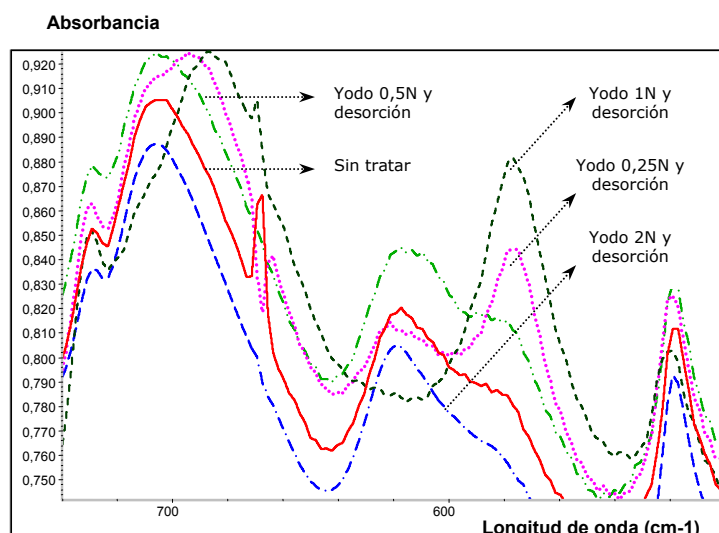


6 (b)

Espectro FTIR (4000-2500  $\text{cm}^{-1}$ ) Figura 6(a) y (2200-500  $\text{cm}^{-1}$ ) Figura 6(b) de poliamida sin tratar, poliamida tratada con disolución de yodo, poliamida tratada con disolución de yodo y tiosulfato de sodio (desorción).



7(a)



7(b)

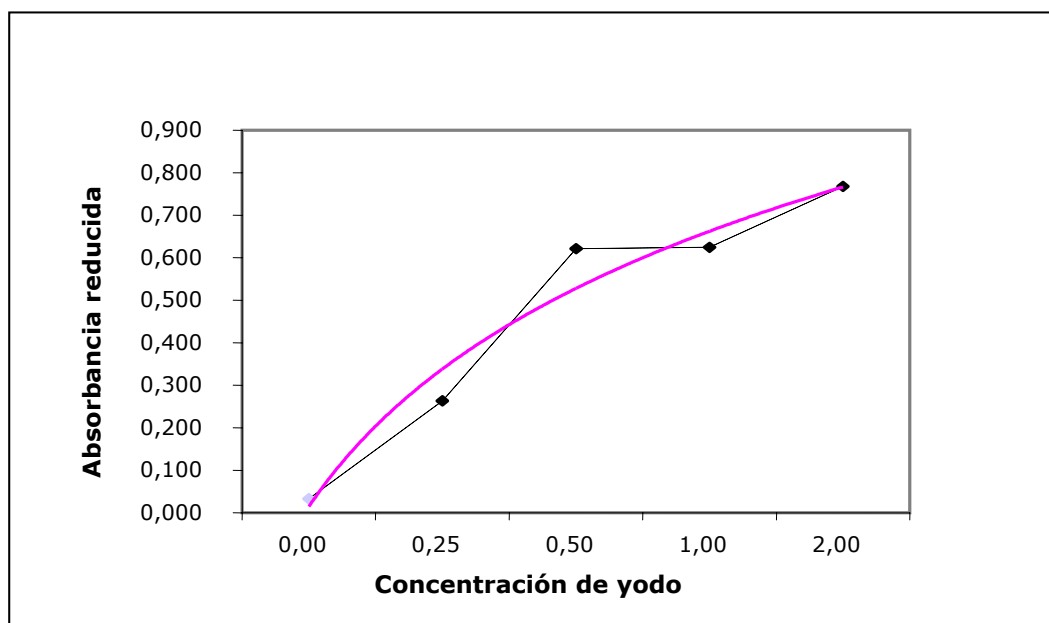
Espectro FTIR (1500-1400  $\text{cm}^{-1}$ ) Figura 7(a) y (740-500  $\text{cm}^{-1}$ ) Figura 7(b) de poliamida sin tratar, y poliamida tratada con disoluciones de yodo 0.25N, 0.5N, 1N y 2N, seguido por tratamiento con tiosulfato de sodio (desorción)

Analizando las regiones espectrales mencionadas anteriormente, que están relacionadas con las zonas cristalinas y las formas  $\alpha$  y  $\gamma$  se observan cambios bastante importantes. Las bandas correspondientes a los números de ondas 1030, 960, 930 y 830  $\text{cm}^{-1}$  prácticamente no aparecen lo que indica que la forma  $\alpha$ -cristalina no se ha formado. Las bandas características de la

forma  $\gamma$  como 1120 y 989  $\text{cm}^{-1}$  (Fig 9) aumentan su intensidad cuando proceden de muestras que contenían más yodo, (Fig 8).

Así mismo, la banda a 1260  $\text{cm}^{-1}$  indica que la desorción de yodo produce de nuevo un aumento de cristalinidad, seguramente en forma  $\gamma$ .



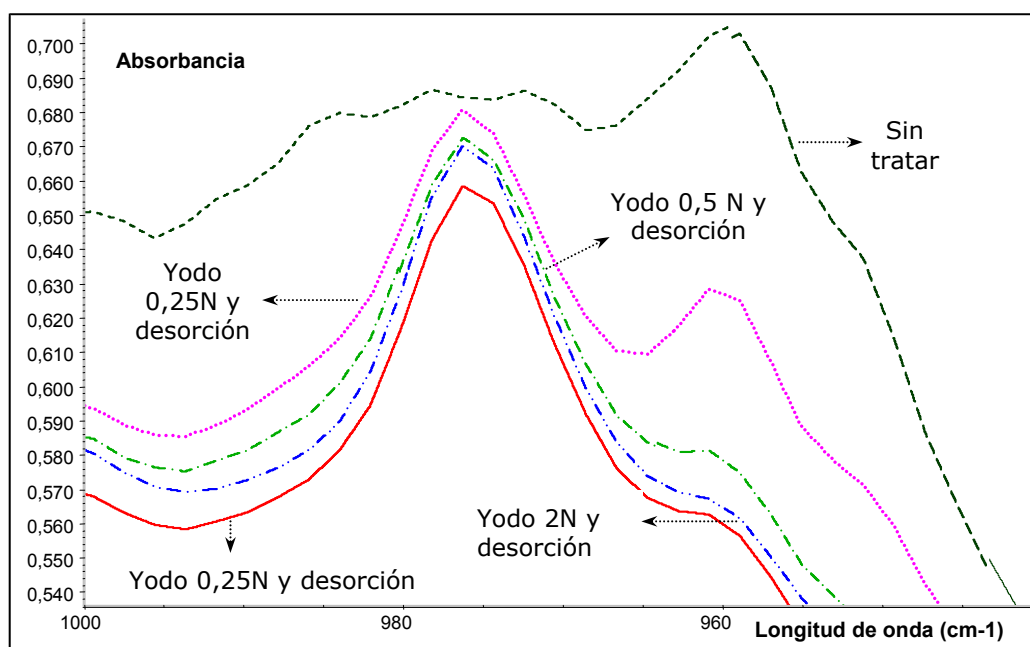


**FIGURA 8:** Evolución de la banda  $979\text{ cm}^{-1}$  en función de la concentración de yodo utilizada en el tratamiento y el tratamiento con tiosulfato sódico.

De los resultados obtenidos después de proceder a la desorción del yodo de las muestras se puede deducir que la microestructura o morfología de estas muestras es diferente de la de los sustratos sin tratar, aunque el tratamiento con tiosulfato sódico restablece parte de la estructura original que con el tratamiento de desorción parece

que poseía la poliamida 6, antes de sufrir el tratamiento con yodo.

La forma polimórfica dominante es la  $\gamma$ , que se forma porque al extraer el yodo los grupos  $\text{CH}_2$  próximos al grupo amida están girados y presentan la vuelta de torsión típica de las cadenas de polímero cuando forman este tipo de estructura.



**FIGURA 9:** Espectro FTIR ( $1000\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ ) de poliamida sin tratar, y poliamida tratada con disoluciones de yodo 0.25N, 0.5N, 1N y 2N , seguido por tratamiento con tiosulfato de sodio (desorción).

Las bandas de la amida A y I indican que se han restablecido los puentes de hidrógeno, pero no quiere decir que estos se formen entre los mismos grupos CO y NH que en el sustrato sin tratar.

Como se ha indicado con anterioridad la formación del complejo poliamida ión tri-yoduro distorsiona no solamente las cadenas de polímero, sino también la distancia entre las láminas de polímero que forman la estructura de la fibra.

Esto puede favorecer la formación de nuevos puentes de hidrógeno entre grupos amida de diferentes láminas. Por lo tanto la nueva estructura estará compuesta por láminas de poliamida que pueden estar unidas por puentes de hidrógeno, en lugar de interacciones de tipo Van der Waals como en el polímero sin tratar.

A través de este estudio se puede concluir que durante la realización del ensayo de sorción de yodo, se están produciendo variaciones en las formas polimórficas de las zonas cristalinas, por lo tanto esta técnica en las fibras de poliamida, en medio acuoso, no solo está relacionada con el volumen libre (como sucede en las celulósicas y el poliéster) sino también con los cambios estructurales que se están produciendo en las zonas cristalinas, será interesante estudiar para la poliamida 6 la sorción de yodo en un medio no acuoso, o trabajar en medio acuoso pero con concentraciones menores de yodo, a tiempos más cortos o a menores temperaturas, para minimizar el efecto del yodo y el yoduro potásico sobre la fibra.

#### 4. CONCLUSIONES

**4.1.** En la reacción de la poliamida 6 con una disolución acuosa de yodo y yoduro potásico es el ión tri-Yoduro ( $I_3^-$ ) el que reacciona.

**4.2.** El agua facilita la formación del complejo poliamida-yodo, rompiendo los puentes de hidrógeno.

**4.3.** El complejo se forma entre el ión tri-yoduro y los grupos CO y NH de la poliamida.

**4.4.** El aumento de la concentración de yodo en la solución, produce una disminución de la cristalinidad en forma  $\alpha$ .

**4.5.** La desorción del yodo de la muestra de poliamida 6, produce la formación de nuevos puentes de hidrógeno.

**4.7.** La extracción del yodo de los sustratos produce una transición  $\alpha \rightarrow \gamma$  tanto mayor, cuanto mayor es la concentración de yodo del tratamiento de sorción.

**4.8.** La técnica de sorción de yodo en la poliamida evalúa no solo el volumen libre, sino también los cambios en las formas polimórficas de las zonas cristalinas.

#### 5. AGRADECIMIENTOS

Este trabajo es parte del proyecto MAT 97-1186 financiado por la Comisión Interministerial Española para la Ciencia y Tecnología (CICYT), en este programa de Materiales.

#### 6. BIBLIOGRAFIA

1. Bunn CW, Gardner EV. Proc Soc A ; 189:39 (1947).
2. Maillo J, Gacén J, Cayuela D, Vallejo E, Mercado L, Fernández O. Rev Química Text; 164:86-98 (2003).
3. Kinoshita Y. Macromol Chem; 33:21.(1959).
4. Miyasaka K, Ishikawa M. J Polym Sci A; 2(6):1317 (1968).
5. Ishikawa M, Nagai A. Macromol Chem; 182:977 (1981)
6. Koenig JL, Itoga J. J Macromol Sci-Phys B; 6:309. 327 (1972).
7. Bouriot P. Teintex 1979; 34:149.
8. Arimoto H, Ishibashi M. J Polym Sci;3:317 (1975).
9. Lewin M, editor. Handbook of fiber Chemistry. New York: Marcel Dekker Inc.; (1988).
10. Matsubara I, Magill J. Polymer; 7:199 (1966).
11. Puffr R, Sebenda J. J Polymer Sci C;16:79. (1979).
12. Kettle GJ. Polymer; 18:742 (1977).