

## RESUM

L'objectiu del Projecte Final de Carrera és l'estudi de la cristal·lització isotèrmica dels nilons 8,9 i 12,9 així com l'anàlisi dels canvis estructurals que sofreixen al modificar la temperatura. Per fer-ho, s'han emprat les tècniques de la calorimetria diferencial d'escombrat (DSC), la microscòpia òptica de llum polaritzada, la difracció de raigs X i l'espectroscòpia IR.

La tecnologia DSC ha permès tant la caracterització tèrmica dels polímers com el seu estudi de cristal·lització isotèrmic i, mitjançant les dades obtingudes, s'ha pogut estudiar la cinètica de cristal·lització aplicant el model d'Avrami i la teoria de Lauritzen-Hoffman.

Per altra banda, la cinètica de les cristal·litzacions isotèrmiques també s'ha estudiat fent ús de la microscòpia òptica seguint el creixement d'esferulites al llarg del temps. Aquesta, a més a més, ha permès determinar si existien diferents morfologies i/o birefringències en les esferulites formades per a cada un dels polímers en diferents rangs de temperatura.

Finalment, s'han fet servir la difracció de raigs X utilitzant la llum d'un sincrotró i l'espectroscòpia IR per estudiar els canvis estructurals que tenien els nilons al escalfar-los o refredar-los.

Aquests nilons que deriven de l'àcid azelaic tenen un gran interès ja que el seu monòmer pot ser obtingut a partir de fonts naturals. Les propietats del material depenen de l'estructura i, per tant, és important avaluar les transformacions estructurals que tenen lloc al modificar la temperatura de processat.



**SUMARI**

<b>RESUM</b>	<b>1</b>
<b>SUMARI</b>	<b>3</b>
<b>1. INTRODUCCIÓ</b>	<b>5</b>
1.1. Origen i motivació del projecte	5
1.2. Abast del projecte	5
<b>2. NILONS</b>	<b>6</b>
2.1. Introducció	6
<b>3. ESTRUCTURA</b>	<b>7</b>
3.1. Estructura molecular dels nilons	7
3.2. Estructures cristal·lines usuals en els nilons	8
3.2.1. Estructura $\alpha$	9
3.2.2. Estructura $\gamma$	12
3.3. Polimorfisme	14
3.4. Transició de Brill	14
3.5. Nilons derivats de diamines o diàcids imparells: noves estructures basades en l'establiment de dos direccions de ponts d'hidrogen	15
<b>4. CRISTAL·LITZACIÓ</b>	<b>17</b>
4.1. Cristal·lització de monocristalls	17
4.2. Cristal·lització de esferulites	18
4.3. Propietats de les esferulites: birefringència	21
4.4. Cinètica de cristal·lització	23
<b>5. EQUIPAMENT</b>	<b>26</b>
<b>6. SÍNTESI</b>	<b>31</b>
6.1. Síntesi del niló 8,9	31
6.1.1. Síntesi 1	31
6.1.2. Síntesi 2	32
6.2. Síntesi del niló 12,9	32
<b>7. MÈTODES I RESULTATS</b>	<b>34</b>
7.1. Espectroscòpia FTIR	34

7.1.1. Espectres del niló 8,9 i 12,9 .....	34
7.2. Espectroscopia RMN .....	36
7.3. Calorimetria diferencial d'escombrat (DSC).....	38
7.3.1. Estudi de la cristal·lització isotèrmica mitjançant DSC .....	42
7.4. Termogravimetria .....	51
7.5. Estudi d'esferulites. Cristal·lització isotèrmica .....	53
7.6. Difracció de raigs X.....	60
7.6.1. Obtenció dels raigs X .....	62
7.6.2. Dispersió a angles baixos (SAXS).....	63
7.6.3. Difracció de raigs X a angles alts (WAXD).....	64
7.6.4. Estudi WAXD del niló 8,9.....	65
7.6.5. Estudi WAXD del niló 12,9.....	72
7.6.6. Estudi amb IR dels canvis induïts per la temperatura en el niló 8,9.....	73
<b>8. IMPACTE AMBIENTAL I DE SALUT (EIAS) I SOCIAL .....</b>	<b>78</b>
<b>9. AVALUACIÓ ECONÒMICA .....</b>	<b>81</b>
9.1. Cost de personal .....	81
9.2. Cost dels productes químics .....	81
9.3. Cost dels equips.....	82
9.4. Cost total.....	82
<b>CONCLUSIONS .....</b>	<b>84</b>
<b>AGRAÏMENTS .....</b>	<b>86</b>
<b>10. BIBLIOGRAFIA.....</b>	<b>87</b>
10.1. Referències .....	87

# 1. INTRODUCCIÓ

## 1.1. Origen i motivació del projecte

El grup de Polímers Sintètics, Estructures i Propietats (PSEP) del Departament d'Enginyeria Química de la Universitat Politècnica de Catalunya (UPC), ha dedicat part del seu temps i recursos en l'estudi de les poliamides parell-imparell i imparell-parell com, per exemple, el niló 4,7 <sup>[1]</sup>, el niló 5,6 <sup>[2]</sup> i el niló 6,5 <sup>[3]</sup>. Aquests tipus de polímers curiosament son poc estudiats, just el contrari del que passa amb les famílies parell-parell i imparell-imparell que es coneixen molt millor.

En l'estudi dels nilons parell-imparell recentment es va elegir un niló que derivava de l'àcid azelaic; el 6,9<sup>[4]</sup>. Un cop finalitzada la seva caracterització, es va decidir continuar l'estudi de nilons parell-imparell provinents d'aquest àcid i les amines de 8 i 12 àtoms de carboni, de les quals no hi havia bibliografia disponible.

La principal motivació personal per a realitzar aquest projecte es ampliar i aprofundir els meus coneixements adquirits durant la carrera sobre els materials polimèrics i la seva estructura, així com descobrir de primera mà com es treballa en un grup de recerca i aprendre quins usos es poden donar a tot un seguit de tècniques en l'estudi dels polímers.

## 1.2. Abast del projecte

El projecte abasta l'estudi estructural dels nilons 8,9 i 12,9, analitzant els canvis que s'hi poden produir per efecte de la temperatura. En aquest projecte es pretén ampliar el coneixement del procés de cristal·lització i l'estructura de les poliamides tipus parell-imparell.

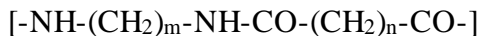
## 2. NILONS

### 2.1. Introducció

Les poliamides són uns polímers que es caracteritzen per contenir a la seva cadena principal grups amida i formar ponts d'hidrogen que condicionen molt la seva estructura. Els nilons, descoberts el 1935 per W. H. Carothers, són totes aquelles poliamides que provenen de monòmers alifàtics lineals i sense substituents.

Els nilons s'obtenen exclusivament per síntesi i poden provenir de la reacció entre una diamina i un diàcid (nilons  $m,n$ ) o el seu diclorur, o bé obtenir-se a partir d'una lactama o d'un aminoàcid (nilons  $n$ ). Els termes  $m$  i  $n$  ens donen informació sobre la longitud de l'UCR. De manera que si, per exemple, parlem del niló 5,6 indiquem que aquest prové d'una diamina i un diàcid (o derivats) amb 5 i 6 carbonis a la cadena principal respectivament. Pel que fa als que només tenen una lletra, s'indica quants carbonis té la lactama o l'aminoàcid d'origen.

En el nostre cas, els polímers que s'han estudiat són del tipus  $m,n$  i cadascun s'ha obtingut emprant la diamina i el diclorur de l'àcid corresponent. Són el niló 8,9 i el niló 12,9, l'estructura molecular dels quals es pot veure tot seguit (figura 2.1).



On  $n = 7$  i  $m = 9$  per al niló 8,9 i  $n = 7$  i  $m = 12$  per al niló 12,9

Figura 2.1. Representació de la molècula dels nilons 8,9 i 12,9.

### 3. ESTRUCTURA

La descripció física de l'estructura de qualsevol material orgànic abasta múltiples dimensions. Així doncs, per exemple, es podria parlar de com es disposen les molècules per si soles o de com aquestes es relacionen amb les veïnes més properes. Cal tenir en ment però, que si es parla de materials semicristal·lins i es vol saber totalment com són, haurem de tenir en compte tot un seguit de variables addicionals que entren en joc com, per exemple, el grau de cristal·linitat, la forma de la fase cristal·lina o la birefringència de les esferulites.

Els polímers semicristal·lins estan constituïts per zones amorfes i zones cristal·lines.

Pel que fa a les zones amorfes, al llarg de la història s'han presentat diferents models per explicar com es disposen les molècules; actualment s'accepta el presentat per Flory segons el qual les cadenes adopten la conformació de cabdell estadístic, la mateixa que prendrien en un dissolvent ideal. En aquest cabdell les molècules es trobarien aparentment sense cap mena d'ordre tot i que, malgrat tot, es podria realitzar un estudi estadístic i obtenir certs valors com el radi de gir o la distància entre inici i final d'una cadena.

Per altra banda les zones cristal·lines tindrien ordre, i a dos nivells: molecular i supramolecular.

El primer es deu a que les cadenes adopten una conformació fixa, generalment la que correspon al mínim energètic encara que en alguns casos, com en les poliamides, són els ponts d'hidrogen els que marquen la conformació i estructura final.

El segon ordre, s'origina per l'agrupament de moltes cadenes macromoleculares seguint un empaquetament preferent i abasta la mida, forma i estructura dels cristalls i les interconnexions entre ells i les parts amorfes. És el que s'anomena morfologia cristal·lina del polímer.

La relació entre el pes de la fase cristal·lina i el pes total s'anomena grau de cristal·linitat i el seu valor no només varia en funció del material sinó que també depèn d'altres factors com, per exemple, les condicions de cristal·lització o el tractament tèrmic que pugui haver rebut.

El grau de cristal·linitat es pot determinar fent ús de diferents tècniques, ja sigui amb l'ús dels raigs X, de l'espectroscòpia infraroja, de la densitometria o de la calorimetria. En el nostre cas es faran servir les últimes, obtingudes per DSC.

#### 3.1. Estructura molecular dels nilons

En el cas que ens ocupa, si ens fixem en la seva estructura primària, és a dir, en una única UCR, apreciaríem una forma àmpliament coneguda que consisteix en un conjunt de metilens que tenen

entremig grups amida (figura 3.1). El grup amida té una geometria planar degut a la ressonància electrònica existent entre el C i el N.

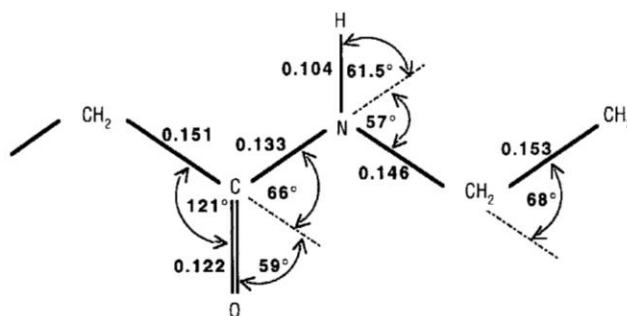


Figura 3.1. Estructura del grup amida en nilons alifàtics. Distància d'enllaç en nm<sup>[5]</sup>.

### 3.2. Estructures cristal·lines usuals en els nilons

Si ens preguntéssim com es relacionen entre elles les diferents UCR i/o cadenes de nilons, la resposta que tindriem seria «de varies formes» ja que existeixen diferents teories per explicar els resultats experimentals, ara bé, en tots aquests models és té present que es formin tants ponts d'hidrogen com siguin possibles (tal i com s'ha observat). De fet, s'ha vist com en els nilons menys del 1% dels hidrògens no formen ponts a temperatura ambient i com fins i tot amb el polímer fos, encara en queden un 20%<sup>[5]</sup>.

A diferència dels polipèptids que usualment formen els ponts d'hidrogen intramolecularment i paral·lelament a la cadena, els nilons els estableixen entre diferents cadenes (o fragments) formant lamines que contenen els ponts d'hidrogen. Tot i que els nilons adopten aquesta forma no tots ho poden fer de la mateixa manera doncs existeixen diferents tipus d'estructures cristal·lines, essencialment les formes  $\alpha$  i la  $\gamma$ .

També es pot considerar una altra estructura, la  $\beta$ , proposada per donar resposta a la presència d'una senyal meridional que apareixia en diagrames de fibra de nilons parell-parell. Aquesta estructura està relacionada amb la forma  $\alpha$  ja que solament es diferencia en el desplaçament que existeix entre làmines veïnes (recuperatiu en comptes de progressiu).

Mencionar que tot i que existeixen molts altres tipus de polimorfismes, tots ells es poden classificar com a variacions de les famílies principals.



### 3.2.1. Estructura $\alpha$

Presentada per primer cop per Bunn i Garner l'any 1941 [5], aquest model estableix que les cadenes es troben totalment esteses amb la conformació '*all-trans*', unides lateralment per ponts d'hidrogen i formant lamines planes que contenen els grups amida i els metilens. Els diagrames de raigs X mostren 2 reflexions equatorials intenses, aproximadament a 0,44 i 0,37 nm; associades a la distància entre cadenes i entre làmines respectivament.

Segons el seu origen (tipus *n* o *m*) i del nombre de metilens en el/s monòmer/s d'origen (parell o imparell) els ponts d'hidrogen tindran lloc entre cadenes amb disposició paral·lela o antiparal·lela. Abans d'entrar en detall en cada cas val la pena mencionar 2 factors que són determinants:

- Factor 1: Si el nombre de carbonis en l'UCR d'un niló és parell, tots els grups amina s'aniran alternant de costat. En el cas dels nilons *m,n* la situació és més complexa en involucrar dues unitats que poden presentar igual o diferent paritat.
- Factor 2: Es pot veure com els nilons tipus *m,n* no tenen direcció al tenir centres de simetria, en canvi en els *n* passa just el contrari.

#### Nilons *n*

Si *n* és parell, a fi de maximitzar el nombre de ponts d'hidrogen cal que les molècules es disposin de forma antiparal·lela; si no fos així, només es podrien formar la meitat dels enllaços (figura 3.2 i figura 3.3).

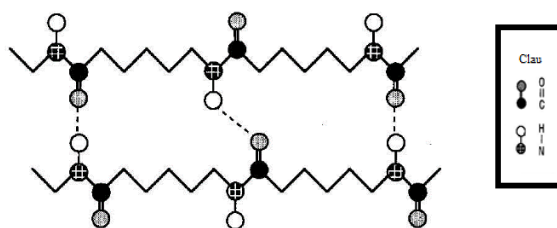


Figura 3.2. Representació esquemàtica de dos cadenes del niló 6 en disposició paral·lela. Només es poden formar la meitat dels ponts d'hidrogen.

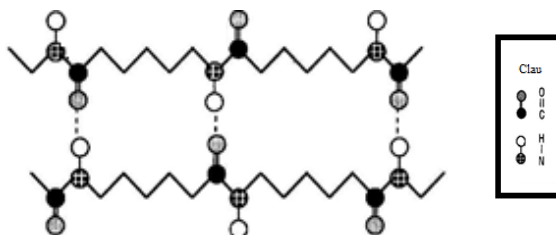


Figura 3.3. Representació esquemàtica de dos cadenes del niló 6 en disposició antiparal·lela. Tots els ponts d'hidrogen es poden formar.

Pel que fa als que tenen  $n$  imparell, les cadenes es poden unir tan en un sentit com en un altre. Noteu, però, que ambdues formes no són equivalents i en cas de que les cadenes siguin paral·leles cal que aquestes es desplacin un enllaç per formar els ponts correctament (figura 3.4).

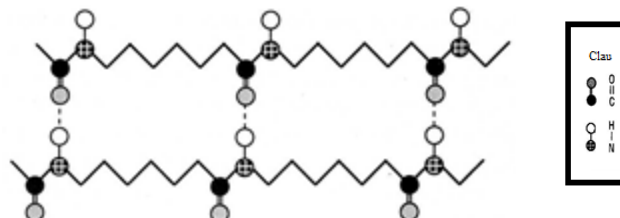


Figura 3.4. Representació esquemàtica de dos cadenes del niló 7 en disposició paral·lela.

### Nilons $m,n$

Degut a la seva simetria (centre de simetria o eix binari), no té sentit de parlar de cadenes antiparal·leles o paral·leles.

Aquest grup engloba les possibilitats parell-parell, parell-imparell, imparell-parell i imparell-imparell. Les úniques que poden formar tots els ponts en una conformació totalment estesa són els parell-parell i imparell-imparell; aquest últim sempre i quan els monòmers d'origen tinguin el mateix nombre de metilens tal i com passa, per exemple, amb el niló 5,7 (figura 3.5 i figura 3.6). En el primer cas les cadenes adjacents es desplacen un enllaç.

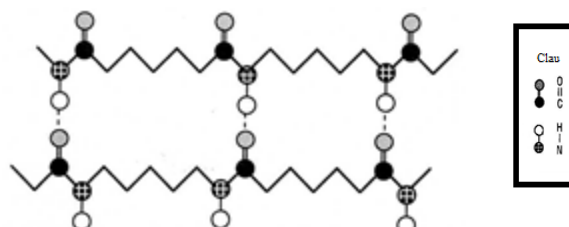


Figura 3.5. Representació esquemàtica de dos cadenes del niló 5,7. Com que els dos monòmers d'origen tenen el mateix nombre de metilens (5), es poden formar tots els ponts d'hidrogen.

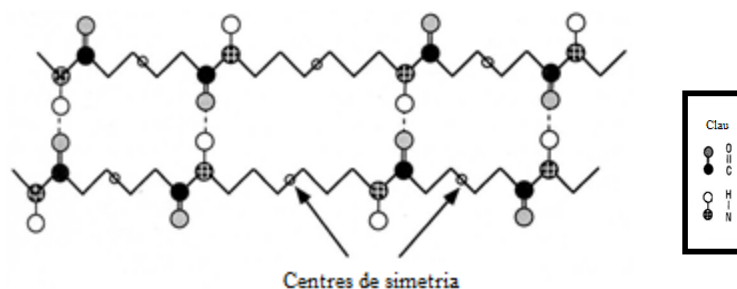


Figura 3.6. Representació esquemàtica de dos cadenes del niló 6,6. S'indiquen els centres de simetria de la cadena.

Cel·les unitàries en nilons amb estructura  $\alpha$ 

En funció del tipus de polímer, l'estructura pot resultar en dos tipus de cel·les unitàries: triclínic o monoclínic.

La primera és l'habitual en nilons que tenen les cadenes desplaçades per formar els punts d'hidrogen, queda definida per quatre cadenes i conté una sola unitat química. Es pren la direcció de les molècules com a eix  $c$ , la llargada de la qual és proporcional al nombre de metilens (figura 3.7).

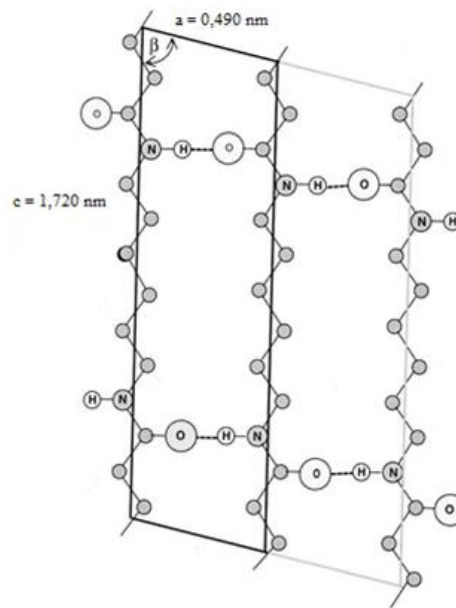


Figura 3.7. Cel·la triclínic de la PA-6,6 vista en projecció des de la direcció  $b$ . Els punts d'hidrogen es representen amb línies discontinues.

Per altra banda, la cel·la monoclínic és l'habitual en la resta de nilons; conté vuit unitats químiques i queda definida per quatre cadenes. Les lamines formades tenen les cadenes antiparal·leles i el desplaçament entre les lamines és recuperatiu. Per motius cristal·logràfics, en aquest cas es pren la direcció de les molècules com a eix  $b$  (figura 3.8).

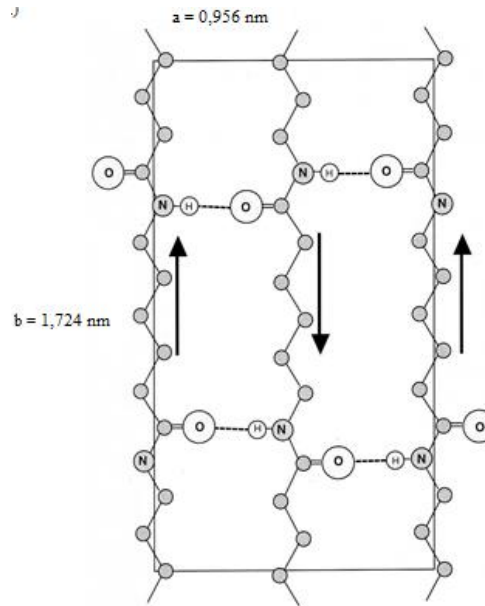


Figura 3.8. Cel·la triclínica de la PA-6 vista en projecció des de la direcció  $c$ . Les fletxes indiquen que les cadenes tenen la conformació antiparal·lela.

### 3.2.2. Estructura $\gamma$

Suggerida per Kinoshita l'any 1959 [6], donava una solució per justificar la formació de tots els ponts d'hidrogen en aquells nilons que, com s'ha vist en l'apartat previ, no podien tenir totes les cadenes completament esteses, és a dir, com s'estructuraven els nilons parell-imparell, imparell-parell i els imparell-imparell que no tenien el mateix nombre de metilens. També s'ha observat que molts nilons amb més de set àtoms de carboni, com ara el niló 12, cristal·litzen principalment amb aquesta forma; de fet com més llarga sigui la cadena més fàcilment s'obté l'estructura.

Per formar tots els ponts, hi ha una modificació de la llargada de la cadena originada per la rotació de  $60^\circ$  del grup amida. La separació entre els grups NH i CO es redueix de forma que els ponts d'hidrogen poden formar-se ara entre cadenes paral·leles. És forma una cel·la monoclínic amb empaquetament pseudo-hexagonal i que, a diferència de l'estructura  $\alpha$ , mostra en els diagrames de difracció de raigs X de fibres orientades un únic senyal equatorial al voltant de 4,15-4,21 nm ja que la distància entre cadenes veïnes en qualsevol direcció és igual, és a dir, entre cadenes unides per ponts d'hidrogen i entre molècules unides per forces de Van der Waals (figura 3.9).

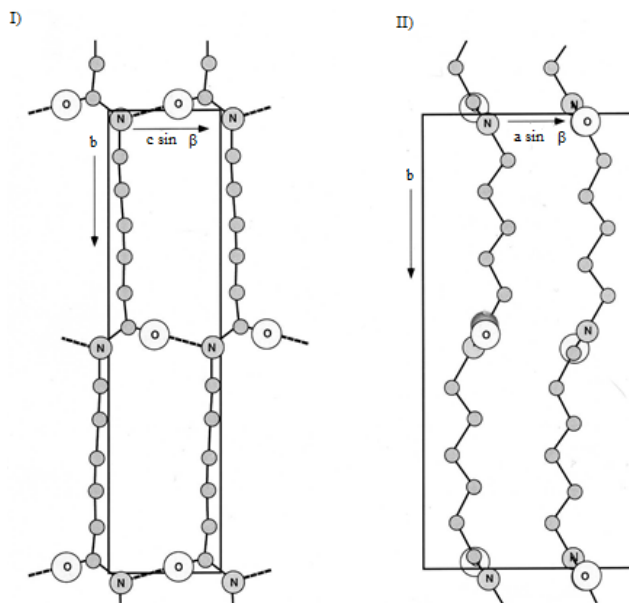


Figura 3.9. Cel·la monoclínica de la niló 6 vista en projecció des de la direcció *a* (I) i la direcció *c* (II).

Noteu que tot i que la teoria diu que l'angle de torsió desitjable per un enllaç simple segons la projecció de Newman hauria de ser  $180^\circ$  (mínim energètic), la formació dels ponts d'hidrogen compensa els cost que significa modificar els angles respecte la posició més afavorida (figura 3.10).

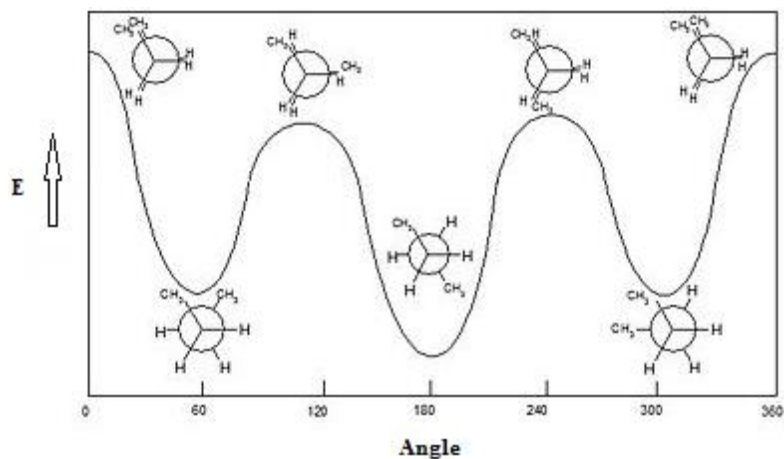


Figura 3.10. Representació genèrica de les variacions de l'energia en funció de l'angle dièdric. Es pot veure el mínim absolut amb un angle de  $180^\circ$ .

### 3.3. Polimorfisme

Els nilons presenten un polimorfisme major que qualsevol altre tipus de polímer. El principal motiu radica en que es requereix una optimització en l'estructura energètica de les seves cadenes en funció de la conformació dels grup amida, dels ponts d'hidrogen, de com ha cristal·litzat, etc.

Existeix bibliografia que documenta com en alguns nilons es pot trobar múltiples formes per passar de la forma  $\alpha$  a la  $\gamma$  mitjançant productes químics, tractaments tèrmics o varies velocitats d'extrusió.

En la següent figura (figura 3.11) és pot observar com aconseguir aquests canvis per al niló 12.

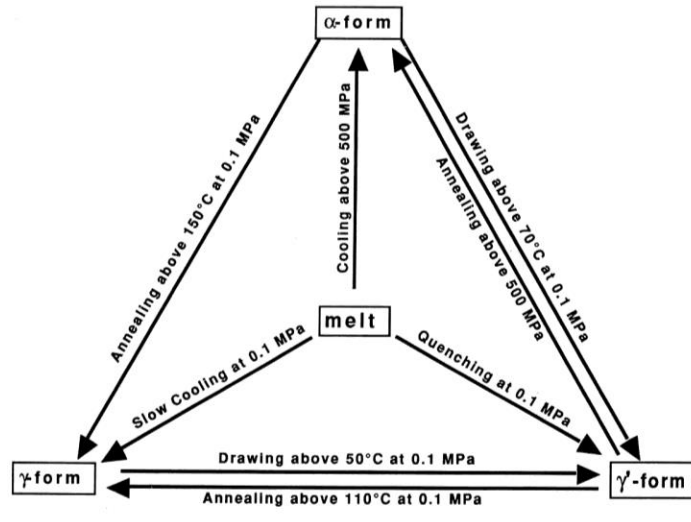


Figura 3.11. Transformacions polimòrfiques en el niló 12 [7].

Noteu que la fase  $\gamma^*$  és una forma desordenada pseudohexagonal reversible i que el pas de la forma  $\alpha$  a la  $\gamma$ , és generalment reversible, encara que en aquest cas no es vegi així en l'esquema.

### 3.4. Transició de Brill

La transició de Brill, és un canvi morfològic reversible que sofreixen algunes poliamides i que va tenint lloc a mesura que s'augmenta la temperatura, passant d'una cel·la triclínica ( $\alpha$ ) a una pseudohexagonal ( $\gamma$ ). També es pot donar de forma inversa abaixant la temperatura.

Aquest canvi gradual és molt fàcil d'observar fent ús dels raig X. Els dos pics més intensos i que fan referència a l'empaquetament molecular es van ajuntant mica a mica fins que s'assoleix la temperatura de Brill ( $T_B$ ) i només n'apareix un. Noteu, però, que pot donar-se el cas de que no s'assoleixi la  $T_B$  perquè el polímer es fon abans, tal i com passa amb el niló 6 [8].

Tot i que ja va ser descobert l'any 1942 per Brill amb el niló 6,6 i haver sigut estudiat per més nilons parell-parell <sup>[9]</sup> i altres famílies com la parell-imparell <sup>[10]</sup>, d'aquest procés encara se'n desconeix exactament la seva naturalesa. Se sap, per exemple, que la  $T_B$  depèn de les condicions de cristal·lització i que el seu valor és més alt en l'escalfament que en el refredament (histèresis) però encara són moltes les preguntes que queden per respondre.

Segons Ramesh, un dels pioners en l'estudi del fenomen <sup>[11]</sup>, la histèresis reflecteix que es tracta d'una transició termodinàmica de primer ordre, per bé que rarament es pot observar un pic endotèrmic a la  $T_B$  en el DSC i no s'aprecien canvis en la birefringència de les esferulites <sup>[11,12]</sup>.

Existeixen altres hipòtesis formulades, com aquella en què es forma una nova estructura que té els ponts d'hidrogen en varies direccions o aquella en què es mantenen els ponts d'hidrogen en una única direcció en el nou empaquetament. Totes aquestes teories tenen les seves contradiccions i, tal i com s'ha comentat, no se sap explicar ben bé aquesta transició.

### 3.5. Nilons derivats de diamines o diàcids imparells: noves estructures basades en l'establiment de dos direccions de ponts d'hidrogen

Recentment s'ha proposat una nova estructura per a alguns nilons que deriven d'una diamina i d'un àcid dicarboxílic amb diferent paritat. El motiu pel que es desenvolupa el nou model és per donar resposta al fet que al realitzar els diagrames de fibra de certs nilons com, per exemple, el 5,6 <sup>[2,13]</sup>, el 12,5 <sup>[14]</sup> o el 9,2 <sup>[15]</sup> apareixien dues senyals equatorials intenses en posicions semblants a les reportades per les formes  $\alpha/\beta$  convencionals però, tal i com s'ha explicat anteriorment, per a les famílies parell-imparell i imparell-parell (figura 3.12), és impossible que es puguin formar tots els ponts d'hidrogen amb aquestes estructures.

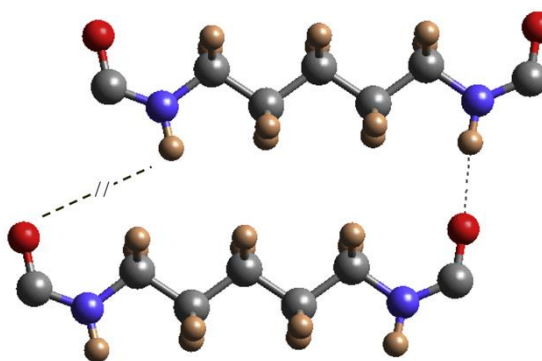


Figura 3.12. Estructura  $\alpha$  pel niló 5,6. No es poden formar tots els ponts d'hidrogen.

Aquesta nova estructura (figura 3.13) està basada en una xarxa bidimensional amb els ponts d'hidrogen formats en dues direccions i amb les molècules pràcticament en conformació all-trans. En aquesta nova estructura els plans del grup amida de l'unitat imparell giren en direccions contraries respecte al pla constituït pels carbonis dels metilens, permetent un bon establiment dels ponts en les dues direccions; hi ha una lleugera desviació respecte a la conformació all-trans de forma que dos angles de torsió adjacents a la unitat dicarboxílica imparella tenen uns valors de  $\pm 150^\circ$ .

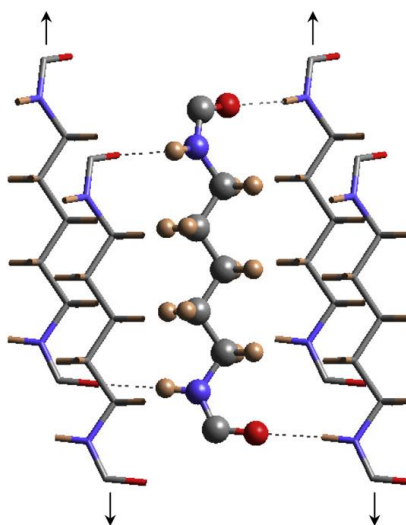


Figura 3.13. Estructura amb dos direccions en els ponts d'hidrogen pel niló 5,6. Cada molècula està unida amb quatre veïnes mitjançant els ponts. Les fletxes indiquen el desplaçament de les cadenes respecte a la central.

En alguns d'aquests nilons també es pot establir la forma  $\gamma$ , sobretot si el nombre de metilens és elevat. Així doncs, per als nilons 5,6, 6,5 i 9,2 s'observa la formació de l'estructura amb dos punts d'hidrogen, mentre que per al niló 12,5 hi ha polimorfisme. Segons les condicions de cristal·lització es pot trobar una forma més semblant a l'estructura  $\gamma$  o a la nova estructura amb dos punts d'hidrogen.



## 4. CRISTAL·LITZACIÓ

Les primeres observacions de cristalls provinents de materials polimèrics van ser realitzades l'any 1955 per Andrew Keller a Bristol al obtenir lamel·les de polietilè i des de llavors s'han vist cristalls en molts altres materials.

El fenomen de cristal·lització es pot observar per dilatomètria (variacions de volum) o per calorimetria (despreniment de calor) i només té lloc quan es té una dissolució sobresaturada o el material fos es refreda per sota del seu punt de fusió (subrefredament). La forma de cristal·lització es donarà en funció de les condicions inicials.

### 4.1. Cristal·lització de monocristalls

Idealment, si el material polimèric es trobés en dissolució a baixes concentracions es podria suposar que les cadenes estarien suficientment separades les unes de les altres com per no interferir en la seva mobilitat. Llavors, en teoria, si el polímer pogués cristal·litzar, les cadenes adoptarien la conformació de mínima energia i s'ajuntarien per formar els cristalls ja que és el més favorable segons la termodinàmica. En realitat el procés no té lloc d'aquesta manera ja que, per motius cinètics, les cadenes es pleguen sobre elles mateixes formant els monocristalls o lamel·les. Inicialment es pensava que els plegaments formats eren regulars entre les cadenes adjacents, però actualment es creu que també n'hi ha que són irregulars; és el model mixt, una barreja dels presentats per Keller i Flory (figura 4.1).

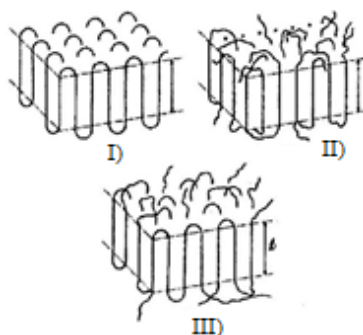


Figura 4.1. Diferents models dels plegaments proposats. Model de Keller (I), model de Flory (II) i model mixt (III).

Aquests monocristalls, apart de la difracció de raigs X a baix angle (SAXS), poden ser analitzats amb microscòpia electrònica ja que són tan prims que deixen passar els electrons; l'espessor és únicament d'uns 50-150 Å. Segons la teoria cinètica de plegament el seu espessor depèn de la temperatura de cristal·lització o del temperat, sent més elevat el gruix com més alta sigui aquesta.

Noteu dos fets: d'una banda, els plegaments formats no haurien d'existir ja que les molècules prenen una conformació que dista del mínim energètic (termodinàmica) i, per l'altra, que per aquest motiu és impossible obtenir un polímer 100% cristal·lí ja que almenys sempre existirà la zona plegada com a part amorfa.

## 4.2. Cristal·lització de esferulites

Quan la cristal·lització té lloc a partir d'una dissolució concentrada de polímer o a partir del fons ens trobem que les cadenes es troben molt juntes, enredant-se les unes a les altres. La cristal·lització és més complexa i es creen grans agregats amb morfologia esfèrica. Aquests agregats, anomenats esferulites, simplement són un conjunt de lamel·les que irradien des del centre d'una esfera amb les cadenes en direcció perpendicular al radi i que estan separades entremig per material amorf.

Les esferulites poden presentar diferents morfologies (axialites, anellades,...) i les seves mides poden estar dins del rang d'uns pocs micròmetres fins a als mil·límetres. Tenen la peculiaritat de mostrar una creu de Malta quan s'observen amb un microscopi òptic sota llum polaritzada.

En el cas de les esferulites, el procés de la cristal·lització consta de diferents etapes que, al seu torn, poden tenir varies naturaleses. Podem reconèixer tres etapes: inducció, cristal·lització primària i cristal·lització secundària.

La inducció (o nucleació) és el període de temps necessari perquè es formin i s'activin els nuclis, els punts inicials sobre els quals creixeran les esferulites. La duració del mateix i el nombre de nuclis depèn del material i la temperatura de cristal·lització; com més alta sigui aquesta més llarga serà la inducció i menor el nombre de punts actius.

Si els nuclis provenen del propi material la nucleació és homogènia i si són partícules estranyes és heterogènia. La primera només pot tenir lloc amb un subrefredament elevat i, el més segur, és que durant el refredament ja hagi tingut lloc l'heterogènia ja que no necessita temperatures tan baixes. Al seu torn, la nucleació heterogènia pot ser esporàdica o predeterminada/instantània segons si els nuclis són actius des del principi o no respectivament. La primera significa que els nuclis s'aniran activant progressivament en reduir la temperatura i la segona que aquests són actius des del primer moment. Per altra banda, també es pot classificar la nucleació en atèrmica, si el número de nuclis és constant, o en tèrmica, si varia amb el temps.

La inducció és un procés determinant per les propietats del material cristal·litzat ja que condiciona la quantitat d'esferulites que es formaran. Si el nombre és elevat es tindrà un bon comportament

òptic i mecànic del polímer, mentre que si és reduït es perdrà transparència i hi haurà concentració de tensions.

Pel que fa a la cristal·lització primària, aquesta és una etapa durant la qual les esferulites creixen radialment en totes les direccions a una velocitat constant, el valor de la qual depèn de la temperatura de cristal·lització, la puresa i el pes molecular de la mostra (figura 4.2). A major impuresa i pes molecular, més baixa és la velocitat de creixement, que té el màxim a una temperatura pròxima a  $8/9$  de la  $T_f$ .

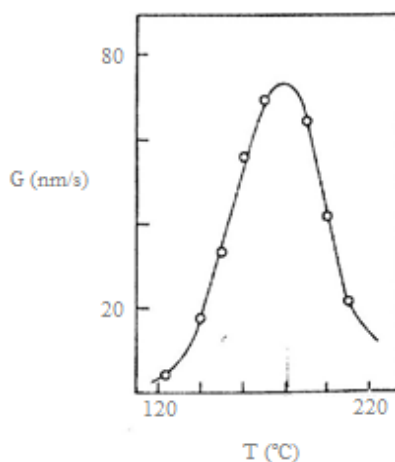


Figura 4.2. Variació de la velocitat de creixement en funció de la temperatura per al PP. Existeix un màxim per a un valor de temperatura de  $\sim 8/9 T_f$ .

La raó de que hi hagi un màxim en la velocitat és que cada nova capa de polímer que es disposa sobre el cristall implica dos processos: formació del nucli de la nova capa (nucleació secundària) i transport de les cadenes a aquest nucli. El primer dels dos es veu desafavorit a altes temperatures, just el contrari del que li passa a l'altre perquè el medi és menys viscos.

Dins del rang de temperatures possibles de cristal·lització existeixen tres règims diferents, es comenten tot seguit de major a menor temperatura:

- Règim I: en aquest cas el creixement lateral del cristall és molt més gran que el radial; les molècules es disposen sobre les cares del cristall i les cobreixen totalment abans de començar la disposició en una cara addicional. Generalment les esferulites formades són axialites (figura 4.3).

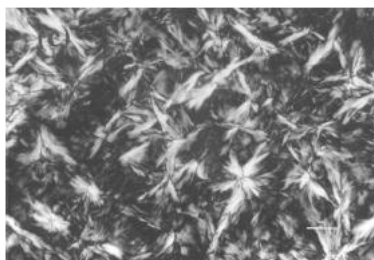


Figura 4.3. Esferulites del tipus axialites.

- Règim II: Les velocitats de creixement radial i lateral són semblants en poder actuar com a nuclis diferents punts de la cara de creixement. És el règim on el creixement és més ràpid i les esferulites formades usualment són anellades (figura 4.4).

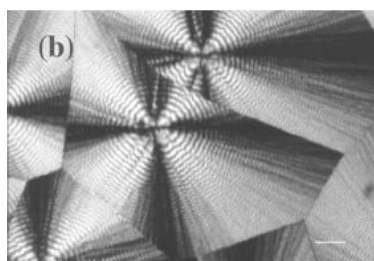


Figura 4.4. Esferulites del tipus anellades.

- Règim III: el creixement radial és molt més gran que el temps que es triga a completar una cara i per tant hi han molts centres actius al mateix moment. Usualment les esferulites creades són del tipus fibril·lar (figura 4.5).



Figura 4.5. Esferulites del tipus fibril·lar.

Val la pena comentar que al inici del procés de cristal·lització les esferulites no són esfèriques sinó que tenen la forma d'un cristall laminar multicapa, el qual s'eixamplarà pels extrems i s'arrodonirà fins a aconseguir la geometria definitiva (figura 4.6).



Figura 4.6. D'esquerra a dreta, creixement de l'esferulita fins que assoleix la forma definitiva.

Finalment quan les esferulites col·lapsen entre elles pel seu propi creixement comença la cristal·lització secundària (residual) d'una part del material amorf que hi ha entre les mateixes. Es forma un interlaminació que manté el material unit.

### 4.3. Propietats de les esferulites: birefringència

Quan en un microscopi de llum polaritzada es situa entre el polaritzador i l'analitzador una mostra d'un polímer semicristal·lí, s'aprecien les esferulites com unes àrees circulars dividides en quadrants i que tenen de patró una creu de malta. Aquest és originat per les diferents direccions òptiques presents en el cristall. En concret, es parla dels eixos major i menor segons si l'índex de refracció és màxim o mínim respectivament. La diferència entre els dos índexs rep el nom de birefringència, el valor del qual depèn de l'estructura molecular que condiciona la diferent polaritzabilitat perpendicular i paral·lela de les cadenes.

Les esferulites poden ser de signe positiu o negatiu segons si, respectivament, el radi de l'esferulita correspon a l'eix major o menor. Per conèixer el signe es pot fer servir un plat d'ona roig orientat de tal forma que el fons observat des de l'objectiu sigui únicament el color vermell. Si els quadrants paral·lels a l'eix òptic apareixen de color blau i els perpendiculars de color groc l'esferulita és positiva i, si passa just el contrari, llavors serà negativa (figura 4.7).

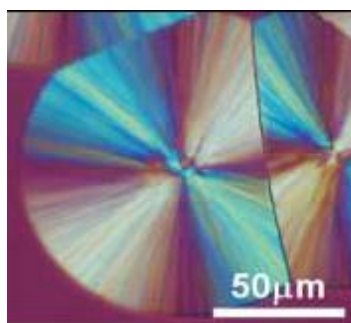


Figura 4.7. Esferulita negativa de polietilensuccionato.

En la majoria dels polímers que no formen ponts d'hidrogen les esferulites són negatives ja que usualment l'eix major correspon amb la direcció de les cadenes moleculars (perpendiculars al radi

de l'esferulita). En canvi en els polímers que poden formar ponts d'hidrogen, com els nilons, l'eix major acostuma a correspondre a la direcció dels mateixos, donant lloc a esferulites positives si els ponts s'orienten segons el radi de l'esferulita (baixes temperatures) o negatives si s'orienten tangencialment (altes temperatures).

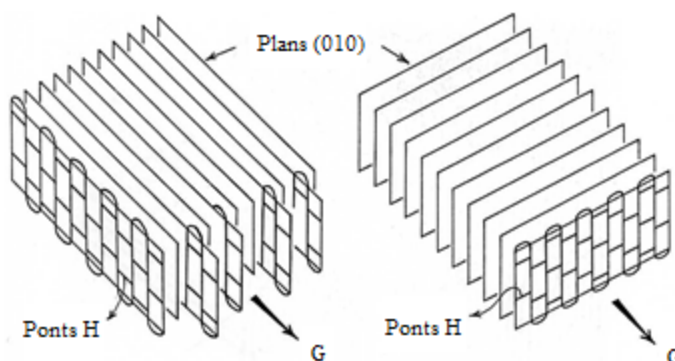


Figura 4.8. Representació esquemàtica del plegament de la cadena i el creixement cristal·lí en esferulites positives (esquerra) i negatives (dreta). Els plans representen les làmines unides per ponts d'hidrogen i G la direcció de creixement.

La birefringència permet adquirir informació sobre l'estructura del polímer i observar alguns canvis estructurals ja que hi han materials que formen diferents tipus d'esferulites i/o que canvien de signe segons la temperatura de cristal·lització com, per mencionar un cas, el niló 6,5 (figura 4.9) [3].

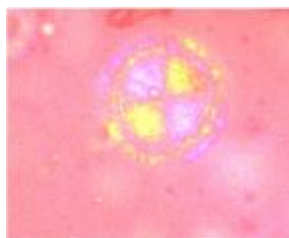


Figura 4.9. Fotografia presa mitjançant microscòpia electrònica d'una esferulita del niló 6,5 que ha cristal·litzat a diferents temperatures. Es pot observar com la birefringència varia.

En alguns casos, s'observa que en les esferulites apareixen anells concèntrics en que es va alternant zones clares amb zones fosques. El perquè d'aquest fet es troba que de vegades les lamel·les es retorcen periòdicament sobre si mateixes provocant que la birefringència canviï al llarg del radi de l'esferulita, tal i com es pot observar (figura 4.10).

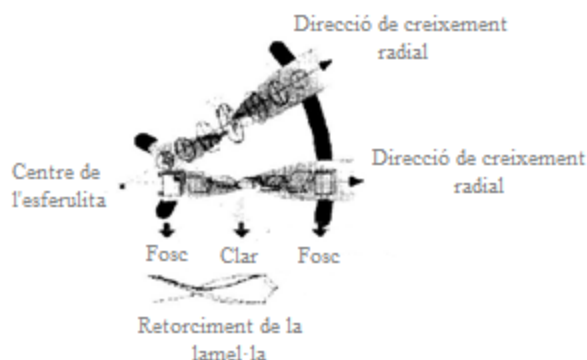


Figura 4.10. Representació del retorciment de les cadenes de les lamel·les que provoca l'aparició d'anells clars i foscos concèntrics.

#### 4.4. Cinètica de cristal·lització

La cristal·lització es pot estudiar en condicions isotèrmiques o no isotèrmiques. En aquest projecte, només s'estudiarà isotèrmicament. Existeixen diferents models per a realitzar l'anàlisi de la cinètica de cristal·lització, principalment es poden indicar les teories d'Avrami i de Lauritzen-Hoffman

Traslladant certes equacions del camp de la metal·lúrgia al dels polímers, s'obté l'equació d'Avrami (Eq. 4.1) que relaciona la cristal·linitat relativa del material ( $\chi_t$ ) amb el temps de cristal·lització ( $t$ ):

$$\ln(1 - \chi_t) = -Zt^n \quad (\text{Eq. 4.1})$$

On  $Z$  és una constant i  $n$  és l'exponent d'Avrami.

L'equació d'Avrami permet, en primer lloc, calcular la constant de velocitat normalitzada ( $k$ ) a partir dels valors de la constant  $Z$  i de l'exponent  $n$ , sent  $k = z^{1/n}$  i, en segon lloc, determinar el tipus de nucleació existent i la geometria de creixement segons el valor que adopti  $n$ , tal i com es recull en la Taula 4.1.

<i>n</i>	Tipus de nucleació	Geometria
1	Heterogènia	Varetes (1D)
2	Homogènia	Varetes (1D)
2	Heterogènia	Discs (2D)
3	Homogènia	Discs (2D)
3	Heterogènia	Esferulites (3D)
4	Homogènia	Esferulites (3D)

Taula 4.1. Valors de l'exponent d'Avrami segons el tipus de nucleació i geometria de creixement.

Per altra banda, els règims cinètics de cristal·lització poden determinar-se aplicant la teoria de Lauritzen Hoffman (Eq.4.2), a partir dels valors de velocitat de creixement radial de les esferulites obtingudes mitjançant microscòpia òptica.

$$G = G^0 \exp\left(-\frac{U^*}{R(T_c - T_\infty)}\right) \exp\left(-\frac{K_g}{T_c \Delta T f}\right) \quad (\text{Eq. 4.2})$$

On:

- .  $U^*$  és l'energia d'activació associada al procés del transport.
- .  $K_g$  representa la barrera energètica associada a la nucleació secundària; indica l'efectivitat que té la cara de creixement del cristall per ordenar la deposició de noves molècules.
- .  $T_c$  és la temperatura de cristal·lització.
- .  $T_\infty$  representa la temperatura a la que la mobilitat de les cadenes desapareix.
- .  $\Delta T$  és el grau de subrefredament ( $T_f^0 - T_c$ ).
- .  $R$  és la constant dels gasos (2 cal/mol).
- .  $f$  és un factor de correcció ( $2T_c / (T_c - T_f^0)$ ).
- .  $G$  és la velocitat de creixement.
- .  $G^0$  és una constant empírica.

Podem observar que:

- La primera exponencial expressa l'influència de la temperatura de cristal·lització en el transport molecular.
- La segona exponencial expressa la dificultat que té una molècula per nuclear a les cares del cristall en funció de la temperatura.



Així doncs, l'expressió és conseqüent amb l'existència d'un màxim en la velocitat de cristal·lització ja que el primer terme es va fent més important a mesura que s'augmenta la temperatura i el segon fa que, a altes temperatures, la velocitat disminueixi al apropar-nos a l'equilibri.

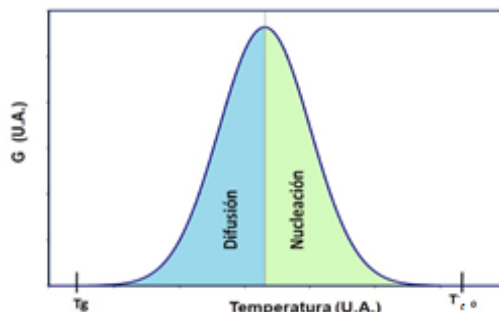


Figura 4.11. Velocitat de cristal·lització ( $G$ ) en funció de la temperatura segons l'equació de Lauritzen-Hoffman.

Els valors de  $U^*$  i  $T_\infty$  poden tenir diferents valors, sent els més comunament utilitzats els proposats per Williams-Landel-Ferry ( $T_\infty = T_g - 30$  i  $U^* = 1500$  cal/mol) i per Susuki-Kovacs ( $T_\infty = T_g - 51,6$  i  $U^* = 4120$  cal/mol).

Reordenant l'equació, s'obté una expressió (Eq. 4.3) que representa una recta, la pendent de la qual és el valor de  $K_g$ , on  $K_g$  pot tenir 3 valors, un per a cada règim de cristal·lització dels que s'ha esmentat prèviament en l'apartat 4.2. Usualment, és complex que el valor de les  $K_g$  dels règims I i III són el doble que la del II.

$$\ln G + \frac{U^*}{R(T_c - T_\infty)} = \ln G^0 - \frac{K_g}{T_c \Delta T f} \quad (\text{Eq. 4.3})$$

A més a més, si s'accepta que la velocitat normalitzada determinada mitjançant calorimetria ( $k$ ) és proporcional a la velocitat de creixement radial de les esferulites, l'equació es pot adaptar de tal manera que faci ús de les dades obtingudes per calorimetria per aconseguir de forma anàloga els mateixos resultats que en la fórmula original (Eq.4.4). Aquesta suposició sempre serà correcta si estem davant una cristal·lització atèrmica.

$$k = k^0 \exp\left(-\frac{U^*}{R(T_c - T_\infty)}\right) \exp\left(-\frac{K_g}{T_c \Delta T f}\right) \quad (\text{Eq. 4.4})$$

## 5. EQUIPAMENT

Els reactius i dissolvents utilitzats en el present projecte foren de qualitat PAACS o superior i s'utilitzaren sense purificació prèvia. A continuació s'enumeren els diferents equips utilitzats en aquest projecte.

Els assaigs per cromatografia de permeació en gel (GPC) es van dur a terme amb un equip format pels següents elements: columna cromatogràfica *PL HFIP* gel 300 x 7,5 mm (Polymer Lab) de copolímer estirè-divinilbenzè, bomba *Shimadzu* model *LC-8A* i un detector d'índex de refracció *Shimadzu RID-10A*.

Els espectres d'absorció infraroja (IR) foren enregistrats dins el rang de 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  fent ús d'un espectròmetre amb transformada de Fourier model *Jasco 4100* (figura 5.1). L'equip estava acoblat a un ATR de diamant model *Specac MKII Golden Gate* amb un controlador de temperatura d'alta estabilitat *Specac West 6100+*. L'ATR podia ser escalfat fins a 200 °C.



Figura 5.1. Espectròmetre amb transformada de Fourier Jasco 4100 [16].

Els espectres d'  $^1\text{H}$ -RMN van ser registrats utilitzant un espectròmetre *Brucker AMX-300* de transformada de Fourier (figura 5.2), operant a 300,13 MHz. Per a la calibració s'ha utilitzat tetrametilsilà i per dissoldre els polímers cloroform deuterat amb unes gotes d'àcid fòrmic.



Figura 5.2 Espectròmetre d'<sup>1</sup>H-RMN model Bruker AMX-300

L'anàlisi tèrmic va ser realitzat amb un calorímetre d'escombrat diferencial *TA Instruments Q100* (figura 5.3) equipat amb un sistema de refrigeració que permet assolir temperatures de fins a -90 °C. EL dispositiu també consta d'un sistema automàtic de recollida de mostra (DSC Autosampler) amb capacitat per cinquanta mostres i cinc referències. En cada assaig s'han fet servir 50 ml/min de N<sub>2</sub> com a gas de purga i uns 5 mg de polímer, aquest últim introduït dins de capsules d'alumini. El calibratge necessari en l'equip s'ha fet 3 cops: un sense mostra, un utilitzant safir i l'últim amb indi ( $T_f = 429,75$  K,  $\Delta H_f = 3,267$  kJ/mol).



Figura 5.3. TA Instruments Q100, amb el sistema de refrigeració <sup>[17]</sup>.

Les termogravimetries s'han efectuat amb una termobalança *TA Instruments Q50* (figura 5.4). L'equip disposa d'una microbalança de doble fons d'escala amb selecció automàtica de 0-200 mg i 0-1 g, controls massics de flux i commutació automàtica de gasos controlats per software. A més, incorpora un dispositiu automatitzat de moviment de forn i de carga de la mostra en la cassoleta de platí.

En cada assaig s'ha fet servir nitrogen com a gas de purga. El flux en la balança ha sigut de 40 ml/min i en la mostra 60 ml/min.



Figura 5.4. Detall de la termobalança del *TA Instruments Q50* <sup>[18]</sup>.

El creixement de les esferulites fou analitzat amb un microscopi de llum polaritzada model *Zeiss Axioskop 40 Pol*, equipat amb una càmera digital *Zeiss AxiosCam MRc5* que permetia prendre fotografies durant el procés.

Les mostres estudiades eren films de reduït espessor ( $\approx 10$  mm) obtinguts per l'aplicació de pressió durant cinc minuts a petites quantitats de polímer fos situat entre dos cobreobjectes de vidre. La mostra es fonia escalfant-la per sobre de la  $T_f$  en una placa calentora *Kofler*.

Les mostres eren cristal·litzades en una platina calefactora *Linkam THMS600*. La temperatura del Linkam podia ser controlada gràcies al programador de temperatura *Linkam TMS94* i al sistema de refrigeració *LINKAM LP9* (figura 5.5).

Amb un plat d'ona roig de primer ordre es va poder observar la birefringència de les esferulites formades i determinar-ne el seu signe.



Figura 5.5. Equips utilitzats per observar la formació i el creixement de les esferulites.

Experiments de resolució temporal simultània de dispersió de raigs X a baix angle (SAXS) i de difracció a alt angle (WAXD) amb llum de radiació sincrotró van ser duts a terme en el sincrotró ALBA, a Cerdanyola del Vallés (Catalunya).

El sincrotró conta amb un anell de 270 metres de perímetre. Els electrons generats s'acceleren en un accelerador lineal i, després, en un propulsor per ser injectats a continuació en un tercer accelerador anomenat anell d'emmagatzematge. Quan els electrons circulen per aquest anell es sotmeten a forces magnètiques que corben la seva trajectòria, fent que perdin energia en forma de raigs intensos de llum amb longituds d'ona que van des de l'infraroig fins als raigs X. Aquesta radiació, denominada llum sincrotró, s'envia a les diferents estacions experimentals o línies de llum on els científics la utilitzen per fer les seves investigacions. La línia utilitzada per els experiments duts a terme en aquest projecte ha sigut la línia B11-NCD, dedicada a la difracció de materials de baixa cristal·linitat (figura 5.6). La línia de llum utilitza actualment detectors CCD per dispersió de raigs X a baix angle (SAXS) i a alt angle (WAXD). Les empreses subministradores dels detectors de baix i alt angle són respectivament ADSC (Quantum 210R CCD) i Rayonix (LX255-HS).

En la figura 5.6 es mostra en detall el detector d'alt angle i l'entrada al tub de buit que connecta al detector de baix angle. També pot observar-se la platina calefactora Linkam on es col·loca la mostra, així com un esquema del sincrotró amb els anells d'emmagatzematge i les diferents estacions de treball.

Les mostres de polímer es confinaven entremig de films Kapton per tot seguit introduir-los en un calefactor *Linkam* amb control de temperatura, el qual tenia un error de  $\pm 0,1$  °C. Els perfils WAXD van ser enregistrats cada 20 s durant un escalfament i un refredament de la mostra a una velocitat de 10 °C/min.

El detector de WAXD va ser calibrat amb una mostra estàndard del  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Els perfils de difracció foren normalitzats segons la intensitat de la llum i corregits considerant la dispersió dels films de Kapton.

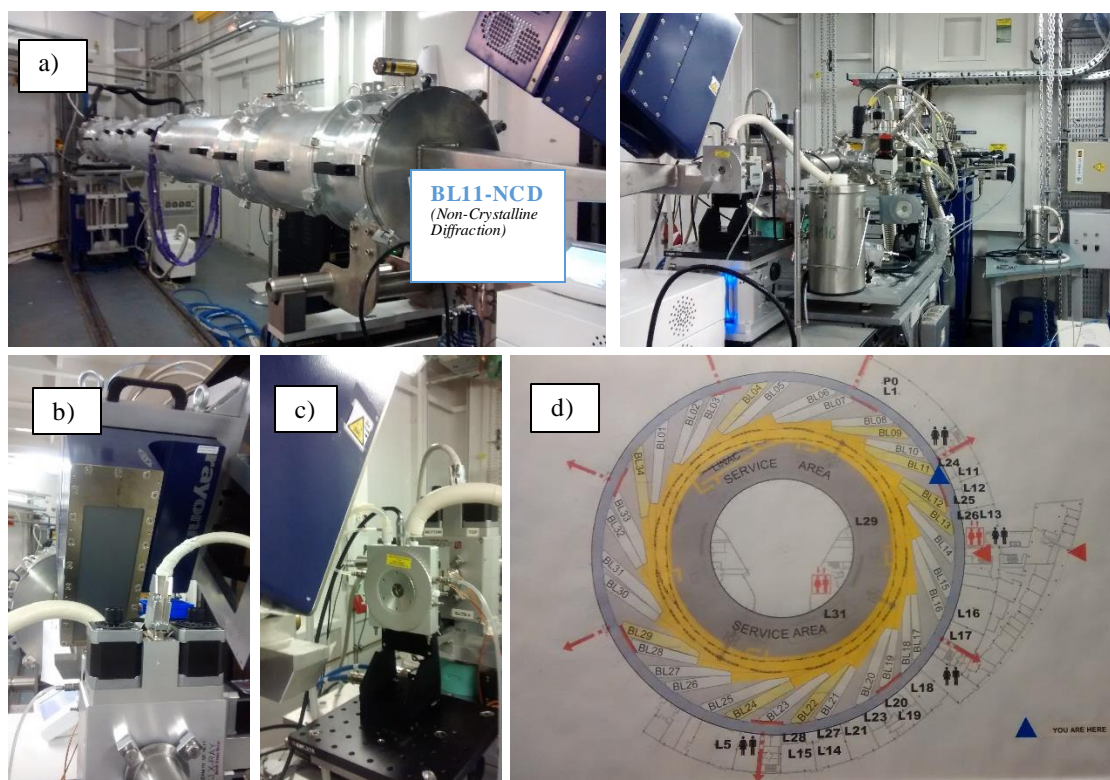


Figura 5.6. Línia de llum BL11-NCD del sincrotró ALBA. Detall del tub al buit (a), dels detectors a alt angle (b), i la platina calefactors (c). Dibuix esquemàtic de la instal·lació (d).

## 6. SÍNTESI

### 6.1. Síntesi del niló 8,9

El niló 8,9 ha sigut obtingut per mitja de dues receptes diferents amb l'objectiu de sintetitzar polímers amb un pes molecular adequat, això si, en ambdues s'ha sintetitzat el polímer mitjançant la policondensació interfacial fent servir el diclorur de l'àcid azelaic i el 1,8 diaminoctà com a monòmers.

#### 6.1.1. Síntesi 1

Per dur a terme la síntesi, inicialment s'han preparat dues dissolucions, la fase orgànica i la inorgànica. Mentre la fase orgànica consistia en la dilució de 15 mmols del diclorur en 75 ml de toluè, la fase inorgànica estava formada per la dissolució de 15 mmols de la diamina i 2,4 g de NaOH en 75 ml d'aigua.

Tot seguit, s'ha abocat gota a gota la fase orgànica sobre la inorgànica perquè tingui lloc la reacció en la interfase. S'observa la formació d'un film (el niló 8,9) (figura 6.1) que es retira procurant que no hi quedi líquid retingut a fi d'evitar la formació d'oligòmers. Quan ja s'ha extret del tot, es neteja amb aigua, etanol i acetona per, tot seguit, assecar-lo en una estufa al buit a 60 °C durant 24 hores.



Figura 6.1. Extracció del film de niló 8,9 a mesura que es va formant.

Finalment, a fi de comprovar ràpidament que la reacció s'ha dut a terme correctament es fa l'espectre IR del producte, observant que hi siguin presents les bandes característiques del grup amida i dels metilens pròpies dels nilons.

Posteriorment es farà una altra comprovació, aquesta definitiva, fent un RMN del polímer.

En el nostre cas el rendiment de la reacció ha sigut proper al 60% i l'anàlisi per GPC indica que el polímer té un pes molecular en pes de 64.000 i una polidispersitat molt elevada (>5) que suggereix una retenció important de monòmers i oligòmers.

### 6.1.2. Síntesi 2

Malgrat que amb la metodologia anterior es va obtenir correctament el niló 8,9, el seu estudi per GPC mostrava que la polidispersitat era bastant elevada. Per aquest motiu, a fi d'obtenir un polímer amb baixa dispersitat, es va decidir modificar la recepta seguint la proposada per P. W. Morgan i adoptant les indicacions de George L. Gilbert <sup>[19]</sup>. A més a més, es va establir que quan es retirés el film es netejaria immediatament amb dos banys, un d'aigua i un de tetraclorur de carboni per extreure el monòmer residual.

Així doncs, es va realitzar la síntesi de forma anàloga a la primera però amb les següents modificacions:

- Es canvia el toluè per tetraclorur de carboni i l'hidròxid de sodi per carbonat de sodi anhidrid (1g).
- S'agita intensament la fase orgànica durant la seva preparació i suaument durant la reacció. Ara la fase inorgànica serà la que s'afegeixi gota a gota.
- La relació molar entre els monòmers ja no es estequiomètrica, el diclorur de l'azelaic es el reactiu limitant. Es fan servir 2,35 mmol de diclorur i 9,5 mmol de diamina.
- A mesura que es treu el film es neteja ràpidament en els banys mencionats anteriorment.

Fent servir aquest procediment s'ha obtingut el niló 8,9 amb una polidispersitat més reduïda de 3,41 i un pes molecular en pes de 71.000. Altra volta el rendiment de la reacció ha sigut proper al 60%.

Els espectres per IR i RMN confirmen que el material sintetitzat és el niló 8,9.

## 6.2. Síntesi del niló 12,9

En aquest cas, també s'ha obtingut el polímer seguint una policondensació interfacial però utilitzant com a monòmers el diclorur de l'àcid azelaic i el 1,12-diaminododecà.

Pel que fa als dissolvents, per a la fase orgànica s'ha decidit emprar tetraclorur de carboni perquè es el que es feia servir en la síntesi del niló 12,10 <sup>[20]</sup> i, per a la fase inorgànica, una mescla 3/2 acetona-aigua ja que en aquest cas la diamina es insoluble en un medi totalment aquos.

El procediment es anàleg als anteriors amb una petita diferència. En aquest cas no es forma un film que es pugui anar extraient manualment; s'ha d'agitar el medi de reacció durant uns 30 minuts,



moment en que es considera que la reacció ha acabat i ja es pot filtrar el seu contingut per, seguidament, netejar el polímer.

El polímer que hem obtingut presenta una composició adequada segons els espectres de RMN i IR. El pes molecular en pes ha sigut de 13.000 i la polidispersitat superior a 5. Com en el niló 8,9 s'han provat alternatives per tenir un niló 12,9 amb una polidispersitat més baixa però en aquest cas no ha sigut possible.

## 7. MÈTODES I RESULTATS

### 7.1. Espectroscòpia FTIR

L'espectroscòpia FTIR, es una tècnica molt útil en el camp de la caracterització dels polímers. El seu funcionament es basa en la detecció de la vibració dels enllaços dels grups funcionals, proporcionant informació sobre l'estructura química.

En el nostre cas s'ha fet servir per confirmar que s'han sintetitzat els polímers correctament, per comparar les diferències entre els dos nilons i per estudiar les transicions cristal·lines que es produeixen al variar la temperatura.

#### 7.1.1. Espectres del niló 8,9 i 12,9

Els espectres dels dos nilons presenten les absorcions característiques associades als grups amida i als metilens.

Tot seguit es mostren els seus espectres i una taula amb la longitud d'ona de les bandes d'absorció predominants en els nilons estudiats (figura 7.1, figura 7.2 i taula 7.1).

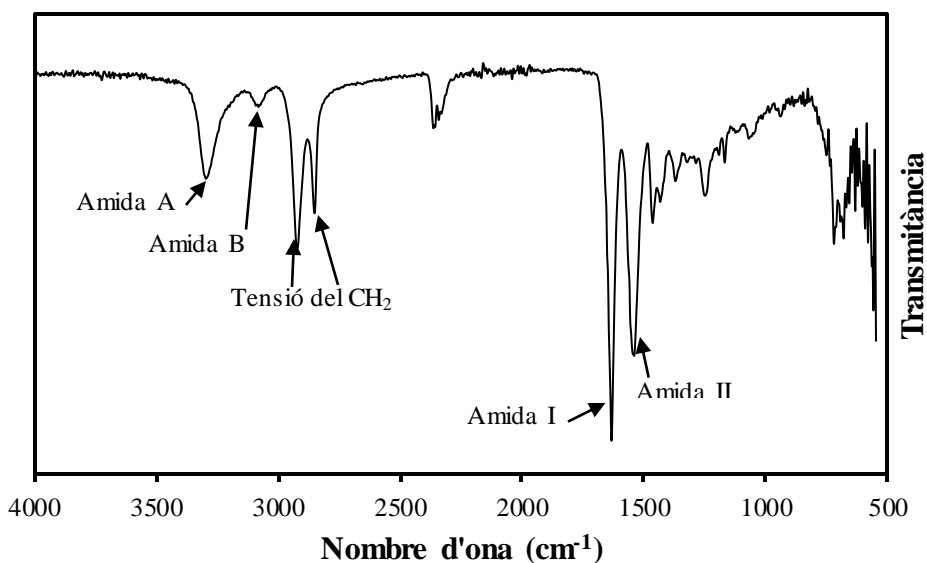


Figura 7.1. Espectre IR del niló 8,9 on s'han senyalat les bandes més representatives.

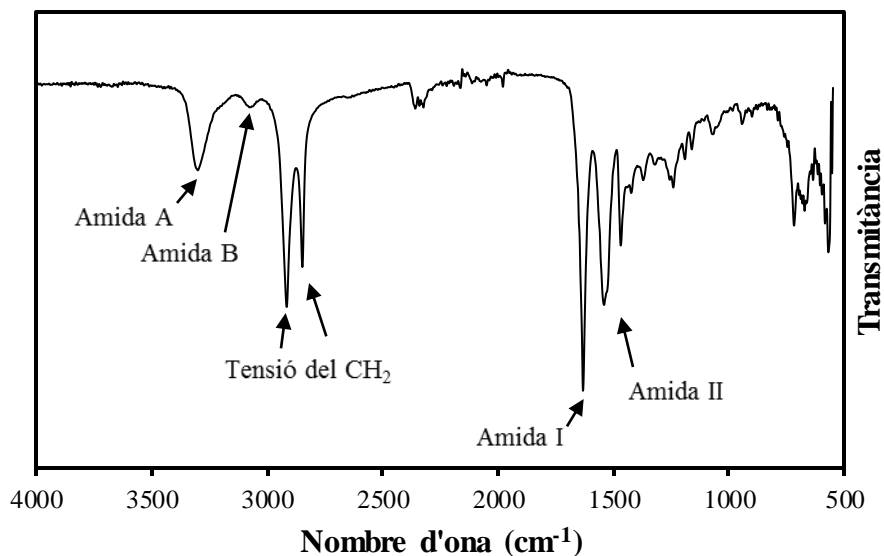


Figura 7.2. Espectre IR del niló 12,9 on s'han senyalat les bandes més representatives.

	Polímer	
	Niló 8,9	Niló 12,9
<b>Amida A</b>	3301 cm <sup>-1</sup>	3302 cm <sup>-1</sup>
<b>Amida B</b>	3079 cm <sup>-1</sup>	3079 cm <sup>-1</sup>
<b>Extensió del CH<sub>2</sub> asimètrica</b>	2922 cm <sup>-1</sup>	2917 cm <sup>-1</sup>
<b>Extensió del CH<sub>2</sub> simètrica</b>	2851 cm <sup>-1</sup>	2850 cm <sup>-1</sup>
<b>Amida I</b>	1633 cm <sup>-1</sup>	1633 cm <sup>-1</sup>
<b>Amida II</b>	1543 cm <sup>-1</sup>	1546 cm <sup>-1</sup>

Taula 7.1. Assignació de les bandes d'absorció infraroja en els nilons 8,9 i 12,9.

Es pot observar com els dos espectres són molt semblants i presenten, més o menys, les mateixes bandes a la mateixa posició. Això es d'esperar si es té en compte que l'única diferència en la composició molecular són uns pocs metilens en la cadena principal.

Ara bé, sí existeixen algunes diferències. Si es normalitzen els dos gràfics i es superposen s'obté una figura (figura 7.3) en que queda pal·les com, per exemple, la intensitat de la banda corresponent a l'amida A és més important en el niló 8,9 que en el 12,9, just el contrari del que passa amb les bandes associades als metilens (2922 – 2840 cm<sup>-1</sup>). L'explicació radica que en el niló 8,9 el grup amida té una presència més gran en la molècula ja que, com s'ha mencionat, hi ha menys metilens en la cadena principal.

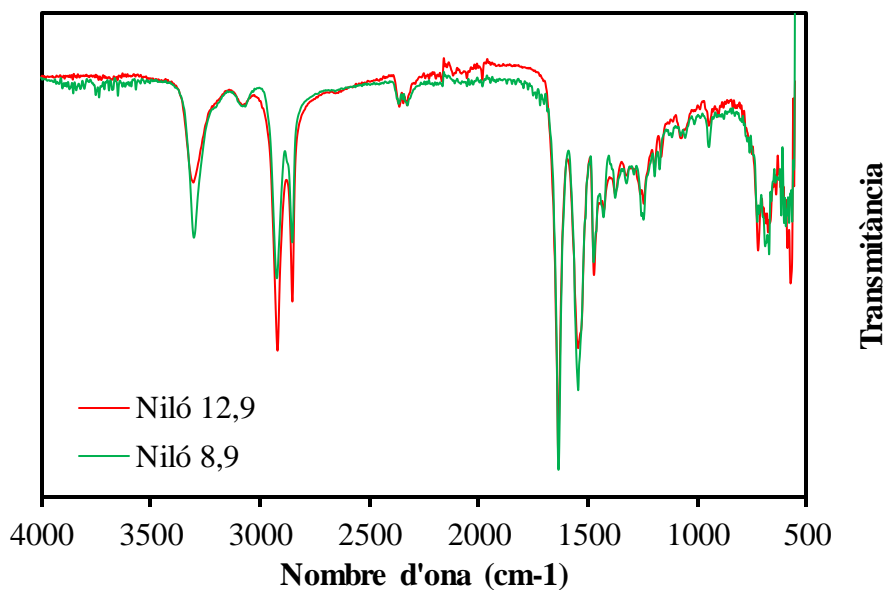


Figura 7.3. Espectres de IR dels nilons 8,9 i 12,9 normalitzats.

## 7.2. Espectroscopia RMN

L'espectroscòpia de ressonància magnètica nuclear (RMN) és una tècnica basada en el canvi en l'orientació del dipol magnètic que experimenten certs àtoms en exposar-los a un camp magnètic intens i a una radiació electromagnètica. Si el valor del seu nombre atòmic és imparell (tenen un spin resultant) els nuclis absorbiran part de la radiació electromagnètica que reben en forma de radiació electromagnètica, el valor exacte del qual depèn de l'entorn dels nuclis; com més electronegatiu siguin els àtoms adjacents més alt serà el valor.

Com que l'hidrogen té el nombre atòmic senar és un dels àtoms que es veu afectat pel camp i, ja que la majoria de les substàncies orgàniques el contenen, es pot aplicar la tecnologia RMN per obtenir dades del polímer.

Algunes de les informacions que pot facilitar aquesta tècnica són:

- Identificació de la mostra.
- Pes molecular
- Composició (si parlem d'un copolímer)
- Estereoregularitat.

Els espectres obtinguts mostren la intensitat dels senyals en funció del seu desplaçament químic mesurat en ppm. Per analitzar-los s'han de seguir tot un seguit de passos.

En primer lloc s'identifiquen quantes bandes que s'esperen trobar. S'escriu en forma esquemàtica la molècula per seleccionar els grups d'hidrògens «equivalents».

En segon lloc s'ordenen els grups. El criteri emprat és que com més electronegatiu siguin els àtoms adjacents, més alt serà el valor en ppm del pic corresponent i que l'àrea sota el pic és proporcional al número de protons del grup.

En les figures 7.4 i 7.5 es mostren els espectres obtinguts pels dos nilons amb les àrees relatives indicades i amb cada pic enumerat segons a quins hidrògens de la molècula corresponen:

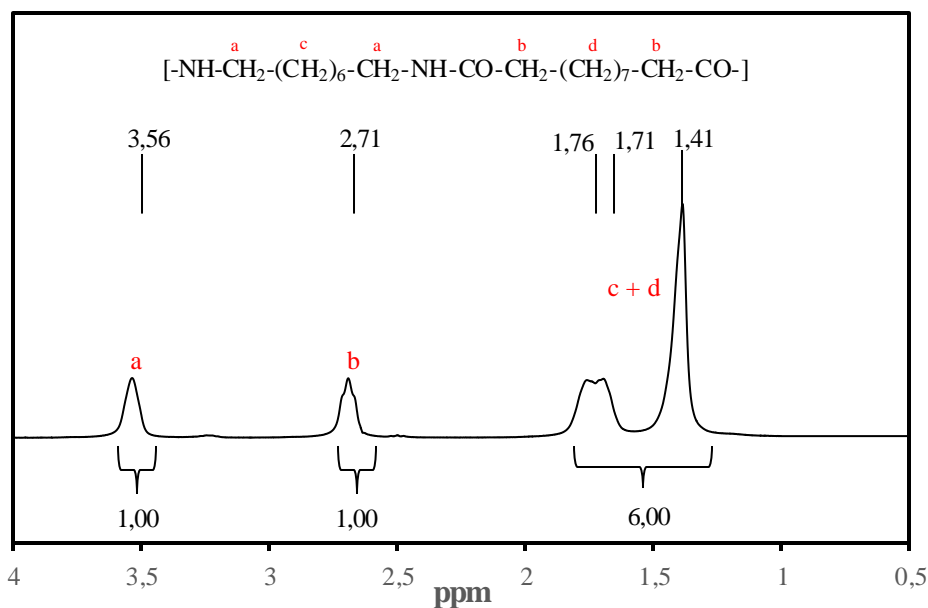


Figura 7.4 Espectre RMN del niló 8,9 amb les àrees relatives indicades i el valor del pic senyalat.

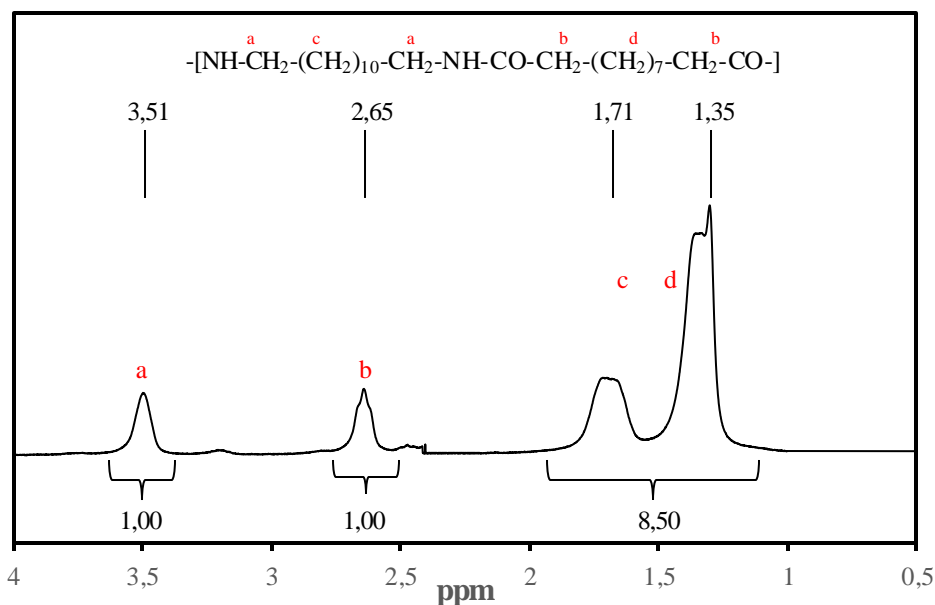


Figura 7.5. Espectre RMN del niló 12,9, amb les àrees relatives indicades i el valor del pic senyalat.

S'ha comprovat que els polímers sintetitzats són els nilons 8,9 i 12,9 ja que tots els protons «equivalents» han generat un pic amb la proporció adequada. S'ha prestat especial atenció que els pics a i b fossin iguals i no tinguessin bandes destacables just al costat degut a que si no hi hauria almenys un monòmer que no hauria reaccionat correctament.

El desplaçament químic a 3,56 ppm i 3,51 ppm (pel niló 8,9 i 12,9 respectivament) provenen dels protons pròxims al grup NH, mentre que les senyals a 2,71 i 2,65 ppm (per al niló 8,9 i 12,9 respectivament) deriven dels protons adjacents als grups CO.

### 7.3. Calorimetria diferencial d'escombrat (DSC)

Les tècniques d'anàlisi tèrmic es basen en el fet de que certes propietats dels materials sofreixen transformacions com a conseqüència de ser sotmesos a un programa d'escalfament o refredament controlat. Així, depenent de la propietat que es mesura: diferència de temperatura, flux de calor, pèrdua de pes o viscositat s'empren les diferents tècniques: anàlisi tèrmic diferencial, calorimetria diferencial d'escombrat, termogravimetria i anàlisi dinamomecànic.

La tècnica de Calorimetria diferencial d'escombrat s'ha utilitzat per la determinació de les temperatures de fusió, cristal·lització i transició vítria, així com les entalpies de fusió i de cristal·lització. També s'ha emprat per l'estudi de la cinètica de cristal·lització en condicions isotèrmiques.

Existeixen dos tipus de calorímetres: els instruments de flux de calor i els de compensació de potència. En aquest projecte s'ha fet servir un equip de compensació de potència, el qual permet conèixer el comportament tèrmic d'un polímer comparant el flux de calor ( $\Phi$ ) (eq.7.1) que se li ha d'aplicar amb el que ha de rebre una substància de referència per mantenir les seves temperatures iguals. La referència no pot presentar cap tipus de transició tèrmica en les temperatures de treball.

$$\Phi = \frac{dQ}{dt} = c_p m q \quad (\text{Eq. 7.1})$$

Amb el DSC s'obtenen gràfics on es representen els canvis de l'entalpia enfront el temps o la temperatura i en els que es poden observar fàcilment les anomenades «transicions de primer ordre» i les «transicions de segon ordre».

Les de primer ordre apareixen en les calorimetries com un pic, tenen calor latent associat i estan relacionades amb discontinuïtats en el volum o la capacitat calorífica al variar la temperatura. Les temperatures de fusió i de cristal·lització en són un exemple.

Les de segon ordre es manifesten com un canvi de pendent, no tenen calor latent associat i estan relacionats amb discontinuïtats en la capacitat calorífica, el coeficient de compressibilitat o el coeficient d'expansió tèrmica. N'és un exemple la temperatura de transició vítria ( $T_g$ ).

Val la pena mencionar que la calorimetria es pot combinar amb altres tècniques, essent especialment interessant la unió amb la microscòpia de força atòmica que permet comparar la fusió de diferents tipus de cristalls en zones molt petites.

La caracterització tèrmica del polímer es va dur a terme seguint un protocol de quatre escombrats mitjançant el qual es determinen les temperatures de fusió i cristal·lització, així com les entalpies associades.

A continuació es detalla en que consisteixen cadascun dels quatre:

- **Escombrat 1:** Fusió de la mostra procedent de síntesi escalfant-la a una velocitat de 20 °C/min. Es manté el polímer fos durant 5 minuts per tal d'eliminar l'historial tèrmic. Els paràmetres físics obtinguts són  $T_f$  i  $\Delta H_f$ .
- **Escombrat 2:** Cristal·lització no isotèrmica del polímer fos refredant-lo a una velocitat de 10°C/min des de la fosa fins a -90 °C. Els paràmetres físics obtinguts són  $T_c$ ,  $\Delta H_c$ .
- **Escombrat 3:** Es fa un escalfament anàleg al que s'havia fet en el primer pas però ara partint de -90 °C com a temperatura inicial, així es determina la temperatura de fusió de les mostres cristal·litzades.
- **Pas intermedi:** Refredament ràpid («quenching») del niló fins a -90 °C. Es busca obtenir una mostra totalment amorfa.
- **Escombrat 4:** Es fon la mostra de la mateixa manera que en l'escombrat 3. Els paràmetres físics obtinguts són  $T_g$ ,  $T_f$  i  $\Delta H_f$ .

Les diferents temperatures de fusió observades en els tres escalfaments poden diferir lleugerament ja que, tot i que es fan amb la mateixa mostra de polímer, la seva estructura no és exactament la mateixa; en un cas el material prové de síntesi i en els altres ha rebut un tractament tèrmic.

A més de les temperatures de fusió i cristal·lització i de les seves entalpies associades, l'anàlisi calorimètric ens permet determinar el rang teòric de treball per la realització dels experiments de cristal·lització isotèrmica en calent. Com es pot observar en la figura 7.6 (termogrames corresponents al primer escalfament i al posterior refredament), l'interval aproximat de temperatures es troba comprès entre els valors delimitats per les dues rectes verticals.

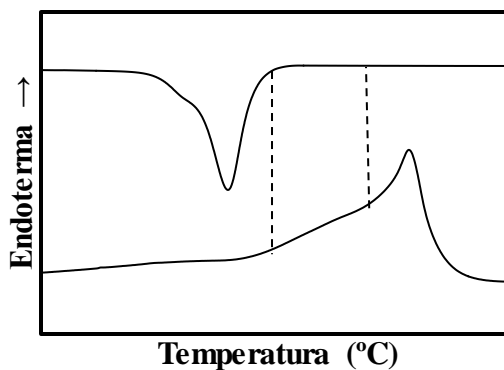


Figura 7.6. Exemple del rang de temperatures obtingut dels dos primers escombrats.

La figura 7.7 mostra els termogrames corresponents al protocol de quatre escombrats del niló 8,9.

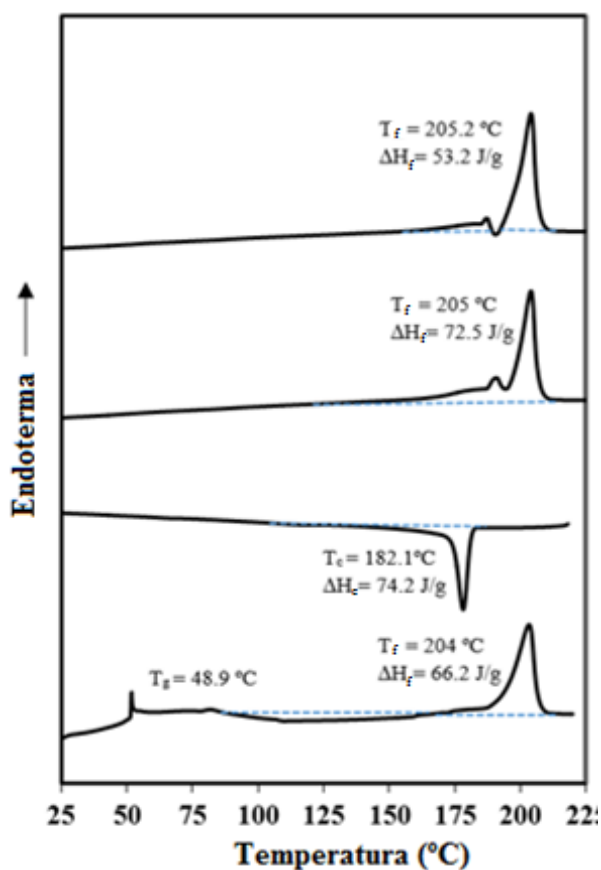


Figura 7.7. Termogrames obtinguts amb el niló 8,9 seguint el protocol de 4 escombrats.

Es pot observar que:

- La temperatura de fusió del polímer que apareix en cada un dels tres escalfaments del niló, tot i diferir lleugerament, correspon a  $\sim 204^\circ\text{C}$  i la temperatura de cristal·lització observada al segon escombrat a  $\sim 182^\circ\text{C}$ . Tot i així, en el segon i tercer escalfament s'observen dos



petits pics endotèrmics, així com un pic exotèrmic de recristal·lització prèvia a la fusió del polímer.

- El rang de temperatures de cristal·lització es troba entre 182 i 203 °C.
- La temperatura de transició vítria s'ha pogut determinar en el primer escombrat d'escalfament i té un valor de 48,9 °C.

En la figura 7.8 apareix els termogrames corresponents al protocol de quatre escombrats del niló 12,9.

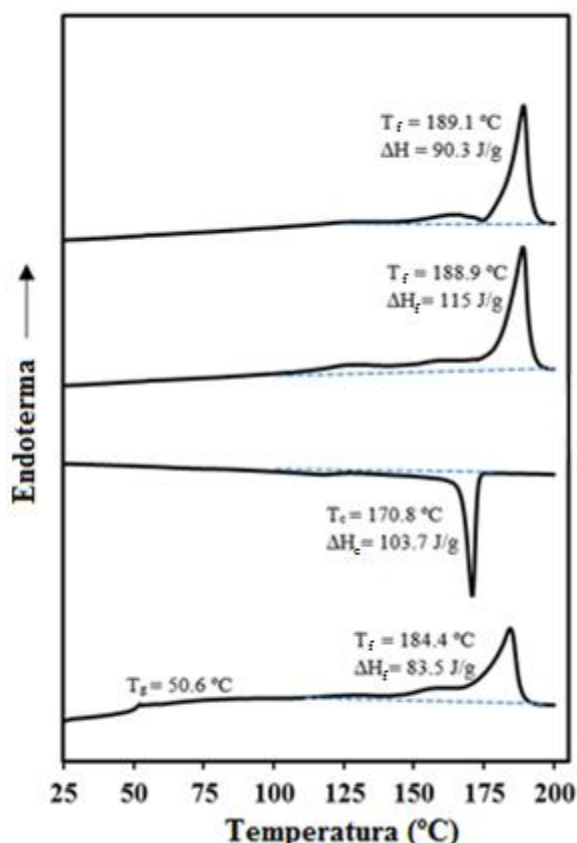


Figura 7.8. Termogrames obtinguts amb el niló 12,9 seguint el protocol dels 4 escombrats.

De forma anàloga que en el niló 8,9 es pot concloure que:

- La temperatura de fusió que apareix en cada un dels tres escalfaments del niló, tot i diferir lleugerament, correspon a ~184 °C i la temperatura de cristal·lització observada al segon escombrat ~171 °C.
- El rang de temperatures de cristal·lització es troba entre 170 i 183 °C La temperatura de transició vítria és de 50,6 °C.

- En tots els escombrats d'escalfament s'observen dos petits pics endotèrmics previs al pic principal de fusió que poden associar-se a la presència simultània de varies poblacions de lamel·les, cada una amb la seva temperatura de fusió corresponent.

A la taula 7.2 es recullen les temperatures i entalpies corresponents a cada un dels escombrats realitzats per a tots dos polímers.

	Paràmetre	Niló 8,9	Niló 12,9
<b>1r escombrat d'escalfament</b>	$T_f$ (°C)	204; 180,1 <sup>a</sup>	184,4; 157,8 <sup>a</sup> ; 133,6 <sup>a</sup>
	$\Delta H_f$ (J/g)	66,2	83,5
	$T_g$ (°C)	48,9	50,6
<b>Escombrat de refredament</b>	$T_c$ (°C)	182,1	170,8
	$\Delta H_c$ (J/g)	74,2	103,7
<b>2n escombrat d'escalfament</b>	$T_f$ (°C)	205; 190,6 <sup>b</sup> ; 177,3 <sup>a</sup>	188,9; 159,8 <sup>a</sup> ; 128,6 <sup>a</sup>
	$\Delta H_f$ (J/g)	72,5	115
<b>3r escombrat d'escalfament</b>	$T_f$ (°C)	205,2; 187,9 <sup>b</sup>	189,1; 163,7 <sup>a</sup> ; 126,6 <sup>a</sup>
	$\Delta H_f$ (J/g)	53,2	90,3

Taula 7.2. Dades calorimètriques del niló 8,9 i 12,9. <sup>a</sup>Espatlla. <sup>b</sup>Pic de baixa intensitat.

La temperatura de fusió de les poliamides augmenta al disminuir la longitud de les unitats de metilè entre els grups amida, per això la temperatura de fusió del niló 12,9 és menor respecte a la del niló 8,9. Si comparem amb altres nilons tipus parell-imparell d'igual longitud de cadena metilènica observem que les temperatures de transició vítria i de fusió són similars. Per exemple el niló 6,11, equivalent en número de metilens al niló 8,9, presenta unes temperatures de transició vítria i de fusió de 48,9 °C i 204 °C [21]. De forma similar succeeix amb el niló 10,11, equivalent al niló 12,9, amb unes temperatures de 40,1 i 190 °C respectivament [21].

### 7.3.1. Estudi de la cristal·lització isotèrmica mitjançant DSC

Per a cada un dels nilons s'han fet diferents cristal·litzacions isotèrmiques en calent a fi de prosseguir amb la caracterització tèrmica del material. El protocol que s'ha seguit en tots dos casos ha sigut el següent:

- **Escombrat 1:** Fusió de la mostra procedent de síntesi escalfant-la a una velocitat de 20 °C/min. Es manté el polímer fos durant 5 minuts per tal d'eliminar l'històric tèrmic.

- **Escombrat 2:** Refredament ràpid, a la velocitat màxima permesa per l'aparell de refrigeració (50 °C/min) fins a la temperatura de cristal·lització.
- **Escombrat 3:** Es deixa que el niló cristal·litzi a la temperatura desitjada. Es considera que el procés ha finalitzat quan s'observa que es recupera la línia base inicial.
- **Escombrat 4:** la mostra cristal·litzada es fon a una velocitat de 20 °C/min. Aquest últim escalfament ens permetrà determinar posteriorment la temperatura de fusió en l'equilibri ( $T_f^0$ ), aplicant la teoria de Hoffman-Weeks.

D'una banda, l'àrea sota la isoterma del tercer escombrat està associada amb el grau de cristal·linitat desenvolupat pel material. Si es fa una integral parcial d'aquesta àrea es pot determinar l'avanç del procés de cristal·lització amb el temps a cada temperatura de cristal·lització, tal i com es pot veure en la següent expressió (eq. 7.2):

$$\chi(t) = \frac{\int_0^t \left(\frac{dH}{dt}\right) dt}{\int_0^\infty \left(\frac{dH}{dt}\right) dt} = \frac{\Delta H_t}{\Delta H_\infty} \quad (\text{Eq. 7.2})$$

Per altra banda com que el polímer cristal·litza a diferents temperatures, les dimensions dels cristalls formats seran diferents i per tant, tal i com indica la teoria de nucleació de Hoffman-Weeks, la temperatura de fusió del quart escombrat serà més elevada com més alta hagi sigut la  $T_c$ .

Si es representen aquestes  $T_f$  enfront les seves  $T_c$  s'obindrà una sèrie de punts que defineixen una recta. Si a més també es dibuixa la funció  $T_f = T_c$ , el punt de tall entre les dues rectes correspondrà a la temperatura de fusió en equilibri, que s'associa a cristalls de dimensions infinites (figura 7.9).

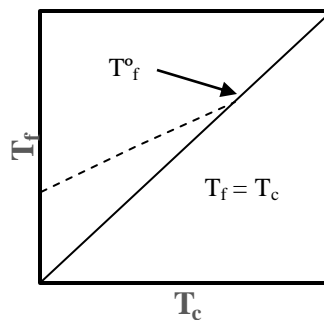


Figura 7.9. Representació esquemàtica del mètode de Hoffman-Weeks per determinar la temperatura d'equilibri.

S'han realitzat experiments de cristal·litzacions a les temperatures de 190, 192, 193, 195 i 197 °C pel niló 8,9, i de 176, 178, 180, 181, 182 °C pel niló 12,9. Com cabria esperar a més alta temperatura més llarg ha sigut el temps de cristal·lització que varia aproximadament entre 4,5 - 26 min pel niló 8,9 i 2,2 - 33 min pel niló 12,9 (figura 7.10).

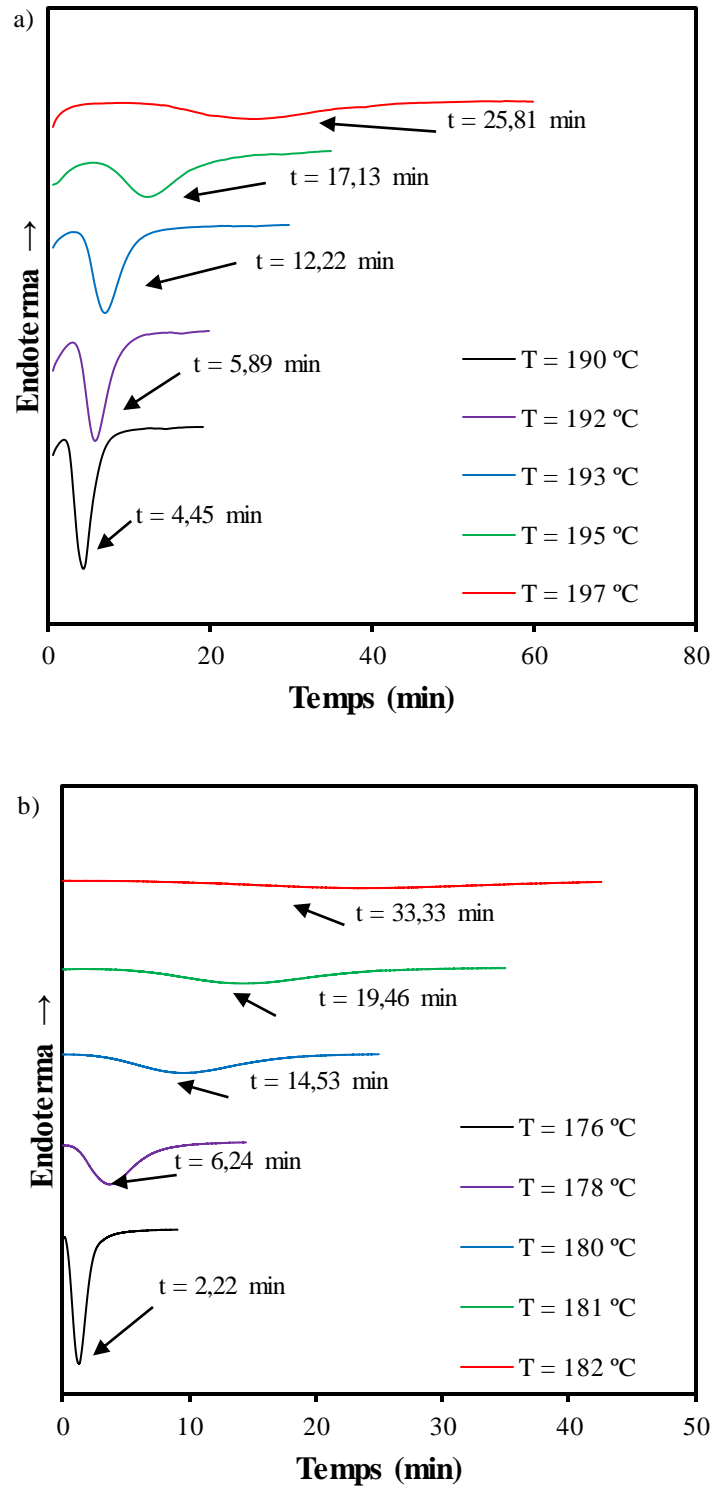


Figura 7.10. Exotermes de cristal·lització en calent del niló 8,9 (a) i el niló 12,9 (b).

En ambdós nilons s'observa que al augmentar la temperatura de cristal·lització el mínim de les corbes es desplaça cap a temps majors i que l'amplada del pic augmenta. Aquest comportament es tradueix en una disminució de la velocitat de cristal·lització a mesura que decreix el grau de subrefredament ( $T_m - T_c$ )

Representant gràficament la cristal·linitat en funció del temps, tal i com s'ha explicat prèviament (apartat 4.4), s'obtenen un conjunt de corbes amb forma sigmoïdal. En les gràfiques no es pot apreciar el temps d'inducció ja que la cristal·linitat es representa en funció de  $(t-t_0)$ . En tot cas indicar que aquest temps es redueix amb subrefredaments elevats (figura 7.11).

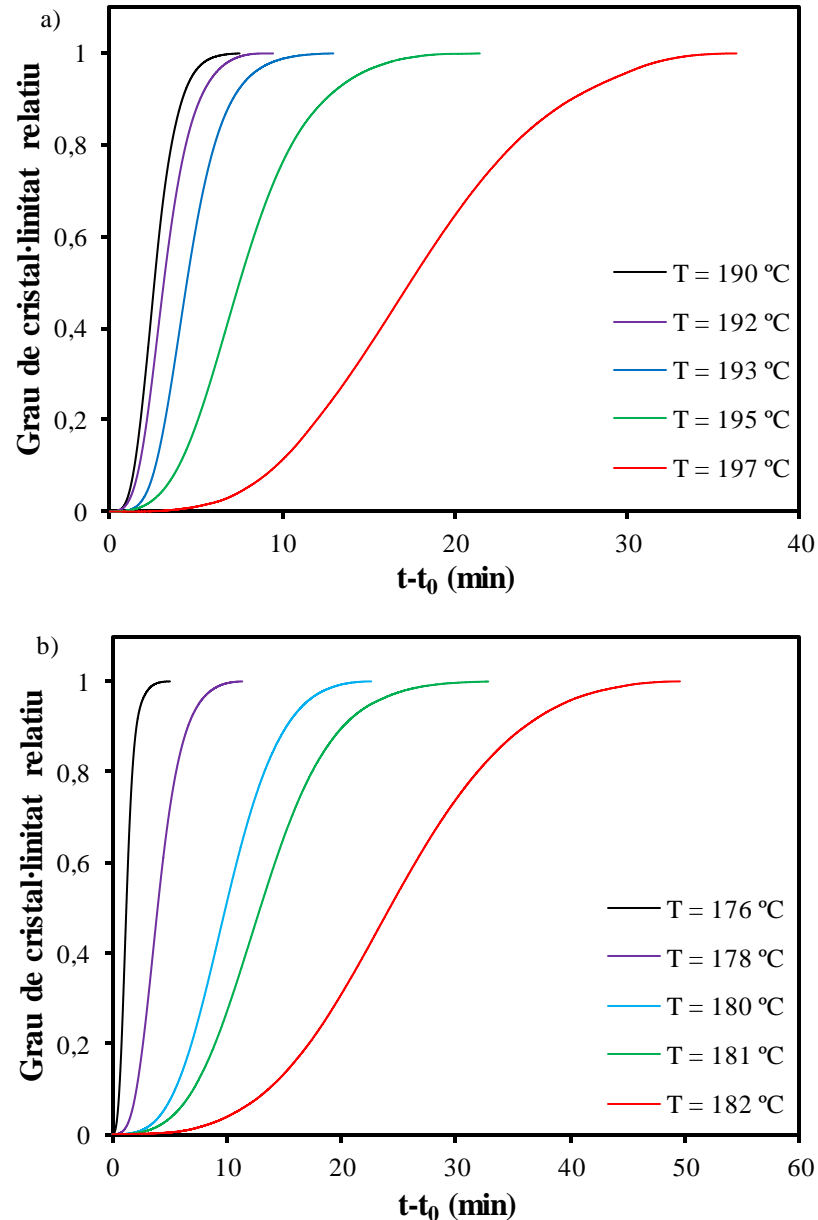


Figura 7.11. Cristal·linitat al llarg del temps en les diferents experiències del niló 8,9 (a) i el niló 12,9 (b).

En el cas del niló 8,9 el temps d'inducció necessari per la formació dels primers nuclis cristal·lins varien des d'aproximadament 60 segons, per la cristal·lització a la temperatura més baixa, fins als casi 5 minuts per a la temperatura de cristal·lització més alta. Aquest temps d'inducció és lleugerament diferent pel niló 12,9. En aquest cas varia des dels 30 segons per a una temperatura

de cristal·lització de 176 °C fins a aproximadament 10 minuts per una temperatura de cristal·lització de 182 °C.

Posteriorment al període d'inducció s'observa una segona etapa, part lineal de la corba, on es produeix un gran augment de la cristal·linitat motivat pel creixement sense impediments de les esferulites (cristal·lització primària). La tercera etapa (cristal·lització secundària) correspon a la part final de la corba i reflexa un augment lent de la cristal·linitat degut a que el creixement es veu frenat per la col·lisió de les esferulites.

L'anàlisi de la cinètica de cristal·lització ha sigut dut a terme per a cada  $T_c$  amb el model proposat per Avrami (eq. 4.1), obtenint així unes rectes quan es representa el  $\log\{-\ln[1-\chi(t)]\}$  en funció de  $\log(t-t_0)$  per cada temperatura estudiada. En aquestes rectes la pendent és el valor de l'exponent d'Avrami ( $n$ ) i l'ordenada en l'origen és  $\log Z$  (figura 7.12). En aquest cas els valors de  $n$  es troben al voltant de 2,74 – 3,07, per al niló 8,9, i de 2,48 – 3,19, per al niló 12,9, amb una mitjana de 2,87 en ambdós casos, valor que suggereix una nucleació heterogènia amb creixement esferulític.

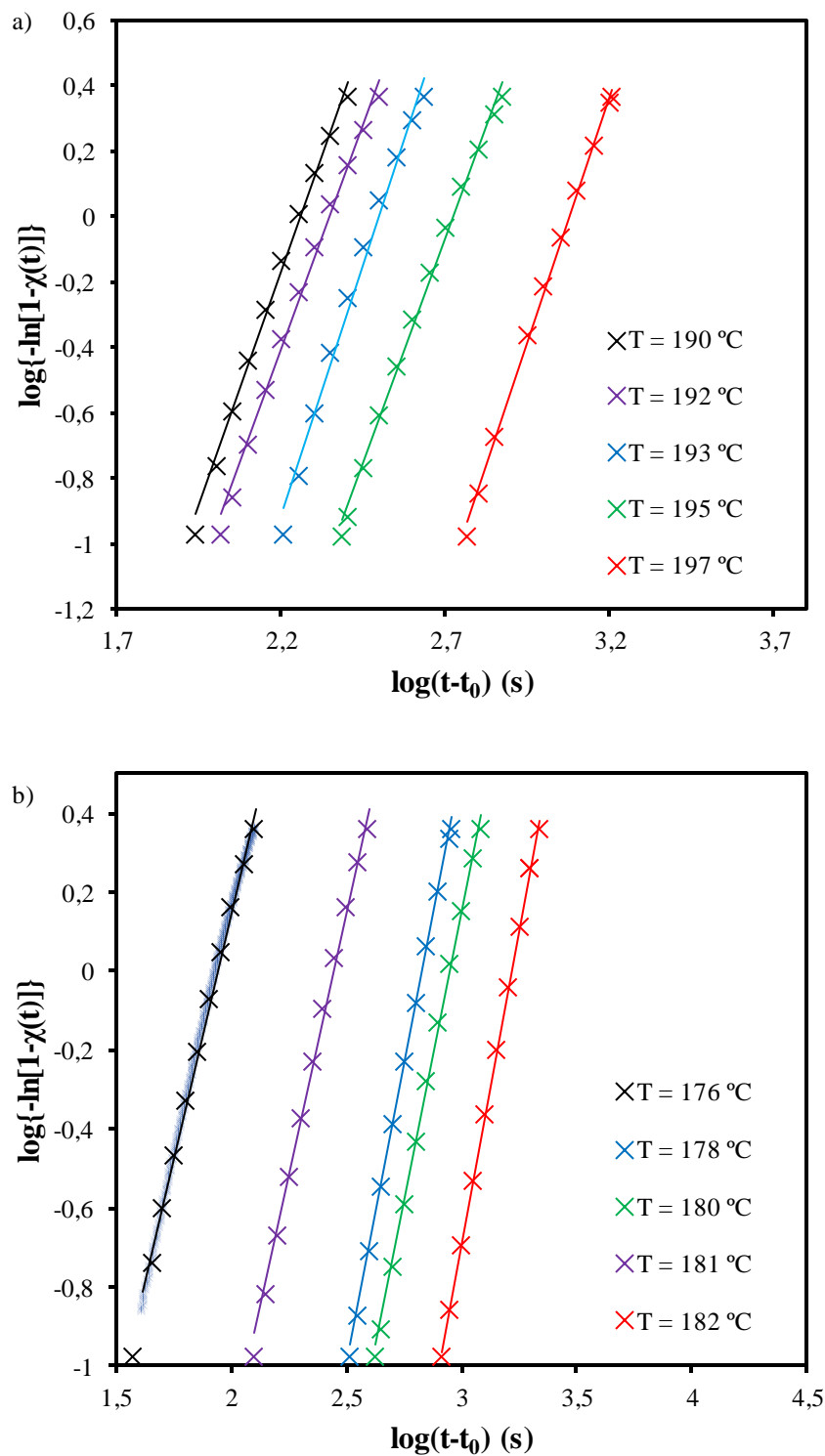


Figura 7.12. Anàlisi d'Avrami per les cristal·litzacions isotèrmiques en calent del niló 8,9 (a) i el niló 12,9 (b).

En les taules 7.3 i 7.4 es mostren els valors dels paràmetres obtinguts mitjançant l'anàlisi d'Avrami per a cada temperatura de cristal·lització, incloent l'invers del temps necessari per assolir una cristal·linitat del 50% ( $1/t_{1/2}$ ).

El temps de semicristal·lització o el seu invers pot ser obtingut per dos camins, o bé es busca directament a les dades provinents de DSC el moment en que  $\chi = 0,5$ , o bé es calcula teòricament amb els paràmetres d'Avrami (eq 7.4). Si l'anàlisi d'Avrami és correcte els valors determinats pels dos procediments han de ser semblants, com és el nostre cas.

$$1/t_{1/2} = \ln 2^{1/n}/k \quad (\text{Eq. 7.4})$$

T (°C)	Z (s <sup>-n</sup> )	n	k ×1000	t <sub>1/2</sub> (s) <sup>a</sup>	t <sub>1/2</sub> (s) <sup>b</sup>	1/t <sub>1/2</sub> (s <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>
197	6,54E-10	2,99	0,84	1045	1055	9,57E-04
195	4,22E-08	2,71	1,89	452	462	2,21E-03
193	2,18E-08	3,07	3,21	269	277	3,72E-03
192	3,69E-07	2,74	4,51	189	194	5,29E-03
190	3,72E-07	2,85	5,51	156	160	6,41E-03

Taula 7.3. Paràmetres per la cristal·lització en calent del niló 8,9. <sup>a</sup>Deduïts a partir de les corbes de desenvolupament del grau de cristal·linitat (figura 7.11). <sup>b</sup> Deduïts des de el anàlisi d'Avrami.

T (°C)	Z (s <sup>-n</sup> )	n	k ×1000	t <sub>1/2</sub> (s) <sup>a</sup>	t <sub>1/2</sub> (s) <sup>b</sup>	1/t <sub>1/2</sub> (s <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>
182	5,50E-11	3,19	0,61	1454	1464	6,88E-04
181	1,82E-09	2,96	1,13	775	785	1,29E-03
180	2,67E-09	3,03	1,48	593	601	1,69E-03
178	2,86E-07	2,68	3,59	238	243	4,21E-03
176	1,58E-05	2,48	11,53	73	75	1,37E-02

Taula 7.4. Paràmetres per la cristal·lització en calent del niló 12,9. <sup>a</sup>Deduïts a partir de les corbes de desenvolupament del grau de cristal·linitat (figura 7.11). <sup>b</sup> Deduïts des de el anàlisi d'Avrami.

S'observa un augment lògic de la velocitat normalitzada experimental a mesura que augmentem el grau de subfredament del sistema.

Un cop cristal·litzades les mostres es va procedir a un escalfament a una velocitat de 20 °C/min amb l'objectiu de determinar la temperatura de fusió en equilibri. El comportament de fusió de les mostres cristal·litzades a diferents temperatures es recull en la figura 7.13, on es pot observar que el pic de fusió es desplaça cap a temperatures majors al augmentar la temperatura de cristal·lització.



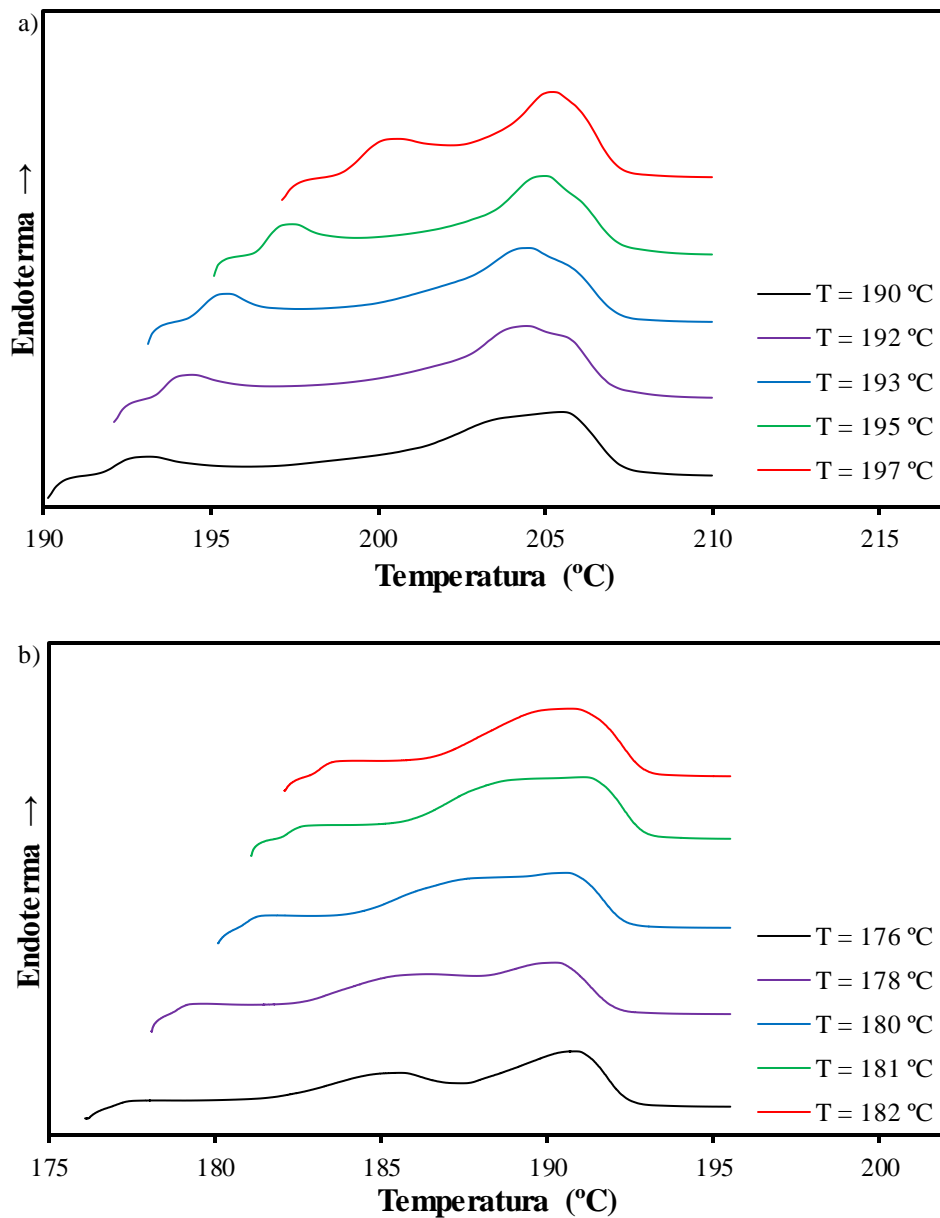


Figura 7.13. Termogrames de fusió de les mostres cristal·litzades. Niló 8,9 (a) i niló 12,9 (b).

El pic de menor temperatura que es pot observar en cada termograma, que sempre és el de menor intensitat, sembla estar associat als cristalls de menor perfecció (espessor lamel·lar).

Mesurant els diferents valors de  $T_f$  es pot realitzar la representació de Hoffman-Weeks, que es basa en el fet de que el cristall perfecte es formaria quan la temperatura de cristal·lització fos igual a la de fusió (figura 7.14). Els valors obtinguts per la  $T_f^o$  són de 219 °C (niló 8,9) i 202 °C (niló 12,9), els quals s'utilitzaran posteriorment per l'aplicació de l'equació de Lauritzen-Hoffman (eq. 4.4) en l'estudi dels règims de cristal·lització.

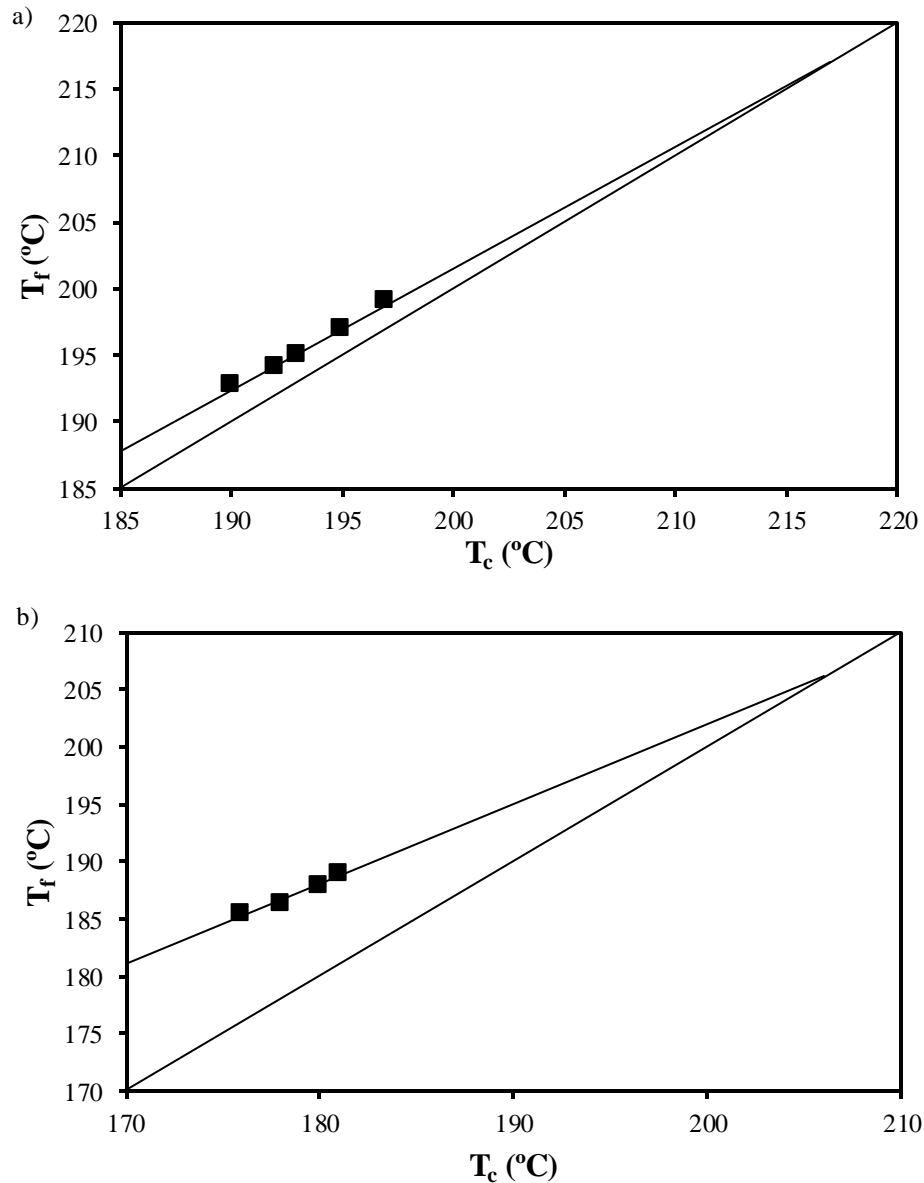


Figura 7.14. Representació de Hoffman-Weeks pel niló 8,9 (a) i el 12,9 (b).

Com que les cristal·litzacions han tingut lloc a una temperatura molt superior a la  $T_g$ , es poden utilitzar valors estàndard per  $U^*$  i  $T_\infty$  com els proposats per Williams-Landel-Ferry ( $U^* = 1500$  cal/mol,  $T_\infty = T_g - 30$ ) o els estimats per Susuki-Kovacs ( $U^* = 4120$  cal/mol,  $T_\infty = T_g - 51,6$ ). Hem utilitzat els de Williams-Landel-Ferry ja que eren els que ens donaven un millor resultat.

Reordenant l'equació 4.4, aplicant logaritmes i representant els valors de  $\ln k + U^*/R(T_c - T_\infty)$  enfront a  $1/(T_c - T_f)$  (figura 7.15) s'ha obtingut una recta amb molt bona regressió per a cada polímer, indicant que en tots dos casos hi ha un únic règim de cristal·lització, almenys dins del rang de temperatures de treball. El valor de  $K_g$  és de  $67938 \text{ K}^2$  per al niló 8,9 i  $121240 \text{ K}^2$  per al

niló 12,9. Pot destacar-se que en ambdós casos s’observa un únic tram lineal, és a dir, sembla existir un únic règim de cristal·lització.

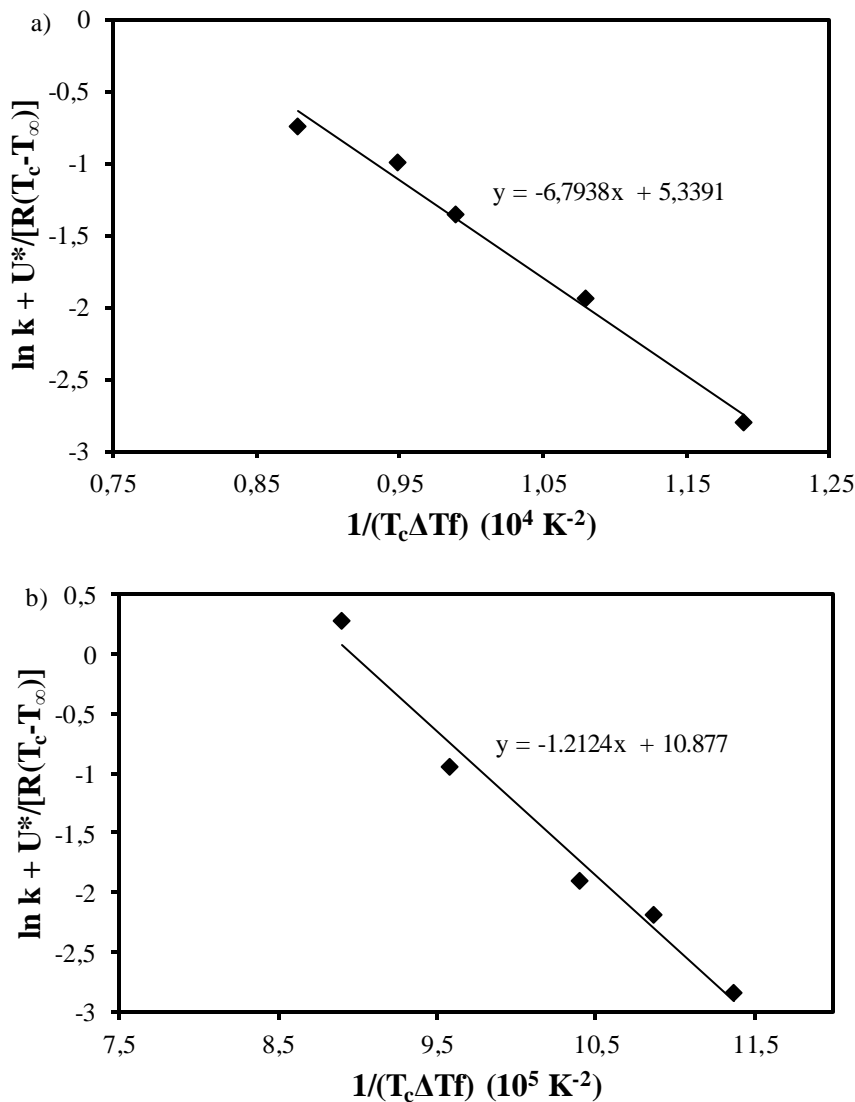


Figura 7.15. Representació de Lauritzen-Hoffman. Niló 8,9 (a) i niló 12,9 (b).

### 7.4. Termogravimetria

La termogravimetria és una altra tècnica d’anàlisi tèrmic. En aquest cas la propietat que es mesura és el pes d’un material en funció de la temperatura o del temps. Una característica fonamental d’aquesta tècnica és que només permet detectar processos en els que es produeix una variació de pes tals com descomposicions, sublimacions, desorcions, absorcions, etc, mentre que no permet estudiar processos amb fusions o transicions de fase.

Existeixen dos tipus d’assaigs: isotèrmic i no isotèrmic. El primer permet observar l’estabilitat de la substància al llarg del temps per a una temperatura donada i, el segon, facilita la determinació de la temperatures de descomposició inicial ( $T_{d,0}$ ) i la temperatura a la que la mostra perd la meitat

de la seva massa inicial ( $T_{d,1/2}$ ). S'obtenen representacions del tant per cent de la massa total enfront la temperatura o el temps, segons que el tipus d'anàlisi sigui en condicions dinàmiques o isotèrmiques respectivament.

S'han realitzat els assaigs termogravimètrics no isotèrmics per els nilons 8,9 i 12,9 escalfant-los des de 30 °C fins a 600 °C a una velocitat de 10 °C/min. En concret s'han determinat uns valors de  $T_{d,0} = 450$  °C i  $T_{d,1/2} = 467$  °C pel niló 8,9 i una  $T_{d,0} = 450$  °C i  $T_{d,1/2} = 467$  °C pel niló 12,9. Tot seguit es mostren els diagrames obtinguts en els dos casos (figura 7.16 i figura 7.17).

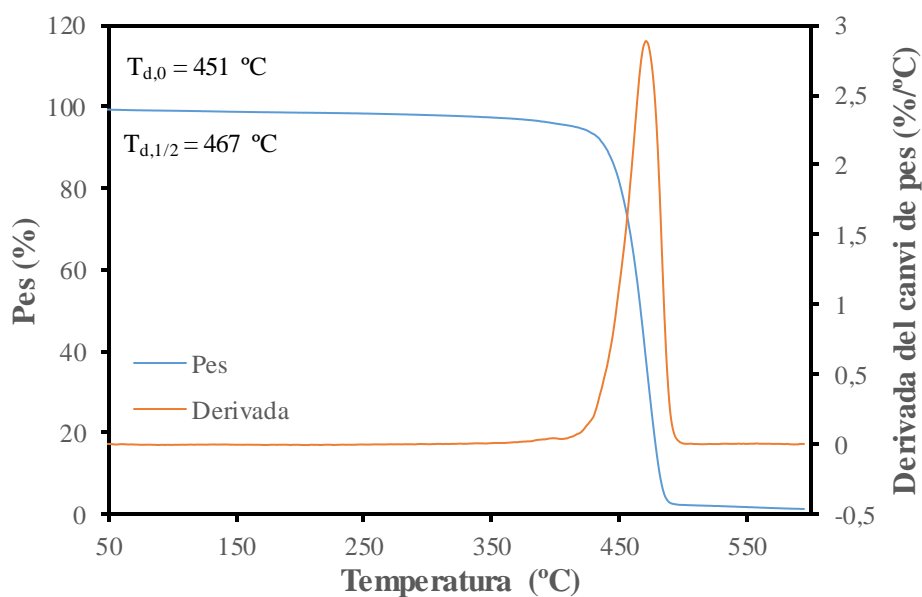


Figura 7.16. Termogravimetria del niló 8,9.

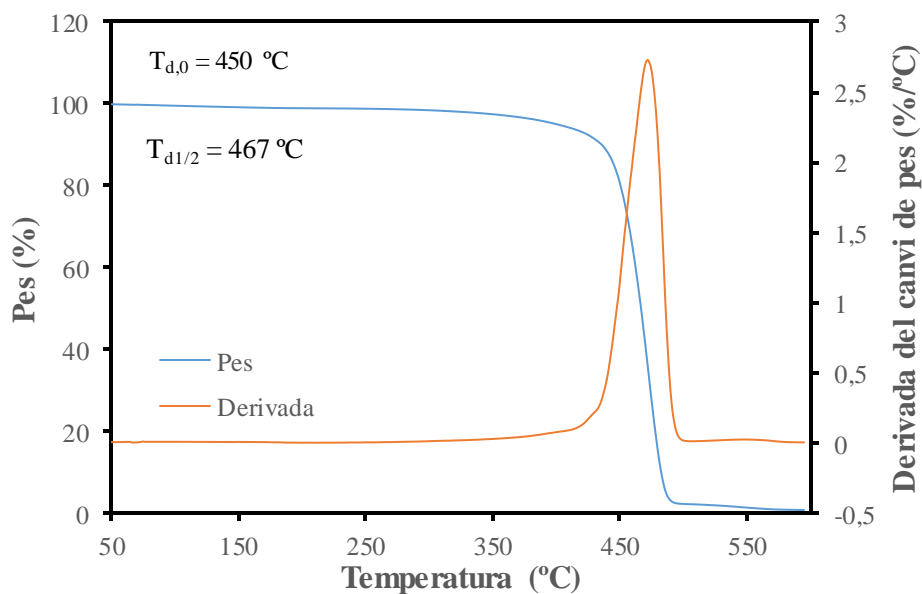


Figura 7.17. Termogravimetria del niló 12,9.

Els polímers són tèrmicament estables al ser, tal i com cabria esperar d'un niló, les temperatures de descomposició inicial molt superiors a les de fusió. Les dades obtingudes són semblants a les publicades amb nilons que disposen del mateix nombre de metilens com el 6,11 i el 10,11.

### 7.5. Estudi d'esferulites. Cristal·lització isotèrmica

Utilitzant la microscòpia òptica de llum polaritzada s'ha observat pels dos nilons la formació i el creixement d'esferulites a diferents temperatures de cristal·lització. Concretament, per a cada un dels polímers s'han realitzat experiments a vuit temperatures diferents (taula 7.5).

$T_c$ (°C)	
Niló 8,9	Niló 12,9
195	175
196	176
197	177
198	178
199	180
200	181
201	183
203	185

Taula 7.5. Temperatures a les que s'ha cristal·litzat els nilons.

Les figures 7.18 i 7.19 mostren una seqüència de micrografies preses a diferents intervals de temps on s'observa el creixement d'esferulites pels nilons 8,9 i 12,9 a unes temperatures isotèrmiques de 200 °C i 180 °C, respectivament.

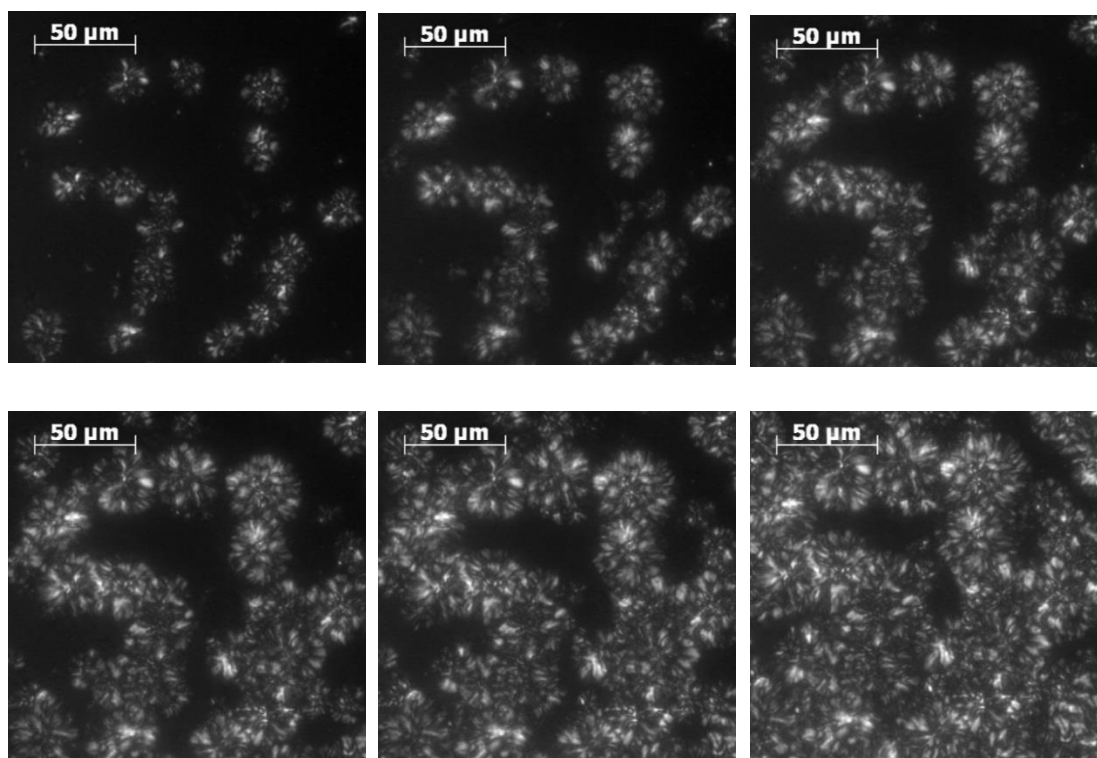


Figura 7.18. Seqüència de micrografies d'esferulites cristal·litzades isotèrmicament a 200 °C. Temps ( $t-t_0$ ) (s): 540, 900, 1260, 1615, 2025 i 2625.

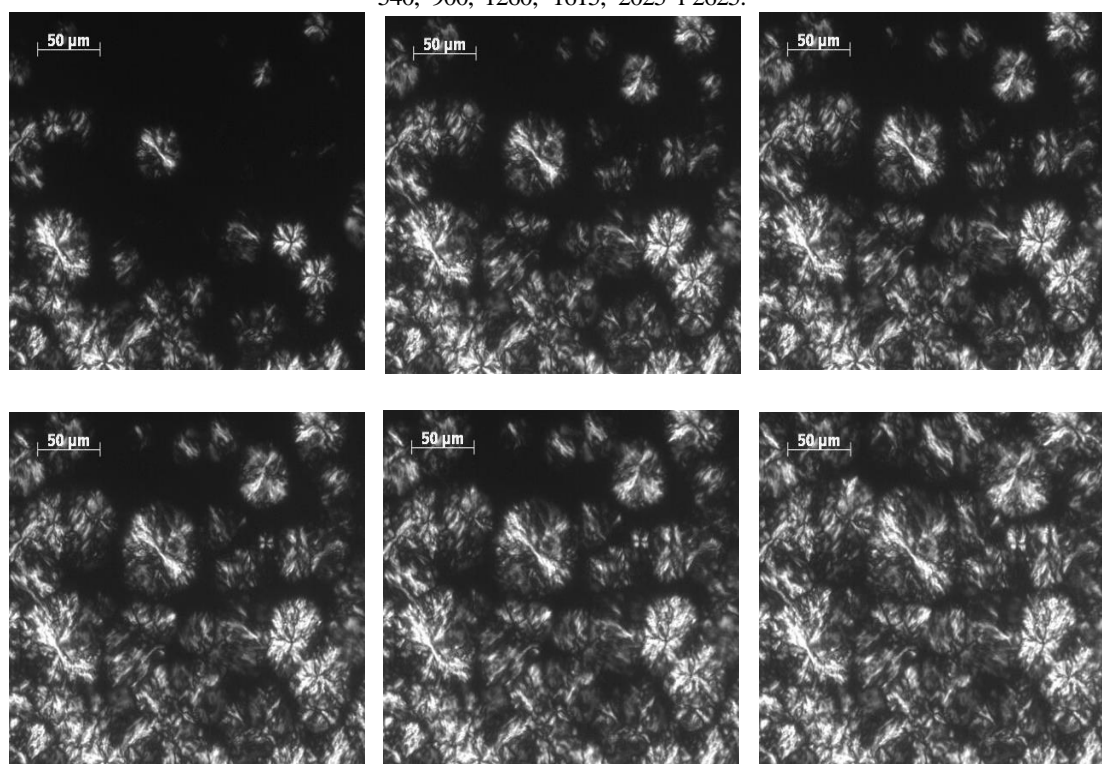


Figura 7.19. Seqüència de micrografies d'esferulites cristal·litzades isotèrmicament a 180 °C. Temps ( $t-t_0$ ) (s): 0, 390, 510, 645, 810 i 1850.

En aquestes figures també s'aprecia que els nuclis apareixen al llarg de la cristal·lització, fet que confirma que la cristal·lització és tèrmica. L'aparició de nous nuclis s'observa principalment en

les fotografies a temps de cristal·lització petits ja que al augmentar aquests es més difícil apreciar l'aparició de noves esferulites degut a l'alta nucleació existent.

En observar les esferulites, s'ha pogut apreciar com en el niló 12,9 les esferulites presenten una birefringència negativa i en el 8,9 és confusa (figura 7.20).

Això resulta curiós ja que, per una banda, molts nilons parell-imparell com el 6,9 <sup>[4]</sup> o el 6,5 <sup>[3]</sup> presenten disparitat de signes segons la temperatura i, per l'altra, la majoria d'esferulites de nilons són positives, essent en la resta de polímers usualment negatives. Una possible explicació seria que en els nilons, a mesura que la cadena de metilens es va allargant, cada cop tenen menys importància els grups amida i els ponts d'hidrogen que formen, assemblant-se la molècula més a un hidrocarbur que a una pertanyent a la família de les poliamides.

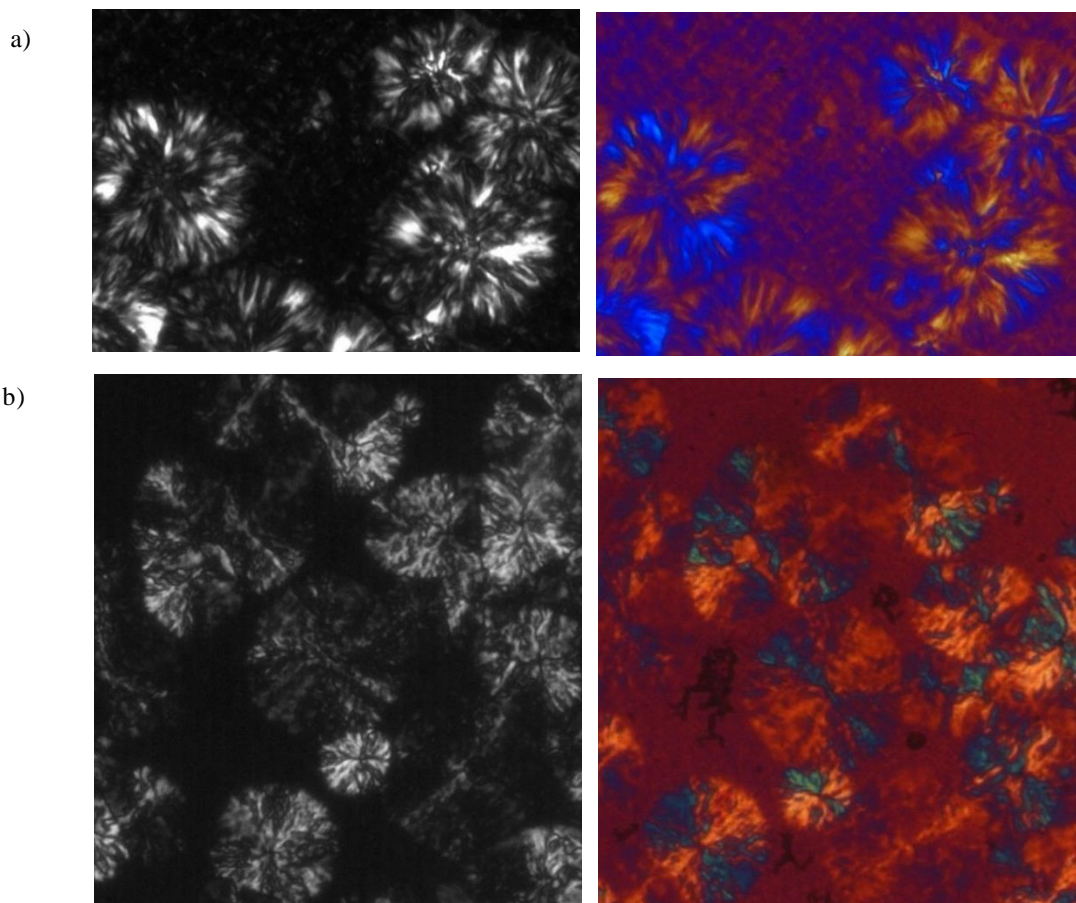


Figura 7.20. Esferulites del niló 8,9 cristal·litzat a 196 °C (a) i del niló 12,9 cristal·litzat a 185 °C (b).

Val la pena comentar que en el niló 12,9 s'ha complert que a major temperatura menys ben definides quedaven les esferulites, assemblant-se cada cop més a agregats esferulítics.

S'han mesurat el radi de les esferulites al llarg del temps per a totes les temperatures de cristal·lització (figura 7.21) amb la finalitat de determinar la velocitat de creixement radial a diferents temperatures de cristal·lització.

La tendència del creixement del radi de les esferulites és lineal, així que la pendent de cada recta correspon a la velocitat de creixement radial ( $G = dr/dt$ ). S'observa que aquesta velocitat augmenta per temperatures de cristal·lització baixes i que disminueix al augmentar aquesta temperatura. L'elevada nucleació impedeix l'observació del creixement a temperatures inferiors a 195 °C en el cas del niló 8,9 i de 175 °C pel niló 12,9, on el creixement podria estar governat per fenòmens de transport.

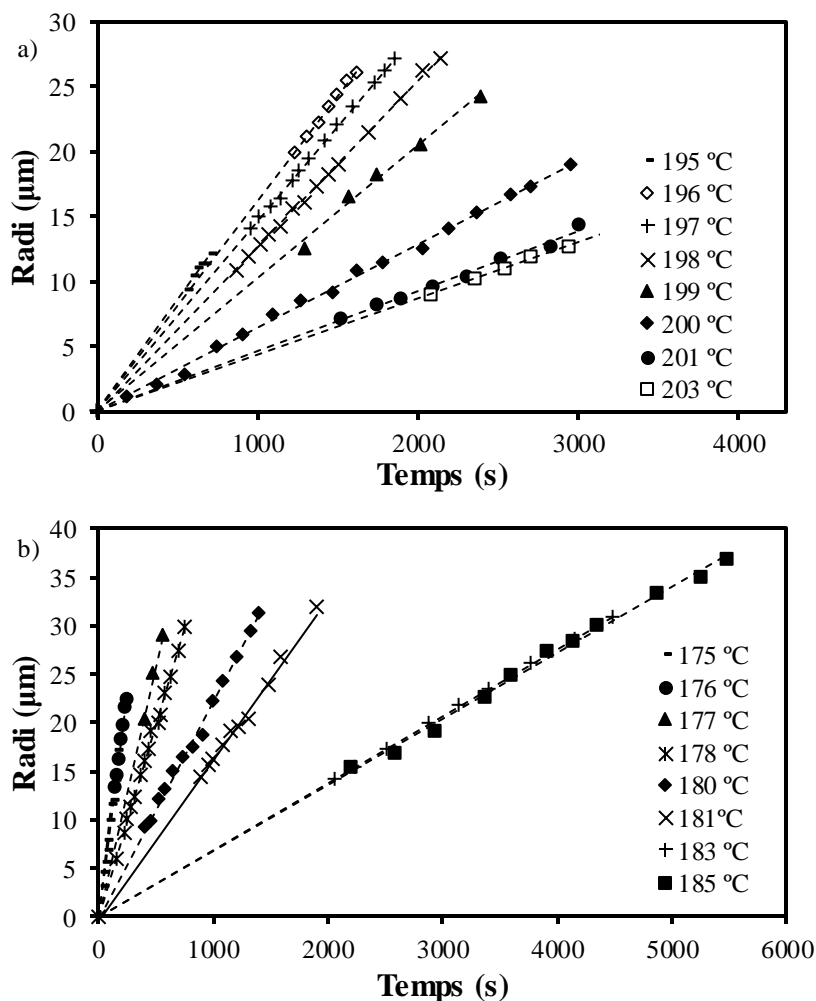


Figura 7.21. Representació del radi de les esferulites al llarg del temps durant les cristal·litzacions en calent. Niló 8,9 (a) i niló 12,9 (b).

Si es representa  $G$  enfront la  $T_c$  (Figures 7.22), s'obtenen uns perfils amb una forma que recorda a les corbes de creixement radial de qualsevol polímer semicristal·lí (part de la dreta), intuïnt-se fins i tot un possible màxim proper a 194 °C en el niló 8,9, encara que no es pot confirmar degut a que no s'ha pogut obtenir dades de velocitat de creixement radial a menor temperatura de cristal·lització.



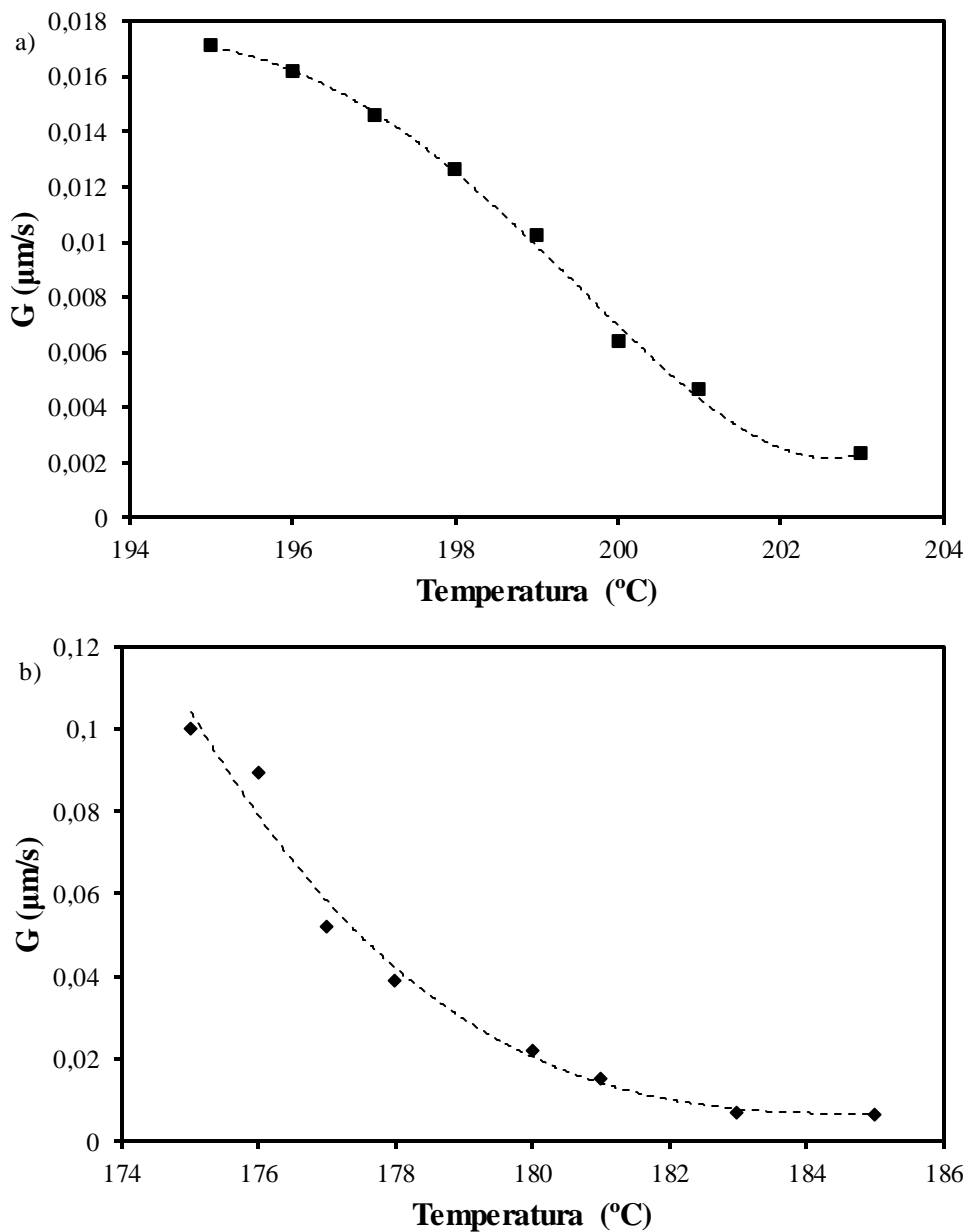


Figura 7.22. Dependència de la velocitat de cristal·lització amb la temperatura. Niló 8,9 (a) i niló 12,9 (b).

En la següent taula es recullen els valors de  $G$  calculats (taula 7.6). Noteu que la velocitat de creixement radial és bastant inferior en el niló 8,9.

<b>Niló 8,9</b>		<b>Niló 12,9</b>	
$T_c$ (°C)	$G$ (µm/s)	$T_c$ (°C)	$G$ (µm/s)
195	0,0171	175	0,1002
196	0,0162	176	0,0896
197	0,0146	177	0,0522
198	0,0126	178	0,0393
199	0,0102	180	0,0222
200	0,0064	181	0,0153
201	0,0046	183	0,0069
203	0,0023	185	0,0068

Taula 7.6. Velocitat de creixement radial ( $G$ ) per cada temperatura de cristal·lització.

Es pot observar que estem en la part controlada per la nucleació secundària, és a dir, en la part dreta de la campana que defineix la dependència de la velocitat de creixement amb la temperatura. L'elevada nucleació impedeix efectuar l'estudi a temperatures baixes.

Finalment, per determinar els règims de cristal·lització, es va aplicar l'equació de Lauritzen-Hoffman (Eq. 4.2) ajustant els paràmetres  $U^*$  i  $T_\infty$  de forma que s'obtingués una representació lineal per totes les  $T_c$ , obtenint en cada polímer una recta (figura 7.23) que de nou s'ajusta millor amb els valors proposats per Williams-Landel-Ferry. El fet de que hi hagi una única recta implica que realment només s'ha treballat en un règim de cristal·lització, on la constant de nucleació secundària ( $K_G$ ) associada pren el valor de 35190 K<sup>2</sup> (niló 8,9) i 91700 K<sup>2</sup> (niló 12,9).

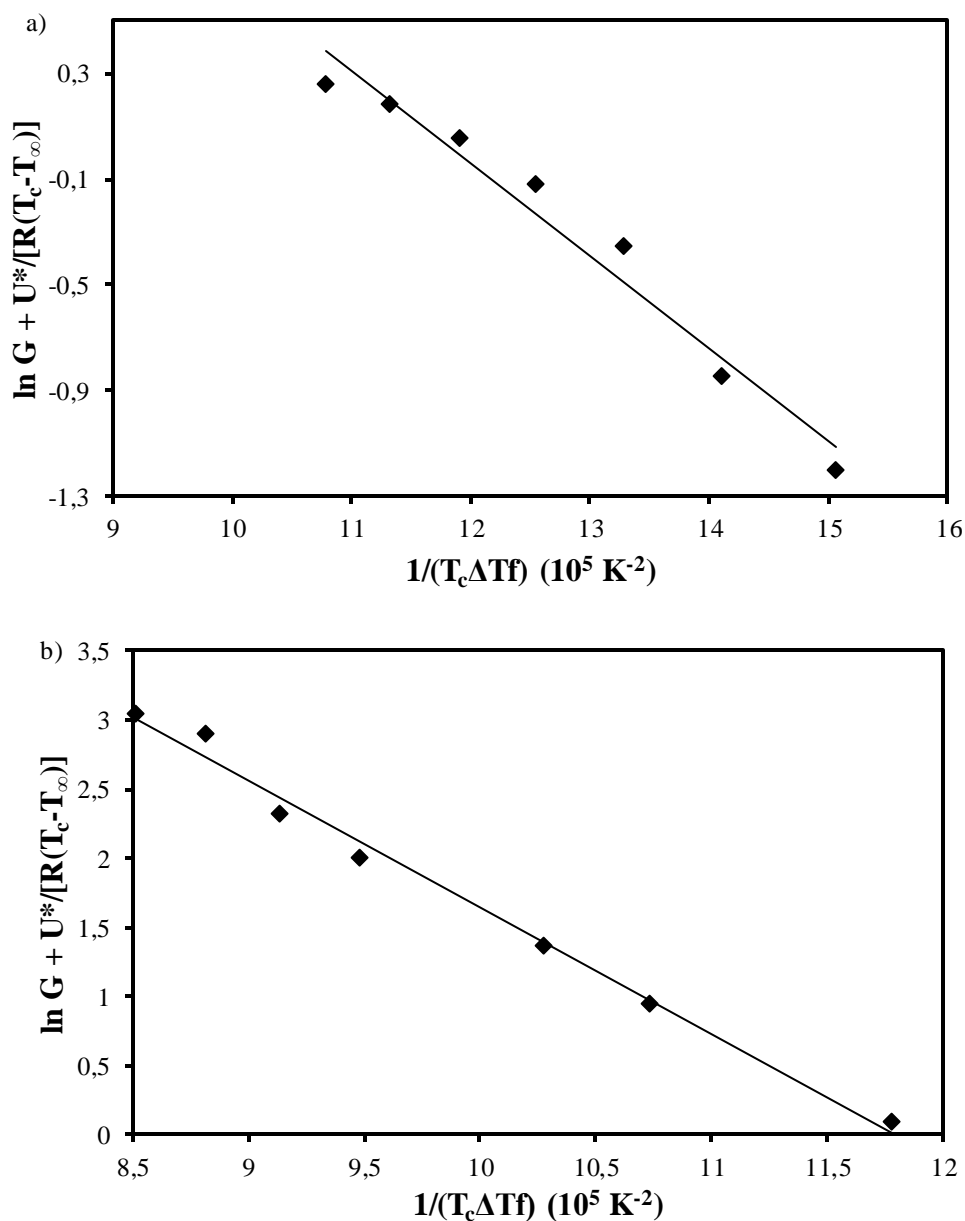


Figura 7.23. Representació de Lauritzen-Hoffman pel niló 8,9 (a) i pel niló 12,9 (b).

Si comparem els valors de la constant de nucleació secundària obtinguts per DSC i per microscòpia òptica observem que el valors obtingut per DSC són lleugerament inferiors. La falta de correlació entre els valors estimats per totes dues tècniques es pot explicar per l'aparició de nous nuclis al llarg del procés de cristal·lització, sent així més correcte el valor de la constant obtingut mitjançant la velocitat de creixement radial de les esferulites.

## 7.6. Difracció de raigs X

Els raigs X són una radiació electromagnètica amb una longitud d'ona dins el rang de  $10^{-11}$  i  $10^{-7}$  m; compresa entre la radiació UV i els raigs  $\gamma$ . Tal i com demostraren Laue (1912) i Bragg (1913) tenen la particularitat de difractar al interactuar amb una ordenació regular, com una xarxa cristal·lina, en funció d'unes direccions privilegiades en les que es compleix la llei de Bragg (Eq. 7.6)

$$\lambda = 2d_{hkl}\sin(\theta) \quad (\text{Eq. 7.6})$$

On  $d_{hkl}$  és l'espaiat característic de la família de plans denominats pels índexs de Miller  $hkl$ ,  $\theta$  l'angle d'incidència o de reflexió que són iguals,  $n$  el número d'ordre i  $\lambda$  la longitud d'ona de la radiació utilitzada.

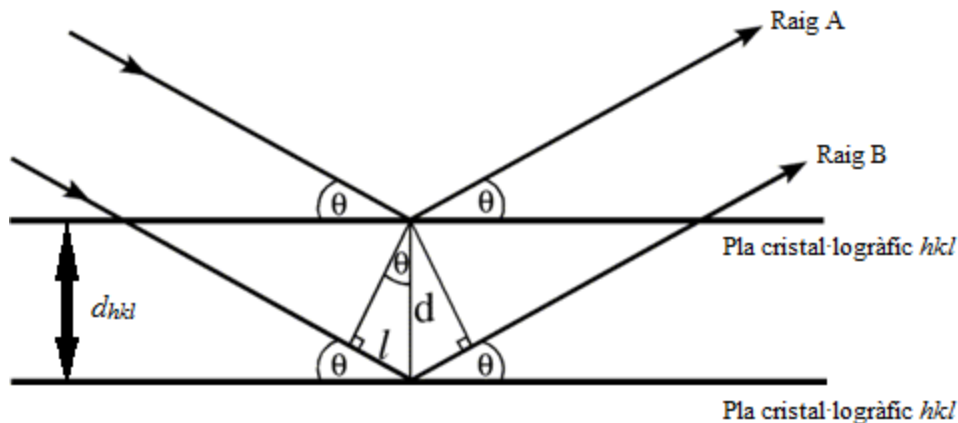


Figura 7.24. Dibuix esquemàtic de dos rajos amb la mateixa longitud d'ona que compleixen la llei de Bragg al incidir sobre una estructura regular. En aquest cas la interferència entre ells és constructiva <sup>[22]</sup>.

Com s'aprecia a la figura 7.24, perquè hi hagi difracció cal que la interferència entre els dos raigs sigui constructiva, o el que és el mateix, que la distància addicional que recorre el raig B respecte el raig A sigui igual a la seva longitud d'ona un nombre enter de vegades.

També es pot expressar la llei de Bragg segons el valor del vector de dispersió ( $\vec{q}$ ) que, com que treballem en experiments de dispersió elàstica es pot definir com (Eq. 7.7):

$$|\vec{q}| = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\theta \quad (\text{Eq. 7.7})$$

Quan s'estudia amb raigs X una mostra semicristal·lina, poden aparèixer dos tipus de senyals:

- SAXS (Small Angle X-ray Scattering): Per a senyals amb  $2\theta < 1^\circ$ , donen informació sobre l'organització dels cristalls. La llei de Bragg queda definida de la següent forma, on  $L$  és l'espessor lamel·lar (Eq. 7.8):

$$\lambda = 2L\sin(\theta) \quad (\text{Eq.7.8})$$

- WAXD (Wide Angle X-ray Diffraction): Per a senyals amb  $2\theta$  majors a  $2,5^\circ$ , donen informació sobre la cel·la unitària i la simetria cristal·lina. Per fer-ho és necessari esbrinar el sistema cristal·lí per poder determinar els paràmetres de la cel·la gràcies a la distància entre plans ( $hkl$ ) (taula 7.7). La llei de Bragg queda definida com ja s'ha indicat en la equació 7.6

Sistema cristal·lí	$\frac{1}{d_{hkl}^2}$
Cúbic	$(h^2 + k^2 + l^2)/a^2$
Tetragonal	$\frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} a^2$
Ortoròmbic	$\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$
Hexagonal i trigonal (P)	$\frac{4}{3a^2}(h^2 + k^2 + hk) + \frac{l^2}{c^2}$
Trigonal	$\frac{1}{a^2} \left( \frac{(h^2 + k^2 + l^2)\sin^2\alpha + 2(hk + hl + kl)(\cos^2\alpha - \cos\alpha)}{1 + 2\cos^3\alpha - 3\cos^2\alpha} \right)$
Monoclínic	$\frac{h^2}{a^2 \sin^2\beta} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2 \sin^2\beta} - \frac{2hl \cos\beta}{ac \sin^2\beta}$

Taula 7.7. Expressions algebraiques de  $d_{hkl}$  per a diferents sistemes cristal·lins.

Els resultats de la difracció són uns diagrames en que apareixen un conjunt de taques, la posició de les quals expressa l'ordre estructural. Si la mostra estudiada és policristal·lina poden obtenir-se diagrames de pols o de fibra si prèviament es realitza un procés d'orientació.

Els diagrames de pols mostren anells de difracció, la informació dels quals és bastant limitada, i s'obtenen amb materials semicristal·lins que tenen els seus cristalls desordenats entre sí en totes les direccions. Pel que fa als diagrames de fibra mostren arcs de difracció i s'obtenen amb polímers que tenen els cristalls ordenats segons un eix. Les reflexions apareixen en les direccions equatorial

i meridional associades, respectivament, a la periodicitat al llarg de les cadenes i al tipus d'empaquetament que adopten les molècules. La mesura i la curvatura dels arcs indiquen la perfecció cristal·lina i el grau d'orientació de la fibra respectivament.

Idealment també es podrien fer diagrames amb monocristalls de polímers però a la pràctica és impossible tenir el material en aquest estat.

Les difraccions de raigs X poden representar-se en un gràfic on es mostri les intensitats de les senyals enfront  $2\theta$ , permetent observar si la mostra es troba fosa o no.

Si la mostra és altament cristal·lina, s'apreciarien uns pics molt intensos. A mesura que anés augmentant la part amorfa de la mostra s'observaria com el pic aniria perdent intensitat i esdevenint més ample fins que si es tingués una mostra totalment amorfa (com un fos, per exemple) apareixeria un halo.

### 7.6.1. Obtenció dels raigs X

Els raigs X monocromàtics emprats per la difracció de polímers semicristal·lins poden generar-se i utilitzar-se de dos maneres.

La metodologia coneguda des de fa més temps consisteix en emetre electrons amb un filament escalfat a alta temperatura i fer-los xocar en un ànode metàl·lic, usualment coure, per generar un espectre de raig X. Tot seguit es selecciona de l'espectre la longitud d'ona desitjada mitjançant filtres de níquel o cristalls de grafit, procurant que aquesta tingui un valor de l'ordre d'un Armstrong i sigui prou intensa (1,54 Å en el cas del coure). Finalment, el raig és col·limat mitjançant diafragmes i es fa incidir sobre la mostra, situada en una cambra de difracció al buit o en atmosfera d'heli per eliminar la difracció de fons.

Per altra banda recentment s'ha obtingut radiació de raigs X amb acceleradors de partícules destinats a la producció de llum sincrotró, un espectre continu que engloba des de l'infraroig fins a als raigs X. Per obtenir-se s'acceleren partícules, usualment electrons, amb camps magnètics i elèctrics fins a velocitats ultra-relativistes per, seguidament, dur-los en un anell d'emmagatzematge, el diàmetre del qual pot anar des d'uns pocs metres fins a alguns centenars. Quan es força un canvi en la trajectòria d'aquestes partícules accelerades mitjançant un camp magnètic, aquestes perden energia en forma de radiació sincrotró.

Els grans avantatges que presenta la llum sincrotró són:

- El rang espectral és ampli, permetent el seu ús per a diferents tècniques d'anàlisi de

materials.

- La llum obtinguda és molt intensa, es poden realitzar experiments en temps real. Aquest fet és molt útil ja que permet analitzar processos dinàmics com, per exemple, cristal·litzacions.
- La llum obtinguda té una divergència molt reduïda (0,14 mrad en els raigs X), donant la possibilitat d'eleger més acuradament l'energia del fotó i, en conseqüència, augmentar la resolució. Es poden observar fenòmens que abans no s'apreciaven.
- En el cas dels raigs X, deixa registrar simultàniament els perfils SAXS i WAXD. Es poden conèixer més detalladament certs processos dinàmics com, per exemple, en quin moment de la cristal·lització s'ordenen les cadenes i quan es crea l'organització supramolecular.

Les diferents línies de llum són els espais on s'aplica la llum sincrotró. Estan dotades d'una cabina òptica, per filtrar i enfocar el raig, d'una cabina experimental, per fer els experiments amb les mostres, i d'una cabina de control, per recollir els resultats i vigilar que tot funcioni correctament. Val la pena comentar que en un sincrotró el nombre de línies de llum que poden treballar simultàniament és de varies desenes i que el temps de vida de les partícules injectades en l'anell d'emmagatzematge varia entre dos i vint hores.

### 7.6.2. Dispersió a angles baixos (SAXS)

Les mostres isotròpiques de polímers semicristal·lins poden considerar-se el resultat d'un apilament de lamel·les cristal·lines disposades paral·lelament. Si les dimensions dels apilaments en les direccions paral·lela i perpendicular a la superfície lamel·lar són superiors a les distàncies entre lamel·les, la dispersió de raigs X pot relacionar-se amb una funció de densitat electrònica  $\rho_e(z)$  mesurada en la direcció ( $z$ ) perpendicular a les superfícies lamel·lars. En aquestes direccions, la densitat electrònica de les regions cristal·lines ( $\rho_{e,c}$ ) és superior a la de les regions amorfes ( $\rho_{e,a}$ ) ja que en els cristalls les cadenes es troben més compactades.

La funció de correlació correspon a la transformada de Fourier de la funció de densitat electrònica (figura 7.25) i permet obtenir informació relativa a les dimensions de les zones cristal·lines, les zones amorfes, l'espaiat interlaminar i la cristal·linitat de la lamel·la. Noteu que la cristal·linitat de la lamel·la no pot valdre la unitat perquè, com s'ha explicat prèviament (apartat 4.1), un cristall mai és 100% cristal·lí.

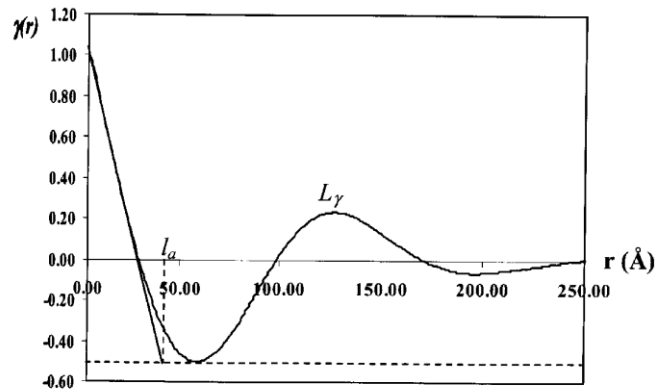


Figura 7.25. Funció de correlació calculada a partir d'un perfil de SAXS [23].

En la figura 7.26 es pot observar el valor de la funció de correlació segons les dimensions i espaiat que hi hagi entre les diferents lamel·les del polímer. Les gràfiques superiors indiquen la diferència de densitat electrònica entre la part cristal·lina, d'elevada densitat electrònica, i les parts amorfes, de baixa densitat electrònica. Les gràfiques inferiors representen les funcions de correlació de les dades de densitat electrònica

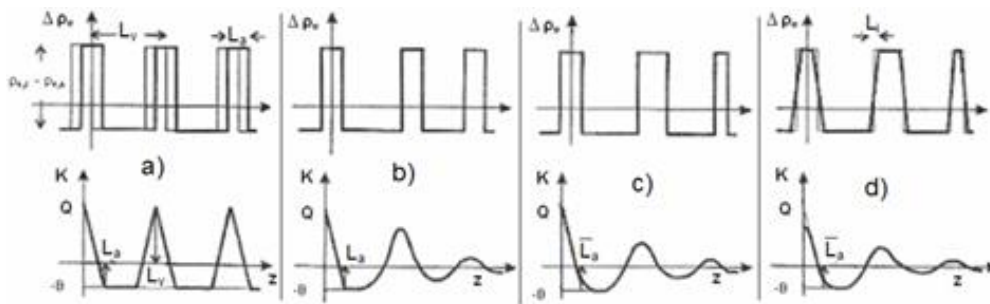


Figura 7.26. Distribució de la densitat electrònica i la funció de correlació per un sistema perfectament ordenat (a). Efectes en la funció de correlació ocasionats per la variació de las distàncies interlaminares (b), per la variació de l'espessor lamel·lar (c) i per les interfases difuses (d).

### 7.6.3. Difracció de raigs X a angles alts (WAXD)

L'estudi de la difracció a alts angles també permet conèixer el grau de cristal·linitat de la mostra. Per fer-ho es deconvulen els perfils i es divideix la suma de les àrees associades als pics cristal·lins ( $\sum A_c$ ) amb l'àrea total ( $A_t$ ) (Eq. 7.9).

$$\chi_c = \frac{\sum A_c}{A_t} \tag{Eq. 7.9}$$



#### **7.6.4. Estudi WAXD del niló 8,9**

S'ha registrat els resultats de la difracció WAXD d'una mostra de niló 8,9, procedent de síntesis, mentre s'escalfava a una velocitat de 10 °C/min des de temperatura ambient fins que es fonia. En el nostre cas, només hem analitzat els canvis que tenen lloc en l'estructura cristal·lina per efecte de la temperatura i, per tant, hem fet servir únicament els diagrames WAXD. No s'han registrat, en aquest cas, diagrames SAXS degut a la dispersió pròpia de la mostra en forma de pols que emmascara la informació corresponent als espaiats lamel·lars.

S'han pres fotos dels diagrames de difracció durant el procés d'escalfament a diferents temperatures (figura 7.27), on pot observar-se clarament com els espaiats dels anells de difracció van canviant a mesura que augmenta la temperatura. En la figura 7.28 es mostra el gràfic dels perfils on pot observar-se l'evolució de les corresponents senyals.

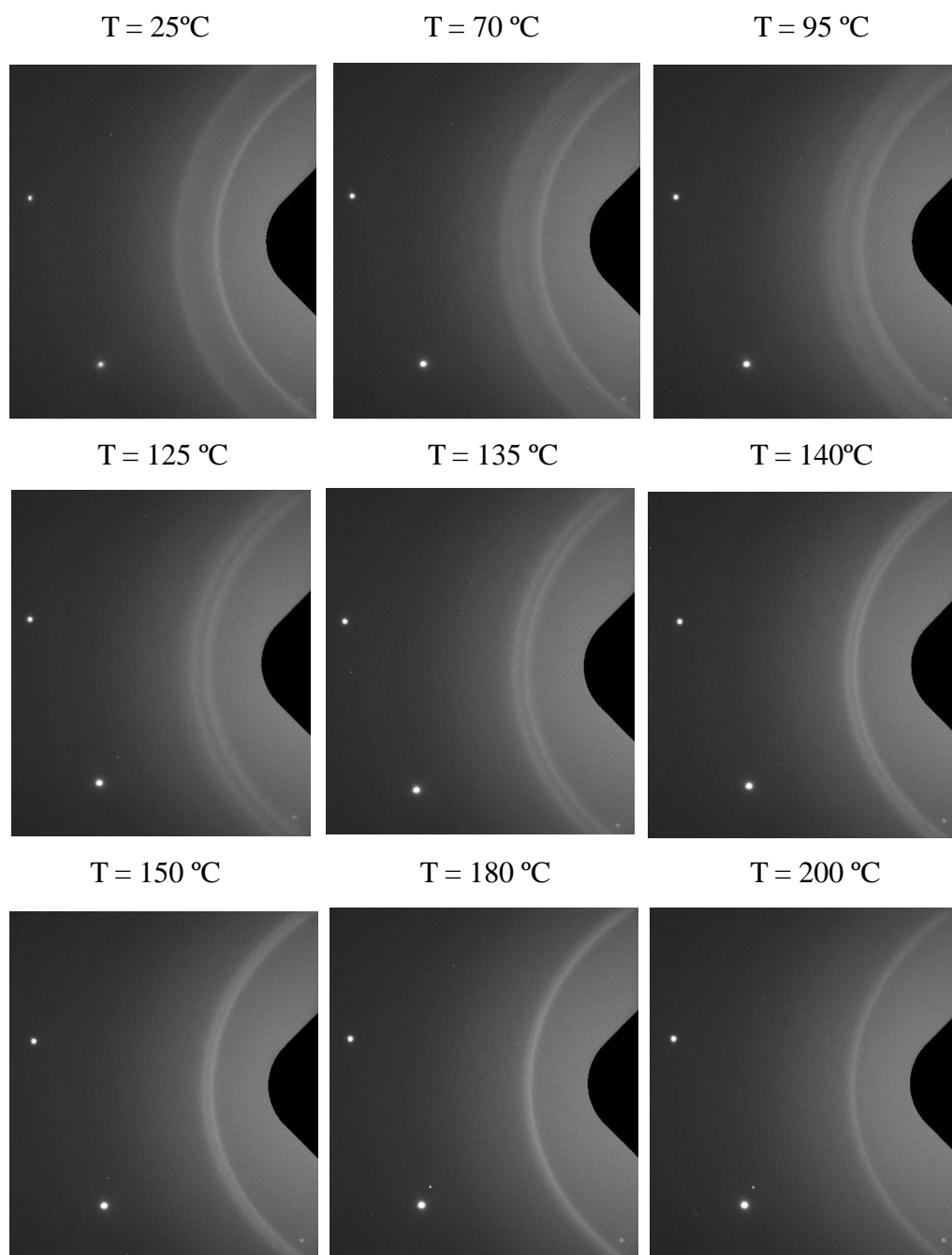


Figura 7.27. Seqüència de diagrames de difracció presos durant l'escalfament del niló 8,9. Es pot observar a  $25^{\circ}\text{C}$  dos anells corresponents a l'estructura I. A  $95^{\circ}\text{C}$  es veuen clarament els anells propis de l'estructura II. A  $125^{\circ}\text{C}$  només apareixen els anells de l'estructura II. A  $180^{\circ}\text{C}$  apareix un sol anell, es té l'estructura III.

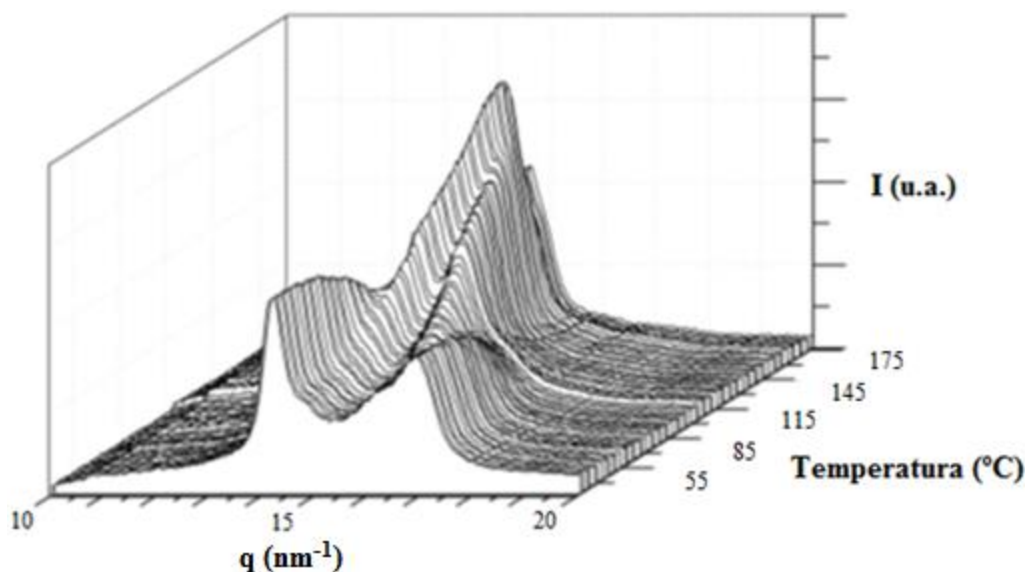


Figura 7.28. Perfil WAXD obtinguts durant l'escalfament del niló 8,9.

Al començament de l'experiment, el niló 8,9 presenta dues reflexions molt intenses que corresponen a uns espaiats de 0,44 y 0,37 nm, indicant que tenim l'estructura amb enllaços per ponts d'hidrogen en dues direccions (*forma I*). També s'intueixen dos pics de menor intensitat a 0,43 y 0,395 nm que comencen a fer-se més intensos a una temperatura al voltant de 95 °C, temperatura a la qual comença a desaparèixer la *forma I*. Aquestes dos reflexions constitueixen l'estructura que denominem *forma II*. En el procés d'escalfament s'observa com de les reflexions corresponents a la *forma II* l'espaiat a 0,43 es manté pràcticament constant mentre que l'espaiat a 0,395 va augmentant. Al voltant de 150 °C comença a observar-se la conversió de la *forma II* a la *forma III* ja que la intensitat de la reflexió que inicialment estava a 0,395 va disminuint fins a donar lloc a una única reflexió a 0,425 nm (*forma III*) just abans de la fusió de la mostra. En les últimes etapes del procés d'escalfament de la mostra, la intensitat de les reflexions de Bragg comencen a disminuir fins a donar lloc a únicament el halo asimètric característic de la fase amorfa i indicatiu de que el polímer s'ha fos totalment.

En la figura 7.29 es mostra l'evolució dels espaiats de difracció inicials en funció de la temperatura així com les transicions d'una estructura a una altra.

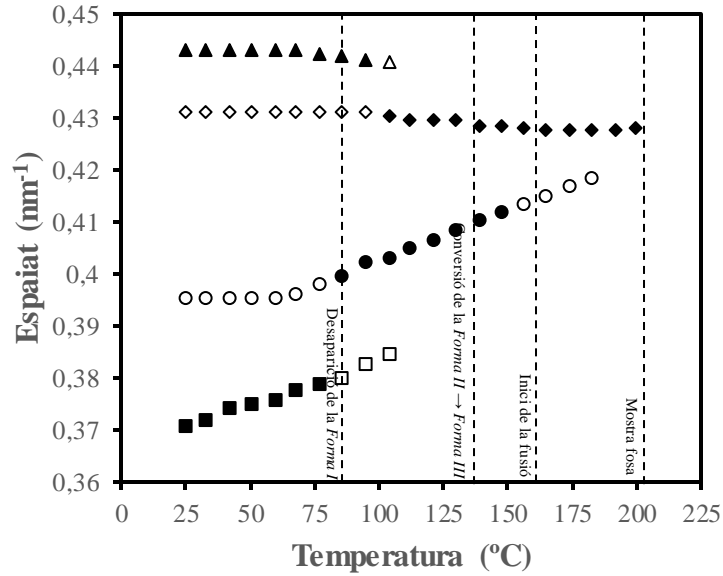


Figura 7.29. Evolució amb la temperatura dels espaiats observats durant l'escalfament del niló 8,9. Si el marcador està buit indica que la intensitat de la reflexió és baixa i si està ple que la intensitat de la reflexió és alta.

En la Figura 7.30 es representen els perfils, des de temperatura ambient fins a la fusió de la mostra, a algunes temperatures seleccionades on es poden apreciar més fàcilment les diferents reflexions que existeixen segons l'estructura trobada a cada temperatura.

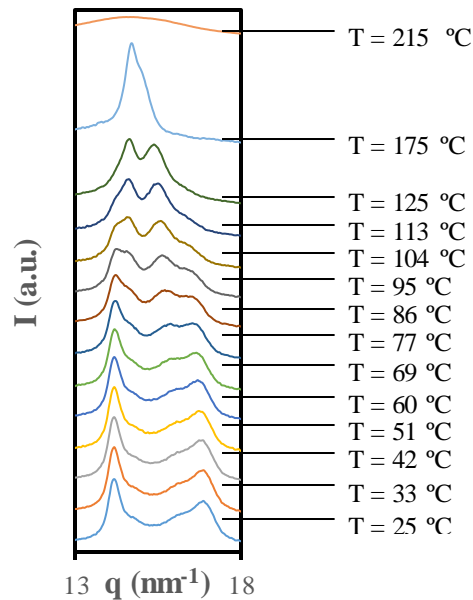


Figura 7.30. Representació dels perfils de difracció per a diferents temperatures durant l'escalfament del niló 8,9.

Per tant, podem concloure que en l'estat inicial tenim la *forma I* com a majoritària i restes de la *forma II*, estructura que comença a fer-se predominant al voltant de 95 °C fins a arribar a una

temperatura pròxima a la fusió del polímer, sobre 150 °C, on comença a formar-se la estructura que genera un únic anell en el WAXD (*forma III*)

Un cop fos el polímer, aquest es refreda també a una velocitat de 10 °C/min, fins a temperatura ambient. En la figura 7.31 es mostra el gràfic 3D dels perfils obtinguts al refredar la mostra. En la figura 7.32 es mostra una seqüència de diagrames de difracció presos en diferents temperatures durant el procés de refredament, en la figura 7.33 es mostra l'evolució dels espaiats i en la figura 7.34 es mostra la representació 2D dels perfils.

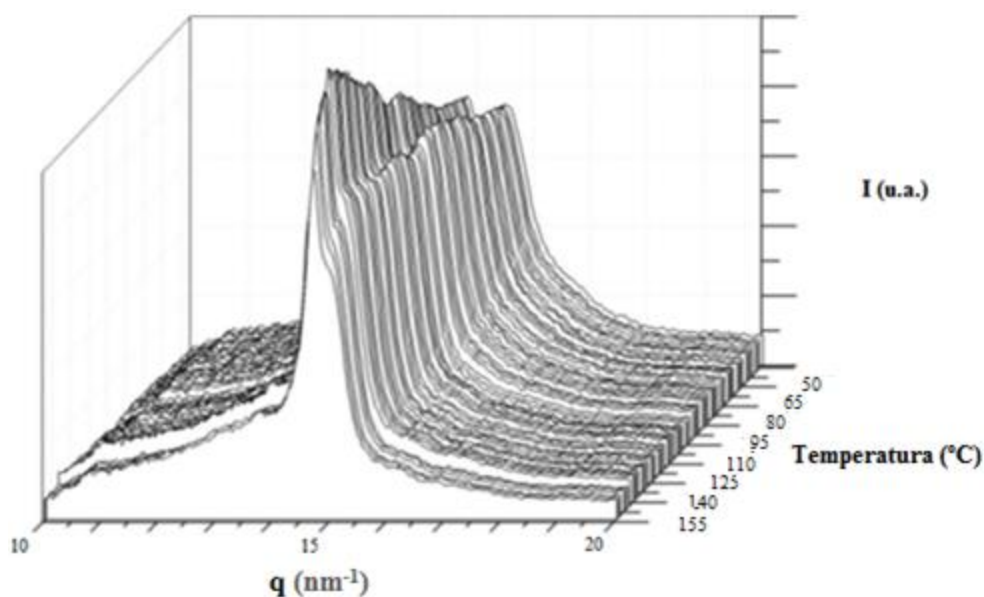


Figura 7.31. Perfil WAXD 3D obtingut durant el refredament del niló 8,9.

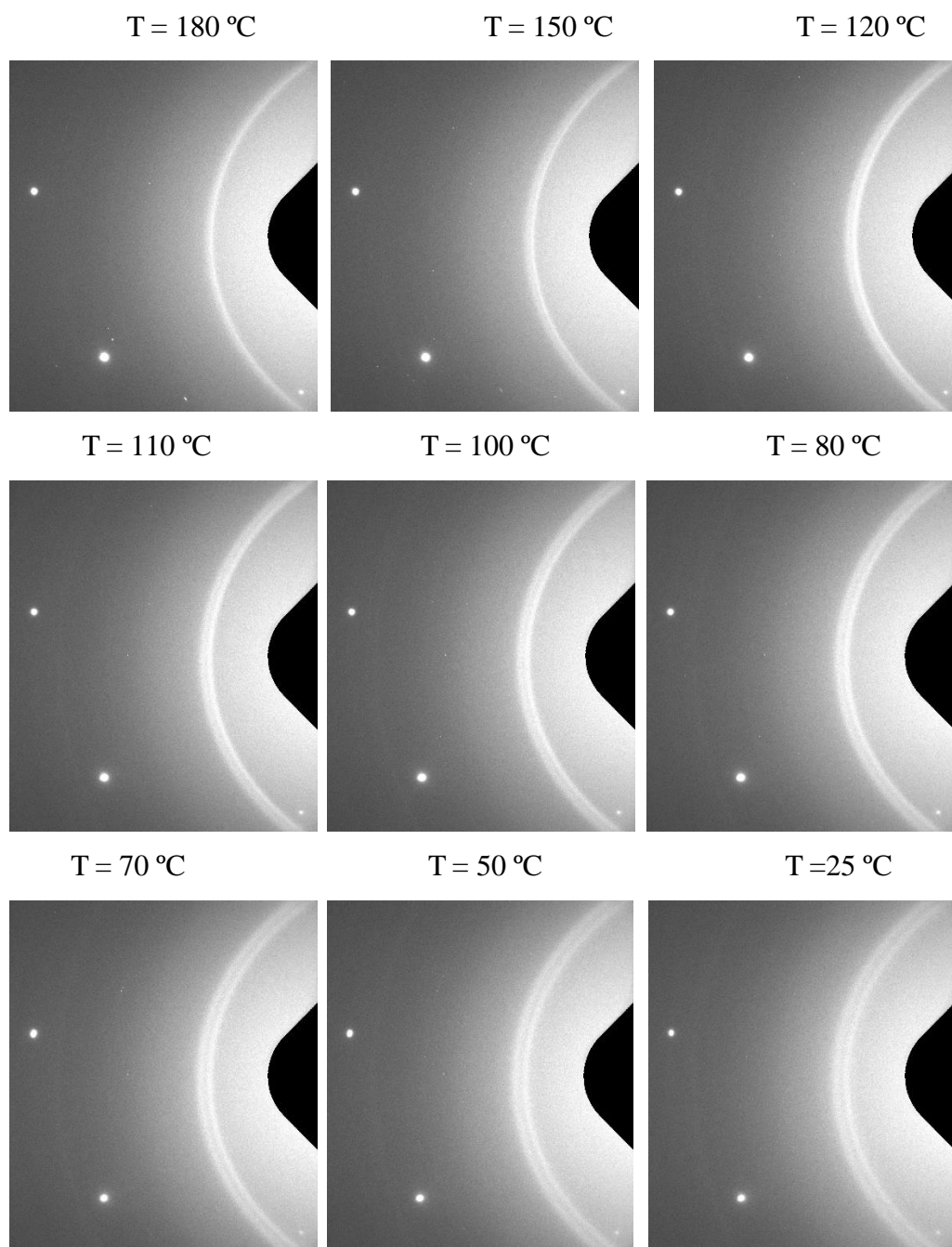


Figura 7.32. Seqüència de diagrames de difracció preses durant el refredament del niló 8,9. Es pot observar a  $180\text{ }^{\circ}\text{C}$  un anell corresponent a l'estructura III. A  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$  es veuen clarament els anells propis de l'estructura II. A  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  s'aprecien els anells de les estructures I i II.

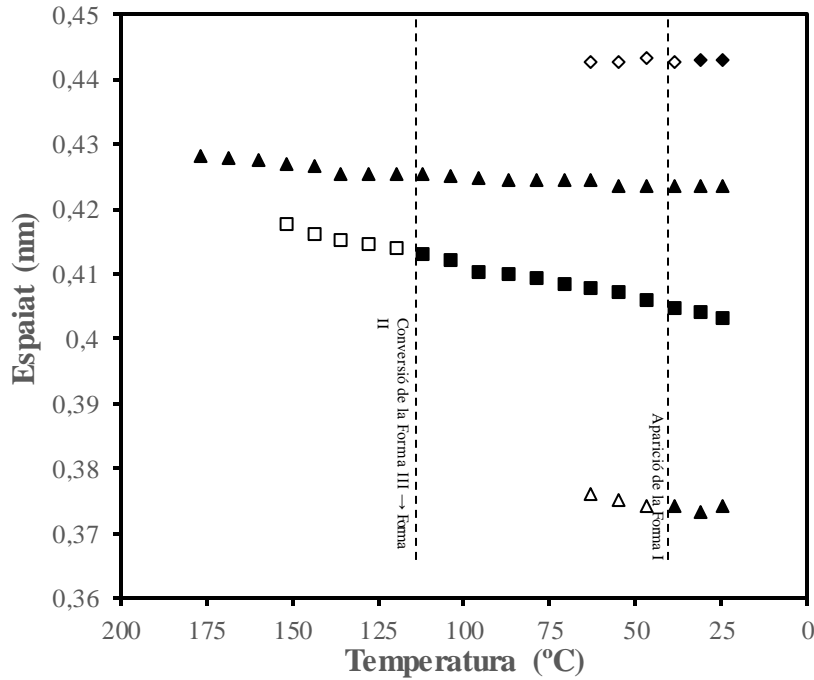


Figura 7.33. Evolució amb la temperatura dels espaiats observats durant el refredament del niló 8,9. Si el marcador està buit indica que la intensitat de la reflexió és baixa i si està ple que la intensitat de la reflexió és alta.

En aquest cas s’observa com el sistema inicialment es troba en la forma III, al voltant de 160 °C comença a observar-se en els perfils una espatlla (figura 7.34) corresponent a la reflexió de la forma II, estructura que es fa totalment visible a una temperatura de 100 °C. Quan s’arriba a temperatura ambient predomina clarament la forma II, encara que també s’observa, amb poca intensitat, les reflexions corresponents a la forma I (figura 7.33).

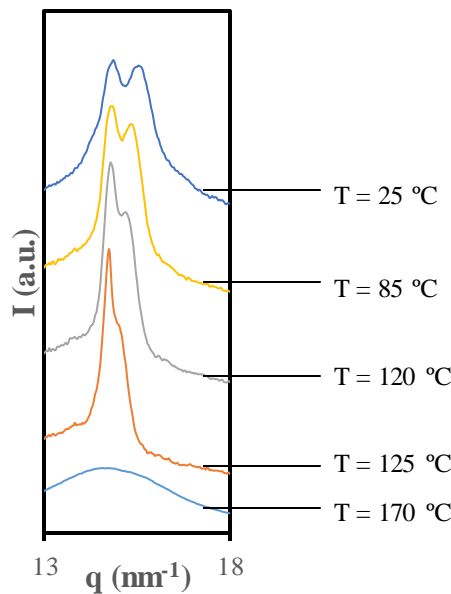


Figura 7.34. Representació dels perfils de difracció per a diferents temperatures durant el refredament del niló 8,9.

Es a dir, al iniciar el procés d'escalfament la estructura inicial majoritària és la forma I amb restes de forma II, mentre que al refredar, després del fos, el sistema reverteix a una estructura II com a majoritària amb restes de forma I al arribar a temperatura ambient.

### 7.6.5. Estudi WAXD del niló 12,9

En el cas del niló 12,9 només s'ha registrat l'escalfament. La dinàmica del procés ha sigut anàloga a la del niló 8,9, presentant les mateixes transicions i comportament al llarg de l'escalfament. Les úniques diferències radiquen en els valors concrets de les temperatures on s'observen els canvis (taula 7.35) com és lògic al tenir diferent temperatura de fusió. Per altra banda, a diferència del niló 8,9, encara que a temperatura ambient l'estructura majoritària continua sent la *forma I*, s'aprecia amb més claredat la presència dels anells de difracció de la *forma II*. Aquesta *forma II* es fa majoritària a una temperatura de 100 °C i es manté amb restes de *forma I* fins a 140 °C. La conversió de la *forma II* a la *forma III* es produeix al voltant de 150 °C, just abans de l'inici de la fusió (figura 7.35 i figura 7.36).

Procés	Niló 8,9	Niló 12,9
Desaparició de la <i>forma I</i>	95 °C	100 °C
Conversió de la forma II a la forma III	150 °C	145 °C
Inici de la fusió	160 °C	155 °C
Mostra fosa	205 °C	185 °C

Taula 7.35. Temperatures en que tenen lloc les transicions pel s nilons 8,9 i 12,9.



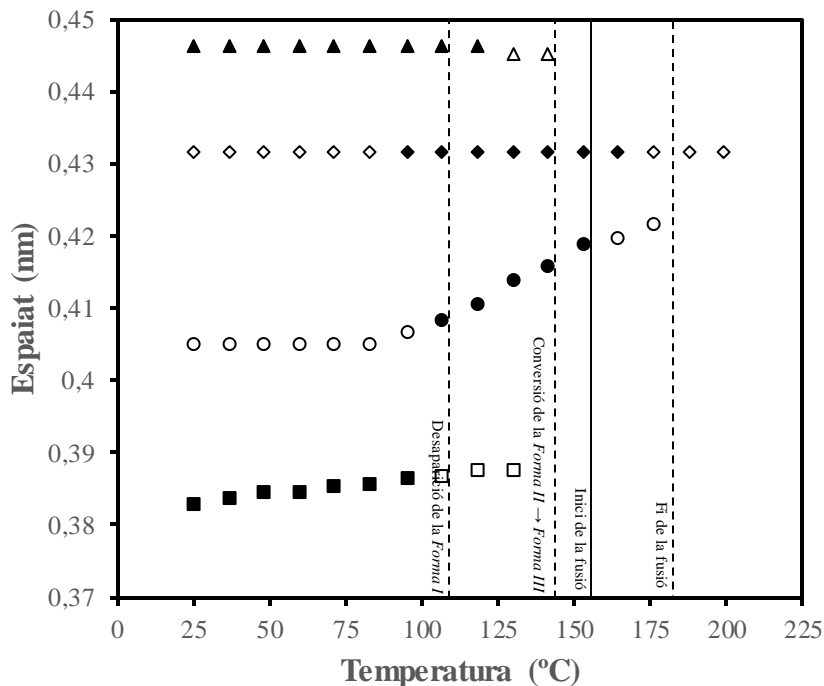


Figura 7.35. Evolució amb la temperatura dels espaiats observats durant el l'escalfament del niló 12,9. Si el marcador està buit indica que la intensitat de la reflexió és baixa i si està ple que la intensitat de la reflexió és alta.

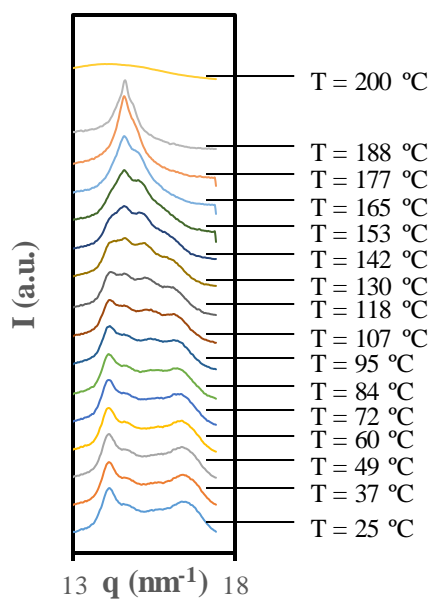


Figura 7.36. Representació dels perfils de difracció per a diferents temperatures durant l'escalfament del niló 12,9.

### 7.6.6. Estudi amb IR dels canvis induïts per la temperatura en el niló 8,9

S'ha seguit l'evolució de l'espectre infraroig des de temperatura ambient fins a 200 °C (temperatura límit del controlador de temperatura connectat al ATR), analitzant les bandes

característiques de poliamides, per comprovar si s'observen les transicions reflectides en els experiments de sincrotró.

La espectroscòpia d'infraroig pot proporcionar informació molt útil a nivell molecular sobre les transicions polimòrfiques, ja que se sap que en les poliamides els enllaços d'hidrogen dintre de la làmina es mantenen durant el procés de transició. En concret, l'estudi s'ha centrat en veure l'evolució de l'amida A (al voltant de  $3300\text{ cm}^{-1}$ ), ja que aquesta banda es relaciona amb la vibració de tensió del grup N-H i per tant és sensible a l'establiment de ponts d'hidrogen.

L'estudi s'ha realitzat únicament pel niló 8,9 en els experiments d'escalfament i refredament i s'han realitzat a una velocitat de  $3\text{ °C/min}$ , recollint-se un total de 70 espectres compresos entre  $25\text{ °C}$  i  $200\text{ °C}$ .

Per comprovar si hi ha diferències segons la preparació de la mostra, en primer lloc es van fer els espectres d'infraroig amb tres mostres diferents (figura 7.37): provinents directament de síntesi, cristal·litzades des de la fosa i procedents d'un refredament ràpid des de l'estat fos (quenching). En la figura es mostren els espectres a temperatura ambient de les tres mostres preparades en diferents condicions.

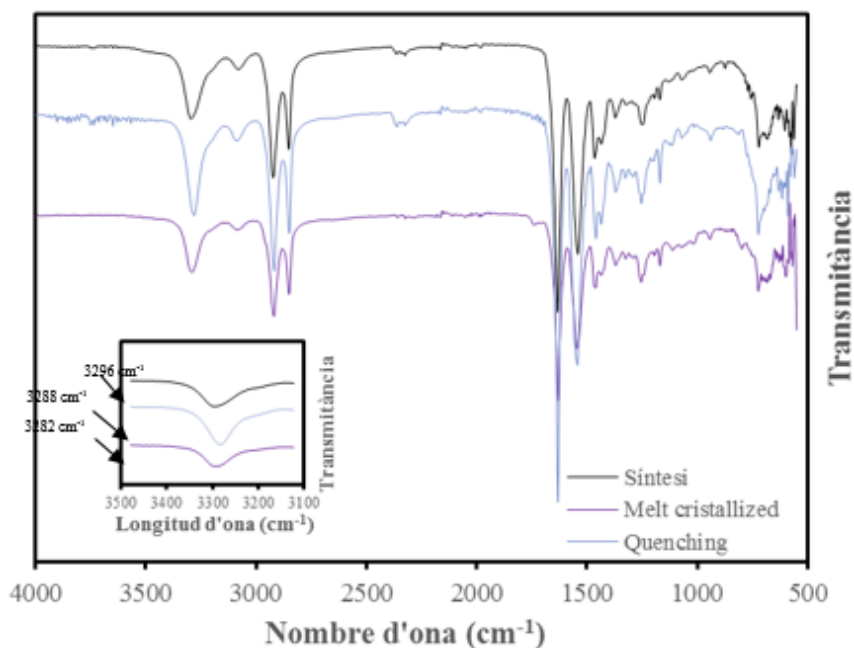


Figura 7.37. Espectres IR de tres tipus de mostres diferents del niló 8,9 amb el detall de la zona de l'amida A.

Com pot observar-se els espectres són similars, tot i que s'aprecia un lleuger canvi en la posició de les bandes i, en particular, en la banda corresponent a l'amida A.

A continuació es va dur a terme l'escalfament des de temperatura ambient fins a 200 °C de mostres provinents directament de síntesis i de mostres cristal·litzades del fos. S'ha de tenir en compte que el niló 8,9 al tenir una temperatura de fusió de 204 °C no va arribar a fondre.

La figura 7.38 mostra l'evolució de la posició de l'amida A amb la temperatura en el procés d'escalfament i de refredament en els 70 espectres recollits, un cada 1,67 minuts.

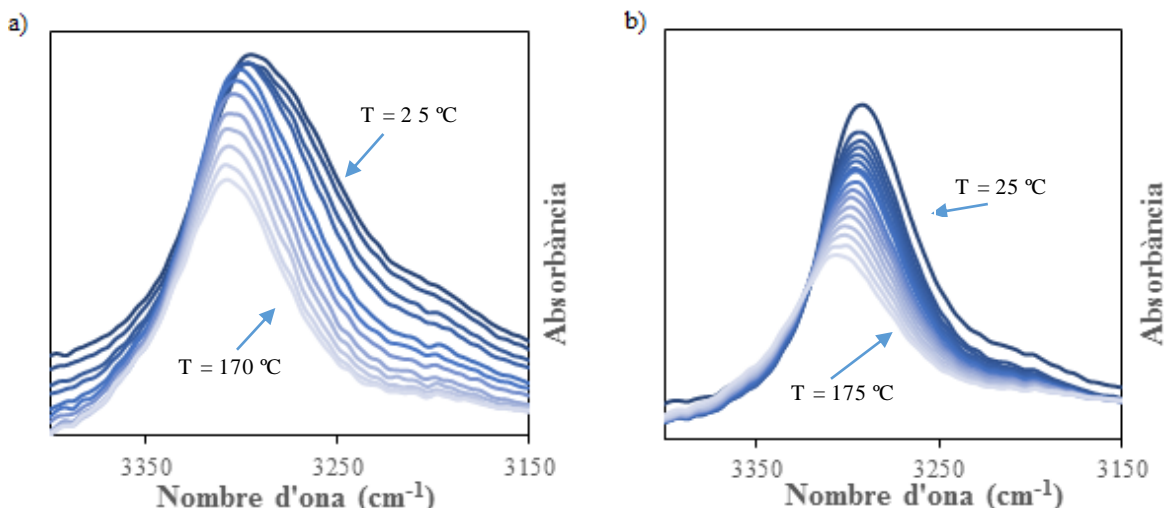


Figura 7.38. Evolució de la posició del senyal amida A en funció de la temperatura en l'escalfament (a) i en el refredament (b) per al niló 8,9 provinent de síntesis.

Amb l'objectiu de facilitar la interpretació del gràfic s'han representat els espectres a algunes temperatures seleccionades (figura 7.39), on pot observar-se clarament el desplaçament de l'amida A, a nombre d'ones majors al augmentar la temperatura.

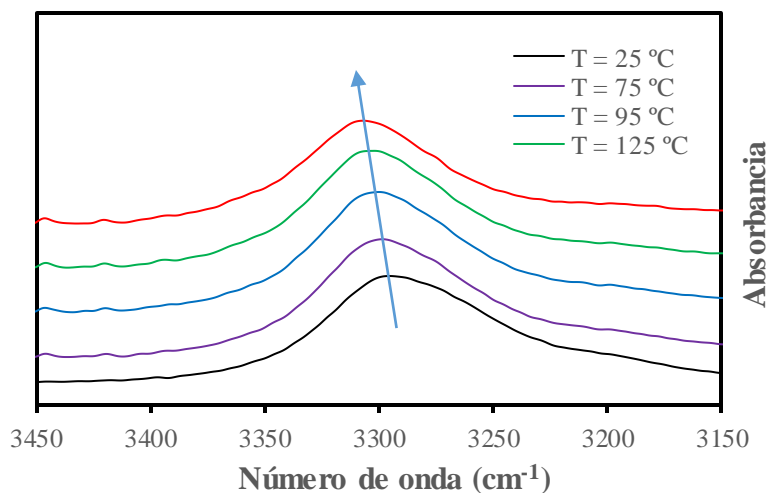


Figura 7.39. Evolució de la banda amida A al augmentar la temperatura.

Al augmentar la temperatura la banda es desplaça a freqüències superiors, fet que està en consonància amb una reducció en la fortalesa mitjana dels ponts d'hidrogen, ja que el valor del

número d'ona de l'amida A està directament relacionat amb la força de l'enllaç d'hidrogen intermolecular, corresponent-se a un número d'ona més alt amb punts d'hidrogen més dèbils. En el procés de refredament s'observa un comportament oposat.

Un comportament similar s'observa en els processos d'escalfament i refredament de la mostra cristal·litzada en el fos (figura 7.40).

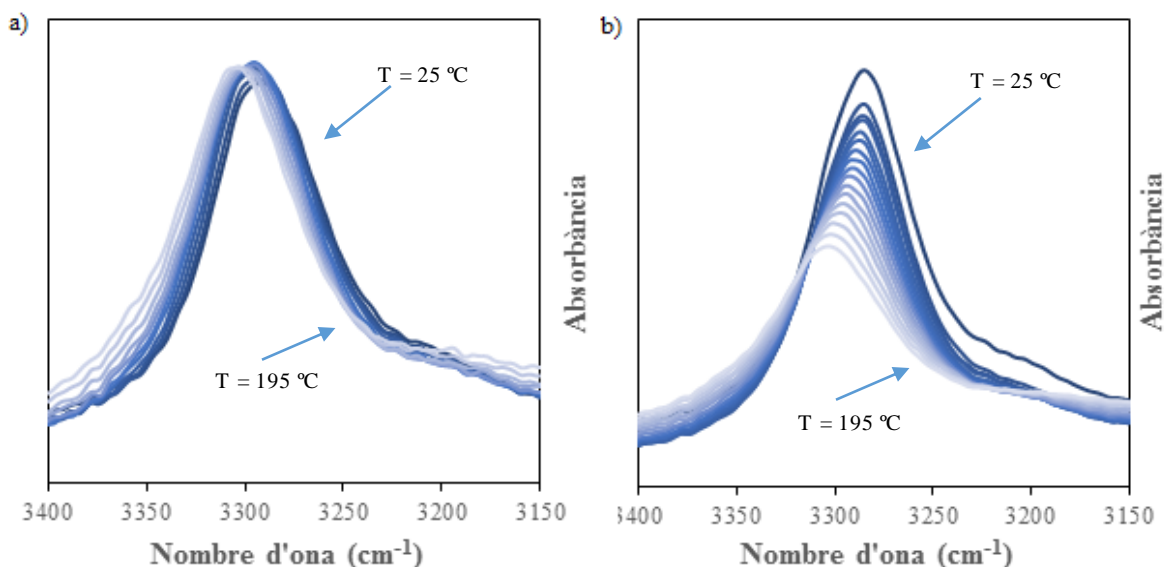


Figura 7.40. Evolució de la posició del senyal amida A amb la temperatura en l'escalfament (a) i en el refredament (b) per al niló 8,9 provinent d'una mostra cristal·litzada en el fos.

Les següents figures (figura 7.41 i 7.42) mostren l'evolució de la posició de l'amida A amb la temperatura en el procés d'escalfament i refredament de les mostres de síntesis i en les mostres cristal·litzades des de la fosa.

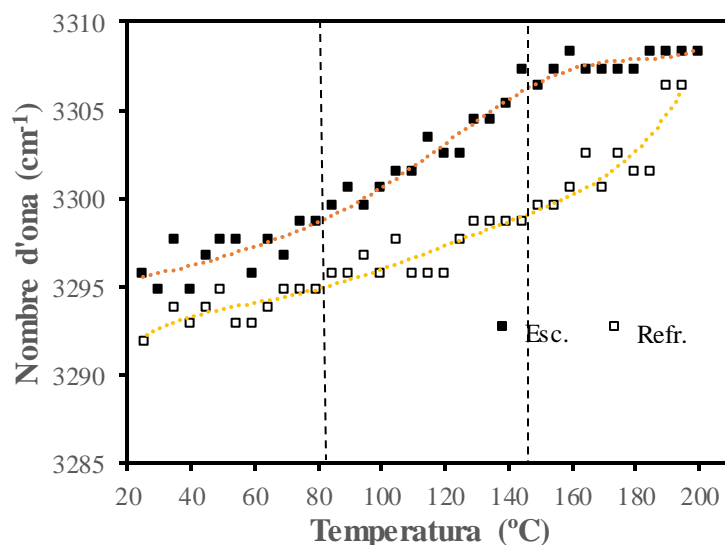


Figura 7.41. Evolució de la posició de l'amida A amb la temperatura per una mostra provinent de síntesis. S'indiquen en quina temperatura tenen lloc les transicions observades.

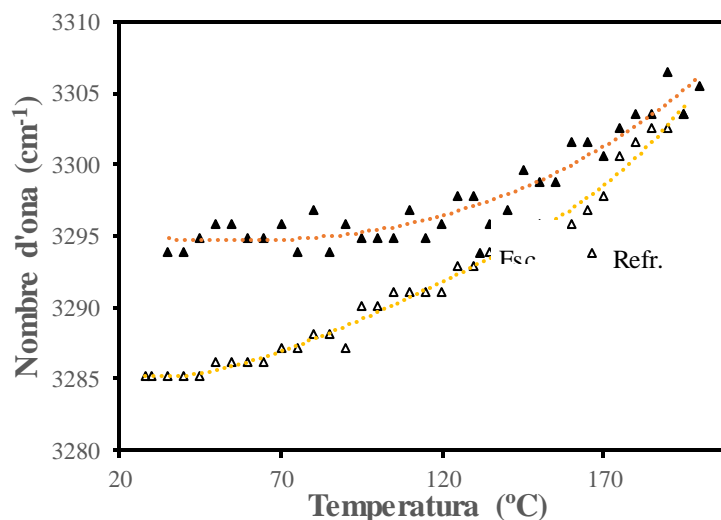


Figura 7.42. Evolució de la posició de l'amida A amb la temperatura per una mostra provinent d'una cristal·lització des del fos.






Si comparem l'evolució de l'amida A en les mostres provinents directament de síntesi i en les cristal·litzades des del fos observem un major valor del nombre d'ona en les mostres que provenen de síntesi. Pel que fa a la variació de la banda amb la temperatura també s'observa que els corbes són clarament diferents. En la mostra directa de síntesi es poden apreciar fins a tres pendents diferents, el que suggereix dos canvis d'estructura. La primera transició té lloc entre 90 i 100 °C i es correspon amb la transició des de la forma I fins a la forma II, mentre que la segona transició té lloc al voltant de 150 °C, corresponent-se amb la transformació de la forma II a la forma III. S'obté per tant una bona correlació amb els resultats obtinguts pels experiments de WAXD.





Pel que fa a la mostra cristal·litzada des del fos s'observa que el canvi en la freqüència de l'amida A, tant a l'escalfar com al refredar, és més gradual. En aquest cas s'observa que en arribar a la temperatura ambient en el procés de refredament podem observar que l'amida A reverteix cap a un valor de nombre d'ona d'aproximadament  $3285 \text{ cm}^{-1}$ , valor de freqüència menor que l'assolít per la mostra que prové de síntesi. ( $\sim 3291 \text{ cm}^{-1}$ ).

## 8. IMPACTE AMBIENTAL I DE SALUT (EIAS) I SOCIAL

Per avaluar quins efectes nocius comporten les substàncies emprades en el projecte a la salut humana i al medi ambient s'ha seguit el marc reglamentari a la UE sobre el registre, avaluació, autorització i restricció de les substàncies químiques (REACH). El reglament REACH (CE) nº 1907/2006 va ser aprovat l'any 2006 al parlament europeu amb l'objectiu de millorar la salut i protecció del medi ambient mantenint al mateix temps la competitivitat i reforçant la innovació. El reglament, fou modificat posteriorment pel reglament (CE) nº 1272/2008 sobre classificació, etiquetatge i envasat (CLP) de substàncies i mescles, oferint criteris sobre el perill de les substàncies, garantint la protecció de la salut i del medi ambient, identificant propietats fisicoquímiques, toxicològiques i ecotoxicològiques i es defineixen les frases «H» de perill, que substitueixen les antigues frases «R» i «S». L'any 2011 es canvià altra volta la normativa segons el reglament (UE) nº 286/2011, a efecte d'adaptar el progrés tècnic i científic. Tot i així, moltes substàncies encara no s'han adaptat al present reglament.

La taula 8.1 recull les substàncies perilloses emprades en el projecte juntament amb les seves indicacions i pictogrames segons la normativa (CE) nº 1272/2008.

Substància	Pictograma	Codi
Diclorur de l'àcid azelaic		H314
1,8-diaminooctà		H314
1,12-diaminododecà		H302, H314, H317
Toluè		H225, H304, H315, H336, H361d, H373
Hidròxid de sodi		H225, H304, H315, H336, H361d, H373

Acetona		H225, H319, H336
Etanol		H225
Carbonat de sodi anhidrid		H319
Tetraclorur de carboni		H301 + H311 + H331, H317, H351, H372, H412, H420

Taula 8.1. Substàncies químiques utilitzades amb els pictogrames i indicacions corresponents [24,25].

El significat de les indicacions es mostra tot seguit a la taula 8.2.

Codi	Hazard Statement
H225	Líquids i vapors molt inflamables
H301 + H311 + H331	Tòxic en cas d'ingesta, contacte amb la pell o inhalació.
H302	Nociu en cas de digestió.
H304	Pot ser mortal en cas d'ingestió i penetració de les vies respiratòries.
H314	Provoca cremades greus a la pell i lesions oculars greus.
H315	Provoca irritacions cutànies
H317	Pot provocar una reacció al·lèrgica a la pell.
H319	Provoca irritació ocular greu.
H336	Pot provocar somnolència o vertigen.
H351	Es sospita que provoca càncer.
H361d	Es sospita que danya el fetus.
H372	Provoca danys en els òrgans després d'exposicions llargues o repetides.
H373	Pot perjudicar certs òrgans per exposició prolongada o repetida.
H412	Nociu per als organismes aquàtics, amb efectes nocius duradors.

H420	Causa danys a la salut pública i al medi ambient al destrossar l'ozó en l'atmosfera.
------	--

Taula 8.2. Significat dels codis de seguretat.

Totes les substàncies químiques emprades en aquest projecte s'han fet servir amb les mínimes quantitats possibles i amb les mesures de seguretat adequades per evitar qualsevol efecte perjudicial que puguin generar.

Durant la síntesi s'han generat residus líquids, la majoria provinents de dissolvents orgànics. Degut a la seva volatilitat i al risc que suposen per la salut humana i el medi ambient s'han separat en dos recipients, segons si eren clorats o no, per entregar-los posteriorment a una empresa especialitzada en el tractament i separació dels mateixos.

Un residu que també s'ha generat durant la síntesi es l'oli mineral que fa servir la bomba al buit, el qual ha de canviar-se periòdicament i prové d'un recurs no renovable (petroli). En el nostre cas s'ha entregat aquest oli a una empresa especialitzada per el seu reciclatge.

Els polímers foren sintetitzats en petites quantitats de forma que només es tingués el necessari per dur a terme aquest estudi, és a dir, no ha quedat cap quantitat de polímer residual que hagués de ser rebutjat.

Finalment comentar que existeix un impacte negatiu associat a la producció, ús, transport i rebuig dels equips i materials utilitzats així com l'associat als subministraments (electricitat, aigua, calefacció,...) que no es pot eliminar. Sempre s'ha procurat de minimitzar mitjançant l'estalvi i el reciclatge.

Pel que fa a l'impacte social aquest projecte podria servir com a base per la fabricació industrial dels nilons 8,9 i 12,9 ja que permet conèixer les seves estructures i estats físics en funció de la temperatura. Aquests dos nilons resulten molt interessants ja que l'àcid azelaic, un dels seus monòmers d'origen, pot ser sostret directament de fonts renovables com el blat, el sègol i l'ordi en comptes de provenir, com molts altres monòmers, de fonts no renovables com els derivats del petroli.



## 9. AVALUACIÓ ECONÒMICA

En aquest apartat s'estima el cost global de la realització del projecte segons diferents apartats: cost de personal, cost dels productes químics, el cost d'equips i el de despeses generals.

### 9.1. Cost de personal

Inclou els costos humans necessaris per dur a terme el projecte des de l'estudi previ fins a l'anàlisi de resultats (taula 9.1). Els costos depenen de la fase del projecte ja que en cada una intervindrà un perfil de personal de diferent qualificació.

Concepte	Quantitat (h)	Preu (€/h)	Total (€)
<b>Estudi previ i documentació</b>	80	15	1200
<b>Experimentació</b>	250	20	5000
<b>Anàlisi de resultats</b>	250	25	6250
		<b>Total</b>	<b>12450</b>

Taula 9.1. Cost personal del projecte.

### 9.2. Cost dels productes químics

Inclou el cost dels monòmers emprats per la síntesi dels nilons així com tots les altres substàncies químiques necessàries (taula 9.2). Els preus utilitzats són els que apareixen en els catàlegs de les empreses subministradores (PANREAC, Sigma-Aldrich)<sup>[24,25]</sup>.

Producte	Consum	Preu (€/u.)	Total (€)
<b>Diclorur de l'àcid azelaic</b>	15	125/25g	75
<b>1,8-diaminooctà</b>	15	23,9/25g	14,34
<b>1,12-diaminododecà</b>	15	13,4/25g	8,04
<b>Toluè</b>	100 ml	51,6/l	5,16
<b>Hidròxid de sodi</b>	10 g	51,9/500g	1,04
<b>Acetona</b>	50 ml	31,7/l	1,59
<b>Etanol</b>	50 ml	34,2/l	1,71
<b>Carbonat de sodi anhidrid</b>	2g	72,2/500g	0,29
<b>Tetraclorur de carboni</b>	200 ml	765/l	153
		<b>Total</b>	<b>260.17</b>

Taula 9.2 Cost dels productes químics utilitzats en el projecte<sup>[24,25]</sup>.

### 9.3. Cost dels equips

Inclou el cost dels diferents equips utilitzats en el projecte: calorímetres diferencial d'escombrat, RMN, IR, microscopi òptic, GPC (taula 9.3). Per calcular el seu valor s'ha tingut en compte el preu de l'equip (P), l'amortització de cada un ( $n$ ), el número d'usuaris, un interès interanual ( $i$ ) del 5% i la duració del projecte, que ha sigut de 8 mesos (eq. 9.1 i eq 9.2).

$$\text{Cost per equip} = \text{Anualitat} \cdot \frac{\text{Duració del projecte}}{n^{\circ} \text{ usuaris}} \quad (\text{Eq. 9.1})$$

$$\text{Anualitat} = \text{Preu} \cdot \frac{i \cdot (1+i)^n}{(1+i)^n - 1} \quad (\text{Eq. 9.2})$$

Equip	Preu (€)	Amortització (anys)	Nº usuaris	Total (€)
Microscopi òptic	12000	15	10	77,07
Càmera digital	7800	5	10	120,11
Linkam	15000	10	10	129,5
DSC (amb RCS i mostrador automàtic)	62000	12	6	1777,24
IR + ATR	24000	10	5	414,41
GPC	25000	10	3	719,47
RMN	240000	10	22	941,65
			<b>Total equips</b>	<b>4179,45</b>

Taula 9.3. Cost dels equips emprats en el projecte.

Comentar que no s'inclou el cost que suposa l'ús de la línia de llum 11 del sincrotró ALBA ja que està finançada per l'estat i el govern de la generalitat a fi de promoure la investigació de la zona, permetent el seu ús gratuït per a certs estudis com el nostre.. Des de l'inici de la seva construcció l'any 2003, el sincrotró ha rebut una inversió de més de 200 milions d'euros i les previsions indiquen que a l'any 2020 s'hauran invertit en total uns 420 milions d'euro<sup>[26]</sup>.

La tarifa d'una línia del sincrotró per una empresa és d'uns 3000€ cada 8 hores. En el nostre cas hauríem pagat 750 € ja que hi hem treballat durant 2 hores.

### 9.4. Cost total

El cost total és igual a la suma dels 3 costos anteriors afegint-hi el cost de despeses generals i el cost operacional de la UPC (Overhead) (taula 9.4).

Les despeses generals són les que es generen amb els materials auxiliars emprats en el laboratori, l'ús de l'electricitat i de la calefacció i el consum de material d'oficina. El cost operacional són aquelles despeses indirectes que provenen, per exemple, del manteniment de les instal·lacions i del lloguer dels edificis.

<b>Concepte</b>	<b>Cost (€)</b>
Cost productes químics	260,17
Cost de personal	12450
Cost d'equips	4179,45
<b>Cost d'activitat</b>	<b>16889,62</b>
Despeses generals (+ 10% cost d'activitat)	1688,96
<b>Subtotal PFC</b>	<b>18578,56</b>
Cost operacional (+ 21% subtotal PFC, Overhead)	3901,5
<b>TOTAL</b>	<b>22480</b>

Taula 9.4. Cost Total del projecte.

## CONCLUSIONS

L'estudi dels nilons 8,9 i 12,9 realitzat en aquest treball ha permès arribar a las següents conclusions:

- Els nilons 8,9 i 12,9 poden obtenir-se, amb bons rendiments i pesos molecular moderats, mitjançant la polimerització interfacial del diclorur de l'àcid azelaic i del 1,8-diaminooctà i 1,12-diaminododecà, respectivament.
- L'anàlisi calorimètric realitzat ha permès determinar els paràmetres tèrmics dels polímers, resultant una  $T_g$  de 49 °C i una  $T_m$  de 204 °C per al niló 8,9 i una  $T_g$  de 51 °C i una  $T_m$  de 184 °C pel niló 12,9. Aquestes temperatures són comparables a les presentades per altres nilons del tipus parell-imparell amb igual número de metilens, com són els nilons 6,11 i 10,11.
- En l'anàlisi de la cinètica de cristal·lització isotèrmica en calent, realitzat a partir de mostres foses, s'ha emprat el model d'Avrami, obtenint-se uns valors migs de l'exponent d'Avrami de 2,87 per ambdós nilons, indicatiu d'una nucleació heterogènia amb un creixement esferulític en tres dimensions.
- La temperatura de fusió en l'equilibri, determinada per la representació de Hoffman-Weeks, resultà ser de 219 °C i 202 °C per als nilons 8,9 i 12,9 respectivament.
- L'evolució dels paràmetres  $k$  i  $1/t_{1/2}$ , obtinguts a partir dels experiments calorimètrics, amb la temperatura de cristal·lització és similar, observant-se en ambdós casos un increment al disminuir la temperatura, comportament característic de la regió de temperatures en la que el procés de cristal·lització està més controlat per la nucleació que pel transport.
- Mitjançant microscòpia òptica amb control de temperatura s'ha observat el creixement de les esferulites cristal·litzades des del fos. En ambdós casos la nucleació és molt alta i les esferulites presenten, per totes les temperatures assajades, una birefringència clarament negativa en el cas del niló 12,9 i confusa per al niló 8,9. L'elevada nucleació primària impedeix estendre les observacions experimentals a temperatures inferiors.
- L'aplicació de la teoria de Lauritzen-Hoffman a les velocitats de creixement esferulític obtingudes experimentalment indicà la existència d'un únic règim amb una constant associada ,  $k_G$ , de 35.190 K<sup>2</sup> i de 91.700 K<sup>2</sup> pels nilons 8,9 i 12,9, respectivament. Aquests valors són inferiors als obtinguts a partir de el anàlisis calorimètric degut a que la nucleació és tèrmica.
- L'estudi, mitjançant radiació sincrotró, de les transicions estructurals que tenen lloc en processos d'escalfament i refredament de la mostra ha revelat l'existència de tres estructures diferents.
- Les mostres de niló 8,9 obtingudes directament de la síntesi, cristal·litzen majoritàriament en la forma *I*, que pot ser interpretada com un empaquetament en el qual els ponts d'hidrogen

s'estableixen al llarg de dos direccions. A l'escalfar, aquesta estructura es converteix en una altra menys compacta, *forma II*, el diagrama de difracció del qual es distingeix de l'inicial per aparèixer dos reflexions equatorials principals a uns espaiats més pròxims. Finalment, just abans de la fusió de la mostra, apareix una tercera estructura, *forma III*, caracteritzada per un únic espaiat de difracció.

En el procés de refredament des del fos la *forma III* reverteix per donar la *forma II*. Aquesta estructura és la que es manté, de forma majoritària fins a temperatura ambient junt a restes de *forma I*.

- En el cas del niló 8,9 l'evolució de l'espectre d'infraroig, des de temperatura ambient fins a 200 °C (temperatura límit del controlador de temperatura connectat a l'ATR), ha permès analitzar les bandes característiques de poliamides, comprovant-se l'existència de les transicions reflectides en els experiments de sincrotró.

## AGRAÏMENTS

En primer lloc, vull agrair-li sincerament a la Dra. Lourdes Franco per tot el temps i l'esforç que m'ha dedicat en aquest projecte perquè tirés endavant. La paciència que ha tingut amb mi ha sigut de dimensions titàniques.

En segon lloc, vull agrair-li al Dr. Jordi Puiggali per l'ajuda que m'ha prestat tot i no ser director del treball. Moltes gràcies per suggerir-me ràpidament la possibilitat de dur a terme aquest projecte quan li vaig demanar si en tenia algun de disponible.

En tercer lloc, agrair-les les explicacions i els consells proporcionats per les precioses i futures doctores Yolanda Márquez i Angélica Díaz. I com no demanar-vos perdó pel temps que us he fet perdre amb "històries i paranoies de la meva vida".

En penúltim lloc agrair-los als meus germans i a en Xavier Gassó. Que tot i no saber pràcticament res sobre nilons han ajudat tant com han pogut quan els hi he demanat.

I finalment en últim lloc, però essent els més importants, agrair-los de tot cor als meus pares (Joan Rota i Dolors Cunill) per tot el que han tingut que fer perquè pogués assolir una bona educació. Espero que un dia us pugui tornar tot el que heu fet per mi, us ho mereixeu.

## 10. BIBLIOGRAFIA

### 10.1. Referències

- [1] Gòmez, M. L., Casas, M.T., Franco, L., Puiggali, J. *Structural transitions of nylon 4,7 and clay influence on its crystallization behavior*. European Polymer Journal. Vol. 49, (6), 2013, p. 1354-1364.
- [2] Gòmez, M. L., Soto, D., Franco, L., Puiggali, J. *Brill transition and melt crystallization of nylon 56: An odd-even polyamide with tow hidrogen-bonding directions*. Polymer. Vol 51, (24), 2010, p. 5788-5798.
- [3] Gòmez, M. L., Ricart, A., Franco, L., Puiggali, J. *Study on the brill transition and melt crystallization of nylon 65: A polymer able to adopt a structure with two hidrogen-bonding directions*. European Polymer Journal. Vol. 46, (10), 2010, p 2063-2077.
- [4] Murase, S.K., Franco, L., Puiggali, J. *On the understandig of Temperature Induced Changes on the birefringence sign of even-odd Nylons*". XIII Reunión del Grupo Especializado de polímeros GEP. Girona, 7-10 septembre, 2014.
- [5] Kohan, M. I., *Nylon Plastics Handbook*. Cincinnati, Hanser/Gardner Publications, 1995, p. 108-119.
- [6] Kinoshita, Y. *An Investigation of the structures of polyamide series*. Makromol. Chem. Vol 33, (1), 1959, p. 1-20.
- [7] Hiramatsu, N.;Haraguchi, K.; Hirakawa, S. *Study of transformations among alpha, gamma and gamma' forms in nylon 12 by x-ray and DSC*. Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 22, (2) 1983, p. 335-339.
- [8] Radusch, H, J., Stolp, M, A. *Structure and temperature-induced structural changes of various polyamides*. Polymer. Vol. 35 (16), 1994, p. 3568-3571.
- [9] Li, W., Huang, Y., Zhang, G., Yan, D. *Investigation on Brill transition of nylons 6/16, 4/16 and 2/16 by variable-temperature WAXD and FTIR*. Polymer International. Vol. 52, (12), 2003, p. 1905-1908.
- [10] Cui, X., Yan, D. *Preparation, characterization and cristallyne transitions of odd-even poliamides 11, 12 and 11,10*. European polymer Journal. Vol. 41, (4), 2004, p 863-870.
- [11] Ramesh, C., Keller, A., Eltink, S. *Studies on the crystallization and melting of nylon-6,6: 1. The dependence of the Brill Transition on the crystallization temperature*. Polymer, Vol. 35, (12), 1994, p. 2483-2487.
- [12] Xenopoulos, A. Wunderlich, B. *Conformational motion and disorder in aliphatic nylons. The case of nylon 6.6*. Colloid and Polymer Science. Vol. 269, (4), 1991, p375-391.

- [13] Puiggali, J., Franco, L., Alemán, C., Subirana, J. A. *Crystal Structures of nylon 5,6. A model with two hydrogen bond directions for nylons derived from odd diamines*. *Macromolecules*. Vol. 31, (31), 1998, p. 8540-8548.
- [14] Navarro, E., Subirana, J. A., Puiggali, J. *The structure of nylon 12,5 is characterized by two hydrogen bond directions as are other polyamides derived from glutaric acid*. *Polymer*. Vol. 38, (12), 1997, p. 3429-3432.
- [15] Franco L, Subirana J. A., Puiggali J. *Structure and morphology of odd polyoxamides [NYLON 9,2]. A new exemple of hidrogen bonding interactions in two diferent directions*. *Macromolecules*. Vol. 31, (31), 1998, p. 3912-3924.
- [16] Direct Industry [[http://img.directindustry.com/images\\_di/photo-g/ft-ir-spectrometer-30625-2704461.jpg](http://img.directindustry.com/images_di/photo-g/ft-ir-spectrometer-30625-2704461.jpg)] [Consultada el 30 novembre de 2014].
- [17] Nefusac [<http://www.rondoplast.se/wp-content/uploads/2013/04/dsc-rondo-2.jpg>, 30 novembre de 2014].
- [18] Camcor [[http://camcor.uoregon.edu/wp-content/uploads/2012/11/TA\\_tga-q500\\_feature3.jpg](http://camcor.uoregon.edu/wp-content/uploads/2012/11/TA_tga-q500_feature3.jpg), 30 novembre de 2014].
- [19] George, G. *Improving the Nylon Rope Trick*. *Journal of Chemical Education*. Vol. 56, (6), 1979, p. 409-410.
- [20] Franco, L. *Tesis doctoral "Síntesis y caracterización estructural de nuevas poliamidas con unidades monometilénicas"*. 1994, UPC.
- [21] Cui, X., Liu, Z. *Synthesis and characterization of novel even-odd nylons based on undecanedioic acid*. *European Polymer Journal*. Vol. 40, (6), 2003, p. 1111-1118.
- [22] Structural Medicine [[http://www-structmed.cimr.cam.ac.uk/Course/Basic\\_diffraction/Bragg\\_planes.gif](http://www-structmed.cimr.cam.ac.uk/Course/Basic_diffraction/Bragg_planes.gif)] [Consultada el 30 de novembre de 2014].
- [23] Martínez-Palau, M. *Tesis doctoral "Síntesi, estructura y aplicaciones de poliésteres secuenciales derivados del ácido glicólico y w-hidroxiácidos"*. 2008, UPC.
- [24] Panreac [<http://www.panreac.es>] [Consultada el 3 de desembre de 2014].
- [25] Sigma-Aldrich [<http://www.sigmaaldrich.com/spain.html>] [Consultada el 3 de desembre de 2014].
- [26] Ajuntament de Cerdanyola del Vallés [<http://www.parcdelalba.cat/es/ciència-y-tecnología/sincrotron-alba/>] [Consultada el 5 de desembre de 2014].