

20.592

JOSÉ MIGUEL GARCÍA PÉREZ



**NUEVAS POLI(ÉTER AMIDA)S ALIFÁTICO-AROMÁTICAS.
SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y ESTUDIO DE PROPIEDADES.**

Directores:

Javier de Abajo González

Profesor de Investigación del CSIC

José González de la Campa

Investigador Científico del CSIC

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

Facultad de Ciencias Químicas

Departamento de Química Orgánica

Madrid, 1995

**INSTITUTO DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS
(CSIC)**

LOS TRABAJOS CORRESPONDIENTES A ESTA MEMORIA SE HAN REALIZADO EN EL GRUPO DE POLICONDENSACIÓN DEL DEPARTAMENTO DE QUÍMICA MACROMOLECULAR DEL INSTITUTO DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS DEL CSIC, BAJO LA DIRECCIÓN DE LOS DRES. JAVIER DE ABAJO GONZÁLEZ Y JOSÉ GONZÁLEZ DE LA CAMPA, A QUIENES DESEO EXPRESAR MI MÁS PROFUNDO AGRADECIMIENTO POR LA ATENCIÓN, EL TRATO Y LAS ENSEÑANZAS RECIBIDAS.

AGRADEZCO AL DR. TIBERIO EZQUERRA EL APOYO PRESTADO EN LA MEDIDA DE PROPIEDADES DIELECTRICAS, INTERPRETACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS; A LA DRA. MARIAN GÓMEZ LAS MEDIDAS DE RX, Y AL DR. PEREÑA EL PRÉSTAMO *SEMANAL* DEL DESPACHO Y DEL EQUIPO PL DMTA MKII.

A TODA LA GENTE DE LA UNIVERSIDAD DE BURGOS (*Y A LA DE VALLADOLID*), Y EN ESPECIAL AL DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÁNICA (PEÑA, TERESA Y M^{ra} JOSÉ) POR HABERME ACOGIDO DURANTE CINCO AÑOS Y HABER REALIZADO EL DURO ESFUERZO DE ENSEÑARME ALGO DE QUÍMICA.

A TODOS LOS CONTERTULIOS DEL TÉ Y DEL CAFÉ: CARMEN, MAY, BLANCA, JAVIER, JOSÉ, ÁNGEL, JULIO, JULIO, DAVID, DESEO EXPRESARLES MI AGRADECIMIENTO POR LAS CHARLAS DIDÁCTICAS Y BUENOS RATOS, QUE HICIERON MÁS AGRADABLES Y CORTAS LAS HORAS DE TRABAJO.

AGRADEZCO A JULIO Y CRISTINA SU AMISTAD Y TODO LO QUE COMPARTIERON CONMIGO (INSULTOS, GRITOS, SIERRA, DEPRESIONES, CABREOS MÍSTICOS, SOLIDARIDAD EN LOS GOLPES CON EL COCHE...), EN FIN, DEMASIADO LARGO PARA ESTA PÁGINA.

A MIS AMIGOS DE BURGOS, MIGUEL, ANDRÉS, PACO, BASI, ROBERTO, ROBERTO, PILI, ANA, SALOMÉ...POR TODO LO PASADO Y LO QUE QUEDA POR LLEGAR (Y POR AGUANTARME, QUE NO ES POCO). A LAS CHICAS DE PUCELA, ANA Y CRISTINA, POR LAS RISAS Y BUENOS RATOS PASADOS EN TIERRAS BÁRBARAS, POR SU AMISTAD Y POR SI LEEN ESTO ALGUNA VEZ.

QUIERO AGRADECER A CARMEN ORTIZ, CARMEN SERRADILLA, CONCHI PAREJO Y CAROLINA GARCÍA SUS AMABLES ATENCIONES, SIN CUYA INTENSA COLABORACIÓN ESTA TESIS SE HUBIERA REALIZADO EN *MUCHO MENOS TIEMPO*, PERO HUBIERA SIDO, SIN DUDA, MUCHO MÁS ABURRIDA.

A TODOS LOS COMPAÑEROS DEL INSTITUTO: DR. HELMUT WOLFGANG ALBERT REINECKE, MANUEL, DANIEL, ALBERTO, ÁNGEL, MARITÉ, JAVIER, JAVIER, ASUN, MARTA, MARI FE, PILAR, PILAR, NECANE, PATRICIA, MALÚ, AMPARO, NICK, GARY, MARI SOL, JOSÉ, NELSON, CARLOS, QUE CONSIGUIERON QUE EL CENTRO NO FUERA UN LUGAR ABURRIDO DE TRABAJO, Y SE CONVIERTA, A RATOS, EN UN PATIO DE RECREO.

A MI FAMILIA: PACO, DOMI Y JUAN CARLOS, POR HABERMELO DADO TODO SIN ESPERAR NUNCA NADA. REALMENTE NO TENGO PALABRAS PARA EXPRESAR Y AGRADECER TODO LO QUE LES DEBO. A IGNACIO, JULI, GUILLERMO Y SERGIO, POR SU APOYO Y POR HABERME AGUANTADO Y HABER HECHO MÁS AGRADABLE MI ESTANCIA EN MADRID (TAMBIÉN POR LAS ESTUPENDAS COMIDAS DE LOS DOMINGOS).

FINALMENTE, AGRADEZCO AL MEC LA NO CONCESIÓN DE LA BECA POSTDOCTORAL QUE, SIN DUDA, ME HA EVITADO EL TRAUMA PSICOLÓGICO DE TENER QUE EMIGRAR.

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN GENERAL	2
SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MONÓMEROS Y POLÍMEROS	
INTRODUCCIÓN	8
EXPERIMENTAL	
Síntesis y caracterización de productos intermedios y monómeros	14
Síntesis de polímeros	26
Caracterización de polímeros	28
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	
Síntesis de monómeros	31
Síntesis de polímeros	36
Espectroscopía de resonancia magnética nuclear	46
Espectroscopía de infrarrojo	59
Pesos moleculares y distribución de pesos moleculares	61
DETERMINACIÓN DE PROPIEDADES	
INTRODUCCIÓN	71
EXPERIMENTAL	74
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	
Propiedades térmicas	
Calorimetría diferencial de barrido	78
Análisis termogravimétrico	89

Propiedades mecánicas, dinamomecánicas y dieléctricas	
Propiedades mecánicas	98
Propiedades dinamomecánicas y dieléctricas	104
Solubilidad y absorción de agua	
Solubilidad	122
Absorción de agua	127
CONCLUSIONES	140
BIBLIOGRAFÍA	144

INTRODUCCIÓN GENERAL

Las poliamidas son polímeros de condensación, es decir, se sintetizan en general mediante una polimerización por pasos que genera cadenas macromoleculares en las que se repiten enlaces -COHN-.

Las poliamidas alifáticas convencionales se prepararon por primera vez en los años treinta, en particular gracias a las investigaciones de Carothers, pionero y gran impulsor de los polímeros lineales de condensación¹. Estos polímeros, como materiales, constituyeron una verdadera revolución tecnológica en los años de la segunda guerra mundial, y abrieron la puerta al impresionante avance que en los años siguientes experimentó la Química Macromolecular.

Debido a que la mayoría de las investigaciones en los años cuarenta y cincuenta se llevaron a cabo con fines industriales, en especial orientadas a la fabricación de fibras, sólo se dió importancia a las especies formadoras de fibras de buenas propiedades. De esta forma se ensayaron toda suerte de combinaciones de monómeros alifáticos, cicloalifáticos y alifático-aromáticos con distinta fortuna². Estos pasos intermedios culminaron en los años sesenta con la aparición de las primeras especies totalmente aromáticas^{3,4}. Como ha sucedido con otros polímeros, los últimos pasos en la investigación de los métodos de síntesis adecuados para estos polímeros especiales se vieron favorecidos por el interés que se concentró en los polímeros totalmente aromáticos, como potenciales materiales de alta temperatura que el rápido avance tecnológico estaba demandando en los países avanzados.

Las poliamidas aromáticas son, junto a las poliimidas y los polímeros fluorados, los polímeros más importantes en este campo⁵.

Lo que distingue a las poliamidas aromáticas de las alifáticas (nylons tradicionales), es naturalmente su composición química y sus propiedades. En la tabla que se presenta a

continuación se muestran las temperaturas de transición de poliamidas alifáticas y aromáticas. Se observa la gran diferencia de estabilidad térmica de ambas familias. Hay que añadir que las poliamidas aromáticas presentan además mejores niveles de resistencia mecánica y de resistencia química.

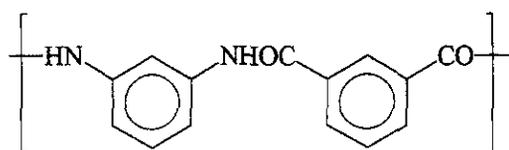
Propiedades térmicas de poliamidas^{2,6}

Polímero	Tg, °C	Tm, °C
Poli(hexametilenadipamida)	60	265
Poli(hexametilensuberamida)	55	220
Poli(ϵ -caprolactama)	60	220
Poli(<i>m</i> -fenilenisofalamida)	275	365 d
Poli(<i>p</i> -fenilentereftalamida)	-	> 500

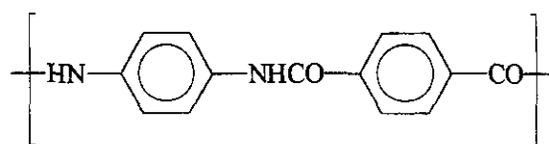
Tg: temperatura de transición vítrea

Tm: temperatura de fusión

Las especies más estudiadas, y que han despertado mayor interés, han sido las poliamidas derivadas del ácido tereftálico (1,4-bencenodicarboxílico) y del ácido isoftálico (1,3-benceno dicarboxílico)⁷. La estabilidad térmica de las unidades tereftaloilo e isoftaloilo está entre las más altas, mientras que los fenilenos sustituidos en *orto*, del ácido ftálico, son mucho más inestables y ofrecen unos niveles de propiedades mecánicas inferiores^{8,9}. Por consiguiente, se han sintetizado poliisofalamidas y politereftalamidas con una gran variedad de restos aromáticos, derivados de prácticamente todas las diaminas aromáticas conocidas^{10,11,12,13,14}. Entre las innumerables especies descritas, dos poliamidas aromáticas, poli(*m*-fenilenisofalamida) (MPIA) y poli(*p*-fenilentereftalamida) (PPTA) son especialmente importantes, y prácticamente la referencia para cualquier nueva poliamida aromática:



Poli(*m*-fenilenisofalamida)



Poli(*p*-fenilentereftalamida)

Unidad estructural de poliamidas aromáticas

Aquí hemos de referirnos a los aspectos negativos que durante mucho tiempo impidieron el estudio y aplicación de las poliamidas aromáticas. Sus extraordinarias propiedades se explican por una estructura química muy regular, elevada rigidez molecular y una densidad de energía cohesiva extraordinariamente alta. Estas propiedades son, por otra parte, responsables de las dificultades de síntesis y aplicación, que dificultarán siempre su aplicación a campos de gran consumo. La MPIA, por ejemplo, sólo es soluble en disolventes apróticos polares en presencia de sales inorgánicas, y la PPTA no es soluble en disolventes orgánicos y debe ser hilada de disoluciones liotrópicas en ácido sulfúrico concentrado. Por otra parte, sus elevadas temperaturas de transición impiden su transformación en fundido, puesto que se descomponen antes de fundir.

Por ello, son hoy del mayor interés todos los estudios orientados a modificar por métodos químicos la estructura, y consiguientemente, las propiedades y aplicabilidad de las poliamidas aromáticas. A la hora de modificar químicamente una estructura polimérica, se ofrecen dos alternativas:

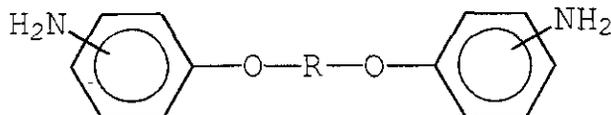
- Llevar a cabo la modificación mediante la acción de reactivos sobre el polímero.
- Modificar la estructura original utilizando distintos monómeros (en homopolimerización o en copolimerización) que los utilizados en el polímero original.

En polímeros infusibles y muy poco solubles, la posibilidad de reacción sobre el polímero está claramente limitada y se sigue siempre la segunda alternativa. En este sentido, uno de los recursos más eficaces viene siendo la utilización de monómeros difenileno, con distintos grupos funcionales separando los dos anillos de benceno. De esta forma se consigue romper la rigidez de las cadenas de poliamida, a la vez que se distancian los enlaces intermoleculares por puente de hidrógeno.

Este principio es el que se ha seguido en el momento de diseñar una estrategia de síntesis de nuevos monómeros para la preparación de las poliamidas originales estudiadas en esta tesis. Se ha pretendido buscar un equilibrio favorable de composición química-propiedades, de tal forma que los cambios estructurales pensados para suministrar movilidad de cadena no produzcan una pérdida excesiva de propiedades térmicas y mecánicas. Se ha comprobado que la incorporación de enlaces con giro más o menos libre en la cadena principal de poliamidas ciertamente mejora la manejabilidad, en particular la solubilidad, pero a cambio se produce una disminución considerable de las propiedades térmicas y mecánicas^{2,15}.

Los grupos modificadores elegidos para este trabajo son grupos éter alifáticos y alifático-

aromáticos, incorporados en monómeros diamina de la forma



siendo R un resto polimetilénico o una secuencia corta de polióxido de etileno. El objetivo perseguido con este tipo de modificación es múltiple y se puede concretar en los siguientes objetivos parciales:

- Mejorar la solubilidad de poliamidas aromáticas en disolventes orgánicos.
- Rebajar las temperaturas de fusión de poliamidas aromáticas por debajo de las temperaturas de descomposición.
- Estudiar el efecto de segmentos flexibles en otras propiedades, en particular: estabilidad térmica, propiedades mecánicas, dinamomecánicas, dieléctricas, grado de cristalización y absorción de agua.
- Relacionar los resultados de propiedades térmicas, mecánicas y distribución de pesos moleculares con la composición química del polímero.

Por otra parte, se ha pretendido realizar un estudio exhaustivo de la influencia del método de polimerización empleado en las propiedades de los polímeros, por lo que se han sintetizado las 16 poli(éter amida)s de las distintas familias (con espaciadores metilénicos y oxietilénicos) por dos métodos distintos de síntesis: por vía interfacial y en disolución a baja temperatura, estudiando las diferencias en cristalinidad, transiciones térmicas, solubilidad, propiedades mecánicas, pesos moleculares, distribución de pesos moleculares y resistencia térmica.

CAPÍTULO PRIMERO

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MONÓMEROS Y POLÍMEROS

INTRODUCCIÓN

A la hora de diseñar una poliamida nueva normalmente se sintetizan nuevas diaminas que se hacen reaccionar con diácidos convencionales, o bien se sintetizan nuevos diácidos para combinarlos con diaminas convencionales o modificadas.

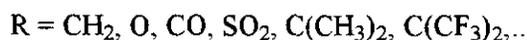
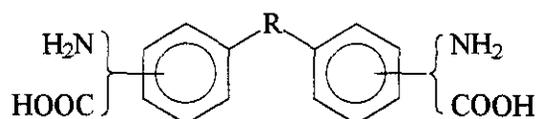
Las modificaciones que tradicionalmente se han llevado a cabo en los monómeros son de diversos tipos. Así, se han incorporado sustituyentes laterales, anclados generalmente en alguna de las posiciones de los anillos aromáticos¹⁶. Con estas modificaciones se persigue la disminución de las temperaturas de transición, aumento de la solubilidad y una mejora de cualquier propiedad específica, como por ejemplo la resistencia térmica, resistencia al fuego, etc...

Otra vía común de modificación ha sido la polimerización de aminas secundarias con restos alquílicos sustituidos sobre el N-amídico de la poliamida. De esta forma se rompe toda posibilidad de formación de puentes de H, por lo que las interacciones intercatenarias disminuyen drásticamente, produciéndose un aumento muy elevado de la solubilidad¹⁷. Se ha descrito la síntesis de poliamidas a partir de diaminas N,N'-dimetilsustituídas¹⁸. La presencia de este grupo metilo sobre el N-amídico provoca una ganancia enorme de solubilidad, pero al mismo tiempo se produce una caída muy importante de estabilidad térmica.

Una vía tradicional para la síntesis de nuevos polímeros consiste en la copolimerización al azar de diferentes monómeros. Aunque este tipo de sistemas ha resultado adecuado en un gran número de casos, en la mayoría se produce una disminución de todas las propiedades interesantes en comparación con los homopolímeros originales^{19,20}. Los valores de estas propiedades se fijan por los valores límite de éstas en los homopolímeros. Por lo general, se ajustan las concentraciones de los reactivos hasta conseguir unas propiedades adecuadas. Uno de los problemas fundamentales de estos sistemas es la falta de regularidad y el desconocimiento de las

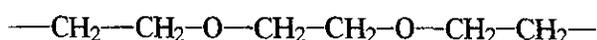
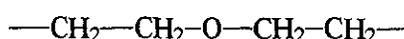
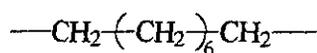
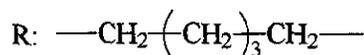
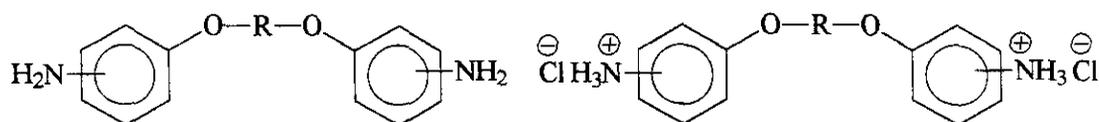
secuencias reales de los monómeros dentro de la macromolécula, que varía a medida que se produce la polimerización. Estos problemas se pueden resolver con la copolimerización en bloque, donde un mismo monómero u oligómero porta las distintas secuencias, por ejemplo rígidas y flexibles, dando lugar a estructuras regulares y homogéneas bien conocidas.

Una alternativa a la copolimerización de monómeros rígidos y flexibles es el empleo de monómeros con dos restos de fenileno portadores del grupo funcional de polimerización (-NH₂, -COOH) unidos por un espaciador^{21,22,23,24}:



Con esta modificación se consigue romper la rigidez de las cadenas poliméricas permitiendo una mayor movilidad debido a los nuevos enlaces de giro más o menos libre.

Con estos antecedentes se ha elegido una combinación de las dos últimas aproximaciones para la síntesis de nuevas especies poliméricas. Se han sintetizado diclorhidratos de diamina y diaminas aromáticas con el grupo amino unido a dos restos fenileno, con espaciadores alifáticos uniendo los dos anillos de benceno:



Estos sustituyentes producen un gran aumento en la flexibilidad de la cadena por la

presencia de varios enlaces de giro virtualmente libre. De esta forma se mantienen las estructuras rígidas aromáticas en la unidad repetitiva, que son las responsables de las buenas propiedades de resistencia térmica, resistencia a los ataques químicos, propiedades mecánicas, etc..., y se mejora la procesabilidad por la incorporación de estas cadenas cortas flexibles entre las secuencias aromáticas.

La naturaleza del espaciador R condiciona definitivamente las propiedades generales del polímero. Mediante la síntesis de monómeros *meta* y *para* sustituidos y de espaciadores oxietilénicos o metilénicos, se ha pretendido realizar un estudio exhaustivo y comparativo de la influencia de la orientación y de los tipos de enlace presentes en los espaciadores en una amplia gama de polímeros.

La primera parte de este capítulo está dedicada a la síntesis y caracterización de diaminas y diclorhidratos de diamina que se emplearán posteriormente en la obtención de nuevos polímeros, cuya síntesis y caracterización se describe en la segunda parte.

Para la obtención de poliamidas de condensación se cuenta con tres métodos principales de síntesis:

- Polimerización en fundido
- Polimerización interfacial
- Polimerización en disolución

La polimerización en fundido es el método industrial general de producción de poliamidas alifáticas, en el que se produce la condensación de diaminas con diácidos, o bien sales de nylon^{25,26,27}, en fundido, para la obtención de los polímeros a una temperatura superior a la de fusión de éstos. Las poliamidas alifático-aromáticas presentan, en muchos casos, puntos de fusión muy elevados que impiden utilizar este método de polimerización.

Las polimerizaciones interfacial y en disolución son métodos de síntesis a baja temperatura adecuados para la condensación de los monómeros empleados en este trabajo, en la que la reacción se produce entre una diamina y un dicloruro de ácido (Reacción tipo Schotten-Baumann²⁸). La electronegatividad del cloro produce un aumento de la carga efectiva del carbono carbonílico, lo que sumado a las buenas propiedades como grupo saliente del ión cloruro, conduce a una elevada reactividad general de los cloruros de ácido en las reacciones de sustitución nucleófila.

La polimerización interfacial es un método de síntesis de polímeros de condensación

ampliamente estudiado en los años 50 - 70, siendo uno de los mejores exponentes el estudio sistemático llevado a cabo por Morgan²⁹. El fundamento de la polimerización interfacial es la reacción que tiene lugar entre dos monómeros en la interfase de dos líquidos parcial o totalmente inmiscibles, uno de los cuales es generalmente agua. La reacción tiene lugar entre especies altamente reactivas, como por ejemplo dicloruros de ácido y diaminas, con agitación y a una temperatura moderadamente baja. La reacción es extremadamente rápida y está controlada por difusión, tratándose de un proceso de no equilibrio. En este sistema de polimerización no es importante un control rígido de la temperatura, debido a la disipación de calor que se produce en los grandes volúmenes de disolvente empleados y a la baja incidencia de reacciones secundarias. El control de la reacción por difusión se traduce en un mantenimiento de la estequiometría en la interfase para un amplio abanico de proporciones iniciales de los monómeros. Por otra parte, la adición de jabones como agentes surfactantes, y el aumento de la velocidad de agitación se traducen en una mayor accesibilidad de la diamina a la interfase, por la disminución de la tensión superficial y el aumento de la superficie interfacial global.

Por otra parte, la polimerización interfacial tiene gran utilidad en la preparación de todo tipo de polímeros en grandes cantidades, de forma continua, que se pueden evaluar y analizar en forma de polvo o se pueden transformar en filmes, fibras, recubrimientos y objetos moldeados. Este procedimiento de síntesis hace posible la obtención de polímeros con propiedades poco usuales como son infusibilidad o insolubilidad.

La polimerización en disolución requiere una pureza extrema de disolventes y reactivos, una estequiometría perfecta, grados de conversión virtualmente cuantitativos y ausencia de reacciones secundarias que darían lugar a la terminación de las cadenas y a un desequilibrio estequiométrico^{30,31,32,33}.

El disolvente empleado juega un papel muy importante en la calidad del polímero obtenido: debe ser inerte ante los reactivos, actuar como aceptor de ácido (HCl) y disolver al polímero hasta que la reacción concluya. Los disolventes que se emplean para este tipo de policondensaciones son generalmente apróticos polares de alta constante dieléctrica, como son la N,N-dimetilacetamida (DMA) y la N-metilpirrolidona (NMP), que poseen además cierto carácter básico (actúan como aceptores de ácido). En casos extremos, cuando los polímeros son difícilmente solubles se utilizan sales inorgánicas disueltas (LiCl, CaCl₂) en combinación con el disolvente. Estas sales aumentan la solubilidad de los polímeros por la asociación del catión a los grupos amida, rompiendo los puentes de H intercatenarios.

El empleo de dicloruros de ácido puede acarrear problemas debidos a la alta reactividad de éstos que conducen a reacciones secundarias, como la hidrólisis parcial, que trae consigo polímeros de bajo peso molecular. Para paliar este problema, a principios de los años 70 se comenzó el estudio de lo que se ha llamado policondensación activada, que consiste en la activación de los grupos funcionales de los monómeros que actúan como nucleófilos. El avance más reciente en este sentido ha sido la utilización de diaminas sililadas, que ha significado contar con monómeros más adecuados para la preparación de poliamidas aromáticas de alto peso molecular, en especial mediante policondensación en disolución a baja temperatura^{34,35,36,37}.

Consecuentemente, las técnicas elegidas para la preparación de poli(éter amida)s han sido la policondensación en disolución a baja temperatura y la polimerización interfacial. Del estudio de los resultados se ha podido establecer hasta qué punto la técnica utilizada afecta a las propiedades de los polímeros obtenidos.

EXPERIMENTAL

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE PRODUCTOS INTERMEDIOS Y MONÓMEROS

El esquema de trabajo propuesto para la síntesis de los monómeros diclorhidrato de diamina y diamina tiene lugar en dos y tres etapas respectivamente:

- Introducción de grupos separadores tipo alquiloxi entre dos moléculas de *para* y *meta* N-acetilaminofenol.
- Liberación en medio ácido del grupo protector para la obtención de los diclorhidratos de diamina.
- Neutralización en medio básico de los diclorhidratos de diamina para la obtención de las diaminas libres.

La primera etapa es una reacción de formación de éteres mixtos, tipo síntesis de Williamson³⁸, por tratamiento del dicloroderivado con N-acetilaminofenol en medio hidroalcohólico básico, utilizando KI como catalizador³⁹.

La segunda etapa supone la hidrólisis ácida de la diamida con ácido clorhídrico en etanol-agua, para la obtención del diclorhidrato de diamina con la liberación de ácido acético, que se transforma en el medio en acetato de etilo.

La tercera etapa es una neutralización en medio acuoso de una disolución o emulsión de los diclorhidratos de diamina en un medio vigorosamente agitado, para la obtención general de emulsiones de diaminas.

En todos los casos se optimizaron las condiciones de reacción en función de la naturaleza metilénica u oxietilénica de los diferentes cloroderivados.

Purificación de disolventes y reactivos

Los cloroderivados fueron comerciales y se purificaron por destilación a vacío.

El ácido clorhídrico, etanol, hidróxido potásico, yoduro potásico, N-acetil-4-aminofenol y el N-acetil-3-aminofenol fueron comerciales y se utilizaron sin purificación previa.

Síntesis general de derivados N,N'-diacetilados

0,48 moles de N-acetamidofenol se disolvieron en una mezcla de 200 ml de etanol, 0,48 moles de KOH y 0,44 moles de KI en 100 ml de agua. La mezcla se introdujo en un matraz de 500 ml provisto de refrigerante de reflujo y agitación magnética. La disolución se calentó con agitación hasta reflujo y se añadieron lentamente (5-6 h), con un embudo de presión compensada, 0,22 moles del derivado clorado. La disolución se mantuvo a reflujo durante un tiempo variable en función de la naturaleza del derivado clorado. Una vez concluida la reacción, se enfrió a temperatura ambiente y posteriormente se mantuvo a -10°C durante 24 horas. El precipitado se filtró, se lavó con etanol frío y con varias fracciones de agua para eliminar el KCl formado y el KI ocluido por el producto. El sólido resultante se secó a presión reducida hasta peso constante.

1,5-Bis-(4-acetamidofenoxi)pentano

Tiempo de reacción: 24 h.

Rendimiento: 92 %

Punto de fusión: $201 \pm 1^{\circ}\text{C}$

Análisis elemental: $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4$ (370,45)

Teórico: C= 68,10 % H= 7,07 % N= 7,56 %

Experimental: C= 67,85 % H= 6,91 % N= 7,38 %

RMN ^1H (DMSO- d_6) (200 MHz): 1,53 (m, 2H, H_k); 1,74 (m, 4H, H_j); 1,98 (s, 6H, H_a); 3,92 (t, 4H, H_i); 6,88 (d, 4H, H_d); 7,44 (d, 4H, H_e); 9,74 (s, 2H, H_b)

1,5-Bis-(3-acetamidofenoxi)pentano

Tiempo de reacción: 24 h

Rendimiento: 81 %

Punto de fusión: $179 \pm 1^{\circ}\text{C}$

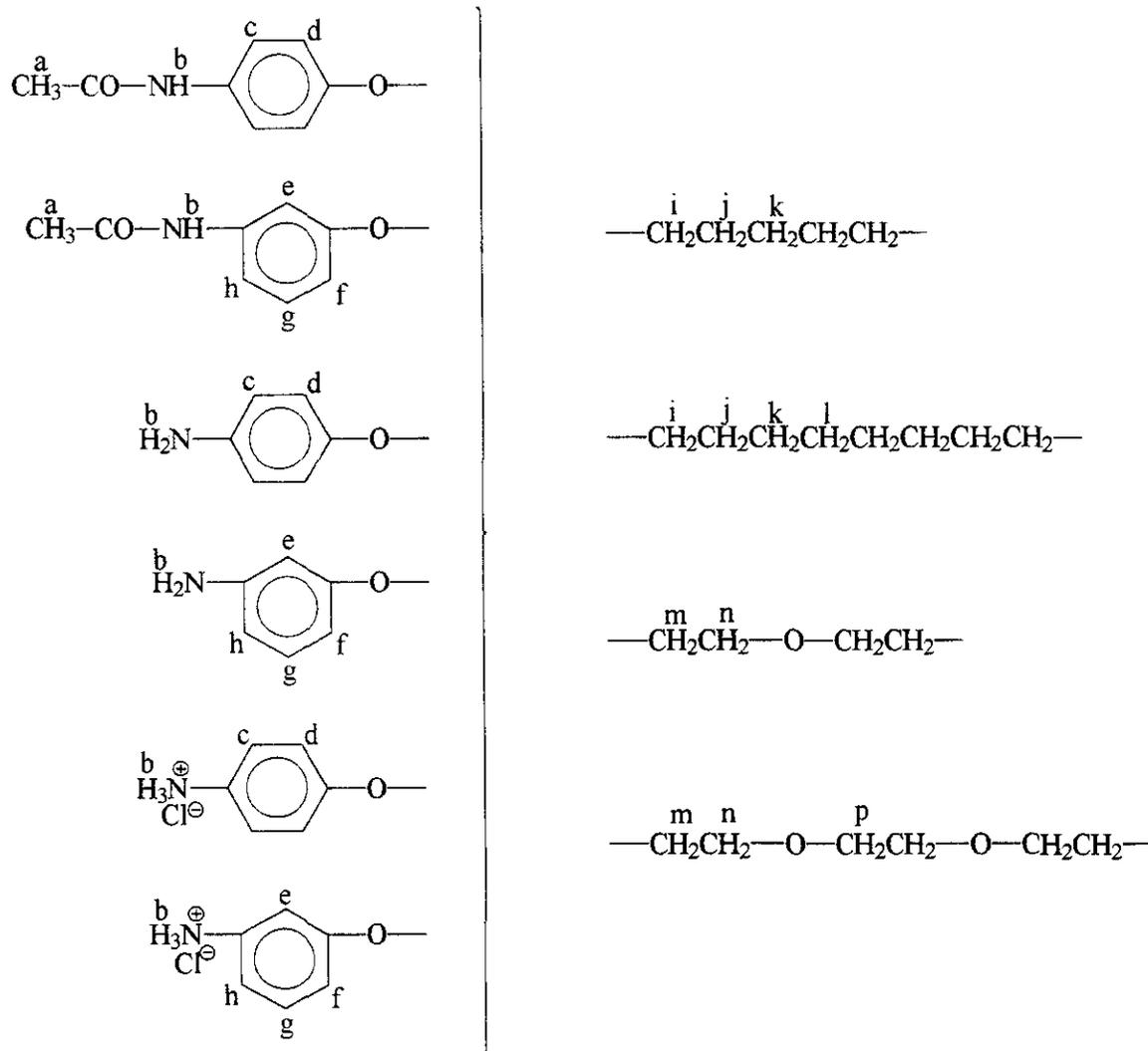


Figura 1.1: Claves para la interpretación de los espectros de RMN ^1H de acetilderivados, diaminas y diclorhidratos de diamina.

Análisis elemental: $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4$ (370,45)

Teórico: C= 68,10 % H= 7,07 % N= 7,56 %

Experimental: C= 67,68 % H= 6,91 % N= 7,33 %

RMN ^1H (DMSO- d_6) (200 MHz): 1,54 (m, 2H, H_k); 1,75 (m, 4H, H_j); 2,01 (s, 6H, H_a); 3,92 (t, 4H, H_i); 6,58 (d, 2H, H_f); 7,05 (d, 2H, H_h); 7,15 (t, 2H, H_g); 7,27 (s, 2H, H_e); 9,89 (s, 2H, H_b)

1,8-Bis-(4-acetamidofenoxi)octano

Tiempo de reacción: 24 h

Rendimiento: 93%

Punto de fusión: $153 \pm 1^\circ\text{C}$

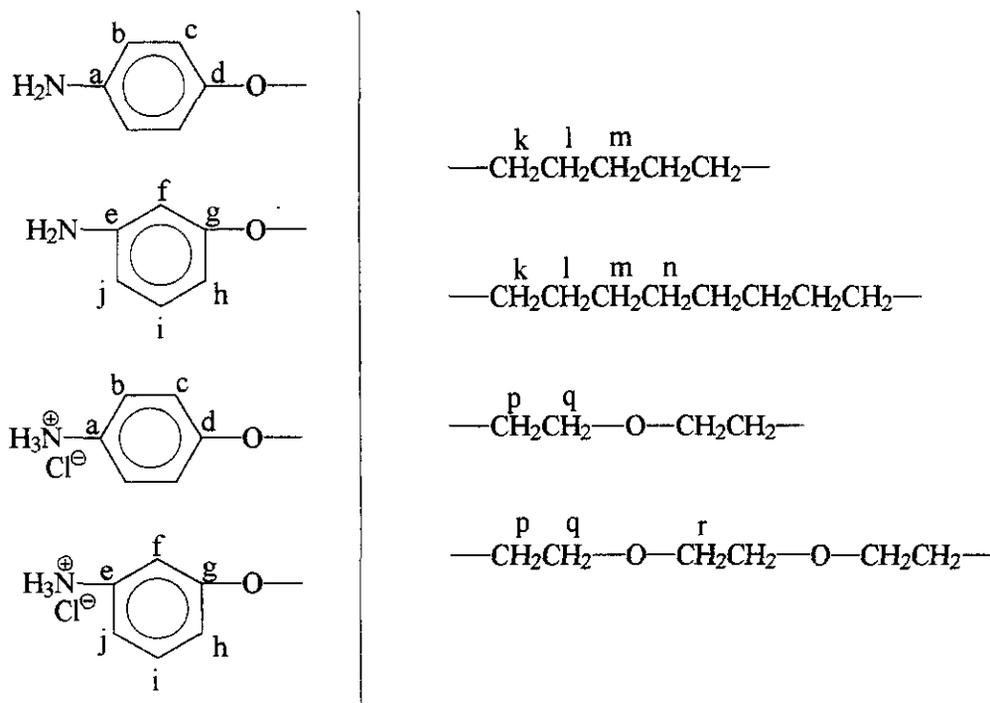


Figura 1.2: Claves para la interpretación de los espectros de RMN ^{13}C de la diamina y diclorhidratos de diamina.

Análisis elemental: $\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_4$ (412,53)

Teórico: C= 69,88 % H= 7,82 % N= 6,79 %

Experimental: C= 69,68 % H= 8,01 % N= 7,00 %

RMN ^1H (DMSO- d_6) (200 MHz): 1,33 (m, 8H, $\text{H}_{\text{a,k}}$); 1,63 (m, 4H, H_{j}); 1,97 (s, 6H, H_{d}); 3,87 (t, 4H, H_{l}); 6,82 (d, 4H, H_{d}); 7,42 (d, 4H, H_{e}); 9,74 (s, 2H, H_{b})

1,8-Bis-(3-acetamidofenoxi)octano

Tiempo de reacción: 24 h

Rendimiento: 80 %

Punto de fusión: $157 \pm 1^\circ\text{C}$

Análisis elemental: $\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_4$ (412,53)

Teórico: C= 69,88 % H= 7,82 % N= 6,79 %

Experimental: C= 70,01 % H= 8,00 % N= 6,64 %

RMN ^1H (DMSO- d_6) (200 MHz): 1,34 (m, 8H, $\text{H}_{\text{a,k}}$); 1,68 (m, 4H, H_{j}); 2,00 (s, 6H, H_{d}); 3,89 (t, 4H, H_{l}); 6,57 (d, 2H, H_{d}); 7,04 (d, 2H, H_{e}); 7,15 (t, 2H, H_{b}); 7,26 (s, 2H, H_{e}); 9,89 (s, 2H, H_{b})

2,2'-Bis-(4-acetamidofenoxi)etiléter

Tiempo de reacción: 56 h

Rendimiento: 66 %

Punto de fusión: 160±1°C

Análisis elemental: C₂₀H₂₄N₂O₅ (372,42)

Teórico: C= 64,50 % H= 6,49 % N= 7,52 %

Experimental: C= 63,21 % H= 6,20 % N= 7,30 %

RMN ¹H (DMSO-d₆) (200 MHz): 1,98 (s, 6H, H_a); 3,76 (td, 4H, H_n); 4,04 (t, 4H, H_m); 6,85 (d, 4H, H_d); 7,46 (d, 4H, H_c); 9,78 (s, 2H, H_b)

2,2'-Bis-(3-acetamidofenoxi)etiléter

Tiempo de reacción: 56 h

Rendimiento: 60 %

Punto de fusión: 146±1°C

Análisis elemental: C₂₀H₂₄N₂O₅ (372,42)

Teórico: C= 64,50 % H= 6,49 % N= 7,52 %

Experimental: C= 63,29 % H= 6,48 % N= 7,39 %

RMN ¹H (DMSO-d₆) (200 MHz): 2,01 (s, 6H, H_a); 3,79 (t, 4H, H_n); 4,05 (t, 4H, H_m); 6,60 (d, 2H, H_f); 7,06 (d, 2H, H_e); 7,16 (t, 2H, H_g); 7,28 (s, 2H, H_b); 9,90 (s, 2H, H_b)

1,2-Bis-(2-(4-acetamidofenoxi)etoxi)etano

Tiempo de reacción: 58 h

Rendimiento: 69 %

Punto de fusión: 172±1°C

Análisis elemental: C₂₂H₂₈N₂O₆ (416,47)

Teórico: C= 63,45 % H= 6,78 % N= 6,73 %

Experimental: C= 63,31 % H= 6,48 % N= 6,87 %

RMN ¹H (DMSO-d₆) (200 MHz): 1,97 (s, 6H, H_a); 3,58 (s, 4H, H_p); 3,70 (t, 4H, H_n); 4,01 (t, 4H, H_m); 6,84 (d, 4H, H_d); 7,45 (d, 4H, H_c); 9,78 (s, 2H, H_b)

1,2-Bis-(2-(3-acetamidofenoxi)etoxi)etano

Tiempo de reacción: 62 h

Rendimiento: 54 %

Punto de fusión: 129±1°C

Análisis elemental: C₂₂H₂₈N₂O₆ (416,47)

Teórico: C= 63,45 % H= 6,78 % N= 6,73 %

Experimental: C= 63,21 % H= 6,69 % N= 6,61 %

RMN ¹H (DMSO-d₆) (200 MHz): 2,01 (s, 6H, H_a); 3,59 (s, 4H, H_p); 3,71 (t, 4H, H_n); 4,01 (t, 4H, H_m); 6,58 (d, 2H, H_f); 7,09 (d, 2H, H_e); 7,11 (t, 2H, H_g); 7,26 (s, 2H, H_b); 9,94 (s, 2H, H_b)

Síntesis general de diclorhidratos de diamina

0,12 moles de N,N'-diacetilderivado, 200 ml de HCl concentrado, 100 ml de agua y 400 ml de etanol se introdujeron en un matraz de dos litros, provisto de refrigerante de reflujo y agitación magnética. Se calentó la mezcla a reflujo y se mantuvo éste durante 4 horas. El diclorhidrato cristalizó en el medio de reacción a medida que se fue formando. Una vez concluida la reacción, se enfrió a temperatura ambiente y el producto sólido obtenido se aisló por filtración y se lavó con acetato de etilo, acetona y etanol frío.

Diclorhidrato de 1,5-Bis-(4-aminofenoxi)pentano

Rendimiento: 88 %

Punto de fusión: 230±1°C

Análisis elemental: C₁₇H₂₄N₂O₂Cl₂(359,30)

Teórico:	C= 56,83 %	H= 6,73 %	N= 7,80 %	Cl= 19,73 %
Experimental:	C= 56,55 %	H= 6,53 %	N= 7,78 %	Cl= 19,66 %

RMN ¹H (DMSO-d₆) (200 MHz): 1,55 (m, 2H, H_b); 1,76 (m, 4H, H_c); 3,97 (t, 4H, H_d); 6,99 (d, 4H, H_a); 7,26 (d, 4H, H_e)

RMN ¹³C (DMSO-d₆) (50,38 MHz): 22,17 (C_m); 28,30 (C_i); 67,73 (C_k); 115,31 (C_j); 124,27 (C_e); 124,35 (C_f); 158,02 (C_d)

Diclorhidrato de 1,5-Bis-(3-aminofenoxi)pentano

Rendimiento: 93 %

Punto de fusión: 262±1°C

Análisis elemental: C₁₇H₂₄N₂O₂Cl₂(359,30)

Teórico:	C= 56,83 %	H= 6,73 %	N= 7,80 %	Cl= 19,73 %
Experimental:	C= 56,53 %	H= 6,55 %	N= 7,59%	Cl= 19,57 %

RMN ¹H (DMSO-d₆) (200 MHz): 1,57 (m, 2H, H_b); 1,77 (m, 4H, H_c); 3,98 (t, 4H, H_d); 6,93 (m, 6H, H_{e,fn}); 7,36 (t, 4H, H_g)

RMN ¹³C (DMSO-d₆) (50,38 MHz): 22,19 (C_m); 28,27 (C_i); 67,72 (C_k); 109,62 (C_j); 113,55 (C_e); 115,03 (C_f); 130,68 (C_l); 133,37 (C_o); 159,29 (C_h)

Diclorhidrato de 1,8-Bis-(4-aminofenoxi)octano

Rendimiento: 95 %

Punto de fusión: 236±1°C

Análisis elemental: $C_{20}H_{30}N_2O_2Cl_2(401,38)$

Teórico:	C= 59,85 %	H= 7,53 %	N= 6,98 %	Cl= 17,66 %
Experimental:	C= 59,76 %	H= 7,31 %	N= 6,86 %	Cl= 17,53 %

RMN 1H (DMSO- d_6) (200 MHz): 1,38 (m, 8H, $H_{a,b}$); 1,73 (m, 4H, H_j); 3,98 (t, 4H, H_i); 7,03 (d, 4H, H_d); 7,30 (d, 4H, H_e)

RMN ^{13}C (DMSO- d_6) (50,38 MHz): 25,43 (C_m); 28,54 (C_n); 28,69 (C_l); 67,78 (C_p); 115,24 (C_o); 124,02 (C_a); 124,45 (C_b); 158,11 (C_d)

Diclorhidrato de 1,8-Bis-(3-aminofenoxi)octano

Rendimiento: 95 %

Punto de fusión: $236 \pm 1^\circ C$

Análisis elemental: $C_{20}H_{30}N_2O_2Cl_2(401,38)$

Teórico:	C= 59,85 %	H= 7,53 %	N= 6,98 %	Cl= 17,66 %
Experimental:	C= 59,90 %	H= 7,39 %	N= 6,77 %	Cl= 17,72 %

RMN 1H (DMSO- d_6) (200 MHz): 1,35 (m, 8H, $H_{a,b}$); 1,70 (m, 4H, H_j); 3,95 (t, 4H, H_i); 6,93 (m, 6H, $H_{c,fn}$); 7,35 (t, 2H, H_g)

RMN ^{13}C (DMSO- d_6) (50,38 MHz): 25,44 (C_m); 28,51 (C_n); 28,71 (C_l); 67,77 (C_p); 109,47 (C_j); 113,50 (C_f); 114,92 (C_k); 130,65 (C_i); 133,45 (C_o); 159,31 (C_d)

Diclorhidrato de 2,2'-Bis-(4-aminofenoxi)etiléter

Rendimiento: 76 %

Punto de fusión: $221 \pm 1^\circ C$

Análisis elemental: $C_{16}H_{22}N_2O_3Cl_2(361,27)$

Teórico:	C= 53,19 %	H= 6,14 %	N= 7,75 %	Cl= 19,63 %
Experimental:	C= 52,94 %	H= 6,03 %	N= 7,66 %	Cl= 19,49 %

RMN 1H (DMSO- d_6) (200 MHz): 3,80 (t, 4H, H_d); 4,10 (t, 4H, H_m); 7,02 (d, 4H, H_p); 7,27 (d, 4H, H_e)

RMN ^{13}C (DMSO- d_6) (50,38 MHz): 67,52 (C_p); 68,97 (C_q); 115,38 (C_o); 124,38 (C_a); 124,46 (C_b); 157,88 (C_d)

Diclorhidrato de 2,2'-Bis-(3-aminofenoxi)etiléter

Rendimiento: 80 %

Punto de fusión: $230 \pm 1^\circ C$

Análisis elemental: $C_{16}H_{22}N_2O_3Cl_2(361,27)$

Teórico:	C= 53,19 %	H= 6,14 %	N= 7,75 %	Cl= 19,63 %
Experimental:	C= 53,01 %	H= 6,93 %	N= 7,71 %	Cl= 19,40 %

RMN 1H (DMSO- d_6) (200 MHz): 3,82 (m, 4H, H_d); 4,13 (m, 4H, H_m); 6,95 (m, 6H, $H_{c,fn}$); 7,37 (t, 2H, H_g)

RMN ^{13}C (DMSO- d_6) (50,38 MHz): 67,54 (C_p); 68,94 (C_q); 110,01 (C_j); 113,71 (C_f); 115,46 (C_o); 130,79 (C_i); 133,16 (C_k); 159,11 (C_d)

Diclorhidrato de 1,2-Bis-(2-(4-aminofenoxi)etoxi)etano

Rendimiento: 89 %

Punto de fusión: 248±1°C

Análisis elemental: C₁₈H₂₆N₂O₄Cl₂(405,32)

Teórico: C= 53,34 % H= 6,47 % N= 6,91 % Cl= 17,49 %

Experimental: C= 53,11 % H= 6,28 % N= 6,69 % Cl= 17,39 %

RMN ¹H (DMSO-d₆) (200 MHz): 3,61 (s, 4H, H_p); 3,74 (t, 4H, H_n); 4,08 (t, 4H, H_m); 7,03 (d, 4H, H_d); 7,33 (d, 4H, H_c)RMN ¹³C (DMSO-d₆) (50,38 MHz): 67,50 (C_p); 68,87 (C_q); 69,96 (C_r); 115,35 (C_e); 124,29 (C_a); 124,38 (C_b); 157,92 (C_d)*Diclorhidrato de 1,2-Bis-(2-(3-aminofenoxi)etoxi)etano*

Rendimiento: 79 %

Punto de fusión: 199±1°C

Análisis elemental: C₁₈H₂₆N₂O₄Cl₂(405,32)

Teórico: C= 53,34 % H= 6,47 % N= 6,91 % Cl= 17,49 %

Experimental: C= 53,27 % H= 6,38 % N= 6,72 % Cl= 17,33 %

RMN ¹H (DMSO-d₆) (200 MHz): 3,66 (s, 4H, H_p); 3,77 (t, 4H, H_n); 4,11 (t, 4H, H_m); 6,93 (m, 6H, H_{e,fb}); 7,36 (t, 2H, H_g)RMN ¹³C (DMSO-d₆) (50,38 MHz): 67,39 (C_p); 68,79 (C_q); 69,93 (C_r); 109,01 (C_j); 112,74 (C_r); 114,60 (C_h); 130,62 (C_i); 134,43 (C_e); 159,12 (C_g)

Además de las señales de RMN ¹H indicadas, todos los diclorhidratos presentaron una banda ancha entre 10-10,5 ppm correspondiente a los protones del grupo NH₃⁺ en DMSO-d₆.

Síntesis general de diaminas

Se preparó una suspensión de 0,10 moles de diclorhidrato de diamina en 500 ml de agua en un reactor tubular de 9 cm de diámetro. Se agitó con un agitador mecánico de palas a 2000 rpm y se añadieron lentamente 0,22 moles de KOH disueltos en 100 ml de agua. Cuando se terminó la adición de la base se mantuvo la agitación durante dos minutos. Se formó rápidamente una emulsión esponjosa de diamina, que se filtró y se lavó repetidamente con agua, hasta neutralidad de las aguas de lavado. Se secó a vacío y temperatura ambiente en desecador y se recristalizó en un disolvente apropiado.

1,5-Bis-(4-aminofenoxi)pentano

Rendimiento: 68 %

Punto de fusión: 80±1°C

Cristalización: EtOH/H₂OAnálisis elemental: C₁₇H₂₂N₂O₂(286,37)

Teórico: C= 71,30 % H= 7,74 % N= 9,78 %

Experimental: C= 71,23 % H= 7,61 % N= 9,86 %

RMN ¹H (DMSO-d₆) (200 MHz): 1,48 (m, 2H, H_b); 1,67 (m, 4H, H_j); 3,80 (t, 4H, H_i); 4,57 (s, 4H, H_b); 6,47 (d, 4H, H_c); 6,62 (d, 4H, H_d)RMN ¹³C (DMSO-d₆) (50,38 MHz): 22,37 (C_m); 28,73 (C_i); 67,86 (C_k); 114,93 (C_b); 115,35 (C_e); 142,30 (C_a); 149,99 (C_d)*1,5-Bis-(3-aminofenoxi)pentano*

Rendimiento: 80 %

Punto de fusión: 120±1°C

Cristalización: EtOH/H₂OAnálisis elemental: C₁₇H₂₂N₂O₂(286,37)

Teórico: C= 71,30 % H= 7,74 % N= 9,78 %

Experimental: C= 71,12 % H= 7,60 % N= 9,88 %

RMN ¹H (DMSO-d₆) (200 MHz): 1,51 (m, 2H, H_b); 1,71 (m, 4H, H_j); 3,85 (t, 4H, H_i); 5,00 (s, 4H, H_b); 6,11 (m, 6H, H_{e,gh}); 6,85 (t, 2H, H_c)RMN ¹³C (DMSO-d₆) (50,38 MHz): 22,37 (C_m); 28,59 (C_i); 66,81 (C_k); 99,97 (C_j); 102,04 (C_l); 106,73 (C_n); 129,50 (C_o); 149,94 (C_e); 159,65 (C_g)*1,8-Bis-(4-aminofenoxi)octano*

Rendimiento: 71 %

Punto de fusión: 132±1°C

Cristalización: EtOH/H₂OAnálisis elemental: C₂₀H₂₈N₂O₂(328,45)

Teórico: C= 73,14 % H= 8,59 % N= 8,53 %

Experimental: C= 72,98 % H= 8,50 % N= 8,64 %

RMN ¹H (DMSO-d₆) (200 MHz): 1,32 (m, 8H, H_{l,n}); 1,63 (m, 4H, H_j); 3,78 (t, 4H, H_i); 4,64 (s, 4H, H_b); 6,47 (d, 4H, H_c); 6,62 (d, 4H, H_d)RMN ¹³C (DMSO-d₆) (50,38 MHz): 25,57 (C_m); 28,82 (C_n); 28,93 (C_i); 67,86 (C_k); 114,93 (C_b); 115,31 (C_e); 142,27 (C_o); 149,99 (C_d)

1,8-Bis-(3-aminofenoxi)octano

Rendimiento: 62 %

Punto de fusión: 107±1°C

Cristalización: EtOH/H₂OAnálisis elemental: C₂₀H₂₈N₂O₂(328,45)

Teórico: C= 73,14 % H= 8,59 % N= 8,53 %

Experimental: C= 73,04 % H= 8,44 % N= 8,67 %

RMN ¹H (DMSO-d₆) (200 MHz): 1,33 (m, 8H, H_{1,k}); 1,65 (m, 4H, H₁); 3,97 (t, 4H, H₂); 5,02 (s, 4H, H₆); 6,09 (m, 6H, H_{e,f,h}); 6,85 (t, 2H, H₂)RMN ¹³C (DMSO-d₆) (50,38 MHz): 25,52 (C_m); 28,76 (C_{n,j}); 66,79 (C_k); 99,92 (C₁); 101,99 (C₂); 106,65 (C₃); 129,45 (C₄); 149,90 (C_e); 159,63 (C_g)*2,2'-Bis-(4-aminofenoxi)etiléter*

Rendimiento: 76 %

Punto de fusión: 63±1°C

Purificación en columna: eluyente HCCl₃/EtOH (95:5)Análisis elemental: C₁₆H₂₀N₂O₃(288,35)

Teórico: C= 66,66 % H= 6,99 % N= 9,71 %

Experimental: C= 66,57 % H= 6,87 % N= 9,89 %

RMN ¹H (DMSO-d₆) (200 MHz): 3,72 (m, 4H, H_n); 3,93 (m, 4H, H_m); 4,60 (s, 4H, H₆); 6,47 (d, 4H, H₂); 6,64 (d, 4H, H₄)RMN ¹³C (DMSO-d₆) (50,38 MHz): 67,63 (C_p); 69,29 (C_q); 115,06 (C₅); 115,42 (C₆); 142,37 (C₂); 149,85 (C_d)*2,2'-Bis-(3-aminofenoxi)etiléter*

Rendimiento: 64 %

Punto de fusión: 102±1°C

Cristalización: EtOH/H₂OAnálisis elemental: C₁₆C₂₀N₂O₃(288,35)

Teórico: C= 66,66 % H= 6,99 % N= 9,71 %

Experimental: C= 66,60 % H= 6,87 % N= 9,85 %

RMN ¹H (DMSO-d₆) (200 MHz): 3,74 (t, 4H, H_n); 3,97 (t, 4H, H_m); 5,02 (s, 4H, H₆); 6,11 (m, 6H, H_{e,f,h}); 6,87 (t, 2H, H₂)RMN ¹³C (DMSO-d₆) (50,38 MHz): 66,57 (C_p); 69,12 (C_q); 99,98 (C₁); 101,94 (C₂); 106,94 (C₃); 129,56 (C₄); 149,95 (C_e); 159,39 (C_g)

1,2-Bis-(2-(4-aminofenoxi)etoxi)etano

Rendimiento: 75 %

Punto de fusión: 93±1°C

Cristalización: Tolueno

Análisis elemental: C₁₈H₂₄N₂O₄(332,40)

Teórico: C= 65,04 % H= 7,28 % N= 8,43 %

Experimental: C= 64,89 % H= 7,05 % N= 8,47 %

RMN ¹H (DMSO-d₆) (200 MHz): 3,57 (s, 4H, H_p); 3,68 (m, 4H, H_n); 3,91 (m, 4H, H_m); 4,59 (s, 4H, H_b); 6,47 (d, 4H, H_c); 6,63 (d, 4H, H_d)RMN ¹³C (DMSO-d₆) (50,38 MHz): 67,52 (C_p); 69,18 (C_q); 69,89 (C_r); 114,91 (C_b); 115,33 (C_c); 142,44 (C_a); 149,72 (C_d)*1,2-Bis-(2-(3-aminofenoxi)etoxi)etano*

Rendimiento: 93 %

Purificación en columna: eluyente acetato de etilo

Análisis elemental: C₁₈H₂₄N₂O₄(332,40)

Teórico: C= 65,04 % H= 7,28 % N= 8,43 %

Experimental: C= 64,91 % H= 7,16 % N= 8,51 %

RMN ¹H (DMSO-d₆) (200 MHz): 3,58 (s, 4H, H_p); 3,68 (t, 4H, H_n); 3,94 (t, 4H, H_m); 5,02 (s, 4H, H_b); 6,11 (m, 6H, H_{e,h,d}); 6,87 (d, 2H, H_c)RMN ¹³C (DMSO-d₆) (50,38 MHz): 66,53 (C_p); 69,03 (C_q); 69,99 (C_r); 99,97 (C_j); 101,93 (C_i); 106,92 (C_b); 129,54 (C_i); 149,93 (C_e); 159,40 (C_a)**Caracterización de productos intermedios y monómeros**

La caracterización de los monómeros y productos intermedios se llevó a cabo por espectroscopía de resonancia magnética nuclear de ¹H y de ¹³C. Los espectros se obtuvieron en un espectrómetro VARIAN GEMINI 200, operando a 200 y 50,38 MHz respectivamente, utilizando dimetilsulfóxido-d₆ como disolvente y TMS como referencia interna. Las claves para la interpretación de los espectros se presentan en las Fig. 1.1 y 1.2. Para la asignación de las señales conflictivas de los carbonos en RMN ¹³C en diaminas y diclorhidratos de diaminas se realizaron experimentos DEPT (Distorsionless Enhancement by Polarisation Transfer) y HETCOR (Heteronuclear Correlation). Los experimentos DEPT se llevaron a cabo editando los subspectros correspondientes a los C-H aromáticos: $\theta = \pi/2$, $J = 160$ Hz y tiempo de espera entre acumulaciones 2s. Los experimentos HETCOR de correlación δ heteronuclear se llevaron a cabo

en las siguientes condiciones: tiempo de espera entre acumulaciones 1s; $^1J(^{13}\text{C}-^1\text{H})=160, 140$ y 125 Hz para C-H aromáticos, alifático+aromáticos y alifáticos, respectivamente; la anchura espectral se optimizó en el dominio de ^{13}C y de ^1H en todos los casos; número de acumulaciones=128 y matriz de datos en función de la ventana espectral.

Los puntos de fusión de todos los productos se registraron visualmente y ocasionalmente por calorimetría diferencial de barrido (DSC).

Los análisis elementales se realizaron en un analizador Heraeus modelo CHN-Rapid efectuándose el calentamiento a 900°C durante un minuto.

SÍNTESIS DE POLÍMEROS

Purificación de disolventes y reactivos

La N-metil-2-pirrolidona (NMP) se mantuvo una noche a reflujo sobre pentóxido de fósforo, y a continuación se destiló a presión reducida sobre hidruro cálcico. Posteriormente se almacenó en botellas opacas sobre tamices moleculares (4Å) por un período inferior a una semana.

El LiCl comercial se secó a 200°C durante un día en estufa de vacío.

El óxido de propileno, cloruro de trimetilsililo, carbonato potásico, laurilsulfato sódico, acetona y el diclorometano fueron comerciales y se utilizaron sin purificación previa.

Síntesis de poliamidas por reacción entre dicloruros de ácido y diaminas en disolución a baja temperatura

El procedimiento general de síntesis se describe a continuación:

Sobre una disolución de 20 ml de NMP (5% LiCl), 0,01 mol de diamina y 0,01 mol de cloruro de trimetilsililo, mantenida a 0°C y bajo atmósfera de N₂, se añadió en pequeñas porciones 0,01 mol de dicloruro de ácido, manteniendo una vigorosa agitación. La mezcla se mantuvo a 0°C durante 30 min, calentándose posteriormente hasta temperatura ambiente y manteniendo ésta 2 horas más. Al término de este tiempo se bajó nuevamente la temperatura hasta 0°C, añadiéndose un exceso de dicloruro de ácido (0,0001 mol). Tras elevar la temperatura nuevamente hasta 20°C,

se mantuvo ésta durante dos horas más. Se añadieron 0,06 moles de óxido de propileno y el polímero se separó posteriormente por precipitación en agua. El polímero se lavó durante 48 horas con varias fracciones de agua, acetona y metanol. Se filtró y se secó en estufa de vacío. El rendimiento fue superior al 98 % en todos los casos.

Síntesis de poliamidas por reacción de dicloruros de ácido con diclorhidratos de diaminas por polimerización interfacial

Se usó el procedimiento general descrito a continuación:

0,04 moles de diclorhidrato de diamina, 1 g de laurilsulfato sódico, 0,16 moles de K_2CO_3 , 250 ml de agua y 100 ml de diclorometano se introdujeron en un reactor tubular de 9 cm de diámetro y 30 cm de altura. La mezcla se agitó con un agitador mecánico de palas a 4000 rpm durante medio minuto para producir la emulsión de la diamina. Se añadieron a continuación 0,04 moles de dicloruro de ácido disuelto en 100 ml de diclorometano en un tiempo aproximado de adición de 15 segundos. Se mantuvo la reacción durante 4 minutos, se añadieron 50 ml de acetona y se continuó agitando durante tres minutos más. Una vez transcurridos los 7 minutos totales, el polímero se filtró en placa, se lavó con varias fracciones de agua y posteriormente con dos fracciones de 500 ml de metanol durante 48 horas. Se filtró y se secó en estufa a vacío.

CARACTERIZACIÓN DE POLÍMEROS

El análisis elemental se realizó calentando las muestras de material a 900°C, durante 3 minutos en corriente de oxígeno, en un analizador Heraeus modelo CHN-rapid.

La espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN) se realizó disolviendo 30 mg de cada polímero para ^1H y 75 mg para ^{13}C en ácido trifluoroacético/cloroformo (1/2). En los espectros de ^1H realizados en ácido trifluoroacético/cloroformo, se irradió en la zona de 11,5 ppm para disminuir la señal protónica del ácido y aumentar la resolución digital del resto del espectro. El instrumento utilizado fue un VARIAN GEMINI operando a 200 MHz en ^1H y 50,38 MHz en ^{13}C . Los experimentos DEPT se llevaron a cabo subeditando los espectros correspondientes a los C-H aromáticos: $\theta=\pi/2$, $J=160$ Hz y tiempo de espera entre acumulaciones 2s. Los experimentos HETCOR de correlación δ heteronuclear se llevaron a cabo en las siguientes condiciones: tiempo de espera entre acumulaciones 1s; $^1J(^{13}\text{C}-^1\text{H})=160, 140$ y 125 Hz para C-H aromáticos, alifático+aromáticos y alifáticos, respectivamente; la anchura espectral se optimizó en el dominio de ^{13}C y de ^1H en todos los casos; número de acumulaciones=128 y matriz de datos en función de la ventana espectral.

Los análisis por espectroscopía de infrarrojo se realizaron en pastillas de KBr en un espectrómetro Nicolet 520 FT-IR.

Las medidas de viscosidad inherente se efectuaron con un viscosímetro automático Ubbelohde usando ácido trifluoroacético/cloroformo (1/1) como disolvente para todos los polímeros, excepto para los PP5 y PP8 en los que se utilizó ácido sulfúrico conc. La concentración de polímero fue de 0,5 g/dl.

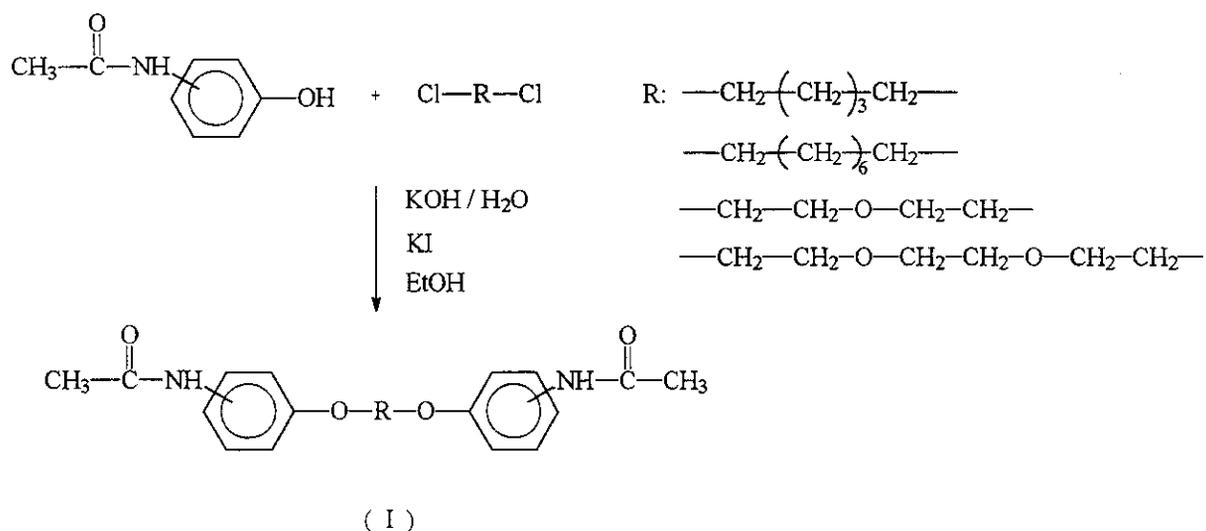
Las medidas de pesos moleculares y su distribución se realizaron por cromatografía de exclusión de geles (GPC) en un equipo constituido por una bomba WATERS 510, un detector de UV Philips y tres columnas de poliestireno-divinilbenceno (500, 10^4 y 10^5 Å de tamaño de poro nominal) de Polymer Laboratories. Se utilizó N,N-dimetilformamida con un 0,1% de LiBr como eluyente a una temperatura de 70°C y un flujo de 1 ml/min. Las columnas se calibraron con un doble juego de patrones: poliestireno comercial convencional y fracciones de poli(*m*-fenilenisoftalamida) (MPIA) de distintos pesos moleculares obtenidas específicamente para este calibrado. La viscosidad intrínseca de las fracciones de MPIA usadas para calibrar el GPC se calcularon a partir de la extrapolación a concentración cero de las viscosidades inherentes de las fracciones, usando N,N-dimetilacetamida (5% LiCl) como disolvente a una concentración de polímero de 0,6, 0,3 y 0,1 g/dl.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

SÍNTESIS DE MONÓMEROS

Los monómeros se han sintetizado mediante tres etapas de reacción: **a)** Formación de éteres mixtos, **b)** obtención de diclorhidratos de diamina y **c)** obtención de diaminas.

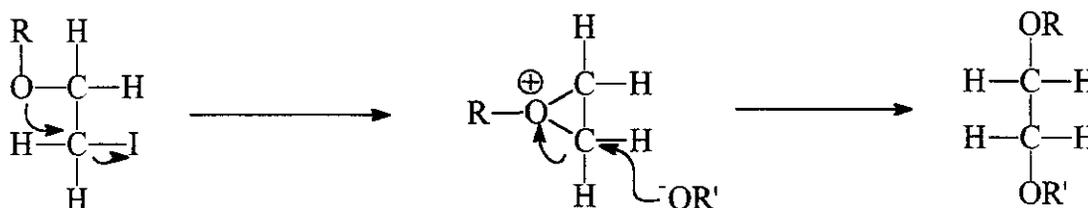
a) La formación de éteres mixtos se realizó mediante una síntesis tipo Williamson modificada³⁸ por tratamiento de N-acetil-4-aminofenol y N-acetil-3-aminofenol con el correspondiente derivado diclorado en medio básico, utilizando KI³⁹ como catalizador. En el medio básico de reacción se forman acetamidofenolato potásico, que actúa como nucleófilo, y el derivado alquilyodado por intercambio de halógeno. Con la formación de una unión éter se regenera el catalizador (ión yoduro) que ataca de nuevo al cloroderivado para formar nuevamente el yododerivado:



Se observa una gran diferencia de reactividad entre los dihaloderivados metilénicos y oxietilénicos, tanto en tiempo como en rendimiento final de reacción:

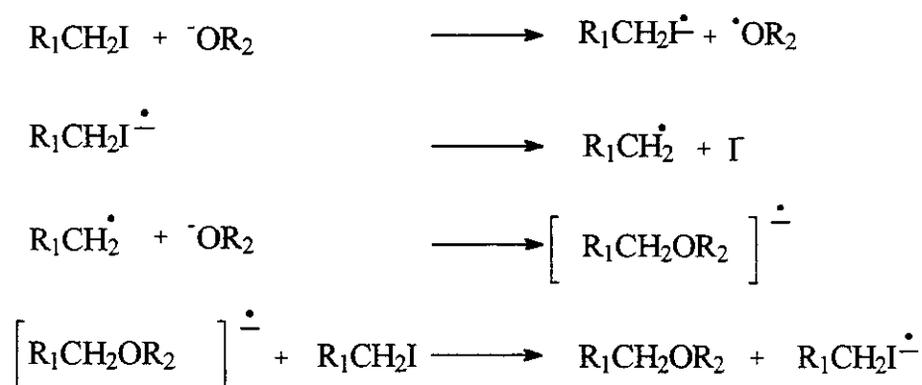
Dihaloderivado	Tiempo de Reacción	Rendimiento
Metilénicos	24 h	90 %
oxietilénicos	60 h	65 %

Esta diferencia de reactividad se atribuye a la participación del grupo éter en el desplazamiento del halógeno. Se postulan dos posibles mecanismos. El primero involucra dos procesos tipo S_N2 consecutivos^{40,41,42}:



En este mecanismo se produce la estabilización del carbocatión, con la consiguiente reducción de reactividad, lo que da lugar a mayores tiempos de reacción y a menores rendimientos.

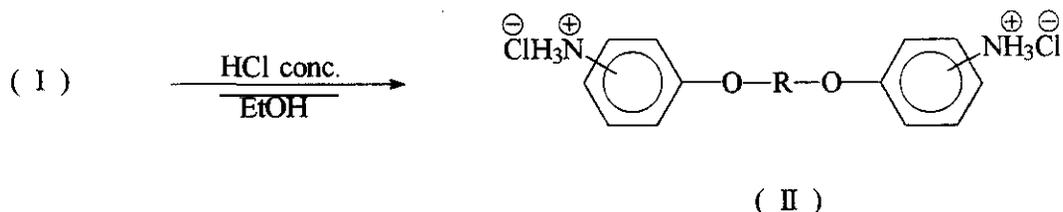
Se ha propuesto recientemente^{43,44} un mecanismo radicalico por el que también se pueden justificar las diferencias de reactividad observadas por la estabilización del radical formando un intermedio cíclico:



Si R_1 es un resto oxietilénico, la estabilización se produciría en el radical $R_1CH_2\cdot$ disminuyendo la reactividad general de éste:



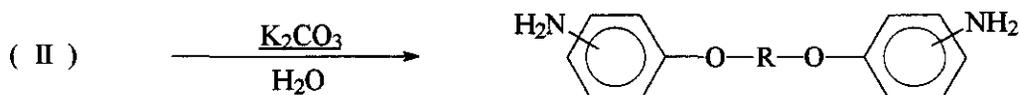
b) La obtención de diclorhidratos se llevó a cabo por hidrólisis del grupo acetilo en medio $HCl_{conc}/EtOH$ en condiciones relativamente suaves para este tipo de hidrólisis:



En el medio etanólico se favorece la hidrólisis con respecto al medio tradicional HCl/H_2O por varias vías:

- Mejor disolución de los derivados diacetilados en el medio original.
- Desplazamiento de la reacción hacia los diclorhidratos por la reacción del ácido acético liberado con el etanol para dar acetato de etilo.
- Cristalización de los diclorhidratos en el medio, que no disuelve a éstos, a diferencia del medio acuoso.

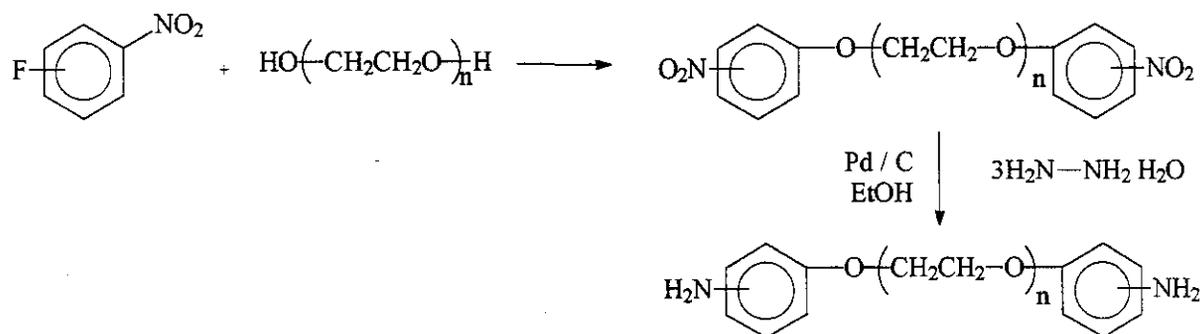
c) A partir de los diclorhidratos se sintetizaron las diaminas, por disolución o suspensión de aquéllos en un medio acuoso básico. Las diaminas precipitan con buenos rendimientos:



Se consideraron otras vías alternativas de síntesis:

a) la reacción de dialcoholes o glicoles con fluoronitrobenceno para la obtención de

dinitroderivados y su reducción posterior a aminas.^{45,46}

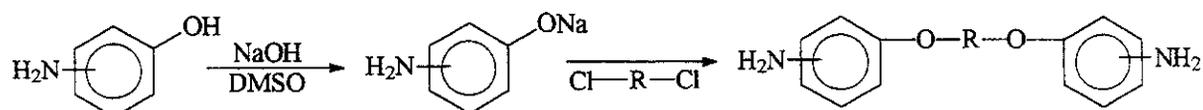


El rendimiento total de reactivos iniciales a aminas no fue superior al 40 %, y los reactivos fluorados tienen un precio elevado, por lo que se desechó esta posible ruta de síntesis.

b) Reacción de nitrofenoles con diclorooxaalquil derivados para la obtención de dinitrofenoles y su posterior reducción a diaminas. Esta vía tuvo que ser desechada por la gran desactivación como nucleófilo del grupo fenoxi, debido a la presencia de un grupo nitro en la posición *para* del anillo, unido a la baja reactividad de los diclorooxaalquil derivados. Se comprobó, sin embargo, que si el grupo nitro se encontraba en posición *meta*, no se producía desactivación y la reacción transcurría con buenos rendimientos.

Con la sustitución de diclorooxaalquilderivados por dicloroalquilderivados en la reacción con *p*-nitrofenolatos se pudo conseguir la obtención de los dinitrocompuestos buscados, pero con bajos rendimientos^{47,48}.

c) Reacción directa de aminofenolatos con derivados dihalogenados para la obtención de diaminas⁴⁹ con un rendimiento global próximo al 60 %:



Aunque el rendimiento de esta vía de síntesis es bueno, la purificación de los productos finales presenta problemas por la oxidación de la amina en todo el proceso de reacción y lavado, lo que conduce a aceites muy coloreados difícilmente tratables.

d) Reacción de dibromuros de alquilo con nitrofenoles activados por sililación previa del

grupo -OH, y posterior reducción de los dinitrocompuestos por hidrogenación catalítica⁵⁰. Esta vía de síntesis presenta problemas debido a la inestabilidad de los fenoles sililados (hidrólisis). Este inconveniente se podría paliar con la sililación *in situ*, si se encontrara un disolvente aprótico efectivo para reactivos y productos.

Finalmente, el camino de síntesis que se sigue en esta memoria se eligió pensando en la economía de los reactivos, en el rendimiento general de la reacción (50 % en producción total de diamina, tras cristalización) y en la obtención en el mismo proceso de los dos tipos de monómeros empleados, en polimerización interfacial y en disolución a baja temperatura: diaminas y diclorhidratos de diamina.

SÍNTESIS DE POLÍMEROS

La combinación de las ocho diaminas sintetizadas con dos dicloruros de ácido aromático, cloruro de isoftaloilo y cloruro de tereftaloilo, ha dado lugar a una familia de 16 nuevas poli(éter amida)s con secuencias metilénicas u oxietilénicas y secuencias aromáticas, cuya estructura se muestra en las Tablas 1.1 y 1.2.

La síntesis de las series de polímeros se llevó a cabo por los dos métodos principales de polimerización a baja temperatura: por vía interfacial y en disolución, lo que significó contar con dos series idénticas de 16 poli(éter amida)s.

En polimerización interfacial se eligió el sistema difásico agua/diclorometano, laurilsulfato sódico como agente de superficie y carbonato potásico como aceptor de ácido para la fase acuosa en base a trabajos de otros autores^{51,52,53,54} y a pruebas previas de polimerización, que permitieron la polimerización por emulsión de diaminas insolubles en agua y la obtención de éstas *in situ* a través de los diclorhidratos de diamina. Los rendimientos variaron entre el 70 y el 90% (Tablas 1.3 y 1.4). Como era de esperar por las peculiares características de este sistema de polimerización, estos rendimientos no están relacionados ni con el peso molecular, ni con la viscosidad, ni con la polidispersidad de las muestras. Las viscosidades inherentes son altas (Tablas 1.3 y 1.4), permitiendo la preparación de filmes con buenas propiedades mecánicas, excepto de los PP, por ser los más insolubles. Las viscosidades de los polímeros con secuencias oxietilénicas son mayores que los que tienen unidades metilénicas, debido probablemente a la mayor hidrofilia de los grupos éter, que producen una mayor accesibilidad del monómero a la interfase.

Tabla 1.1: Poli(éter amida)s con espaciadores oxietilénicos.

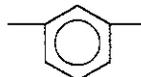
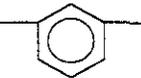
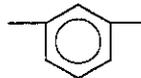
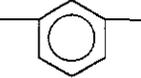
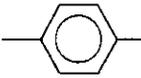
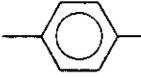
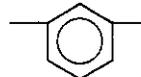
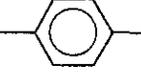
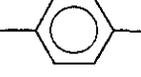
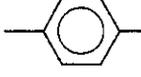
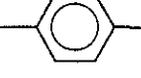
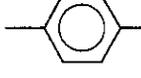
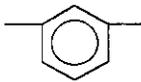
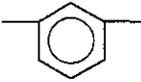
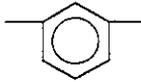
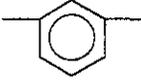
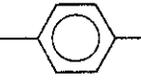
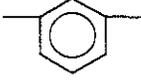
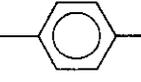
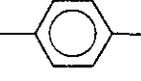
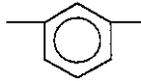
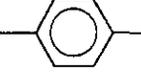
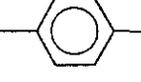
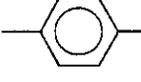
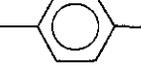
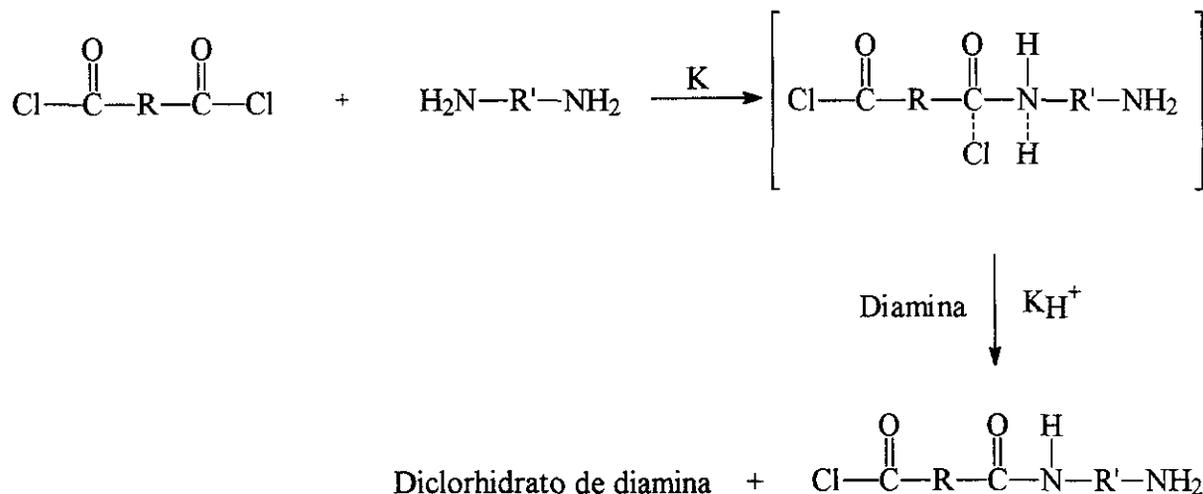
Polímero		Ar	Ar'	R
Interfacial	Disolución			
MM2O2i	MM2O2d			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$
MM2O2O2i	MM2O2O2d			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$
MP2O2i	MP2O2d			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$
MP2O2O2i	MP2O2O2d			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$
PM2O2i	PM2O2d			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$
PM2O2O2i	PM2O2O2d			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$
PP2O2i	PP2O2d			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$
PP2O2O2i	PP2O2O2d			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$

Tabla 1.2: Poli(éter amida)s con espaciadores metilénicos.

Polímero		$\text{---Ar'---NH---C(=O)---Ar---C(=O)---NH---Ar'---O---R---O---}$		
Interfacial	Disolución	Ar	Ar'	R
MM5i	MM5d			$\text{---(CH}_2\text{)}_5\text{---}$
MM8i	MM8d			$\text{---(CH}_2\text{)}_8\text{---}$
MP5i	MP5d			$\text{---(CH}_2\text{)}_5\text{---}$
MP8i	MP8d			$\text{---(CH}_2\text{)}_8\text{---}$
PM5i	PM5d			$\text{---(CH}_2\text{)}_5\text{---}$
PM8i	PM8d			$\text{---(CH}_2\text{)}_8\text{---}$
PP5i	PP5d			$\text{---(CH}_2\text{)}_5\text{---}$
PP8i	PP8d			$\text{---(CH}_2\text{)}_8\text{---}$

En polimerización interfacial los monómeros reaccionan por un mecanismo de desplazamiento bimolecular S_N^2 para formar la amida protonada^{55,56,57}, de la que se elimina rápidamente un protón. El aceptor protónico es un grupo amino de una molécula de diamina o del extremo de una cadena oligomérica. La amina se regenera en la fase acuosa con el uso de una base inorgánica.



$$\text{KH}^+ > \text{K} > \text{K}_{\text{mezcla de reactivos}}$$

Las velocidades de reacción son muy altas, del orden de 10^2 - 10^6 $\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, y generalmente son superiores a las velocidades de mezclado. La principal condición para la obtención de un buen polímero es que la velocidad de reacción K sea muy superior a las reacciones secundarias y que el polímero permanezca activo (en disolución) el tiempo suficiente para alcanzar un alto grado de polimerización.

La principal función de la interfase es la de servir como disolvente a la diamina y al aceptor de ácido y la eliminación de los productos secundarios de la zona de polimerización. El mayor grado de cristalinidad obtenido en polímeros sintetizados por vía interfacial, en comparación con otros sistemas de polimerización, evidencia la existencia de algún tipo especial de orientación de los reactivos y los polímeros en la interfase, produciéndose una introducción controlada de diamina a la zona de reacción sobre un exceso de cloruro de ácido próximo a la interfase, por diferencias de solubilidad.

Aunque los rendimientos no son tan elevados como en disolución, se forman polímeros de alto peso molecular debido a la alta reactividad y al aumento de probabilidad de que la diamina

reaccione con oligómeros en lugar de con nuevos dicloruros de ácido, por la formación en la interfase de capas de oligómeros con extremos cloruro de ácido. La eliminación del ácido clorhídrico que se forma hacia la fase acuosa se produce de forma más rápida que la reacción de amidación. En general este cloruro de hidrógeno se neutraliza en la fase acuosa con una base inorgánica, K_2CO_3 en nuestro caso.

En esta técnica de policondensación se usan también agentes de superficie. Su efecto es disminuir la tensión superficial en la zona de contacto y facilitar el transporte a través de la interfase. Además, al añadir un emulsificador se produce una mayor microdispersión de la disolución de dicloruro de ácido, lo que produce una mayor homogeneidad y reproducibilidad en el polímero formado. La utilización de laurilsulfato sódico resultó positiva en todos los casos.

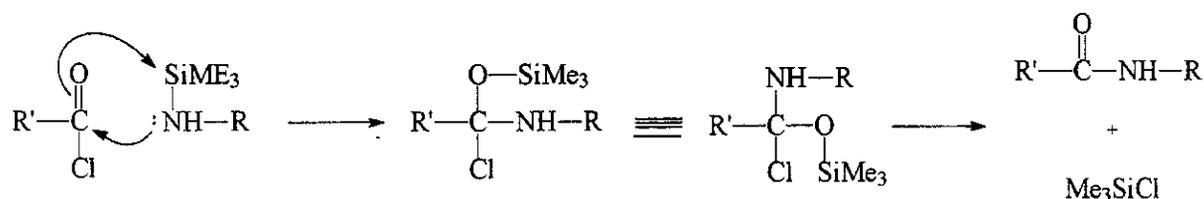
La policondensación de diaminas y dicloruros de ácido en disolución es un sistema relativamente sencillo, en el que el disolvente juega un papel esencial, ya que debe servir como medio de contacto entre reactivos, disolver a los monómeros, disolver o hinchar al polímero en crecimiento, disolver al aceptor de ácido o actuar como tal, favorecer la velocidad de reacción por polaridad o por efectos de solvatación y absorber y dispersar el calor de reacción de forma efectiva. Teniendo en cuenta todos estos factores se usó NMP como disolvente, por ser muy polar, capaz de actuar además como aceptor del ácido clorhídrico que se desprende en la reacción, y presentar pocas reacciones secundarias con los dicloruros de ácido a la temperatura de reacción. Se usó LiCl como sal inorgánica (5%) en el caso de las especies más insolubles.

Se ha empleado la denominada policondensación activada, que en nuestro caso ha consistido en la activación de las diaminas mediante sililación (activación de los monómeros nucleófilos). El mecanismo propuesto para la reacción de diaminas sililadas con dicloruros de ácido debe justificar la alta reactividad de éstas en comparación con las diaminas sin sililar.

En general, la sustitución nucleófila de derivados de ácido $R'COX$ con aminas RNH_2 para dar amidas $R'CONHR$ transcurre a través de un mecanismo en dos pasos: formación de un intermedio tetrahédrico por la adición nucleófila de la amina al carbono carbonílico en $R'COX$ y la consiguiente formación de la amida con la eliminación del grupo saliente⁵⁸.

La reacción de la amina sililada con un cloruro de ácido probablemente siga un mecanismo similar. Los compuestos organosilícicos se caracterizan por el hecho de que el silicio tiene gran afinidad por el oxígeno y el ión cloruro. Teniendo esto en cuenta, Imai propuso un mecanismo de reacción de adición-eliminación nucleofílica para la reacción de un cloruro de ácido con una

amina sililada:



En un primer paso, la atracción del oxígeno carbonílico del cloruro de ácido hacia el silicio de la amina sililada facilita el ataque nucleófilo del nitrógeno de ésta al carbono carbonílico de aquel, con la formación de un intermedio tetrahédrico. En un segundo paso, la eliminación del ión cloruro del intermedio se facilita por la presencia del silicio que estabiliza el carbocatión en β a través de un efecto σ - π , dando como producto final la amida más el cloruro de trimetilsililo⁵⁹.

Sin embargo este mecanismo no justifica el aumento de reactividad observada en las diaminas sililadas respecto a sus homólogas sin sililar. Mediante la aplicación de métodos de química computacional se ha logrado demostrar que el aumento de reactividad es debido a un aumento de la energía del orbital HOMO (orbital molecular ocupado de mayor energía), y a un incremento de la densidad electrónica en el átomo de nitrógeno respecto de las diaminas sin sililar⁶⁰. En adición al mecanismo propuesto por Imai, es consistente suponer que se puede producir una eliminación concertada del cloruro de trimetilsililo produciendo la amida, a partir del intermedio de reacción de la diamina sililada y el cloruro de ácido (mecanismo clásico S_N^2 sobre carbono insaturado).

Mediante esta optimización del procedimiento tradicional fue posible preparar toda la serie de poli(éter amida)s con rendimiento prácticamente cuantitativo y con viscosidades inherentes adecuadas, comparativamente altas si consideramos que se trata de polímeros experimentales (Tablas 1.5 y 1.6). Los valores extremadamente bajos de los polímeros PP5d y PP8d son similares a los obtenidos en los polímeros PP5i y PP8i, y se deben probablemente a la utilización de H_2SO_4 conc. y caliente ($80^\circ C$, 2h) en la medida de la viscosidad. Se trata de un disolvente agresivo que produce degradación de las macromoléculas, por lo que la viscosidad obtenida no se corresponde con una hipotética viscosidad derivada del peso molecular real.

Tabla 1.3: Síntesis de poli(éter amida)s por vía interfacial.

Polímero	Rendimiento %	η_{inh} (dl/g)	Análisis elemental			
			C %	H %	N %	
MM2O2i	73	0,93	Teórico	68,90	5,30	6,69
			Exp.	67,78	5,08	6,40
MM2O2O2i	79	0,65	Teórico	67,52	5,67	6,06
			Exp.	65,95	5,89	6,17
PM2O2i	98	1,24	Teórico	68,90	5,30	6,69
			Exp.	68,54	5,38	6,59
PM2O2O2i	90	0,99	Teórico	67,52	5,67	6,06
			Exp.	66,34	5,70	5,89
MP2O2i	94	1,10	Teórico	68,90	5,30	6,69
			Exp.	67,11	5,21	6,34
MP2O2O2i	95	1,69	Teórico	67,52	5,67	6,06
			Exp.	66,62	4,82	5,57
PP2O2i	100	0,56	Teórico	68,90	5,30	6,69
			Exp.	68,13	4,92	6,00
PP2O2O2i	77	0,83	Teórico	67,52	5,67	6,06
			Exp.	66,24	5,34	5,55

Tabla 1.4: Síntesis de poli(éter amida)s por vía interfacial.

Polímero	Rendimiento %	η_{inh} (dl/g)	Análisis			
				C %	H %	N %
MM5i	85	1,28	Teórico	72,10	5,81	6,73
			Exp.	69,91	5,42	7,07
MM8i	73	0,68	Teórico	73,34	6,59	6,11
			Exp.	72,64	6,89	5,98
PM5i	87	0,68	Teórico	72,10	5,81	6,73
			Exp.	69,13	5,43	5,96
PM8i	56	0,41	Teórico	73,34	6,59	6,11
			Exp.	70,81	6,10	5,24
MP5i	91	0,57	Teórico	72,10	5,81	6,73
			Exp.	70,28	6,12	6,69
MP8i	90	0,87	Teórico	73,34	6,59	6,11
			Exp.	73,28	6,76	6,02
PP5i	99	0,15	Teórico	72,10	5,81	6,73
			Exp.	71,09	5,81	6,43
PP8i	96	0,09	Teórico	73,34	6,59	6,11
			Exp.	71,31	7,02	6,07

Tabla 1.5: Síntesis de poli(éter amida)s en disolución a baja temperatura.

Polímero	Rendimiento %	η_{inh} (dl/g)	Análisis			
				C %	H %	N %
MM2O2	99	1,29	Teórico	68,90	5,30	6,69
			Exp.	68,84	5,28	6,61
MM2O2O2	99	1,01	Teórico	67,52	5,67	6,06
			Exp.	67,15	5,65	5,97
PM2O2	99	1,33	Teórico	68,90	5,30	6,69
			Exp.	68,63	5,08	6,54
PM2O2O2	99	0,89	Teórico	67,52	5,67	6,06
			Exp.	67,25	5,38	5,81
MP2O2	99	0,66	Teórico	68,90	5,30	6,69
			Exp.	68,67	5,26	6,57
MP2O2O2	99	2,37	Teórico	67,52	5,67	6,06
			Exp.	67,21	5,40	5,88
PP2O2	99	0,50	Teórico	68,90	5,30	6,69
			Exp.	68,71	5,09	6,57
PP2O2O2	98	1,55	Teórico	67,52	5,67	6,06
			Exp.	67,78	5,57	6,36

Tabla 1.6: Síntesis de poli(éter amida)s en disolución a baja temperatura.

Polímero	Rendimiento %	η_{inh} (dl/g)	Análisis			
				C %	H %	N %
MM5	99	0,80	Teórico	72,10	5,81	6,73
			Exp.	69,91	5,51	6,81
MM8	99	0,63	Teórico	73,34	6,59	6,11
			Exp.	71,95	7,00	6,37
PM5	99	0,80	Teórico	72,10	5,81	6,73
			Exp.	71,75	5,58	6,54
PM8	99	0,60	Teórico	73,34	6,59	6,11
			Exp.	73,32	6,98	6,24
MP5	99	1,85	Teórico	72,10	5,81	6,73
			Exp.	71,79	5,62	6,57
MP8	99	1,08	Teórico	73,34	6,59	6,11
			Exp.	73,53	6,29	6,00
PP5	99	0,14	Teórico	72,10	5,81	6,73
			Exp.	72,67	5,58	6,65
PP8	98	0,11	Teórico	73,34	6,59	6,11
			Exp.	72,75	6,33	6,29

RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN)

En las Fig. 1.3-1.5 (* = disolvente) y en las Tablas 1.7-1.12 se representan los espectros de ^1H y las asignaciones de señales de las diferentes unidades estructurales y protones presentes en todos los polímeros sintetizados. En RMN ^1H , el desplazamiento químico característico del protón amídico, entre 8,5 y 9 ppm, es función directa de la sustitución del anillo que proviene del ácido carboxílico, mientras que la posición de esta señal no se ve prácticamente afectada por la sustitución del anillo que soporta el grupo -NH-. Así, el protón amídico resuena a campo significativamente más bajo en los polímeros MM o MP que en los PM o PP (una diferencia mayor de 0,2 ppm).

Otra característica notoria es la gran influencia del resto flexible en los desplazamientos de los protones del anillo que soporta la amina. Cuando el segmento flexible es una secuencia oxietilénica en lugar de una secuencia metilénica, se produce la resonancia de alguno de los protones del anillo a campo más alto (Tablas 1.7-1.10). En la Fig. 1.6 se representan los dos anillos influenciados por la cadena alifática.

Los protones más cercanos a la cadena alifática son los *d*, *e* y *e'*, que a su vez son los que experimentan una mayor variación en los desplazamientos de los picos de resonancia en el paso de secuencias de polimetileno a oxietileno (aproximadamente 0,1 ppm). Este fenómeno se puede explicar por la mayor flexibilidad de la cadena oxietilénica causada por la mayor flexibilidad que presenta el enlace C-O-C frente al enlace C-C-C, lo que conduce a un mayor plegamiento del ovillo polimérico en los polímeros con las secuencias oxietilénicas, y por tanto, una influencia directa del oxígeno de la cadena sobre los protones accesibles de los anillos.

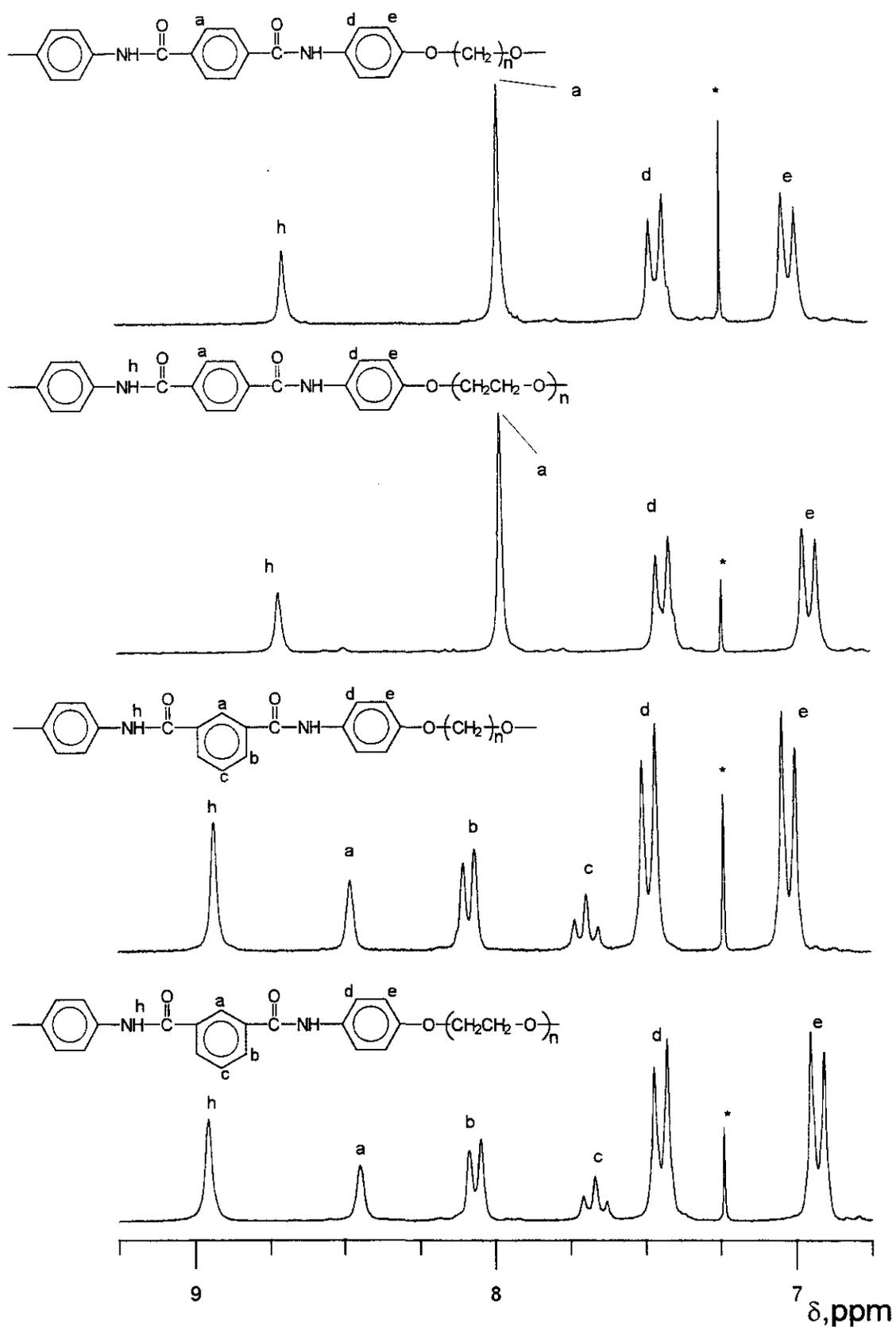


Figura 1.3: Espectros de RMN ¹H de la zona de aromáticos de los polímeros con estructuras PP y MP.

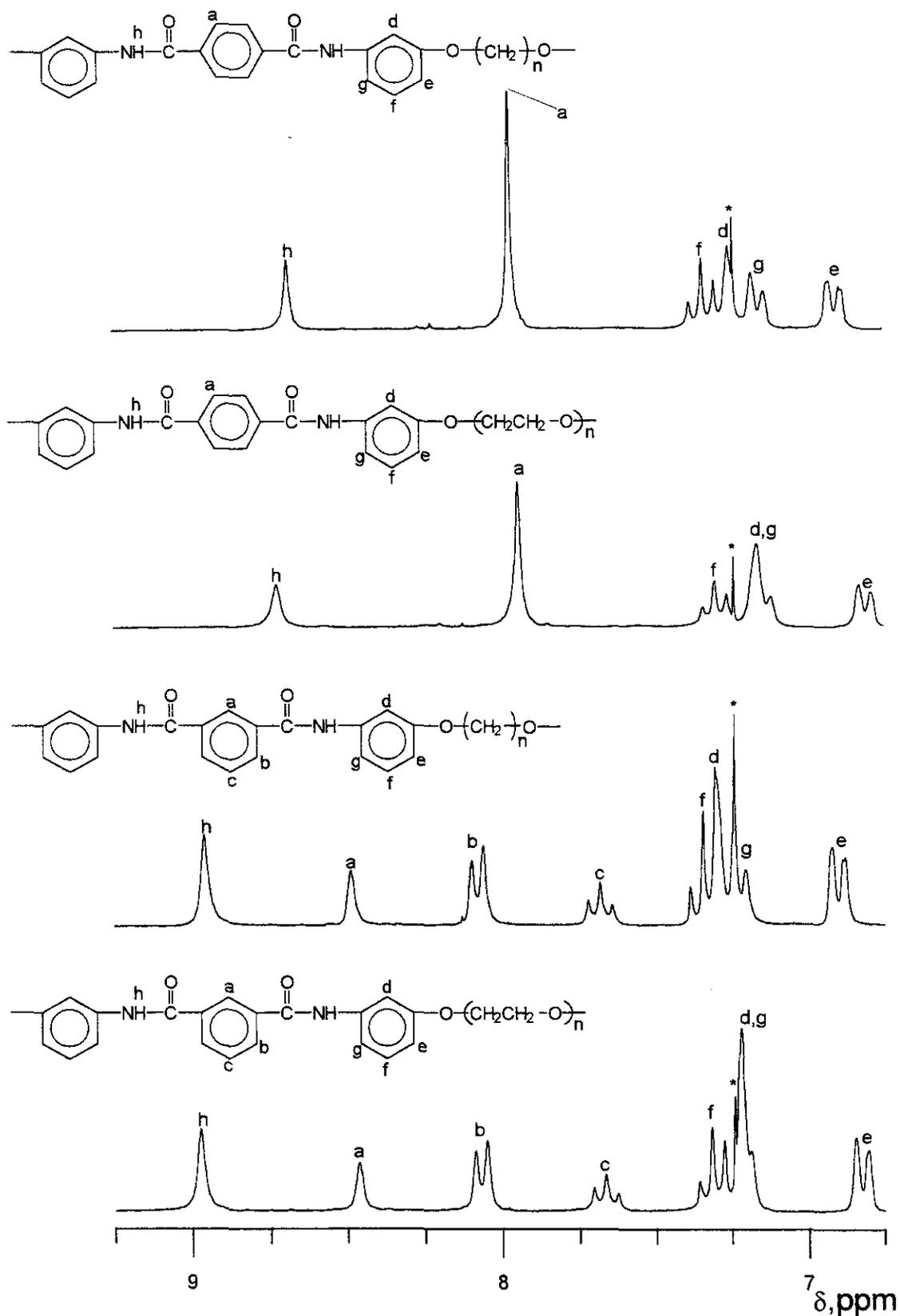


Figura 1.4: Espectros de RMN ^1H de la zona de aromáticos de los polímeros con estructuras PM y MM.

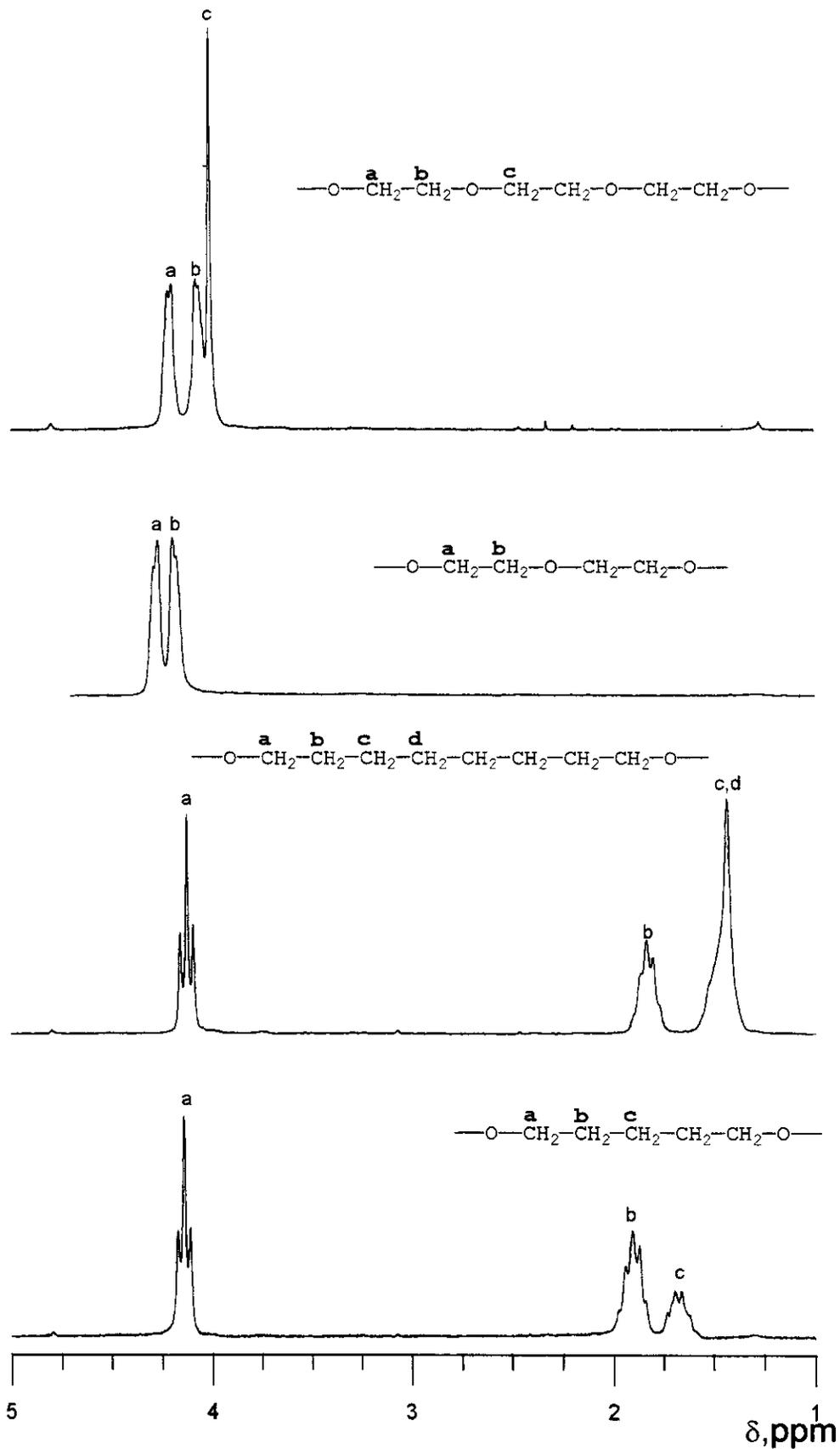


Figura 1.5: Espectros de RMN ^1H de la zona de alifáticos de los polímeros sintetizados.

Tabla 1.7: Desplazamiento químico de las señales de RMN ¹H aromáticas de los polímeros con secuencias MM.

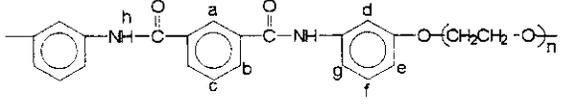
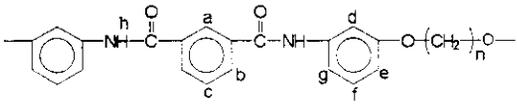
					
Protón	Desplazamiento químico (ppm)	Multiplicidad	Protón	Desplazamiento químico (ppm)	Multiplicidad
a	8,46	s	a	8,49	s
b	8,07	d	b	8,08	d
c	7,66	t	c	7,68	t
d	7,22	s	d	7,30	s
e	6,82	d	e	6,90	d
f	7,32	t	f	7,34	t
g	7,21	d	g	7,22	d
h	8,97	s	h	8,96	s

Tabla 1.8: Desplazamiento químico de las señales de RMN ¹H aromáticas de los polímeros con secuencias PM.

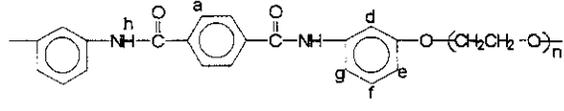
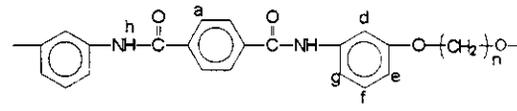
					
Protón	Desplazamiento químico (ppm)	Multiplicidad	Protón	Desplazamiento químico (ppm)	Multiplicidad
a	7,94	s	a	7,97	s
d	7,16	s	d	7,26	s
e	6,81	d	e	6,91	d
f	7,30	t	f	7,34	t
g	7,14	d	g	7,19	d
h	8,73	s	h	8,69	s

Tabla 1.9: Desplazamiento químico de las señales de RMN ¹H aromáticas de los polímeros con secuencias MP.

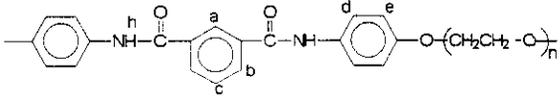
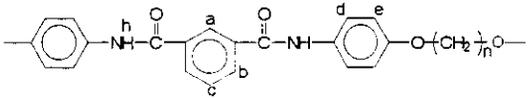
					
Protón	Desplazamiento químico (ppm)	Multiplicidad	Protón	Desplazamiento químico (ppm)	Multiplicidad
a	8,45	s	a	8,48	s
b	8,07	d	b	8,08	d
c	7,67	t	c	7,69	t
d	7,45	d	d	7,48	d
e	6,93	d	e	7,02	d
h	8,96	s	h	8,94	s

Tabla 1.10: Desplazamiento químico de las señales de RMN ¹H aromáticas de los polímeros con secuencias PP.

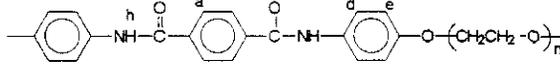
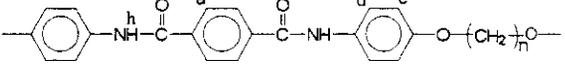
					
Protón	Desplazamiento químico (ppm)	Multiplicidad	Protón	Desplazamiento químico (ppm)	Multiplicidad
a	7,98	s	a	7,98	s
d	7,44	d	d	7,45	d
e	6,94	d	e	7,02	d
h	8,71	s	h	8,69	s

Tabla 1.11: Desplazamiento químico de las señales de RMN ¹H alifáticas de los polímeros con secuencias 2O2O2 y 2O2.

$\text{---O---CH}_2^{\text{a}}\text{---CH}_2^{\text{b}}\text{---O---CH}_2^{\text{c}}\text{---CH}_2\text{---O---CH}_2\text{---CH}_2\text{---O---}$			$\text{---O---CH}_2^{\text{a}}\text{---CH}_2^{\text{b}}\text{---O---CH}_2\text{---CH}_2\text{---O---}$		
Protón	Desplazamiento químico (ppm)	Multiplicidad	Protón	Desplazamiento químico (ppm)	Multiplicidad
a	4,21	d	a	4,26	d
b	4,06	d	b	4,19	d
c	3,99	s			

Tabla 1.12: Desplazamiento químico de las señales de RMN ¹H alifáticas de los polímeros con secuencias 8 y 5.

$\text{---O---CH}_2^{\text{a}}\text{---CH}_2^{\text{b}}\text{---CH}_2^{\text{c}}\text{---CH}_2^{\text{d}}\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---O---}$			$\text{---O---CH}_2^{\text{a}}\text{---CH}_2^{\text{b}}\text{---CH}_2^{\text{c}}\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---O---}$		
Protón	Desplazamiento químico (ppm)	Multiplicidad	Protón	Desplazamiento químico (ppm)	Multiplicidad
a	4,13	t	a	4,14	t
b	1,83	m	b	1,91	m
c	1,43	m	c	1,67	m
d	1,43	m			

Los protones *f* y *d'*, más lejanos, sólo varían alrededor de 0,02 ppm, y los *g* permanecen inalterados.

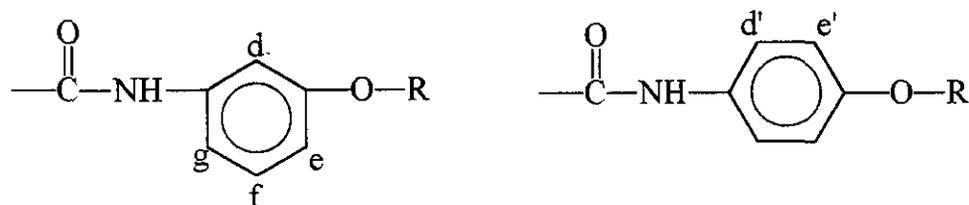


Figura 1.6: Claves para la interpretación de los desplazamientos de resonancia de ^1H en función de la secuencia flexible de los polímeros.

En los espectros de RMN ^{13}C , los picos característicos de los carbonos carbonílicos del grupo amida son poco sensibles a la sustitución de los anillos, resonando a campos ligeramente mayores en los polímeros con sustitución *para* en el anillo. En resonancia de ^{13}C no se ha observado influencia significativa de la cadena alifática en los desplazamientos de los carbonos aromáticos. La asignación de los carbonos aromáticos se realizó a partir de las tablas propuestas por Yoneyama⁶¹ para anillos aromáticos con sustituyentes amida. La asignación correcta se comprobó con experimentos DEPT y HETCOR. Los carbonos de las secuencias metilénicas y oxietilénicas se asignaron con experimentos HETCOR a partir de la asignación sencilla de los protones de estas cadenas en RMN ^1H , comprobándose la falta de coincidencia entre asignaciones reales y las propuestas por las tablas generales, basadas en aditividad de los desplazamientos químicos⁶². Los espectros característicos de RMN ^{13}C se encuentran representados en las Fig. 1.7 y 1.8 (* = disolvente) y los desplazamientos químicos de los carbonos en las Tablas 1.13 a 1.16. Como ejemplo ilustrativo se presenta el espectro HETCOR del polímero MP8 en la Fig. 1.9.

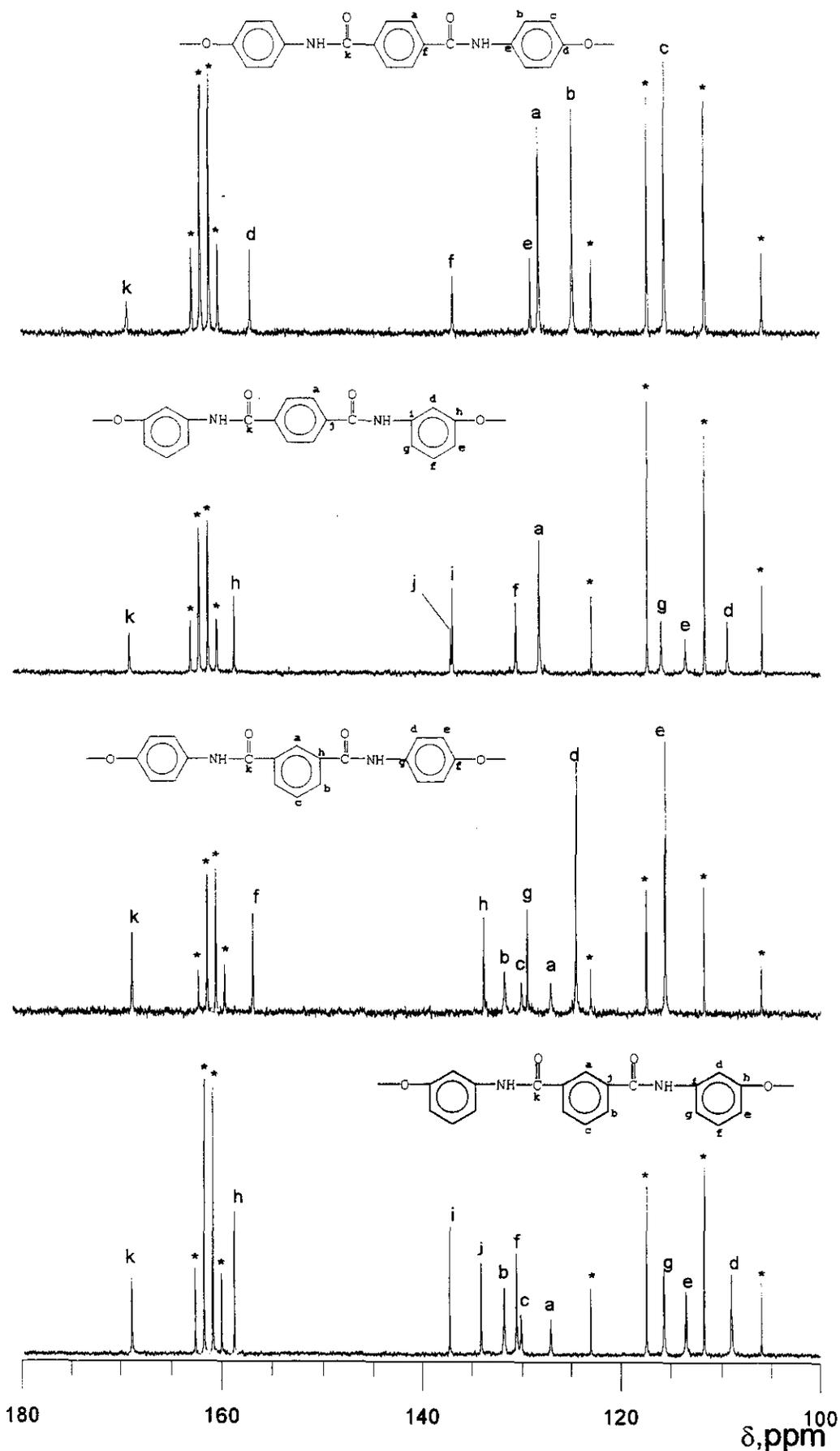


Figura 1.7: Espectros de RMN ^{13}C de la secuencia aromática de los polímeros sintetizados.

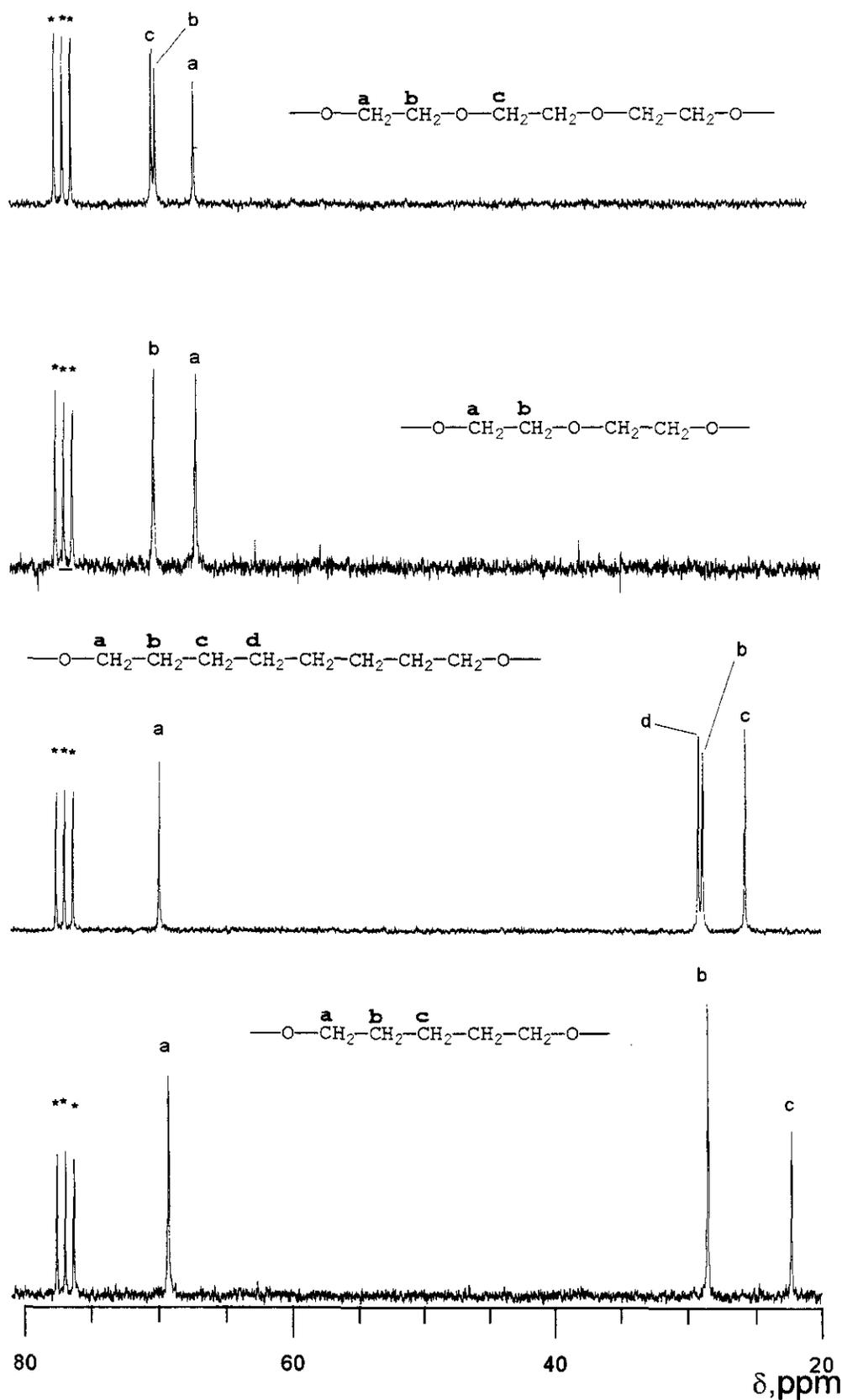


Figura 1.8: Espectros de RMN ^{13}C de la secuencia alifática de los polímeros sintetizados

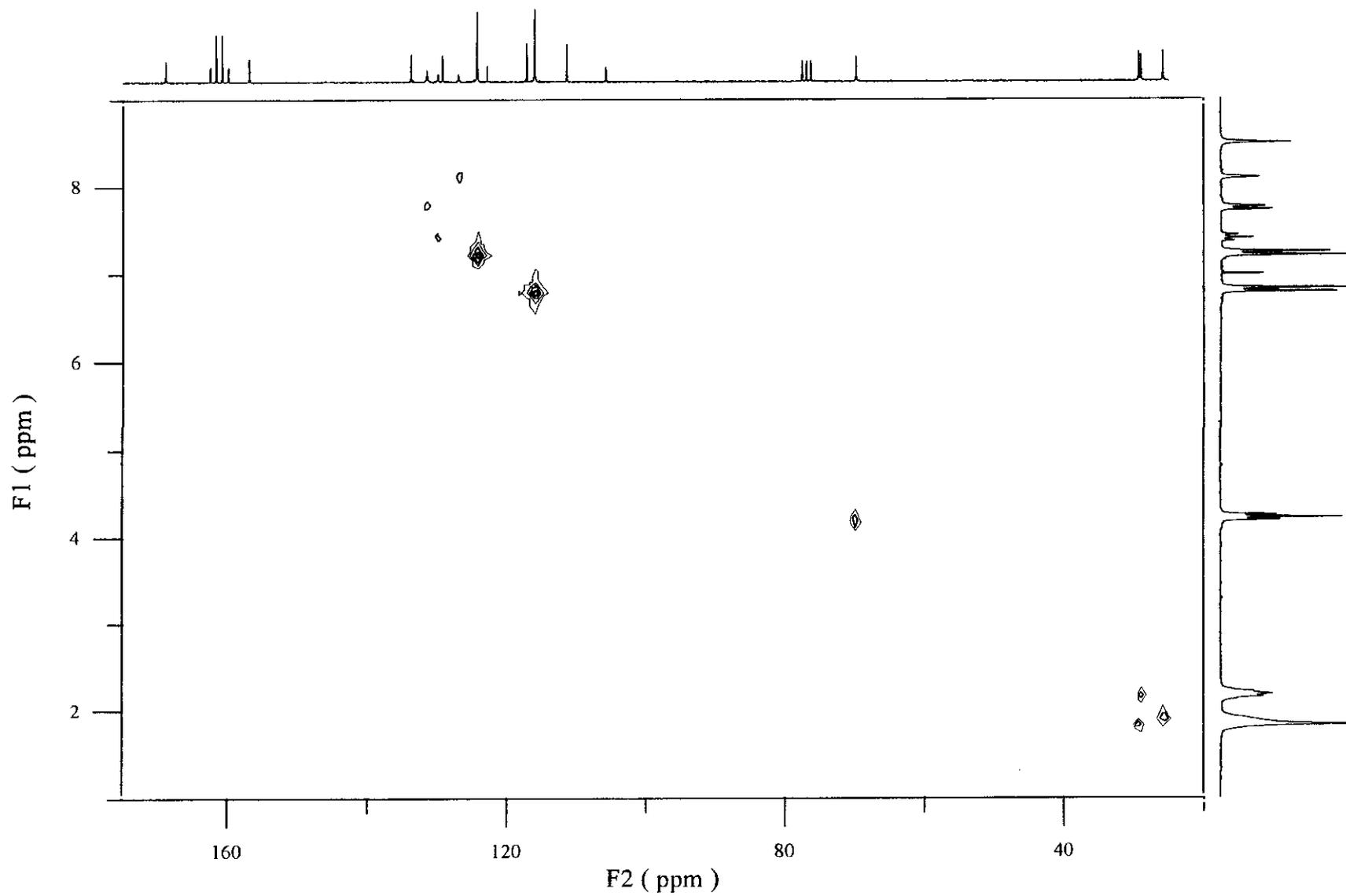


Figura 1.9: Espectro de correlación heteronuclear (HETCOR) del polímero MP8.

Tabla 1.13: Desplazamiento químico de las señales de RMN ¹³C aromáticas de los polímeros con secuencias PP y PM.

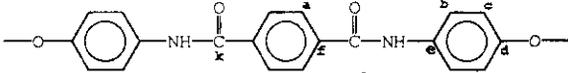
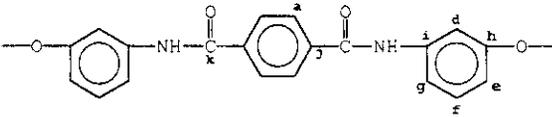
			
Carbono	Desplazamiento químico (ppm)	Carbono	Desplazamiento químico (ppm)
a	128,29	a	128,25
b	124,85	d	109,40
c	115,52	e	113,50
d	157,13	f	130,60
e	129,13	g	115,86
f	136,86	h	158,74
k	169,31	i	136,93
		j	137,11
		k	169,14

Tabla 1.14: Desplazamiento químico de las señales de RMN ¹³C aromáticas de los polímeros con secuencias MP y MM.

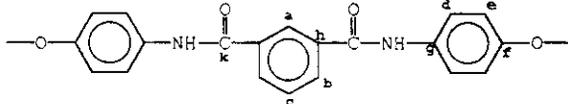
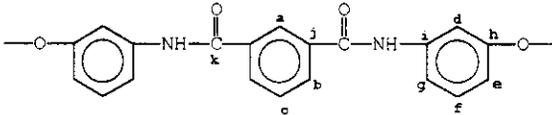
			
Carbono	Desplazamiento químico (ppm)	Carbono	Desplazamiento químico (ppm)
a	127,07	a	127,09
b	131,69	b	131,75
c	130,05	c	130,09
d	124,49	d	109,01
e	115,46	e	113,47
f	156,89	f	130,53
g	129,45	g	115,61
h	133,77	h	158,45
k	168,88	i	137,19
		j	134,06
		k	168,92

Tabla 1.15: Desplazamiento químico de las señales de RMN ¹³C alifáticas de los polímeros con secuencias 20202 y 202.

$\text{---O---}\overset{\text{a}}{\text{CH}_2}\text{---}\overset{\text{b}}{\text{CH}_2}\text{---O---}\overset{\text{c}}{\text{CH}_2}\text{---CH}_2\text{---O---CH}_2\text{---CH}_2\text{---O---}$		$\text{---O---}\overset{\text{a}}{\text{CH}_2}\text{---}\overset{\text{b}}{\text{CH}_2}\text{---O---CH}_2\text{---CH}_2\text{---O---}$	
Carbono	Desplazamiento químico (ppm)	Carbono	Desplazamiento químico (ppm)
a	67,24	a	67,21
b	70,08	b	70,21
c	70,33		

Tabla 1.16: Desplazamiento químico de las señales de RMN ¹³C alifáticas de los polímeros con secuencias 8 y 5.

$\text{---O---}\overset{\text{a}}{\text{CH}_2}\text{---}\overset{\text{b}}{\text{CH}_2}\text{---}\overset{\text{c}}{\text{CH}_2}\text{---}\overset{\text{d}}{\text{CH}_2}\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---O---}$		$\text{---O---}\overset{\text{a}}{\text{CH}_2}\text{---}\overset{\text{b}}{\text{CH}_2}\text{---}\overset{\text{c}}{\text{CH}_2}\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---O---}$	
Carbono	Desplazamiento químico (ppm)	Carbono	Desplazamiento químico (ppm)
a	70,09	a	69,35
b	28,91	b	28,61
c	25,76	c	22,34
d	29,20		

ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO (IR-FT)

Todos los espectros de infrarrojo de los polímeros sintetizados presentan las bandas características de los grupos funcionales presentes y las vibraciones de esqueleto correspondientes.

Se observa la banda de tensión del grupo N-H a 3300 cm^{-1} , la banda de tensión del grupo C=O (amida I) a 1650 cm^{-1} , la de flexión del grupo NH (amida II) a 1540 cm^{-1} y en algunos casos, la tensión del grupo C-N (amida III) a 1300 cm^{-1} .

A 3065 cm^{-1} se observa la vibración de tensión de Ar-H y a 1600 y 1500 cm^{-1} las bandas de vibración de los anillos aromáticos debidas a la presencia de dobles enlaces conjugados. La intensidad de las bandas a 1600 y 1500 cm^{-1} es función directa del tipo de sustitución del anillo -HN-Ar-O-. En la sustitución *1,3* ambas bandas son intensas y de intensidad similar. En la sustitución *1,4* la banda a 1600 cm^{-1} es débil y la presente a 1500 cm^{-1} es muy intensa y aguda, más que en la sustitución *1,3*.

Las bandas de tensión asimétrica de C-H en los $-\text{CH}_2-$ y las de tensión simétrica del mismo grupo se observan a 2930 y 2870 cm^{-1} respectivamente.

En los polímeros con secuencias oxietilénicas, la vibración de tensión asimétrica del grupo C-O-C en la cadena saturada, aparece entre 1125 y 1140 cm^{-1} . La vibración de tensión asimétrica del grupo Ar-O-C se encuentra localizada en una envolvente de diferentes bandas difíciles de asignar entre 1245 y 1270 cm^{-1} . La banda de tensión simétrica del grupo Ar-O-C se localiza entre 1040 y 1060 cm^{-1} .

Como ejemplo ilustrativo se representan en la Fig. 1.10 los espectros de infrarrojo de la serie de polímeros con la secuencia alifática de 5 metilenos: MM5, PM5, MP5, PP5.

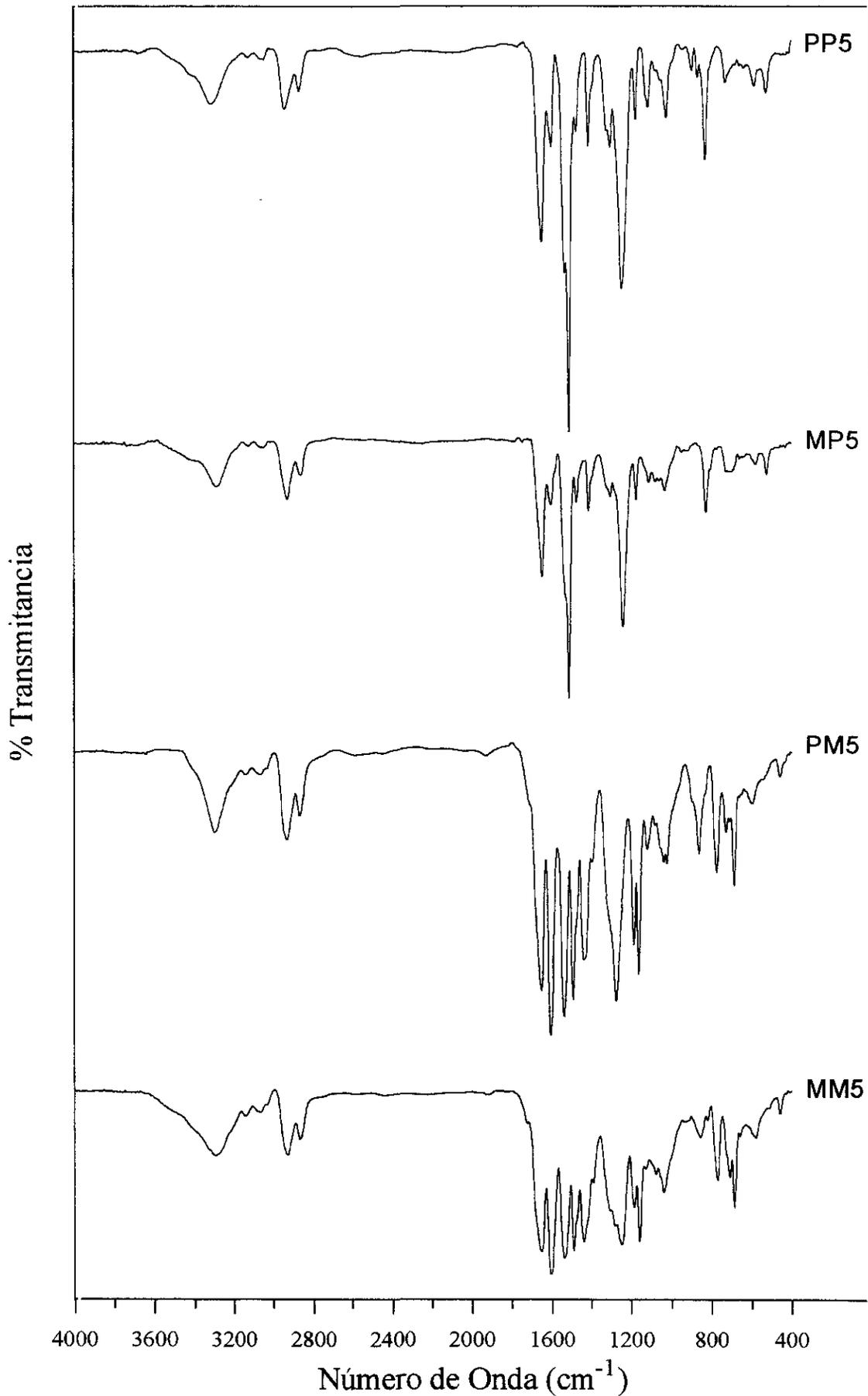


Figura 1.10: Espectros de infrarrojo de los polímeros de la serie 5.

PESOS MOLECULARES Y DISTRIBUCIÓN DE PESOS MOLECULARES DE POLÍMEROS

La distribución de pesos moleculares en un polímero tiene una gran influencia en sus propiedades y el conocimiento de la curva de distribución es fundamental para la caracterización completa de éste. Una forma rápida de caracterizar esta distribución es la cromatografía de permeación en geles (GPC)^{63,64}. Se utilizan geles altamente entrecruzados y mecánicamente estables, que presentan una distribución efectiva de tamaños de poro adecuada para la correcta separación de las distintas fracciones de polímero en función de su volumen molecular en disolución⁶⁵ (volumen hidrodinámico).

La separación depende mayoritariamente de dos factores:

- Exclusión por tamaños únicamente.
- Dispersión, controlada por difusión molecular, que da lugar a un ensanchamiento artificial de la distribución de pesos moleculares.

En la separación única por tamaños, las moléculas mayores, que ocupan un mayor volumen efectivo en disolución, se excluyen de los poros más pequeños en el gel y pasan rápidamente por los canales que existen entre las partículas de éste, y por tanto, son eluidas las primeras en las columnas. A medida que disminuye el tamaño de las moléculas de polímero, aumenta la probabilidad de difusión de éstas en los distintos poros y canales del gel por lo que se produce un aumento en el tiempo de retención.

Se debe elegir un juego de columnas con unos tamaños de poro adecuados para que el volumen de las distintas fracciones de polímero esté comprendido entre dos posibles situaciones

límite:

- Exclusión total
- Permeación total,

que delimitan el tamaño máximo y mínimo de volumen molecular separable en fracciones por GPC.

Para el análisis de las muestras se pueden construir curvas de calibración universal⁶⁶, que relacionan el volumen de retención (VR) con el peso molecular, al suponer que el volumen hidrodinámico de una macromolécula se puede representar por el producto del peso molecular por la viscosidad intrínseca ($[\eta]$), y por lo tanto:

$$\log [\eta]_p M_p = \log [\eta]_m M_m \quad (p=\text{patrón}, m=\text{muestra})$$

A su vez, la viscosidad intrínseca se puede relacionar con el peso molecular a partir de la ecuación de Mark-Houwink-Sakurada^{67,68,69,70} (ecuación viscosimétrica):

$$[\eta] = K M^\alpha$$

donde K y α son constantes específicas para cada sistema temperatura-polímero-disolvente. Por tanto, si se dispone de estas constantes para patrones y muestras, se puede relacionar el peso molecular de los patrones y muestras a partir de la curva de calibración universal:

$$[\eta]_p = K_p M_p^{\alpha_p} \quad , \quad [\eta]_m = K_m M_m^{\alpha_m}$$

$$\log M_m = \frac{1}{1 + \alpha_m} \log \left[\frac{K_p}{K_m} \right] + \frac{1 + \alpha_p}{1 + \alpha_m} \log M_p$$

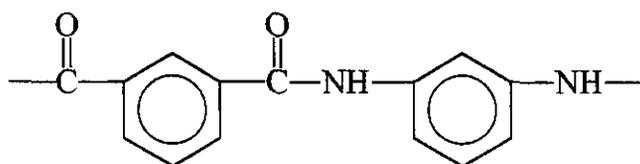
Como para la mayoría de los polímeros de nueva síntesis se desconoce generalmente la ecuación de Mark-Houwink-Sakurada, las columnas se calibran habitualmente con patrones convencionales típicos, admitiendo que a iguales pesos moleculares de patrones y muestras les corresponden los mismos volúmenes hidrodinámicos.

La ausencia de patrones comerciales con características estructurales y químicas comunes a las muestras de este trabajo, hace imposible suponer un comportamiento similar en disolución

para los patrones y para las muestras. Tomando como referencia un patrón común como el poliestireno, se calcularon unos \bar{M}_n del orden de 2×10^5 g/mol, valores que se encuentran muy por encima de los pesos moleculares reales máximos que se alcanzan en polímeros de condensación (máximo $\bar{M}_n = 1 \times 10^4$ g/mol). Una posibilidad de estimar pesos moleculares es el empleo de una ecuación viscosimétrica general para poliamidas aromáticas propuesta por Burke⁷¹,

$$[\eta] = 2,6 \cdot 10^{-4} M_w^{0,77}$$

en la que conociendo la viscosidad intrínseca de una muestra⁷² se calculan pesos moleculares aproximados. Mediante este cálculo se obtiene una referencia aproximada de los rangos de pesos moleculares, pero no se obtiene información sobre polidispersidad. Ante la ausencia de patrones con unas características estructurales y químicas comunes a las muestras de este trabajo y la imposibilidad de suponer para patrones usuales (poliestireno, polióxido de propileno ...) un comportamiento similar de éstos frente a las muestras en disolución, se decidió calibrar las columnas con poli(*m*-fenilenoisofalamida) (MPIA), una poliamida aromática no demasiado rígida similar a los polímeros en estudio.



poli(*m*-fenilenoisofalamida)

Se sintetizó MPIA en disolución a baja temperatura y se fraccionó posteriormente con el sistema DMA(5% LiCl)/Dioxano, obteniendo cinco fracciones de MPIA de viscosidades intrínsecas comprendidas entre 0,2 y 2,0 dl/g. Conocida la ecuación viscosimétrica de este polímero⁷³,

$$[\eta] = 3,7 \cdot 10^{-4} M_w^{0,73}$$

se obtuvo el peso molecular promedio en peso (\bar{M}_w) de cada fracción. Se supuso que \bar{M}_w de los

patrones coincidía con el peso molecular en el pico de elución (\bar{M}_p). El error cometido en esta aproximación es muy pequeño al tratarse de fracciones con una distribución de pesos moleculares muy estrecha. Como resultado se obtiene una curva de calibrado de pesos moleculares frente a volúmenes de elución que se ajusta a un polinomio de grado dos.

En la Fig. 1.11 se representa un ejemplo genérico del resultado volumen de elución-respuesta del detector. A partir de esta curva y de la curva de calibrado se obtienen los pesos moleculares y su distribución (Fig. 1.12).

$$\text{Respuesta Detector} = f(\text{Volumen elución}) \xrightarrow[\text{Calibrado}]{\text{Curva}} \text{Fracción en Peso} = f(\text{Peso Molecular})$$

$$\text{Fracción en Peso} = f(\text{Peso Molecular}) \longrightarrow \text{Mw, Mn, Dispersidad}$$

Los resultados de los análisis se exponen en las Tablas 1.17 y 1.18 y se pueden deducir como principales conclusiones:

- Los polímeros sintetizados por reacción interfacial y en disolución presentan pesos moleculares buenos o muy buenos para este tipo de polímeros.

- Las polidispersidades (\bar{M}_w/\bar{M}_n) son bajas, lo que viene favorecido por la eliminación de colas de bajo peso molecular por lavado o extracción.

- Como era de esperar, la polidispersidad de los polímeros sintetizados por vía interfacial es mayor, por regla general, que la que presentan los sintetizados en disolución: la polidispersidad media en disolución es de 1,6 y en polimerización interfacial es de 2,5 (aproximadamente un 60% más). Como ejemplo, se representan en la Fig. 1.13 las curvas de elución (volumen de elución frente a respuesta) del polímero MM2O2, obtenido por vía interfacial y en disolución. El ensanchamiento de las curvas de distribución en polimerización interfacial se debe, al menos en parte, a la rápida disminución de la velocidad de polimerización que experimenta el sistema con la precipitación del polímero y al consiguiente crecimiento de especies de bajo peso molecular en los intersticios del polímero previamente precipitado. Por lo general, las curvas obtenidas a partir de polímeros en disolución presentan distribuciones unimodales simples, mientras que las obtenidas a partir de polímeros sintetizados por vía interfacial son complejas y no se ajustan bien a ningún tipo concreto de distribución.

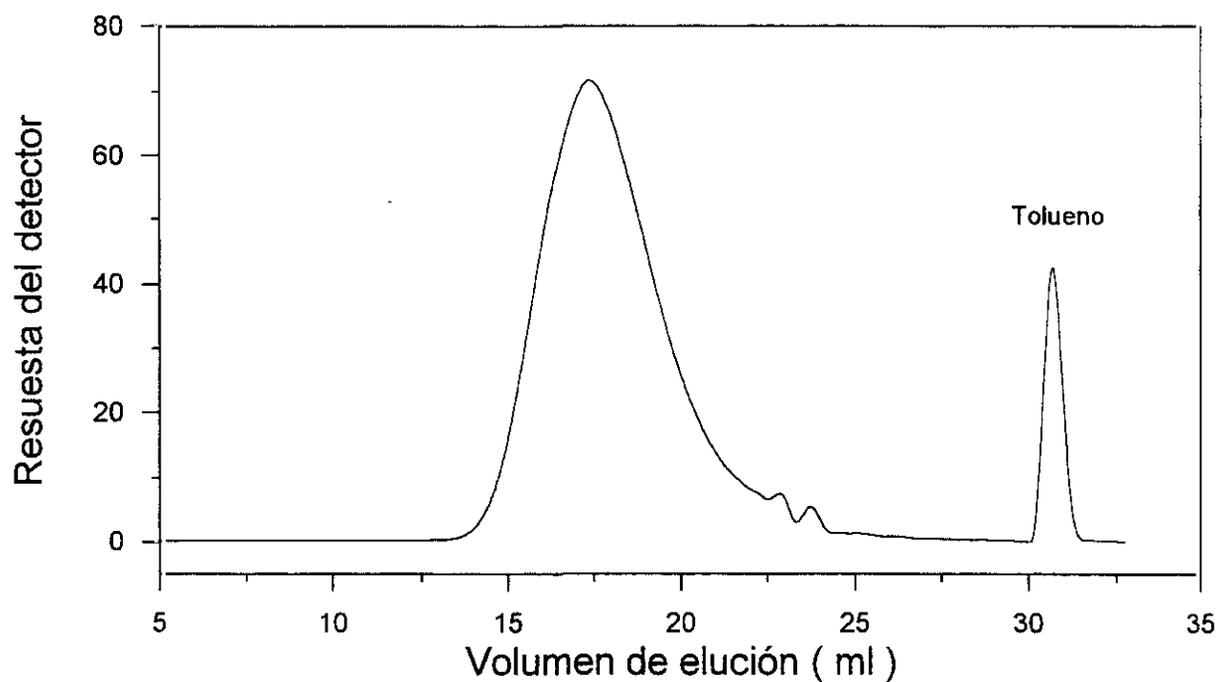


Figura 1.11: Diagrama Volumen de elución-Respuesta del detector para el polímero MM2O2d.

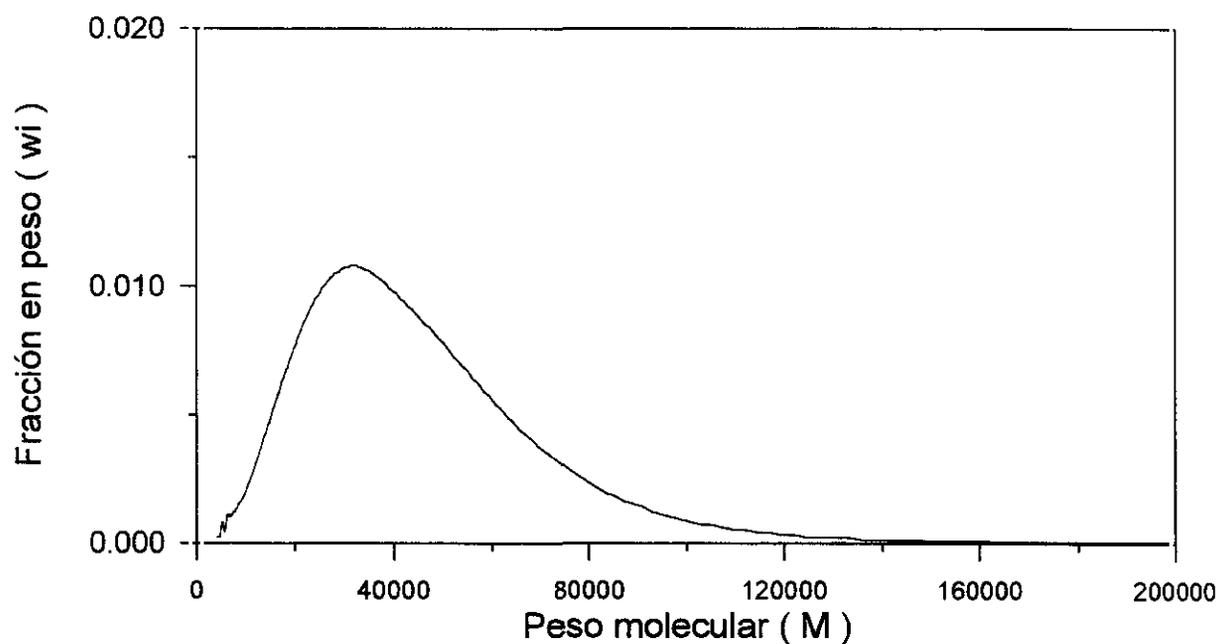


Figura 1.12: Representación del peso molecular frente a la fracción en peso del polímero MM2O2d.

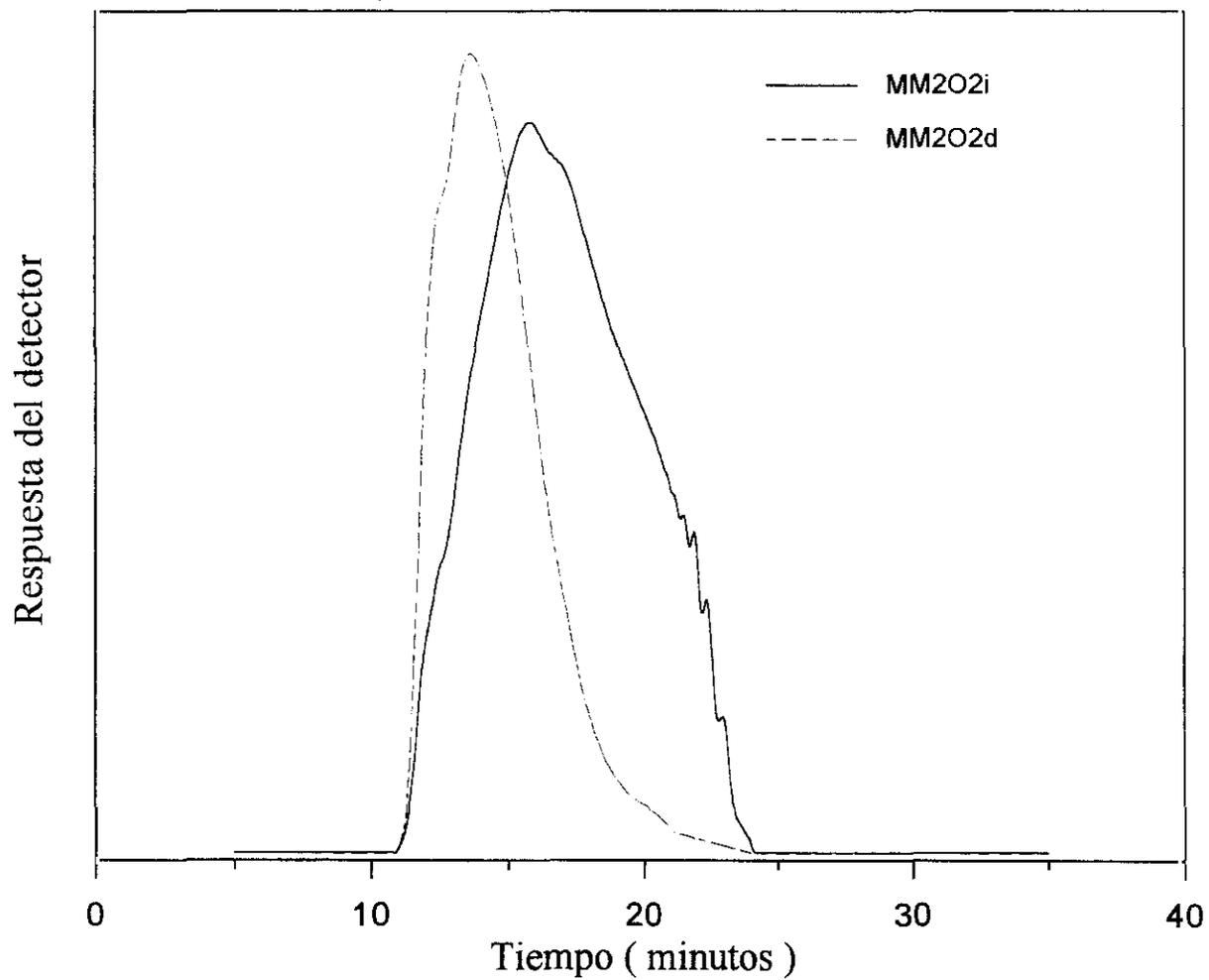


Figura 1.13: Diagramas de elución del polímero MM2O2 obtenido por vía interfacial y en disolución a baja temperatura.

Tabla 1.17: Pesos moleculares, polidispersidad y viscosidad inherente de polímeros obtenidos por vía interfacial.

Polímero	\bar{M}_n	\bar{M}_w	\bar{M}_w/\bar{M}_n	η_{inh}
MM2O2i	25000	67500	2,7	0,93
PM2O2i	20500	51000	2,5	1,24
MP2O2i	18000	66500	3,7	1,10
PP2O2i	*	*	*	0,56
MM2O2O2i	26000	56500	2,2	0,65
PM2O2O2i	16500	56500	3,4	0,99
MP2O2O2i	22000	64500	3,0	1,69
PP2O2O2i	*	*	*	0,83

Polímero	\bar{M}_n	\bar{M}_w	\bar{M}_w/\bar{M}_n	η_{inh}
MM5i	30000	70500	2,3	1,28
PM5i	16000	32000	2,0	0,68
MP5i	23500	37000	1,6	0,57
PP5i	*	*	*	*
MM8i	16500	37500	2,3	0,68
PM8i	13500	30000	2,2	0,41
MP8i	31500	50500	1,6	0,87
PP8i	*	*	*	*

* Insoluble en el disolvente utilizado

Tabla 1.18: Pesos moleculares, polidispersidad y viscosidad inherente de polímeros obtenidos en disolución a baja temperatura.

Polímero	\bar{M}_n	\bar{M}_w	\bar{M}_w/\bar{M}_n	η_{inh}
MM2O2d	93000	122000	1,3	1,29
PM2O2d	77000	108500	1,4	1,33
MP2O2d	26500	43000	1,6	0,66
PP2O2d	*	*	*	0,50
MM2O2O2d	24000	42000	1,8	1,01
PM2O2O2d	24500	54000	2,2	0,89
MP2O2O2d	92500	127000	1,4	2,37
PP2O2O2d	*	*	*	1,55

Polímero	\bar{M}_n	\bar{M}_w	\bar{M}_w/\bar{M}_n	η_{inh}
MM5d	36000	71000	2,0	0,8
PM5d	31500	50000	1,6	0,8
MP5d	80000	109500	1,4	1,85
PP5d	*	*	*	*
MM8d	23000	41000	1,8	0,63
PM8d	21000	35000	1,7	0,60
MP8d	2800	45000	1,6	1,08
PP8d	*	*	*	*

* Insoluble en el disolvente utilizado

CAPÍTULO SEGUNDO

DETERMINACIÓN DE PROPIEDADES

INTRODUCCIÓN

Una vez sintetizados y caracterizados, los polímeros que se describen en esta memoria fueron evaluados por sus principales propiedades físicas, en particular sus propiedades térmicas, cristalinidad, propiedades mecánicas, propiedades dinamomecánicas, propiedades dieléctricas, solubilidad y capacidad de absorción de agua.

La evaluación de las propiedades térmicas es imprescindible para definir a los polímeros orgánicos como materiales. No hay que olvidar que la mayoría de los polímeros técnicos funden por debajo de los 200-250°C, y que muchos de ellos descomponen a temperaturas muy inferiores. Por ello, la determinación de las temperaturas de transición vítrea y de las temperaturas de fusión es necesaria y permite, junto con el valor de las temperaturas iniciales de descomposición, conocer el comportamiento térmico y las condiciones en las que el material podría ser procesado, y cual es su *nivel térmico* o los valores máximos de temperatura en servicio.

Las propiedades mecánicas, como las térmicas, dependen fundamentalmente de la composición química y del peso molecular. Además, los materiales poliméricos presentan un comportamiento mecánico singular por su carácter viscoelástico. Actualmente se pueden determinar con un sólo experimento valores del módulo elástico, elongación y resistencia a tracción (carga de rotura en tracción), que desde un punto de vista comparativo, pueden definir los niveles de resistencia mecánica de los polímeros que estudiamos. Por ello, éstos son los valores que se han medido en nuestro caso, a partir de muestras de polímero en forma de películas relativamente delgadas. Dado que nuestro objetivo no ha sido hacer un estudio exhaustivo de propiedades mecánicas nos hemos limitado a medidas de tracción, a la misma temperatura y sobre muestras, en principio, esencialmente amorfas.

La determinación de las propiedades dieléctricas permite conocer el comportamiento

microscópico y macroscópico de los materiales frente a un campo eléctrico alterno, dando cuenta de las propiedades del polímero como conductor y como aislante, así como de las características y movimientos locales a los que dan lugar los dipolos presentes en la estructura del polímero ante la presencia de un campo eléctrico. Las poliamidas tienen aplicaciones como aislantes por su nivel superior de resistencia térmica, aunque por su carácter polar y por su tendencia a absorber agua no se las puede considerar como materiales especialmente recomendados para este tipo de aplicaciones.

Mediante el estudio de las propiedades dinamomecánicas de los materiales se obtiene información sobre los movimientos locales y generales de las macromoléculas ante un esfuerzo o deformación variable, que macroscópicamente se traduce en el conocimiento del amortiguamiento mecánico. Tanto la espectroscopía dieléctrica como la dinamomecánica son técnicas complementarias que junto con las medidas mecánicas dan información de movimientos moleculares, locales o cooperativos, que se pueden relacionar con la estructura química.

La solubilidad y absorción de agua se han determinado con el fin de conocer las posibilidades de procesado y aplicación, en particular como membranas semipermeables para el tratamiento de disoluciones acuosas. Relacionada con la solubilidad está la capacidad o facilidad para cristalizar de estos polímeros, y en este sentido se han hecho también algunas determinaciones cualitativas del grado de cristalinidad que pueden desarrollar en función de la composición química, del método de síntesis empleado y del tratamiento térmico (templado) de las muestras.

Por otra parte, se ha evaluado la importancia de la absorción de agua en el comportamiento mecánico de las poliamidas, la influencia en relajaciones locales vítreas y la depresión importante que se produce en la T_g .

EXPERIMENTAL

Las medidas calorimétricas se realizaron con un calorímetro diferencial de barrido Perkin-Elmer DSC-7. Se utilizaron muestras en forma de polvo de 5-10 mg que se encapsularon en portamuestras de aluminio. Las medidas se realizaron bajo flujo de nitrógeno y a una velocidad de calentamiento de 20°C/minuto. El calibrado de temperatura y entalpía se realizó con patrones de indio y zinc. Las medidas de transición vítrea (T_g) se realizaron a partir de la curva, en un segundo ciclo de calentamiento, tomando como T_g la temperatura del punto medio (1/2 ΔC_p) del intervalo limitado por las tangentes antes y después de los cambios de capacidad calorífica con el incremento de la temperatura^{74,75}.

Los análisis termogravimétricos se realizaron en una termobalanza Perkin-Elmer TGA-7. Las medidas dinámicas se realizaron a una velocidad de calentamiento de 10°C/min bajo flujo de nitrógeno. La temperatura inicial de pérdida de peso (T_d) se determinó a partir de la intersección de las tangentes antes y después de la pérdida inicial de peso. Las medidas isotermas se realizaron a 400, 425 y 450°C, manteniendo las muestras a 150°C durante cinco minutos y calentando seguidamente a 200°C/min hasta la temperatura de ensayo.

Los diagramas de difracción de Rayos X se registraron en un difractómetro Rigaku Geigerflex D/max con un generador de ánodo rotatorio kW RU-200, empleando la radiación K_α del Cu filtrada con un filtro de Ni. Los difractogramas se realizaron en un intervalo de 2θ entre 2 y 35° a una velocidad de barrido de 1°/min. Las muestras se prepararon a partir de polvo, por presión, hasta lograr una superficie homogénea.

Las propiedades mecánicas se midieron en un equipo Instron 4204 a 20°C y 50% de humedad. Se usaron probetas de 5 x 30 mm y espesor variable entre 10 y 90 μm, aplicando una velocidad de estirado inicial de 2 mm/min, aumentando a 5 mm/min cuando el desplazamiento

superaba los 0,61 mm.

Las propiedades dinamomecánicas de los polímeros se llevaron a cabo en un Analizador Térmico Dinamomecánico de Polymer Laboratories DMTA MKII, midiendo el módulo elástico complejo a varias frecuencias en función de la temperatura. El módulo complejo, el módulo de pérdida y el de almacenamiento de cada muestra fueron determinadas a las frecuencias de 3, 10 y 30 Hz, realizando dos barridos de temperatura (desde -140 hasta 180°C y de 40 a 180°C) a una velocidad de calentamiento de 2°C/min. Las dimensiones de la muestra oscilaron entre 10-14 mm de longitud y 0,1-0,3 mm² de sección.

Las medidas de la permitividad dieléctrica compleja se realizaron en un analizador de impedancias Hewlett-Packard HP4192A en un rango de frecuencias de 10³-10⁶ Hz. Las muestras que se usaron fueron filmes circulares metalizados con oro de 3 cm de diámetro y un espesor aproximado de 100 µm. El control de temperatura se llevó a cabo en un criostato con un error de medida de ±0,1°C.

El estudio de solubilidad de los polímeros sintetizados se llevó a cabo mezclando de 20 a 30 mg de polímero pulverulento y 1 ml de disolvente. Se mantuvo la agitación en la mezcla a temperatura ambiente durante 24 horas observando si hubiera disolución. En caso contrario se calentó la mezcla hasta el punto de ebullición del disolvente, observando la posible disolución total, parcial, hinchamiento o insolubilidad.

Las medidas de absorción de agua se determinaron en situaciones controladas de temperatura y humedad (20°C y humedad ambiental del 65% correspondiente a la atmósfera en equilibrio con una disolución saturada de NaNO₂).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

PROPIEDADES TÉRMICAS

Los polímeros en estudio se han caracterizado térmicamente por calorimetría diferencial de barrido (DSC) y por análisis termogravimétrico (TGA).

Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Mediante el estudio de los polímeros por DSC se han obtenido las temperaturas de transición vítrea (T_g) y las de fusión (T_m). La mayoría de los polímeros sintetizados son semicristalinos y presentan, por lo tanto, una o más endotermas de fusión y en algunos casos, también se registran exotermas de cristalización en el barrido de temperaturas. Como ejemplo se representan los registros de los polímeros PM8i y MM2O2O2i en la Fig. 2.1.

Los resultados experimentales obtenidos en la caracterización térmica se recogen en las Tablas 2.1 y 2.2. El intervalo de temperaturas de transición vítrea medido para todos los polímeros va desde 110 a 150°C, que, como era de esperar, es intermedio entre los valores de T_g de poliamidas alifáticas y aromáticas convencionales. Los factores que afectan a la T_g están relacionados con la energía que se requiere para mantener las cadenas poliméricas en movimiento, y por tanto, dependen de la facilidad de rotación en torno a los enlaces de la cadena. La flexibilidad de la cadena, la estructura molecular (efectos estéricos), la frecuencia e intensidad de enlaces secundarios y el peso molecular son la base de la interpretación de las variaciones de T_g en los polímeros de esta memoria.

Al aumentar la longitud de la secuencia alifática aumenta la flexibilidad de la cadena, disminuye la frecuencia de enlaces por puente de hidrógeno y la densidad de energía cohesiva, y por lo tanto, disminuye la T_g de forma significativa, como se observa en la Fig. 2.2. Esta variación

se hace más patente en los polímeros sintetizados en disolución debido a la mayor homogeneidad de los polímeros obtenidos y la menor presencia de especies irregulares de bajo peso molecular, inherentes a la polimerización interfacial. La presencia o no de oxígenos en la cadena flexible no tiene influencia en la T_g, obteniéndose prácticamente los mismos valores para secuencias metilénicas y oxietilénicas.

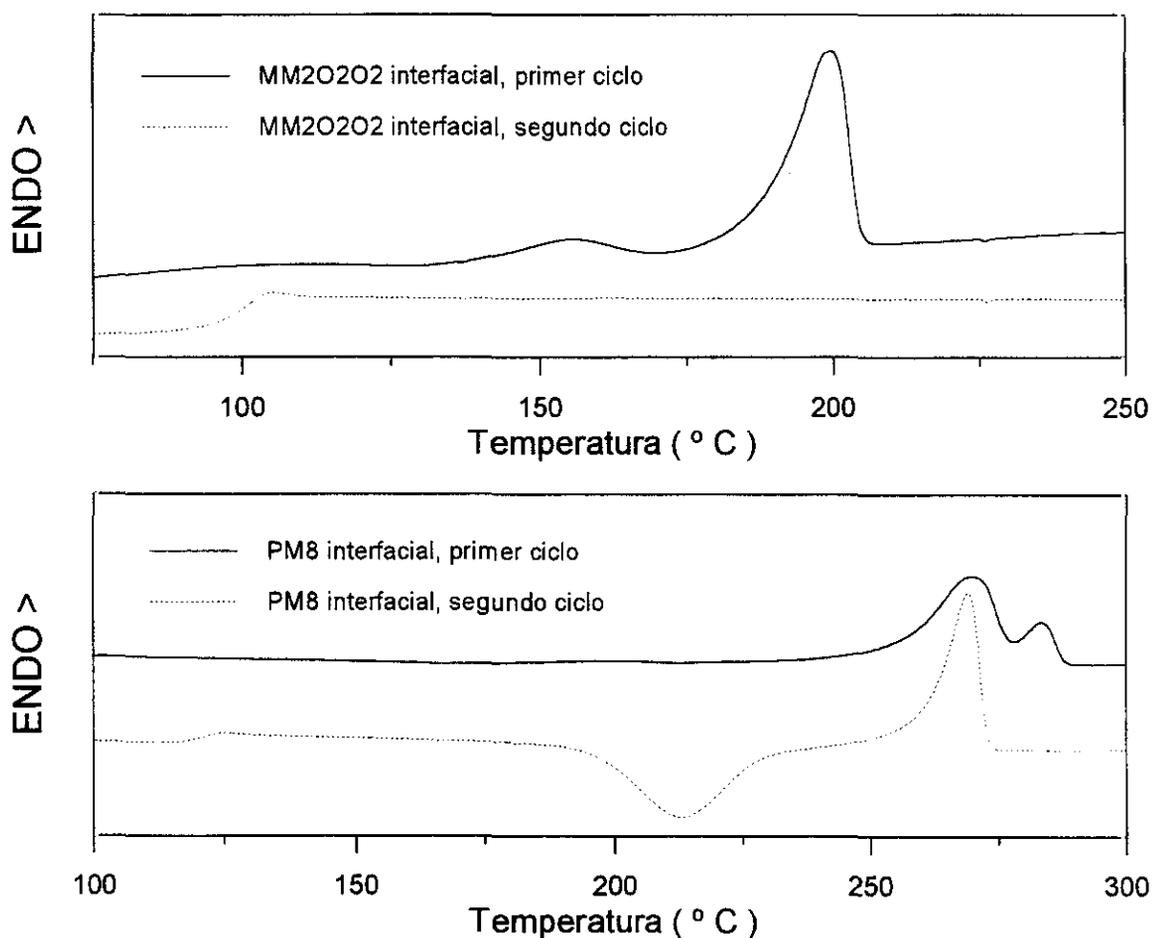


Figura 2.1: DSC de los polímeros MM2O2O2i y PM8i.

Tabla 2.1: Propiedades térmicas de polímeros sintetizados por vía interfacial.

Polímero	Tg	Tm^{&}	Td[#]	residuo % (a 700°C)
MM2O2i	131	170	435	34
PM2O2i	130	273	440	33
MP2O2i	145	320	440	27
PP2O2i	\$	416	445	27
MM2O2O2i	110	207	445	30
PM2O2O2i	101	265	440	32
MP2O2O2i	122	292	440	28
PP2O2O2i	*	416	430	28

Polímero	Tg	Tm^{&}	Td[#]	residuo % (a 700°C)
MM5i	137	180	445	35
PM5i	130	275	440	35
MP5i	132	341	445	31
PP5i	\$	434	460	30
MM8i	117	201	445	23
PM8i	120	284	440	29
MP8i	119	320	440	27
PP8i	*	430	455	29

&: Pico de la endoterma que aparece a más alta temperatura.

#: Temperatura inicial de descomposición.

*: descompone tras fundir en el primer barrido, por lo que no se pudo efectuar un segundo barrido para observar la Tg.

\$: No se observa Tg en el segundo barrido debido a la alta cristalinidad de la muestra.

Tabla 2.2: Propiedades térmicas de polímeros sintetizados en disolución.

Polímero	Tg	Tm^{&}	Td[#]	residuo % (a 700°C)
MM2O2d	126	--	440	32
PM2O2d	140	254	435	30
MP2O2d	155	329	440	30
PP2O2d	\$	d	450	30
MM2O2O2d	111	192	440	28
PM2O2O2d	116	270	435	33
MP2O2O2d	129	293	435	29
PP2O2O2d	*	423	445	30

Polímero	Tg	Tm^{&}	Td[#]	residuo % (a 700°C)
MM5d	125	--	425	38
PM5d	135	285	430	36
MP5d	155	324	440	34
PP5d	\$	414	450	29
MM8d	117	--	445	30
PM8d	122	290	435	38
MP8d	128	326	435	32
PP8d	*	439	450	30

&: Pico de la endoterma que aparece a más alta temperatura.

#: Temperatura inicial de descomposición.

*: descompone tras fundir en el primer barrido, por lo que no se pudo efectuar un segundo barrido para observar la Tg.

\$: No se observa Tg en el segundo barrido debido a la alta cristalinidad de la muestra

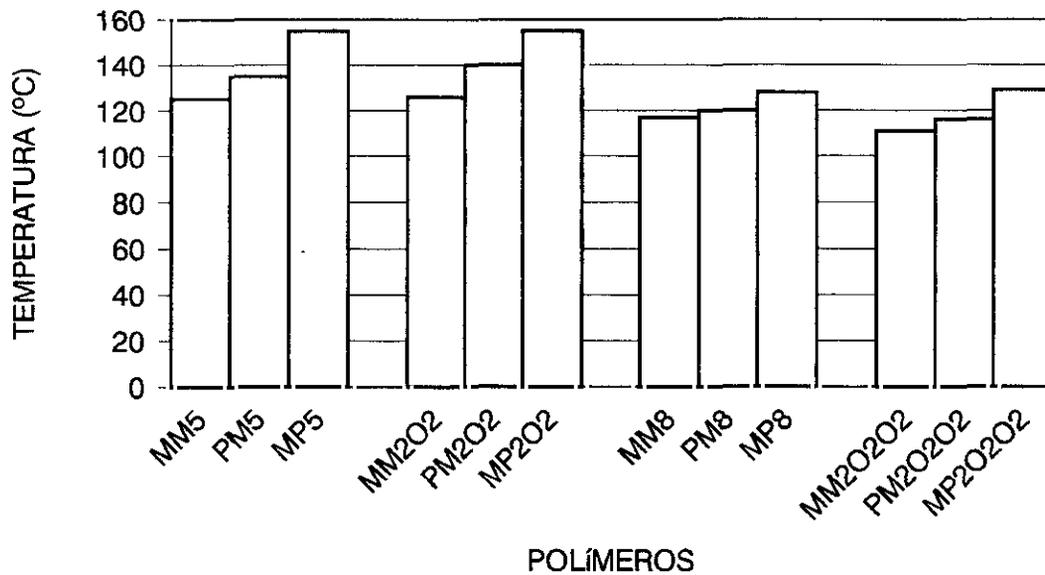


Figura 2.2: Temperatura de transición vítrea de los polímeros sintetizados en disolución a baja temperatura.

Los efectos estéricos son similares en todos los polímeros en estudio, por lo que no se consideran en la interpretación de las variaciones en la Tg.

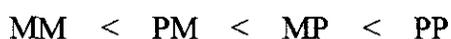
La conocida influencia del peso molecular en la Tg se puede comprobar comparando los polímeros obtenidos en disolución con los obtenidos por vía interfacial. La mayor cantidad de especies de bajo peso molecular de los polímeros sintetizados interfacialmente así como una distribución más ancha de estos pesos moleculares (ver capítulo 1), da lugar a una disminución en la Tg en comparación con los mismos polímeros sintetizados en disolución, y a un ensanchamiento del intervalo en que se produce el salto de capacidad calorífica.

Todos los polímeros estudiados, excepto el MM2O2d, MM5d y MM8d, presentaron como mínimo un pico de fusión, lo que indica la existencia de cristalinidad. En varios casos se observaron múltiples picos de fusión, que deben corresponder, bien a regiones cristalinas de tamaños variables o bien a la existencia de diferentes formas cristalinas. Estos efectos son característicos de estructuras obtenidas por cristalización rápida o en condiciones imperfectas, como sucede en este caso en que las cristalizaciones se han producido de una manera simultánea a la precipitación del polímero.

La desaparición de la mayoría de estos efectos se observa claramente cuando se miden las transiciones en un segundo barrido de temperaturas, posterior a un enfriamiento rápido desde

temperaturas superiores a la T_m . La cristalización durante este segundo barrido da lugar a una disminución del número de picos, que además aparecen desplazados con respecto a los registrados en el primer barrido. Otra característica evidente del segundo barrido es la aparición de inflexiones pronunciadas y perfectamente válidas para la determinación de la T_g , como consecuencia de la desaparición de la cristalinidad ocasionada por el primer calentamiento y el enfriamiento rápido subsiguiente.

La existencia de anillos *meta*-sustituídos da lugar a estructuras poliméricas con simetría mucho menor que cuando los anillos son *para*-sustituídos. Esto hace que tanto el grado de cristalinidad como la temperatura de fusión aumenten al aumentar la proporción de anillos *para*-sustituídos. Como ejemplo de esto, en la Fig. 2.3 se presenta la variación de la T_m en función de la proporción de anillos *para*-sustituídos, que sigue el orden:



Aunque es bien sabido que la causa más importante de la cristalinidad en poliamidas es la existencia de puentes de H intercatenarios, y que por ello el aumento de la distancia entre puentes de H da lugar a una disminución de la temperatura de fusión⁷⁶, este efecto no se observa en nuestro caso. Así, una comparación entre las series 5 y 8 o entre la 2O2 y 2O2O2 (Fig. 2.3, Tablas 2.1 y 2.2) no permite apreciar prácticamente diferencias con el aumento de la longitud de la cadena.

Esta aparente discrepancia con los resultados obtenidos para poliamidas alifáticas debe atribuirse al conocido efecto par-impar⁷⁶ que hace que las cadenas con número impar de unidades tengan puntos de fusión más bajos que las de número par. Esto sucede en este caso, en que se comparan dos series con 5 unidades (5 y 2O2) con dos series de 8 unidades (8 y 2O2O2).

La diferencia de cristalinidad es muy clara entre las series, y así por ejemplo, en el polímero MM5 sintetizado por polimerización a baja temperatura no se observa endoterma de fusión en el primer ciclo por DSC, mientras que en el polímero PP5 no se observa T_g debido al alto grado de cristalinidad que presenta la muestra.

También se observan claras diferencias de cristalinidad entre los polímeros obtenidos por vía interfacial y los sintetizados en disolución. Se ha comprobado que las entalpías de fusión siempre son mucho más altas (10-15 J/g), en el primer ciclo, para los polímeros sintetizados interfacialmente, lo que confirma la orientación en la interfase de las moléculas y de los polímeros

en formación. Esta diferencia desaparece en el segundo ciclo de temperaturas al igualarse la historia térmica de las muestras, y es una evidencia de la diferente inducción de orden molecular de los dos métodos de síntesis utilizados.

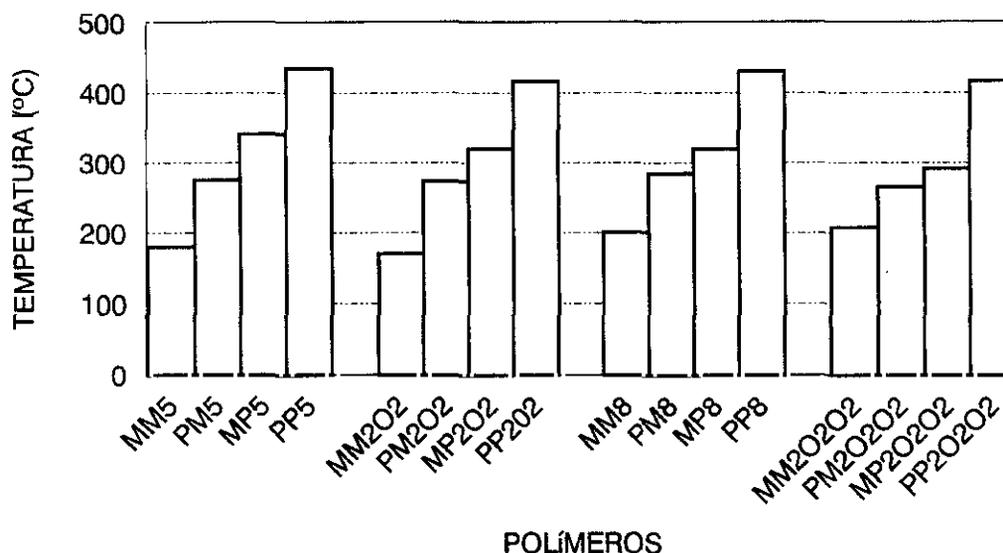


Figura 2.3: Temperatura de fusión de los polímeros sintetizados por vía interfacial.

Esta diferencia inicial de cristalinidad se hace más patente en los polímeros MM5, MM8, MM2O2 y MM2O2O2, con la mínima tendencia a cristalizar debido a su mayor proporción de anillos *m*-sustituídos, en los que se observa endoterma de fusión en los polímeros interfaciales y no se observa en los de disolución.

Las diferencias de cristalinidad entre los dos métodos de síntesis empleados se comprobaron para todos los polímeros por diagramas de difracción de Rayos X (WAXD). En todos los casos los polímeros interfaciales presentaron mayor relación halo cristalino/amorfo que los polímeros de disolución. En la Fig. 2.4 se representa el diagrama WAXD (intensidad-ángulo 2θ) del polímero MM2O2O2, en el que se pueden apreciar las diferencias comentadas.

El templado de las muestras durante dos horas a 20°C por debajo de la T_m condujo a un gran aumento de la cristalinidad, como se muestra en la Fig. 2.5, lo que evidencia la gran importancia de la historia térmica y la capacidad de las muestras para desarrollar un alto grado

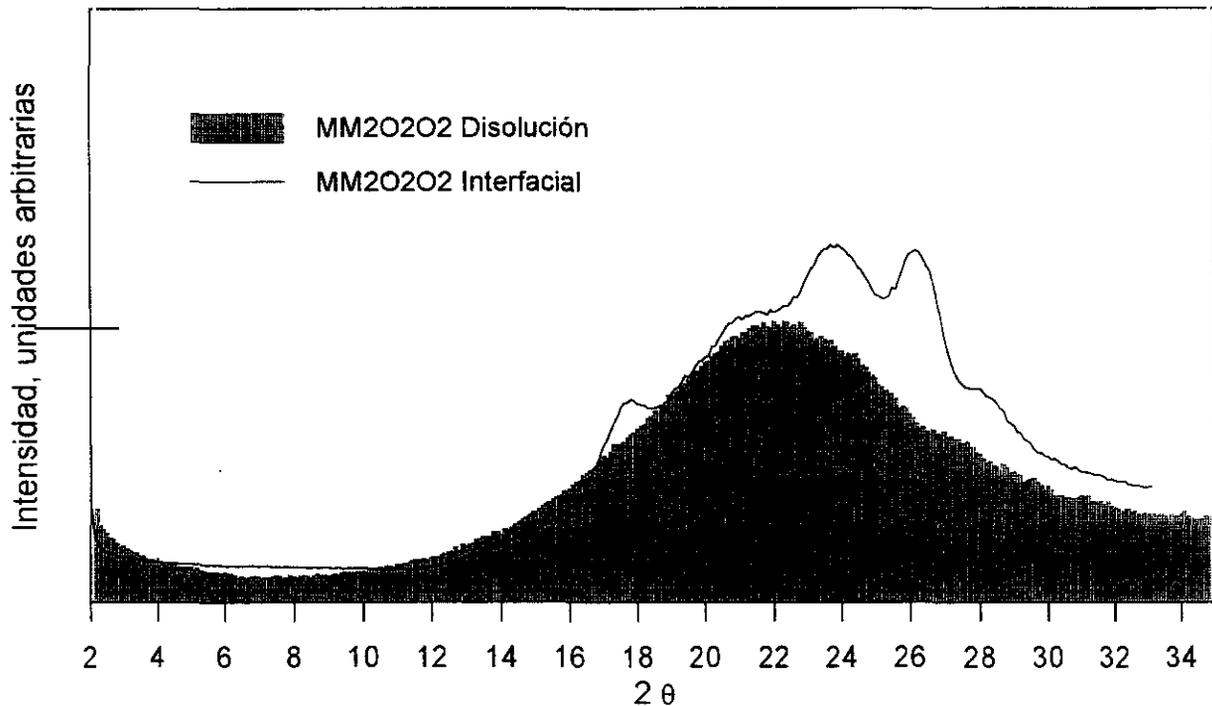


Figura 2.4: Diagramas de Rayos X (intensidad-ángulo) del polímero MM2O2O2 obtenido por dos métodos diferentes de síntesis: interfacial y disolución.

de cristalinidad y ordenación molecular.

Por DSC se ha podido observar en el polímero PP2O2O2i una transición de fase por encima de la T_m con una entalpía de 8,8 J/g (Fig. 2.6), típica de la fase esméctica de un cristal líquido (LC). Este supuesto se ha corroborado por WAXD, observándose reflexiones (2θ) a $3,3^\circ$ y $6,7^\circ$ (Fig. 2.7) propios de las reflexiones de primer y segundo orden de una fase esméctica y a $20,6^\circ$ correspondientes a la separación entre mesógenos en la misma capa (e). A partir de la ec. de Bragg se calculó la longitud del espaciado $d=26,4\text{\AA}$ y de $e=4,3\text{\AA}$ típica de estas fases (Fig. 2.8).

La longitud teórica del espaciado se calculó mediante modelización utilizando mecánica molecular (MM+) por medio del programa Hyperchem 4.0⁷⁷ atendiendo a la preferencia de las secuencias de óxido de etileno por conformaciones *gauche* (como consecuencia de la interacción del par electrónico en α del oxígeno con el orbital σ del C-H en posición β), obteniéndose una

$d=26,6\text{\AA}$. Por tanto, entre las posibles disposiciones de los mesógenos (Fig. 2.8), el modelo teórico⁷⁸ se corresponde bien con el cálculo efectuado a partir de la ec. de Bragg para la disposición (a) de la Fig. 2.8.

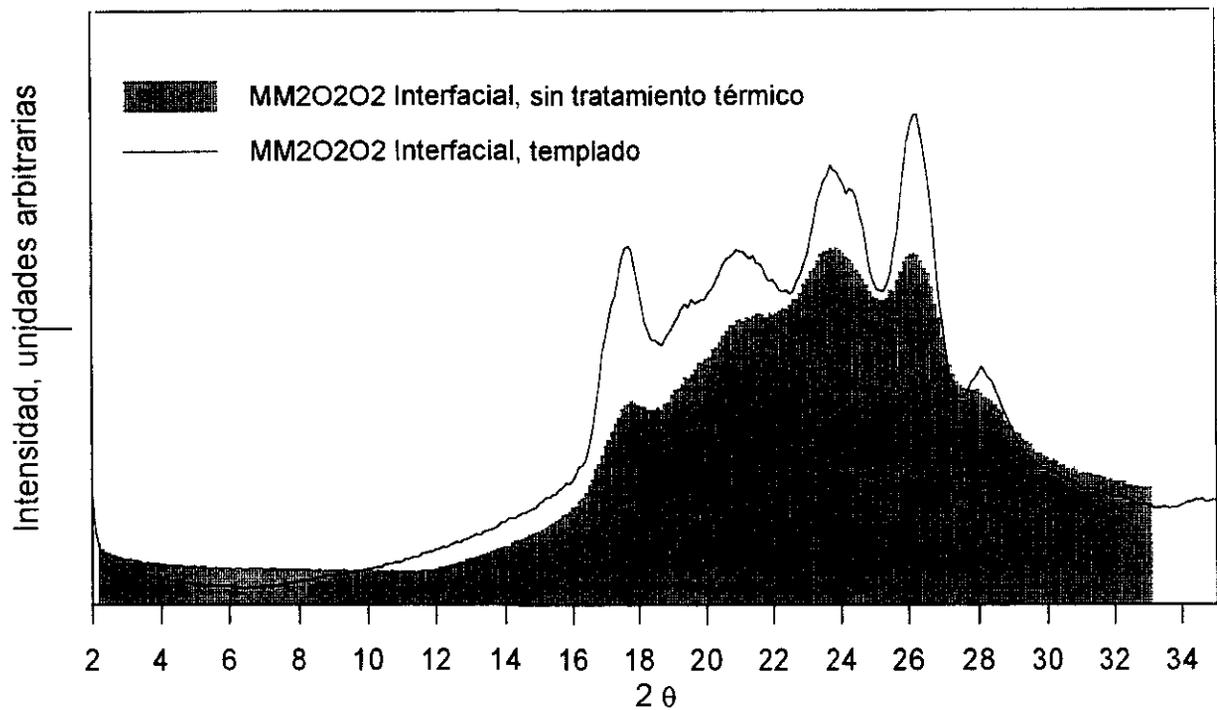


Figura 2.5: Diagrama de Rayos X (intensidad-ángulo) del polímero MM2O2O2i templado y sin tratamiento térmico.

Aplicando una velocidad rápida de calentamiento se obtuvo una fotografía a 395°C de la fase esméctica con un microscopio óptico de luz polarizada (Fig. 2.9). Como muestra la fotografía, el polímero PP2O2O2 funde para dar lugar a una mesofase típica de cristal líquido termotrópico. Sin embargo, la transición es tan próxima a la temperatura de descomposición que prácticamente no hay ventana entre la aparición de la mesofase y la del fundido isotrópico degradado.

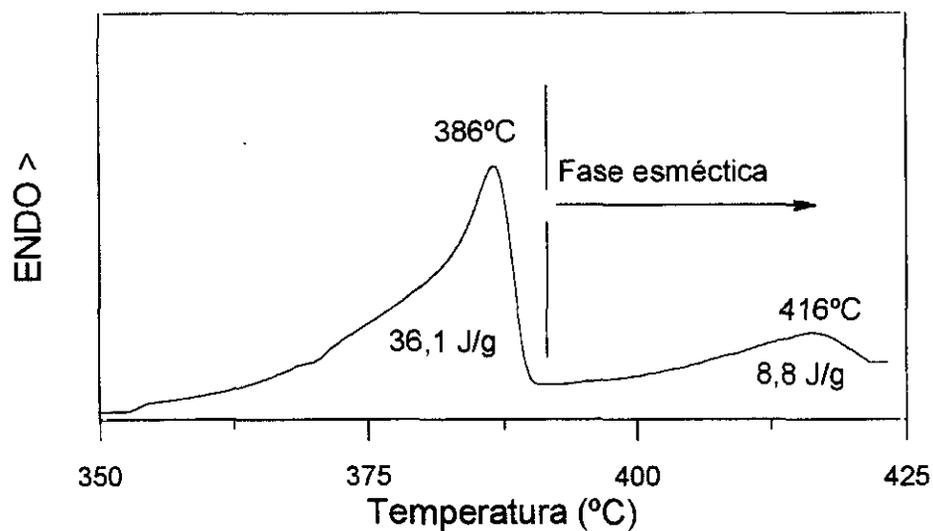


Figura 2.6: DSC del polímero PP2O2O2i.

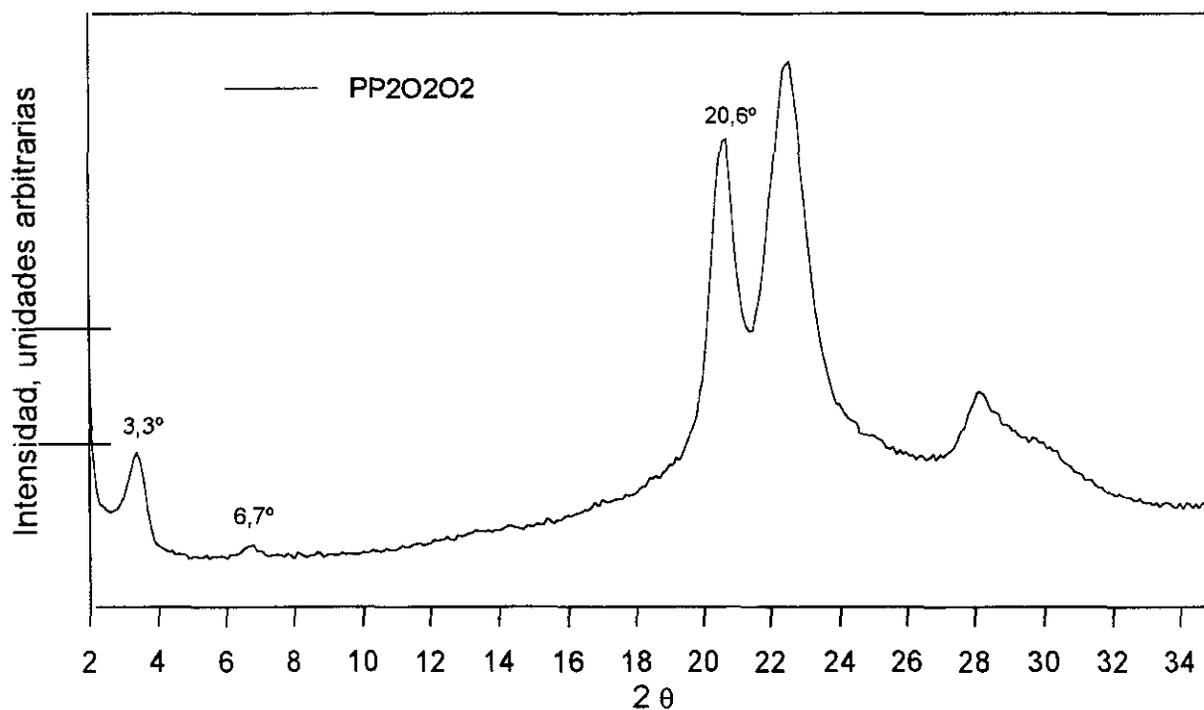


Figura 2.7: Diagrama de Rayos X (intensidad-ángulo) del polímero PP2O2O2i templado.

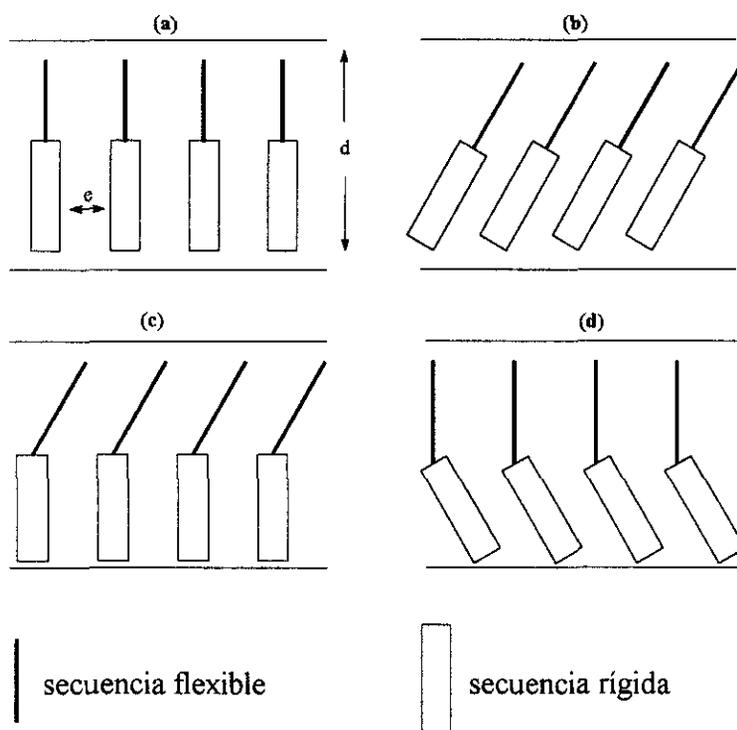


Figura 2.8: Modelos propuestos de orientación de los mesógenos en la fase esméctica del polímero PP2O2O2i.

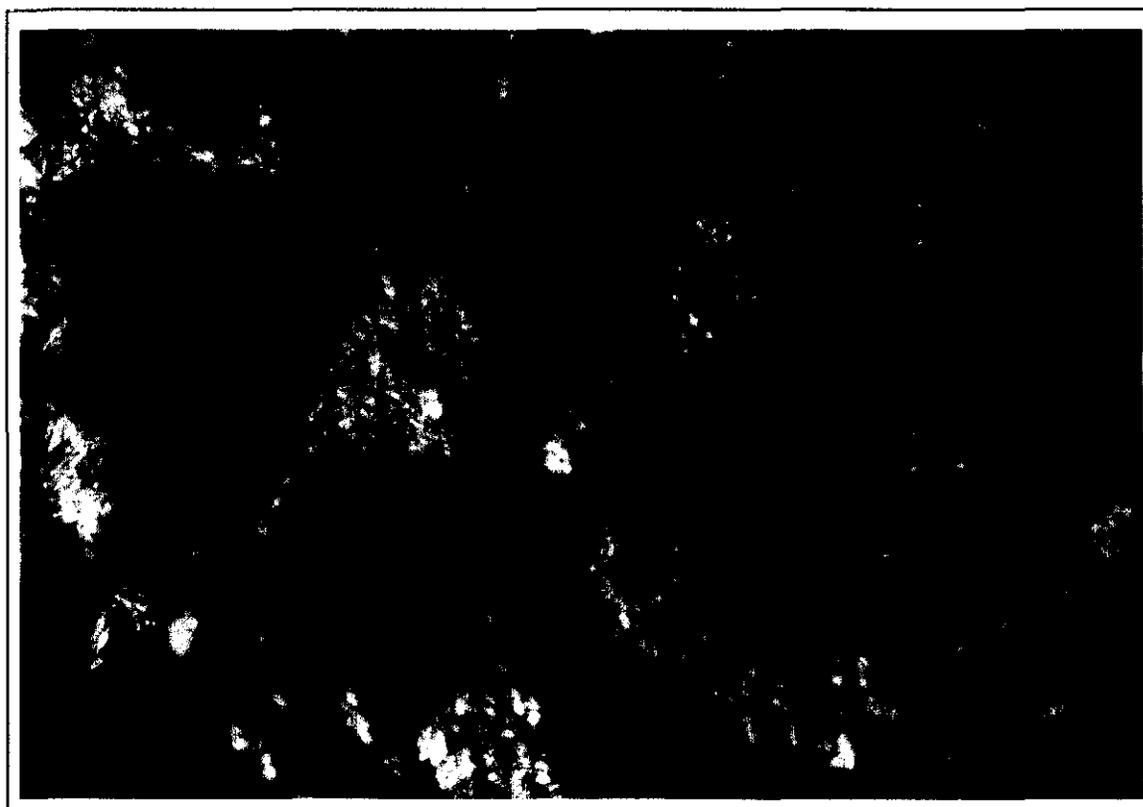


Figura 2.9: Fotografía de la fase esméctica del polímero PP2O2O2 (395°C)

Análisis Termogravimétrico (TGA)

La termogravimetría es una técnica que se basa en la determinación continua de la variación de peso de una muestra en función de la temperatura (TGA dinámica)⁷⁹, o en función del tiempo a una temperatura fija (TGA isoterma)⁸⁰.

En polímeros, mediante la TGA dinámica, se determina principalmente la temperatura de descomposición inicial (T_d), que da una idea de la estabilidad térmica de las muestras dentro del contexto de pérdida de peso. Esta temperatura de descomposición inicial no se puede asimilar estrictamente a la temperatura máxima de uso del material, porque, por lo general, la pérdida de propiedades mecánicas es anterior al comienzo de desprendimiento de volátiles. Sin embargo, desde un punto de vista cualitativo y comparativo, la T_d permite predecir, al menos en una primera aproximación, el comportamiento de los nuevos materiales en sus aplicaciones frente a la temperatura.

Los resultados obtenidos en la TGA dinámica, en atmósfera de nitrógeno, para todos los polímeros de este trabajo se encuentran expuestos en las Tablas 2.1 y 2.2. Un termograma típico se representa en la Fig. 2.10.

La primera conclusión que se deduce de los resultados es que todos los polímeros presentan altas temperaturas de descomposición térmica, muy por encima de los 400°C. Si bien los polímeros sintetizados muestran T_d s próximas a las de aramidas convencionales, cabe destacar, que debido a las secuencias alifáticas de la unidad estructural, se produce un mayor desprendimiento de volátiles que en las aramidas. Esta diferencia de pérdida de peso se corresponde aproximadamente con el porcentaje en peso de la cadena metilénica u

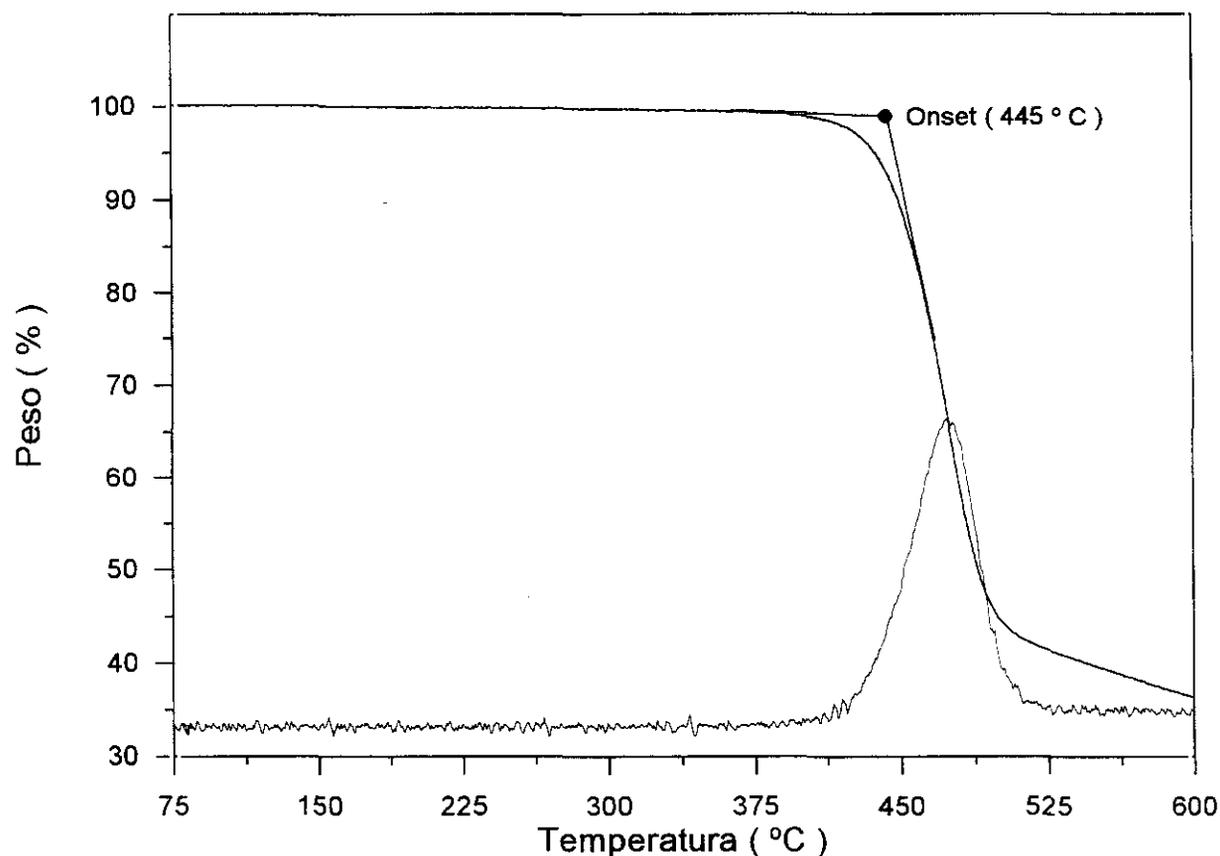


Figura 2.10. Termograma del polímero MM5i.

oxietilénica dentro del polímero. Como ejemplo comparativo se muestran las propiedades del polímero MM5 y de la poli(*m*-fenilenisoftalamida)⁸¹:

Polímero	Td (° C)	Residuo# (%)
	455	50
	445	35

#Residuo a 700°C

La mayor pérdida de peso de los polímeros con secuencias alifáticas es perfectamente

conocida y se debe a la mayor facilidad de formación de moléculas volátiles por rotura de los enlaces alifáticos. La rotura de los enlaces aromáticos, estabilizados por resonancia, es más difícil, y además, la recombinación de los restos aromáticos para dar especies de mayor tamaño y menos volátiles, se produce con mayor facilidad que en los alifáticos^{82,83}. En un estudio realizado por RMN ¹H sobre los polímeros MM8 y MM2O2O2 al 10 y 20 % de degradación (pérdida de peso) (Fig 2.11) se aprecia un aumento en la relación de la integral Protones-aromáticos/Protones-alifáticos (a/b) a medida que la degradación progresa:

Polímero	Relación (Integral Aromáticos/ Integral Alifáticos)		
	Sin degradar	10 % degradación	20 % degradación
MM2O2O2	1	1,3	1,5
MM8	0,75	0,8	0,9

Aunque la degradación es más rápida y completa en el resto alifático, se observa conjuntamente la degradación de toda la macromolécula por la aparición de una nueva señal en RMN ¹H de protón amídico de intensidad creciente a medida que avanza la degradación (Fig. 2.11, señal c) y por las nuevas señales aromáticas (Fig. 2.11, señales *), debidas a la formación de aminas aromáticas, ácidos, nitrilos, etc⁸⁴...

Los polímeros estudiados presentan un primer escalón en el termograma a 100-110°C correspondiente a la pérdida de agua (~1 - 1,5 %) y un segundo escalón simple que se corresponde con la degradación propiamente dicha. La presencia de un único escalón de degradación evidencia la ruptura conjunta de enlaces en las secuencias aromáticas y alifáticas de la cadena.

Mediante la TGA isoterma, se obtiene información relativa a la *cinética de degradación* de los polímeros: energías de activación (E_a) y factor preexponencial de Arrhenius (A), suponiendo un mecanismo simple de degradación^{85,86,87,88}. El modelo que se aplica es un modelo fenomenológico, que únicamente considera un proceso global de desaparición de polímero y que no tiene en cuenta el mecanismo por el que se produce la degradación ni cuales son los productos intermedios, ni tan siquiera los productos finales que se forman. Por ello, los parámetros que se obtienen no tienen ningún significado mecanístico. Además, debe tenerse en cuenta que en contra de lo habitual, que es realizar estudios cinéticos en fases líquidas y gaseosas homogéneas, los

procesos de degradación tienen lugar en un medio viscoso, o incluso sólido, por lo que a los procesos puramente químicos se superponen los procesos físicos que controlan la difusión de las macromoléculas.

En cualquier caso, y como análisis estimativo, los valores altos de E_a se corresponden con materiales térmicamente estables. El uso de esta técnica en este trabajo se justifica como medio para diferenciar el posible comportamiento en situaciones reales de los polímeros con secuencias metilénicas y oxietilénicas, que no se evidencia en las medidas por TGA dinámica.

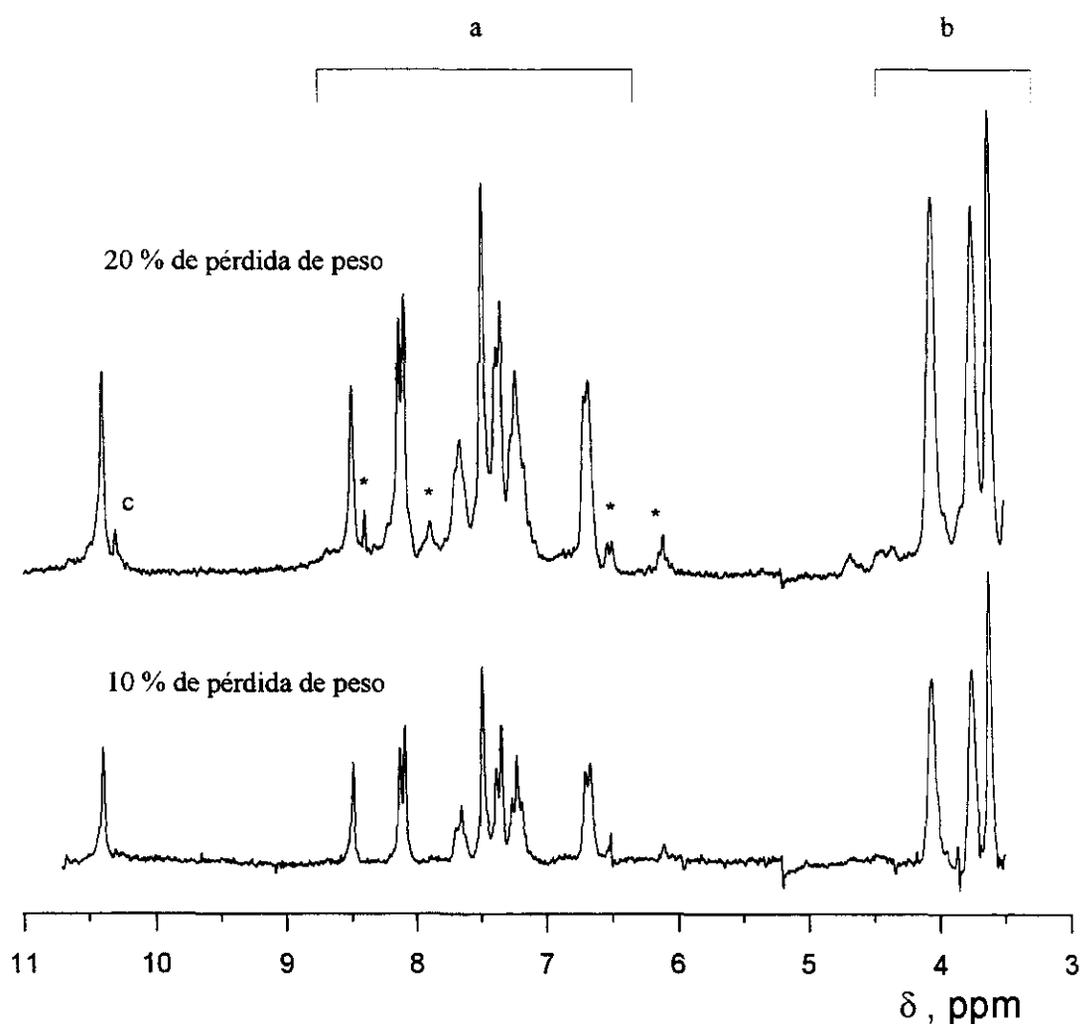


Figura 2.11: Espectros de RMN ^1H (DMSO-d_6) del polímero MM2O2O2 degradado al 10 y al 20% de pérdida de peso.

El estudio isoterma se ha llevado a cabo con la serie de mayor secuencia metilénica y la de mayor número de unidades oxietilénicas, entre las que las diferencias serán más significativas.

Las energías de activación se han evaluado a partir del análisis isoterma de cada muestra al 10, 20 y 30 % de pérdida de peso por degradación y a tres temperaturas diferentes de ensayo (400, 425 y 450 ° C) mediante el método descrito por J. R. MacCallum^{80,89}. La ecuación general que se utiliza para describir la cinética de descomposición térmica de los polímeros es:

$$-\frac{d(1-\alpha)}{dt} = k(1-\alpha)^n$$

donde α es el grado de conversión de la degradación y k la constante de velocidad, que se asume sigue la ley de Arrhenius:

$$k = A \exp(-Ea/RT)$$

Suponiendo que A , Ea y n son constantes con el tiempo, la integración de la primera ecuación conduce a:

para $n=1$

$$\ln(1-\alpha) = -kt$$

para $n \neq 1$

$$\frac{1}{(1-\alpha)^{n-1}} = kt$$

Por tanto, a partir de los datos obtenidos isotérmicamente (α , t) se obtiene n y k . Repitiendo el proceso para varias temperaturas se calcula A y Ea .

El proceso se puede generalizar introduciendo una función desconocida en la ecuación general de la degradación:

$$-\frac{d(1-\alpha)}{dt} = k f(1-\alpha)$$

$$F(1-\alpha) = kt$$

donde $F(1-\alpha)$ es la expresión integrada de $f(1-\alpha)$, para la que no es necesario proponer una expresión concreta, porque se puede asumir que para experimentos isotermos llevados a cabo en un intervalo de temperaturas, $F(1-\alpha)$ tiene el mismo valor para cada α , por lo que las ecuaciones anteriores se pueden reescribir, para cada conversión constante, como:

$$\ln[F(1-\alpha)] = \ln A - Ea/RT + \ln t$$

Representando el logaritmo neperiano del tiempo de degradación frente al inverso de la temperatura se obtiene una recta, a partir de un ajuste por mínimos cuadrados, cuya pendiente es igual a Ea/R (ordenada en el origen = $\ln[F(1-\alpha)] - \ln A$).

Las energías de activación obtenidas por este método se representan en la Fig. 2.12 y se corresponden con polímeros térmicamente estables, con unas Ea (40-80 Kcal/mol, 30% degradación) superiores a las que se obtienen, por ejemplo, para polímeros de adición⁸⁹.

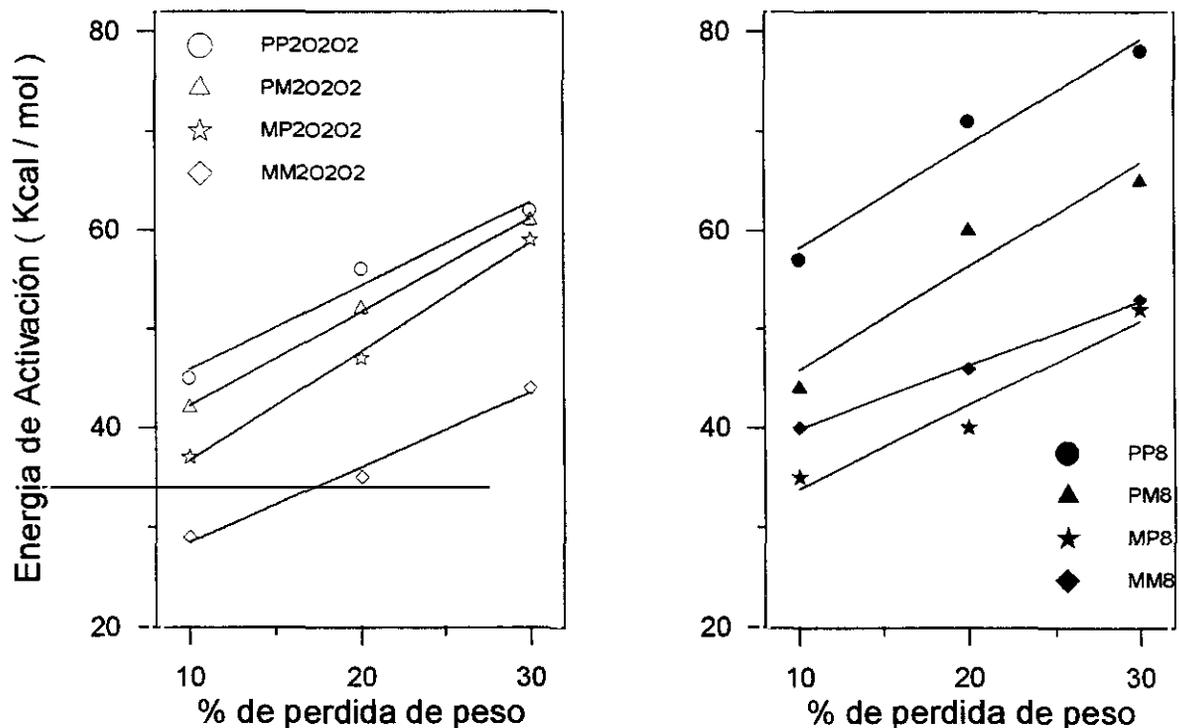


Figura 2.12: Representación de la Ea de las series 8 y 20202 en función de la conversión del proceso de degradación.

Los resultados obtenidos demuestran, como era de esperar, que a medida que la degradación progresa se produce un aumento en la E_a del proceso, lo que implica una participación de mayor número de reacciones a medida que avanza la degradación.

Lo que cabe destacar de este análisis es, sobre todo, el orden de E_a dentro de cada serie, en las que se observa una tendencia general al aumento de esta energía a medida que aumenta el número de anillos en posición *para*. Para la misma composición aromática, la E_a es mayor en los polímeros con secuencias metilénicas que en aquellos con secuencias oxietilénicas, lo que concuerda con la mayor energía de disociación de los enlaces C-C frente a los C-O.

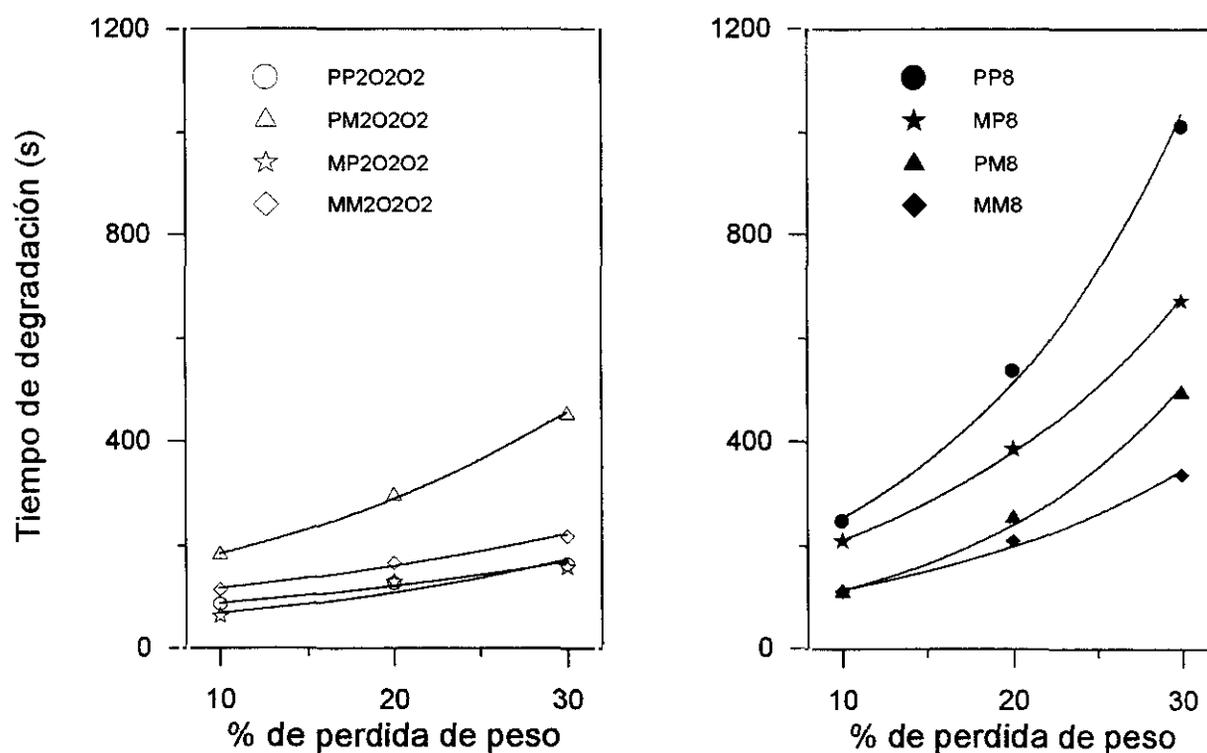


Figura 2.13: Representación del tiempo de degradación para conversiones del 10, 20 y 30% para una temperatura de 450°C.

Una medida comparativa más de los diferentes comportamientos de los polímeros analizados frente a la temperatura, consiste en la determinación de los tiempos necesarios para alcanzar porcentajes iguales de pérdidas de volátiles a una cierta temperatura. Estos tiempos se representan en la Fig. 2.13 para una temperatura de 450°C. Cabe destacar el comportamiento similar de los polímeros con secuencias $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$, lo que indica una influencia pequeña, en estas fases iniciales de la degradación, de la orientación de los anillos de la secuencia aromática en la pérdida de peso. Este efecto no se observa en los polímeros con secuencias $-\text{CH}_2-$, donde la orientación *para* de los anillos induce una mayor resistencia a la pérdida de peso. Esta diferencia de comportamiento se puede atribuir a la menor resistencia térmica de las unidades de oxietileno y por tanto, al predominio de la ruptura de estas unidades en la degradación general inicial de la macromolécula. Esta interpretación es acorde con los resultados del estudio por RMN ^1H anteriormente mencionado, donde la proporción protones-aromáticos/protones-alifáticos aumenta un 50 % en el 20% de pérdida de peso para el polímero MM2O2O2 frente a un aumento de solamente el 20% para el polímero MM8.

Como conclusión de la caracterización térmica podemos decir que los polímeros estudiados presentan cristalinidad, como cabía esperar de poliamidas, y que su comportamiento, tanto en lo que respecta a la T_g como a la T_m , es intermedio entre las poliamidas alifáticas y las aromáticas.

A pesar de que, a priori, la flexibilidad de cadena es mayor en los polímeros con secuencias oxietilénicas que en aquellos con secuencias metilénicas, esta diferencia no causa ningún efecto, ni en las temperaturas de transición vítrea, ni en las de fusión.

La estructura de la parte aromática sin embargo, tiene gran influencia en las propiedades térmicas, observándose aumentos de T_g y T_m al aumentar la proporción de enlaces *para*.

Las temperaturas de degradación térmica son elevadas, ligeramente inferiores a las de las poliamidas aromáticas, observándose una rotura predominante de los fragmentos no aromáticos en las primeras fases de la degradación.

En este aspecto, no solo la parte aromática, sino también la composición de la parte alifática juega un papel significativo en la estabilidad térmica.

**PROPIEDADES MECÁNICAS, DINAMOMECÁNICAS
Y DIELECTRICAS**

Propiedades mecánicas

Las propiedades mecánicas de los sólidos elásticos se pueden describir por la ley clásica de Hooke, en la que el esfuerzo es proporcional a la deformación aplicada e independiente de la velocidad de deformación. Para líquidos, el comportamiento ideal es el descrito por la ley de Newton, donde el esfuerzo es independiente de la deformación pero proporcional a la velocidad de ésta. Estas leyes son válidas para pequeñas deformaciones o velocidades de deformación. Los materiales poliméricos tienen características intermedias a estos sólidos y líquidos descritos, y ninguna de estas dos leyes límite describe su comportamiento real. Estos sistemas exhiben un comportamiento viscoelástico y ante la aplicación de una fuerza y su eliminación rápida se produce una respuesta elástica, pero ante un esfuerzo continuo, en un mayor período de tiempo, el material fluye como un líquido viscoso.

Sometiendo al sistema a una velocidad uniforme de deformación se mide la fuerza necesaria para estirar y romper la muestra así como la deformación final. A partir de esta fuerza se obtienen informaciones de módulos, deformación en fluencia, resistencia a la tracción y deformación en tracción según las siguientes relaciones:

$$\text{Esfuerzo en tensión (MPa)} = \frac{\text{Fuerza (N)}}{\text{Superficie transversal de la muestra (mm}^2\text{)}}$$

$$\text{Deformación} = \frac{\text{Variación de la longitud}}{\text{longitud inicial}}$$

$$\text{Módulo (MPa)} = \frac{\text{Esfuerzo (MPa)}}{\text{Deformación}}$$

$$\text{Módulo de Young (MPa)} = \frac{\text{Esfuerzo (MPa)}}{\text{Def. en zona lineal de la curva esfuerzo-deformación}}$$

Los datos de estas medidas en termoplásticos son muy importantes, y aunque presentan problemas de extrapolación a materiales acabados, dan cuenta, en definitiva, de las posibles propiedades finales de los polímeros en sus aplicaciones.

Este tipo de ensayos en tracción son fáciles de efectuar y son posiblemente los más utilizados en materiales poliméricos difícilmente transformables. Por ello, son los que se han utilizado en este trabajo, determinando la resistencia a fluencia, deformación en fluencia, módulo de Young, resistencia a tracción y deformación en tracción. Un ejemplo de las gráficas obtenidas se encuentra reflejado en la Fig. 2.14.

Los datos de resistencia mecánica están recogidos en las Tablas 2.3 y 2.4. Los valores de resistencia a fluencia, resistencia a tracción y módulo de Young son por lo general buenos. La interpretación de estos datos es compleja y la coincidencia aproximada de resultados en polímeros de diferente viscosidad, sintetizados por vía interfacial y en disolución, hacen pensar en que nos encontramos por encima de un peso molecular crítico, donde las propiedades son independientes del peso molecular. Los polímeros con mayor tendencia a la cristalización, que además fueron los más insolubles, no dieron lugar a buenos filmes, lo que hizo que en algunos casos (polímeros PP y PM5i) no fuera posible determinar las propiedades mecánicas y en otros los resultados fueron peores de lo que cabría esperar (PM5, PM8 y MP8).

Esto indica que existe una dependencia directa de las propiedades mecánicas con la morfología de las muestras, que enmascara la dependencia con la estructura química. Por ello, para obtener filmes con buenas características, y poder además comparar adecuadamente las propiedades de estos polímeros, sería necesaria la obtención de los filmes en estado amorfo, y someterlos posteriormente a un programa térmico adecuado para el desarrollo de un máximo de cristalinidad bajo la misma historia térmica en todos los casos. Además, sería necesario un tratamiento de los filmes para garantizar una orientación adecuada de los cristales. De esta manera

Tabla 2.3: Propiedades mecánicas de polímeros sintetizados por vía interfacial.

Polímero	resistencia a	deformación	módulo de	resistencia a	deformación
	fluencia	en fluencia	Young	tracción	a rotura
	MPa	%	MPa	MPa	%
MM2O2i	44	2	2000	39	26
PM2O2i	65	3	2300	62	30
MP2O2i	55	3	2000	55	3
PP2O2i [#]	--	--	--	--	--
MM2O2O2i	46	2	2000	45	14
PM2O2O2i	41	3	1600	41	4
MP2O2O2i	45	5	1600	41	18
PP2O2O2i [#]	--	--	--	--	--

Polímero	resistencia a	deformación	módulo de	resistencia a	deformación
	fluencia	en fluencia	Young	tracción	a rotura
	MPa	%	MPa	MPa	%
MM5i	55	3	2300	53	5
PM5i [#]	--	--	--	--	--
MP5i	32	2	1900	32	2
PP5i [#]	--	--	--	--	--
MM8i	47	3	1600	47	7
PM8i	35	2	1900	35	2
MP8i	10	4	328	8	4
PP8i [#]	--	--	--	--	--

[#]: Imposible preparar filmes por la baja solubilidad del polímero.

Tabla 2.4: Propiedades mecánicas de polímeros sintetizados en disolución.

Polímero	resistencia a	deformación	módulo de	resistencia a	deformación
	fluencia	en fluencia	Young	tracción	a rotura
	MPa	%	MPa	MPa	%
MM2O2d	40	2	2200	37	18
PM2O2d	47	2	2000	45	7
MP2O2d	54	3	2050	53	10
PP2O2d [#]	--	--	--	--	--
MM2O2O2d	53	2	2100	46	4
PM2O2O2d	55	3	2200	--	4
MP2O2O2d	25	2	1200	26	3
PP2O2O2d [#]	--	--	--	--	--

Polímero	resistencia a	deformación	módulo de	resistencia a	deformación
	fluencia	en fluencia	Young	tracción	a rotura
	MPa	%	MPa	MPa	%
MM5d	55	2	2200	52	5
PM5d	24	2	1600	24	3
MP5d	60	2	2300	60	3
PP5d [#]	--	--	--	--	--
MM8d	56	3	1900	53	8
PM8d	10	1	1500	10	1
MP8d	8	6	210	8,5	10
PP8d [#]	--	--	--	--	--

[#]: Imposible preparar filmes por la baja solubilidad del polímero.

los valores obtenidos serían más próximos a los valores típicos de resistencia mecánica que generalmente muestran los termoplásticos para ingeniería más afines, como podrían ser los nylons alifáticos, y más concretamente los copolímeros de bloque poliéter-amida⁹⁰ (Tabla 2.5).

Las propiedades de los polímeros que dieron lugar a filmes adecuados no dependen del método de síntesis (disolución o interfacial) utilizado y los valores obtenidos se encuentran en el mismo orden de magnitud.

En cuanto a la elongación a rotura, como era de esperar, la deformación es mayor en polímeros con secuencias más flexibles oxietilénicas que en los que tienen en su estructura secuencias metilénicas. Por otra parte, esta elongación también aumenta a medida que aumenta el número de anillos en orientación *meta* en la unidad polimérica.

Tabla 2.5: Valores de resistencia a tracción y módulo de polímeros convencionales

Polímero	resistencia a tracción (MPa)	módulo (MPa)
Copolímeros de bloque poliéter-amida [#]	14-48	15-400
Nylons: 6; 6,10; 6,12	41-69	700-1700
PBT	56-60	2000-2700
PET	48-69	2000-2700
PE	8-28	2000-2700
PS	36-48	2000-2700
PVC	24-34	350-550

ELF Atochem

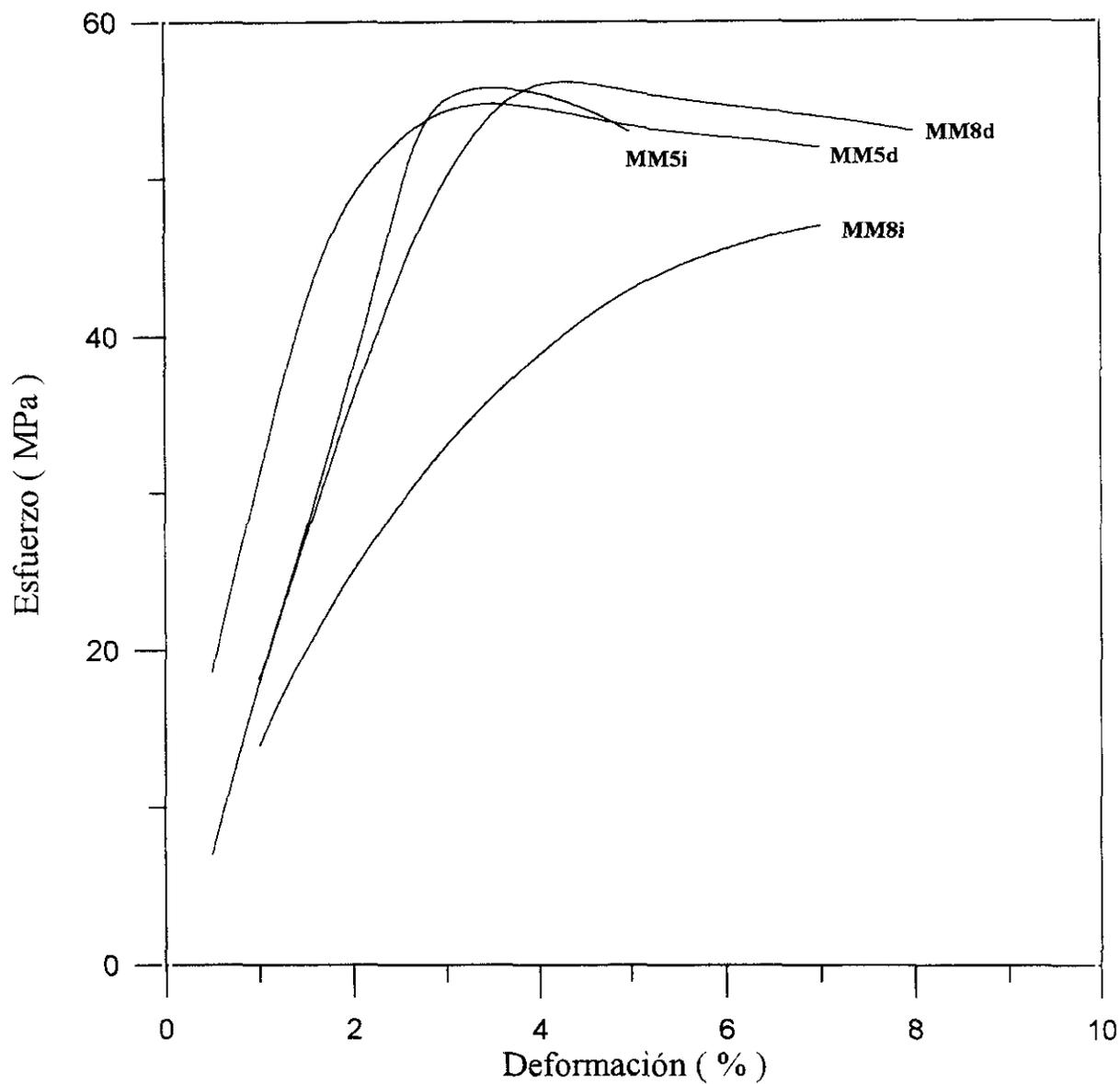


Figura 2.14: Diagramas esfuerzo-deformación de los polímeros MM5 y MM8 obtenidos por vía interfacial y en disolución.

Propiedades dinamomecánicas (DMTA) y dieléctricas (DETA)

Para el conocimiento del comportamiento físico de los materiales poliméricos a nivel molecular en cortos períodos de tiempo se han desarrollado dos técnicas no destructivas: análisis térmico dinamomecánico (DMTA) y análisis térmico dieléctrico (DETA). Son dos técnicas de espectroscopía de relajaciones en las que una muestra es sometida a una fuerza sinusoidal (mecánica o eléctrica) y su respuesta es registrada bien en un barrido de temperaturas a una frecuencia o bien a una temperatura constante a varias frecuencias. Del análisis del espectro se obtiene información sobre movimientos moleculares y su influencia sobre el módulo, el amortiguamiento y las transiciones estructurales.

Propiedades dinamomecánicas (DMTA)

En esta técnica se aplica un pequeño esfuerzo o deformación a la muestra, generalmente de tipo sinusoidal, registrándose una deformación o un esfuerzo. Los materiales elásticos convierten esta energía mecánica en energía potencial totalmente recuperable (ley de Hooke) y los líquidos ideales fluyen y no almacenan energía, disipándola en forma de calor. Los polímeros tienen un comportamiento viscoelástico, en mayor o menor extensión, dependiendo de la temperatura de medida. Ante una deformación sinusoidal se produce un esfuerzo, también sinusoidal, desfasado. Este ángulo de desfase (δ) es nulo para materiales totalmente elásticos, y 90° para materiales viscosos ideales. Este desfase es función de la energía que se disipa en el sistema y proporciona información sobre los movimientos moleculares que tienen lugar en la

macromolécula: cuando se produce una relajación en el sistema, se produce una respuesta viscoelástica del material y se registra un desfase de la respuesta (esfuerzo) frente a la deformación.

La variación sinusoidal del esfuerzo (σ) y de la deformación (ϵ) se puede representar como:

$$\epsilon^* = \epsilon_0 e^{i\omega t} \quad \omega = \text{frecuencia angular}$$

$$\sigma^* = \sigma_0 e^{i(\omega t + \delta)} \quad \delta = \text{ángulo de desfase}$$

Los desfases se pueden estudiar en función de módulos complejos y en el caso del módulo de Young E^* :

$$E^*(\omega) = \frac{\sigma^*}{\epsilon^*} = \frac{\sigma_0 e^{i(\omega t + \delta)}}{\epsilon_0 e^{i(\omega t)}} = \frac{\sigma_0}{\epsilon_0} e^{i\delta} = \frac{\sigma_0}{\epsilon_0} (\cos \delta + i \sin \delta)$$

$$E^*(\omega) = E'(\omega) + i E''(\omega)$$

Este módulo complejo se puede descomponer en su parte real E' e imaginaria E'' dependientes de la frecuencia: E' es la parte real en fase con la deformación, llamado módulo de almacenamiento y E'' , módulo de pérdida, que se define como la proporción de la componente del esfuerzo desfasada 90° con el esfuerzo mismo. Así, E' da cuenta de la energía almacenada y E'' representa una medida real de la cantidad de energía que se disipa en el sistema en forma de calor.

A partir de la relación entre el módulo de pérdida y el de almacenamiento, se define el factor de pérdida o tangente de pérdida como :

$$\text{tg } \delta = \frac{E''}{E'} \approx \frac{\Delta}{\pi}$$

Este factor de pérdida es una medida de la energía disipada en comparación con la almacenada en cada ciclo y está directamente relacionado con el amortiguamiento mecánico (Δ)^{91,92}.

Las teorías de barrera⁹³ constituyen la aproximación más simple para comprender el efecto de la temperatura sobre la movilidad molecular. En estas teorías se propone que los movimientos moleculares implican un proceso de relajación con una barrera de energía potencial separando los diferentes estados. En la zona de relajación del polímero, E' presentará un descenso acusado y en el punto de inflexión de esta curva E'' pasará por un máximo. Los máximos de las relajaciones se desplazan a mayores temperaturas a medida que aumenta la frecuencia debido a la activación térmica del proceso de relajación. A partir de estos desplazamientos de los máximos de relajación con la frecuencia se puede calcular la energía de activación aparente mediante una ecuación tipo Arrhenius:

$$\nu = \nu_0 e^{-E_a / RT} \quad E_a = \text{Energía de activación}$$

Si se cumple esta ecuación, la representación de $\ln \nu$ frente a T^{-1} debe de ser una recta de pendiente $-E_a/R$. Esta ecuación se cumple generalmente para relajaciones secundarias, mientras que para la relajación principal α , asociada a la T_g , la representación se ajusta a la ecuación de Arrhenius solamente a bajas frecuencias y en pequeños intervalos de frecuencia. En amplios intervalos de frecuencia, la representación es una curva debido a los aumentos en la energía de activación a medida que nos acercamos a la T_g , ya que la relajación α implica movimientos cooperativos en los que interviene toda la molécula, que obedecen a un mecanismo complejo que no se ajusta bien a la teoría de barrera. La dependencia de la relajación en la T_g con la frecuencia se puede describir por una ecuación semiempírica propuesta por Williams, Landel y Ferry⁹⁴.

Los polímeros presentan varias relajaciones que se nombran con letras del alfabeto griego en orden decreciente de temperaturas. La relajación en la transición vítrea involucra elementos largos de cadena y presenta una energía de activación mucho mayor que las relajaciones a baja temperatura, que están asociadas con movimientos de segmentos de la cadena con bajas energías de activación.

Las poliamidas alifático-aromáticas de este estudio presentan tres relajaciones claras en medidas dinamomecánicas en torno a 145, -60 y -120°C, denominadas respectivamente α , β y γ . El análisis de estas relajaciones y la asignación a determinados movimientos generales o locales en la cadena polimérica en poliamidas alifáticas es compleja y no está totalmente aclarada. En nuestro caso el sistema se complica con la introducción en la cadena de anillos aromáticos entre grupos amida. Debido a la formación de puentes de hidrógeno inter e intracatenarios y a la

polaridad de los enlaces amida, es fundamental ligar el estudio de todas las relajaciones a la influencia del agua absorbida por éstas, teniendo en cuenta que el secado total es prácticamente imposible debido a las características intrínsecas de estos polímeros.

El modelo que se postula para la absorción de agua es el propuesto por Puffr y Sebenda⁹⁵ en el que se absorben tres moléculas de agua por cada dos grupos amida contiguos y que se comentará con más detalle en el estudio de absorción de agua. La primera molécula de agua formaría puentes de hidrógeno entre grupos CO y estaría fuertemente ligada a la macromolécula. Las otras dos moléculas de agua interaccionarían con grupos CO y NH y estarían débilmente ligadas. El agua que está fuertemente ligada al polímero es la responsable de la plastificación específica de éste⁹⁶ y es la que se debe de tener en cuenta a la hora del análisis de las relajaciones en los polímeros de este estudio, debido a la falta de transición específica del agua en las muestras y al contenido inferior a 0,5 moles de agua/moles de enlace amida necesario para que comience a absorber agua débilmente ligada.

Los resultados se exponen en las Tablas 2.6 a 2.8 y en la Fig. 2.15 se expone una representación de las gráficas que se obtienen en el barrido de frecuencias y temperatura.

Propiedades dieléctricas (DETA)

Al aplicar un campo eléctrico sobre un material polimérico se produce una polarización atómica, debida al desplazamiento de átomos o grupos atómicos respecto a sus posiciones relativas, y una polarización electrónica producida por el desplazamiento de las nubes electrónicas. Si además el material contiene dipolos asociados a su estructura, se origina una polarización por orientación de los dipolos permanentes.

Cuando se elimina el campo eléctrico aplicado, la muestra regresa a su estado inicial de equilibrio. Este fenómeno se conoce como relajación y la velocidad a la que tiene lugar esta relajación depende del tipo de polarización. Así, las polarizaciones atómica y electrónica conllevan respuestas instantáneas del material, mientras que la polarización por orientación de los dipolos permanentes conduce a una respuesta retardada (o en desfase con el campo eléctrico) debida a la viscosidad del medio que restringe la movilidad de los dipolos. Esta última respuesta es la que se analiza por DETA. El tiempo de relajación (τ) se define como el tiempo necesario para que la polarización disminuya a $1/e$ del valor de equilibrio original. Este tiempo de relajación es difícil de medir, siendo conveniente aplicar sobre la muestra un voltaje sinusoidal y estudiar la

polarización bajo condiciones de estado estacionario.

Los procesos de relajación se pueden describir por funciones matemáticas en el dominio de tiempos o de frecuencias, relacionadas entre sí por la transformada de Fourier.

La permitividad dieléctrica de un material se describe como una relación de capacidades, $\epsilon = C/C_0$, donde C y C_0 son las capacidades del condensador con y sin muestra, respectivamente. Si no existe desfase entre la respuesta del material y el voltaje aplicado, la permitividad dieléctrica es una cantidad real. Sin embargo, el desfase de la respuesta dipolar conduce normalmente a que la permitividad dieléctrica sea una magnitud compleja [$\epsilon^*(\omega)$]:

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon'(\omega) - i\epsilon''(\omega)$$

En DETA, se aplica un pequeño campo eléctrico alterno de duración infinitesimal a la muestra y se mide el desplazamiento de carga eléctrica Q siguiendo la intensidad de la corriente respuesta i ($i = dQ/dt$). La permitividad dieléctrica compleja ϵ^* se puede medir por el cambio de amplitud y , si se determina el desfase entre el voltaje aplicado y la correspondiente respuesta de salida, se puede descomponer en sus dos componentes: ϵ' (permitividad dieléctrica) y ϵ'' (factor de pérdida dieléctrica).

Si se mide en el dominio de frecuencias, a una temperatura constante, ϵ' disminuye al producirse un proceso de relajación. La intensidad de la absorción se define como $\Delta\epsilon = \epsilon_0 - \epsilon_\infty$ siendo ϵ_0 la permitividad dieléctrica en el límite de bajas frecuencias y ϵ_∞ la permitividad dieléctrica en el límite de altas frecuencias. Ambos parámetros se conocen como permitividad dieléctrica relajada y no relajada, respectivamente.

Por su parte, en este mismo dominio de frecuencias, ϵ'' da lugar a un máximo cuando se produce un fenómeno de relajación. El tiempo de relajación medio del proceso dipolar se determina a partir del valor de frecuencia correspondiente al máximo de la curva ($\tau = 1/\omega_{\max}$).

La permitividad dieléctrica compleja [$\epsilon^*(\omega)$] se puede relacionar con la permitividad dependiente del tiempo [$\epsilon(t)$] a partir de una transformada de Fourier⁹⁷. Suponiendo una relajación con un comportamiento ideal, descrita por un único tiempo de relajación, y una función respuesta simple que siguiera la función de decaimiento exponencial¹⁷, se obtienen las siguientes relaciones que describen los procesos de relajación ideales:

$$\epsilon' = \epsilon_0 + \frac{(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)}{1 + \omega^2\tau^2}; \quad \epsilon'' = \frac{(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2}$$

donde ω es la frecuencia angular y τ el tiempo de relajación característico del sistema.

En la práctica, los procesos de relajación de los polímeros son más anchos que una relajación simple, puesto que involucran varios tiempos de relajación, más o menos próximos entre sí, que caracterizan la cinética de despolarización de las diferentes familias de dipolos existentes en el sistema. La dificultad de encontrar expresiones matemáticas que describan estos procesos, condujo a que diversos autores propusieran diferentes funciones respuesta para ajustar los resultados experimentales. De este modo, se han descrito varias funciones empíricas que conducen a curvas de relajación más anchas en el dominio de frecuencias que, generalmente, se han obtenido introduciendo parámetros empíricos en la expresión que describe el comportamiento de un proceso simple que se obtiene con la suposición de un único tiempo de relajación ($a=b=1$):

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}}{[1 + (i\omega\tau)^a]^b}$$

$$b = 1; 0 < a \leq 1$$

Ec. Cole-Cole

$$a = 1; 0 < b \leq 1$$

Ec. Cole-Davidson

$$0 < b \leq 1; 0 < a \leq 1$$

Ec. Havriliak-Negami

La ecuación de Cole-Cole produce un ensanchamiento simétrico de la señal y se ajusta bien a los procesos dieléctricos secundarios de los polímeros (región vítrea) y las ecuaciones de Cole-Davidson y Havriliak-Negami producen picos no simétricos ensanchados preferentemente en la zona de mayores frecuencias del pico de relajación y sirven para describir, por ejemplo, el proceso de relajación asociado a la T_g de los polímeros.

En este trabajo se considera que cada proceso de relajación observado tiene el mismo origen en todos los polímeros y se analiza de forma conjunta. Por otra parte, los resultados que se obtienen por DMTA y DETA se pueden utilizar complementariamente para distinguir o ratificar procesos de relajación que involucren a grupos polares o no polares, a partir del ajuste a la ecuación de Arrhenius de los datos conjuntos que se obtienen en el amplio intervalo de frecuencias cubierto por las dos técnicas.

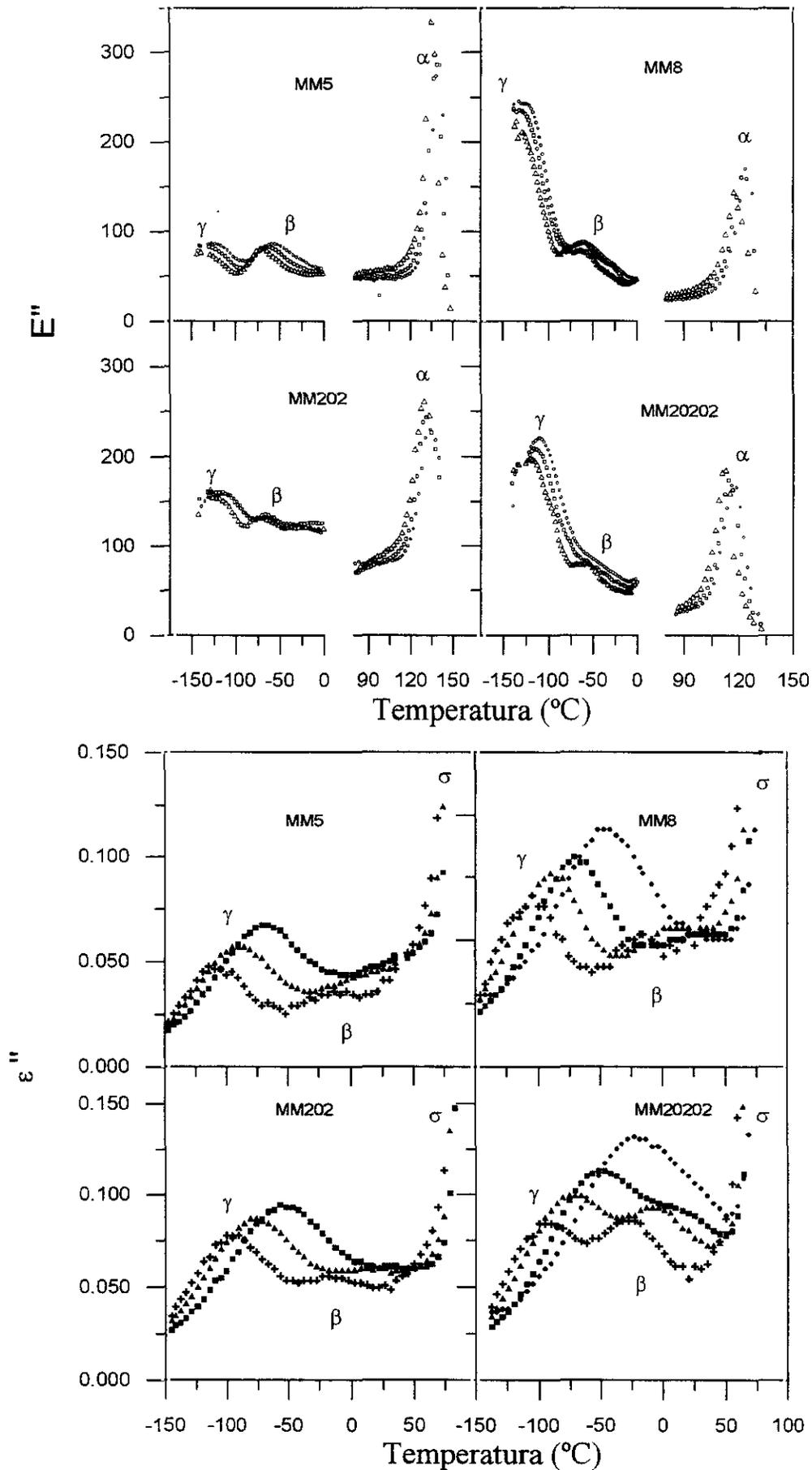


Fig. 2.15: Diagramas de DMTA (superior) y DETA (inferior) de los polímero MM5, MM8, MM202, MM20202. Frecuencias: Δ(3 Hz), □(10 Hz), ○ (30 Hz), + (10³ Hz), ▲ (10⁴ Hz), ■ (10⁵ Hz), • (10⁶ Hz)

Resultados

Relajación α (DMTA)

La relajación α en poliamidas se origina con la ruptura de los puentes de hidrógeno intercatenarios y está asociada, por lo tanto, a movimientos conjuntos de largos segmentos de la cadena: se la considera la transición vítrea (T_g) debido a la acusada disminución del módulo de almacenamiento, a la gran intensidad del módulo de pérdida y al alto valor de la energía de activación (>100 Kcal/mol).

El estudio de T_g por análisis dinamomecánico debe relacionarse con la capacidad de absorción de agua de las poliamidas (intrínseca a su estructura molecular). La absorción de pequeñas cantidades de agua provoca una gran disminución en la temperatura del máximo de relajación ($\sim 30^\circ\text{C}$ para el primer 1% peso agua/peso polímero)⁹⁸. Esta caída de temperatura es mucho mayor que la prevista por la ley empírica de Fox basada en las teorías de volúmenes libres, puesto que para polímeros con fuertes enlaces por puente de hidrógeno (alta energía cohesiva) se ha observado que no se cumple la aditividad de volúmenes libres^{99,100}.

La densidad del complejo agua-poliamida es mayor que la del polímero seco^{101,102} debido a un mayor empaquetamiento de las moléculas por dos mecanismos:

- Inserción de una molécula de agua entre dos grupos amida eliminando el impedimento estérico estricto que existe para la formación de puentes de hidrógeno y disminuyendo, por tanto, el número de puentes de H intercatenarios, permitiendo así un empaquetamiento más compacto.
- Inserción de estas moléculas en las regiones amorfas poco compactas.

Este aumento de densidad implicaría un aumento en la T_g aplicando el concepto de volumen libre, corroborando la no aplicabilidad de esta teoría a polímeros con fuertes interacciones intercatenarias.

Por otra parte, la disminución de la T_g se puede interpretar en términos probabilísticos¹⁰²: la sustitución de un puente de H directo entre cadenas por los dos puentes que se originan al introducir una molécula de agua, da lugar a un aumento de la probabilidad de ruptura de un puente. Por ello, la probabilidad de ruptura de los puentes de H es mayor en las poliamidas con agua absorbida que en las secas y la temperatura de esta relajación disminuirá con la absorción

de agua.

Esta disminución también puede ser interpretada por la disminución de las fuerzas cohesivas intercatenarias debido a la ruptura de puentes de H directos entre cadenas.

La disminución de la T_g (T_α) debida a la plastificación por agua se pudo comprobar a partir de los valores obtenidos en el ciclo completo de medida, en el que se produce un enfriamiento inicial a -150°C , y por tanto, una pequeña absorción de agua ambiental presente en el volumen interno del equipo. Esto da lugar a una disminución significativa de la T_α en comparación con los valores obtenidos por medidas calorimétricas (unos 80°C). Para evitar este problema se midió cada muestra en dos ciclos independientes, uno desde -140°C hasta 150°C y otro de 40°C hasta sobrepasar la T_α (sin absorción de agua ambiental). Los datos de la T_α (Tabla 2.6) se tomaron de este último ciclo. Teniendo en cuenta que, como regla general, las T_g obtenidas por medidas dinamomecánicas en polímeros secos, a una frecuencia de 3 Hz, son del orden de $10\text{-}15^\circ\text{C}$ superiores a las calorimétricas, se puede afirmar que los valores obtenidos en las T_α son coherentes con los datos obtenidos por DSC.

Tabla 2.6: Temperatura de los máximos y energía de activación de la relajación α .

Polímero	T_α^a ($^\circ\text{C}$)	E_a (Kcal/mol)	Polímero	T_α^a ($^\circ\text{C}$)	E_a (Kcal/mol)
MM2O2	131	187	MM5	138	167
MM2O2O2	115	139	MM8	123	106
PM2O2	146	153	PM5	161	184
PM2O2O2	130	170	PM8	130	195
MP2O2	163	153	MP5	185	184
MP2O2O2	158	144	MP8	164	134

a: Temperatura del máximo a 10 Hz, medida por DMTA.

La influencia del agua se comprobó con ensayos realizados en el polímero PM2O2 (Fig. 2.16). Se registró el espectro de este polímero en tres circunstancias: como filme originariamente seco desde -140°C (a), como filme húmedo (4h en atmósfera 100% humedad) desde -140°C (b) y como filme seco a partir de 40°C (sin absorción de agua en el proceso de enfriado)(c). El paso de c a b y a produce un descenso en T_α de 90 y 80°C respectivamente y una disminución de la E_a de 80 Kcal/mol, datos que de forma cualitativa confirman los mecanismos de absorción de

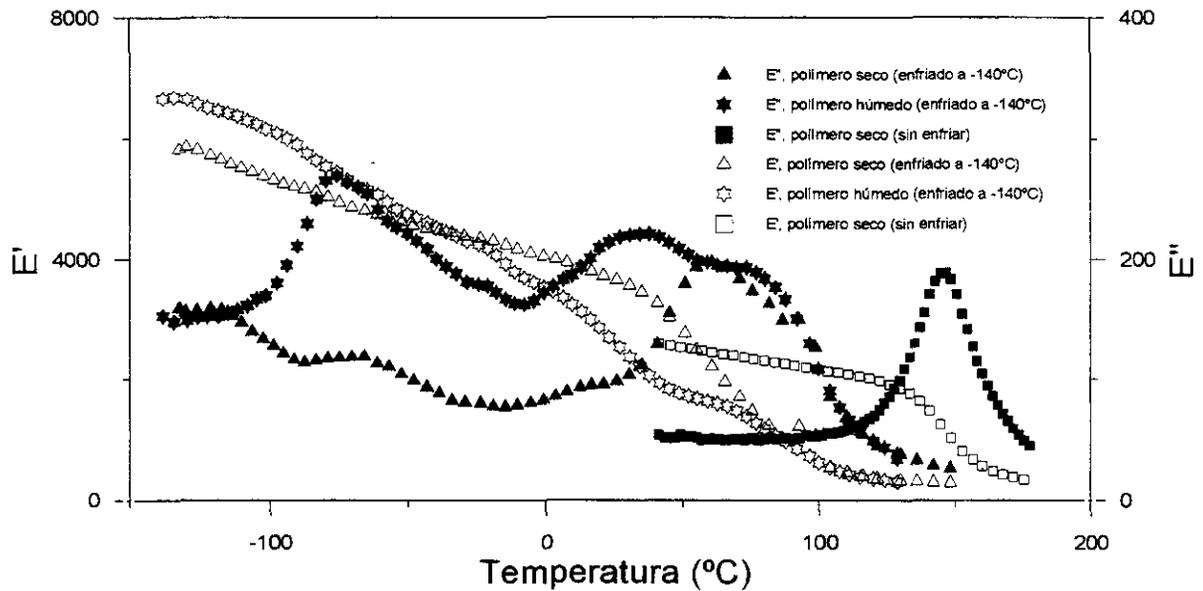


Fig. 2.16: Curvas de DMTA del polímero PM2O2 obtenidas a partir de filme seco y húmedo.

agua

propuestos y su influencia en las propiedades del material.

Proceso de conducción a alta temperatura en DETA (σ)

El gran incremento en ϵ'' y ϵ' que se observa en las Fig. 2.15 a bajas frecuencias y altas temperaturas se puede explicar en base a un mecanismo de conducción. Bajo estas condiciones ϵ'' es inversamente proporcional a la frecuencia: $\epsilon'' = \sigma / (\omega \epsilon_0)$ donde σ es la conductividad eléctrica, ω la frecuencia angular y ϵ_0 la permitividad dieléctrica del vacío¹⁰³. En general, se ha encontrado un incremento similar para distintos tipos de nylons, y en principio se atribuyó a un mecanismo de conducción iónico asociado a la presencia de agua¹⁰⁴. Posteriormente se llevaron a cabo medidas en muestras secas, observándose que la conductividad no estaba afectada demasiado por esta presencia de agua.

Se ha propuesto^{104,105} que la presencia de enlaces por puente de H intermoleculares puede dar lugar a un proceso de conducción protónico debido a la oscilación del protón amídico entre un átomo de oxígeno y uno de nitrógeno vecinos. Este mecanismo se ratifica por el hecho de la práctica desaparición de este proceso conductivo con la metilación de los grupos amida¹⁰⁶.

Como la T_g de los polímeros analizados se encuentra en todos los casos por encima de 50°C (principio del rápido incremento de ϵ''), la existencia del proceso de conducción enmascara la relajación α asociada generalmente a la T_g en el rango de frecuencias cubierto por DETA.

Relajación β

La relajación β se produce en las poliamidas estudiadas por DMTA en torno a $-60 \pm 10^\circ\text{C}$ (10 Hz) y aunque es bastante general en policarbonatos, polisulfonas y poliésteres, el mecanismo molecular que la origina en poliamidas parece ser de una naturaleza muy diferente al de estos otros polímeros. El mecanismo es complejo y no está perfectamente esclarecido en la actualidad, aunque la relajación está claramente asociada a movimientos de las moléculas de agua en las regiones donde se encuentra formando puentes de H con grupos carbonilo o amida^{102,107}.

Las cantidades de agua absorbida por los polímeros en estudio llevan a pensar que no se forman *clusters* de agua^{108,101} y que cada molécula se asocia a un máximo de un grupo amida y/o grupo carbonilo, formando puentes inter o intracatenarios que pueden constituir puntos locales de alta energía y entropía, que traen consigo movimientos térmicos del agua sobre un eje coincidente con un enlace de H. Se ha demostrado que estos movimientos causan las relajaciones mecánicas del hielo¹⁰² a $150 < T < 200$ K. En el hielo estos movimientos requieren la existencia de defectos o huecos en la red de enlaces de H. Las energías de activación de la relajación β medidas por nosotros son significativamente mayores que la del hielo, debido probablemente a dos factores:

- Mayor impedimento en la rotación de la molécula de agua como resultado de la proximidad de la cadena polimérica.
- Estructura más compacta en el complejo polímero-agua que en la red hexagonal del hielo¹⁰².

A la vista de los resultados y del estudio de otros autores sobre los movimientos a nivel molecular asociados a la relajación β , la interpretación es insuficiente puesto que, si bien parece seguro que el agua absorbida (enlazante) es responsable de la transición, no se ha podido confirmar si el mecanismo molecular implica a grupos amida enlazados exclusivamente a moléculas de agua y no a los unidos por puente de hidrógeno a otros grupos amida^{109,110}, si se trata de movimientos cooperativos de segmentos de un complejo macromolecular polímero-agua, o si además de las uniones amida- H_2O intervienen enlaces éter- H_2O . Y esto sin olvidar que se ha

especulado también con la contribución de grupos finales a esta relajación^{111,112,113}, y con la influencia que pueda tener la historia térmica (grado de ordenación) en la intensidad de esta relajación β .

Los valores de energía de activación encontrados (Tabla 2.7), a partir de medidas dinamomecánicas (10-25 Kcal/mol) y dieléctricas (16-37 Kcal/mol) son muy semejantes a los encontrados para poliamidas aromáticas convencionales y para el poli(óxido de etileno), lo cual lleva a la conclusión de que esta relajación viene provocada a nivel molecular por elementos estructurales que son comunes a estas familias de polímeros, y que la presencia de secuencias aromáticas alternando con los restos alifáticos no perturba estos movimientos moleculares en los que el agua juega el papel principal.

Mediante medidas de relajación dieléctricas y dinamomecánicas no se pudo observar una relación entre la estructura de los polímeros y la posición o la intensidad de los máximos, que se localizan, en DETA, aproximadamente a 0°C para las frecuencias bajas (10^3 Hz) y llega hasta 25°C para las frecuencias más altas (10^6 Hz), y en DMTA entre -71 °C y -52°C a 10 Hz.

Tabla 2.7: Temperatura de los máximos de relajación y energías de activación de la relajación β .

Polímero	$T\beta^a$ (°C)	E_a (Kcal/mol)	$T\beta^b$ (°C)	E_a (Kcal/mol)
MM2O2	-70	13	--	--
MM2O2O2	--	--	-8	16
PM2O2	-64	16	0	22
PM2O2O2	--	--	--	--
MP2O2	-63	25	14	19
MP2O2O2	-71	17	--	--
MM5	-69	17	--	--
MM8	-66	18	11	12
PM5	--	--	7	16
PM8	-57	11	9	37
MP5	-52	11	20	27
MP8	-57	11	2	18

a: Temperatura del máximo a 10 Hz (DMTA); b: Temperatura del máximo a 10^4 Hz (DETA).

Relajación γ

La relajación γ en polímeros con secuencias alifáticas se ha asociado tradicionalmente, tanto para polímeros amorfos como para cristalinos, a movimientos restringidos de la cadena que requieren al menos cuatro enlaces en un segmento lineal¹¹⁴. Estos movimientos de rotación de manivela^{115,116} se pueden proponer como responsables de la relajación observada en nuestros polímeros en la región de bajas temperaturas, con máximos en el intervalo entre -135 y -105°C (10 Hz) para medidas dinamomecánicas y entre -90 y -60°C (10⁴ Hz) en los ensayos de relajación dieléctrica.

Aparentemente, el grado de absorción de agua por la muestra o la mayor o menor regularidad molecular no influyen sobre la relajación γ . La existencia de grupos éter, tanto en las especies con secuencias oxietilénicas como en aquellos polímeros con cadena metilénica, introduce un factor de polaridad adicional que no presentan las poliolefinas, o las poliamidas tradicionales alifático-aromáticas. A pesar de ello, la relajación γ es un fenómeno que se produce en todos nuestros polímeros en un intervalo de temperaturas idéntico a los polímeros hidrocarbonados, poliamidas alifáticas o poliamidas alifático-aromáticas^{117,118}. La existencia de esta relajación está también suficientemente probada en polímeros con secuencias alifáticas conteniendo grupos éter, como son todos los poliglicoles o los copolímeros de bloque poliéter-amida^{104,119,120}. Por ello, es razonable deducir que el origen de la relajación observada por nosotros a más baja temperatura es el mismo que en las series de polímeros descritas anteriormente, cualesquiera que sean las verdaderas causas que influyen en el fenómeno de relajación mecánica y dieléctrica.

A este respecto conviene destacar el hecho de que la sustitución de grupos -CH₂- por grupos -O- en el paso de las especies con menos grupos éter a las más ricas en estos grupos ejercen una influencia significativa en la relajación γ . Como puede verse en la Tabla 2.8 en la que se recogen los valores de T γ obtenidos por DMTA y por DETA, la sustitución de grupos -CH₂- por grupo -O- ejerce una influencia contraria a la que cabría esperar en función de la hipotética mayor flexibilidad del grupo éter^{121,122}. Así, los polímeros de la serie metilénica presentan T γ más bajas que las de la serie oxietilénica.

Aunque también se observa un ligerísimo aumento de la temperatura de transición al aumentar el porcentaje de anillos *p*-sustituídos, la influencia es tan pequeña que confirma que los movimientos moleculares asociados a esta transición corresponden únicamente a la cadena

metilénica u oxietilénica. Como confirmación de esta interpretación se pueden presentar los resultados de medidas dieléctricas efectuadas sobre filmes de una poliamida totalmente aromática. Para la poli(*m*-fenilenisoftalamida) se obtuvieron las curvas reproducidas en la Fig. 2.17. Como se puede observar, en estas curvas no hay inflexiones ni picos en la región de bajas temperaturas, a ninguna de las frecuencias aplicadas, lo que confirma de forma incuestionable que son las secuencias alifáticas las responsables de la relajación γ .

Tabla 2.8: Temperatura de los máximos y energía de activación de la relajación γ .

Polímero	$T\gamma^a$ (°C)	$T\gamma^b$ (°C)	E_a (Kcal/mol)	Polímero	$T\gamma^a$ (°C)	$T\gamma^b$ (°C)	E_a (Kcal/mol)
MM2O2	-122	-78	9	MM5	-135	-90	8
MM2O2O2	-118	-71	9	MM8	-134	-91	8
PM2O2	-121	-70	8	PM5	-130	-86	8
PM2O2O2	-118	-59	8	PM8	-129	-80	8
MP2O2	-116	--	9	MP5	-128	-70	7
MP2O2O2	-118	-61	9	MP8	-131	-88	8

a: Temperatura del máximo a 10 Hz, medida por DMTA.

b: Temperatura del máximo a 10^4 Hz, medida por DETA.

Del análisis conjunto de los datos de DMTA y DETA se obtienen, mediante las correspondientes representaciones de Arrhenius, los valores globales de energías de activación que están representados en la Tabla 2.8, y que coinciden con los encontrados para otras poliamidas alifáticas^{123,124}. Las representaciones de Arrhenius se muestran en la Fig. 2.18 para cuatro polímeros. El buen ajuste en el amplio intervalo de frecuencias en función de la temperatura lleva a pensar que por las dos técnicas instrumentales se han registrado los movimientos locales de los mismos grupos, de lo que se deduce que las relajaciones mecánicas deben de involucrar a grupos que presentan dipolos permanentes que dan lugar a las relajaciones dieléctricas correspondientes.

Un soporte adicional a esta asignación viene del hecho de que el momento dipolar efectivo de la cadena flexible se modifica con el cambio en la longitud y la proporción de los grupos éter. De acuerdo con esto, la intensidad de la relajación γ es mayor para las series 2O2 y 2O2O2 que para las 5 y 8, como se comprueba en la Fig. 2.19, en la que se muestra el diagrama Cole-

Cole (ϵ'' vs. ϵ') para la serie MM. Las líneas continuas representan el mejor ajuste de los datos experimentales a la función de Cole-Davidson:

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_{\infty} + \frac{\Delta\epsilon}{[1 + (i\omega\tau_0)]^b}$$

dónde τ_0 es el tiempo de relajación central, b es el ensanchamiento simétrico de la distribución de tiempos de relajación y $\Delta\epsilon = \epsilon_0 - \epsilon_{\infty}$ es proporcional, en una primera aproximación, a la cantidad total de dipolos que contribuyen a la relajación^{125,126}. El resultado del ajuste se muestra en la Tabla 2.9. Para una misma longitud de grupos flexibles, se obtienen $\Delta\epsilon$ mayores para muestras con mayor número de grupos éter (MM2O2 y MM2O2O2). Se observa una tendencia similar en las series PM y MP.

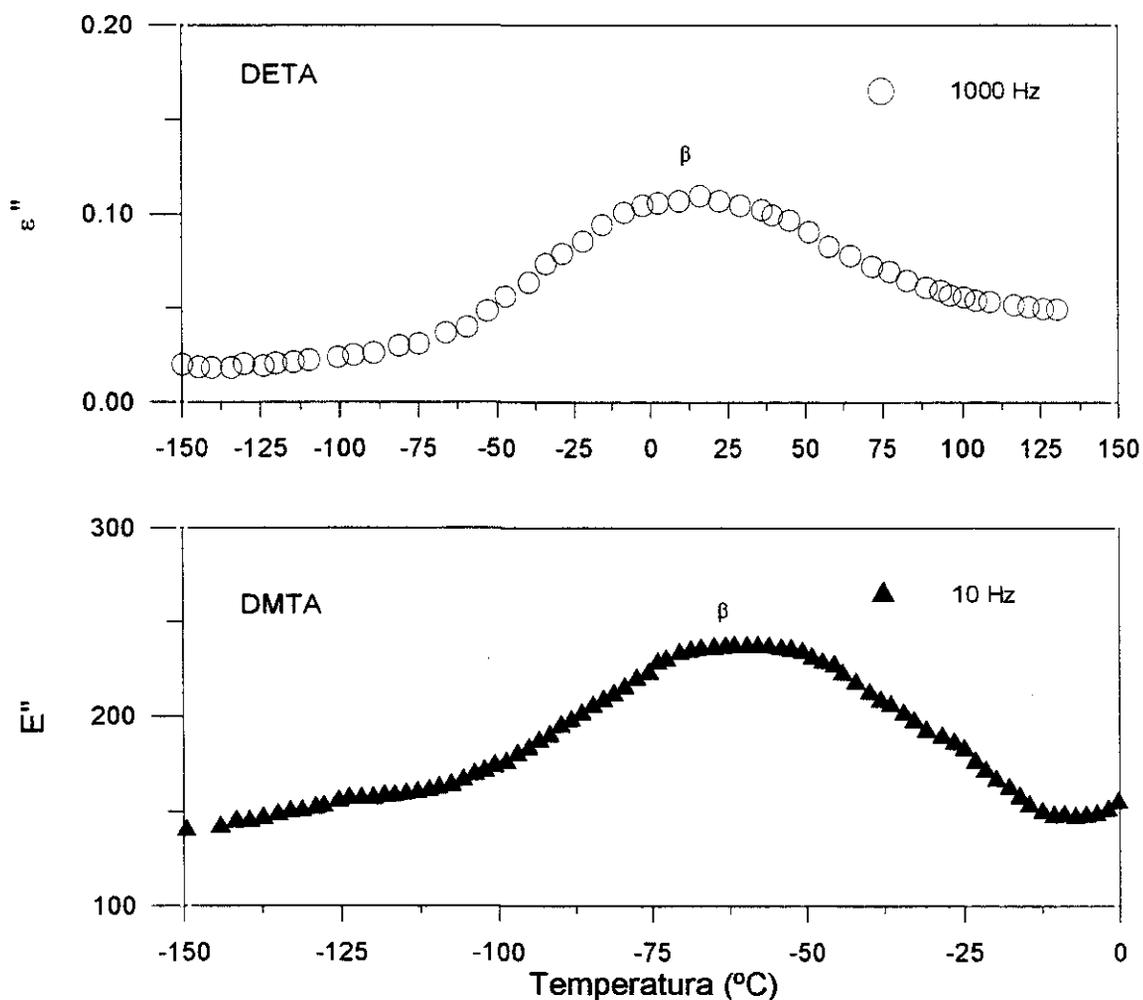


Figura 2.17: Diagramas de DMTA y DETA de poli(*m*-fenilenisofalamida).

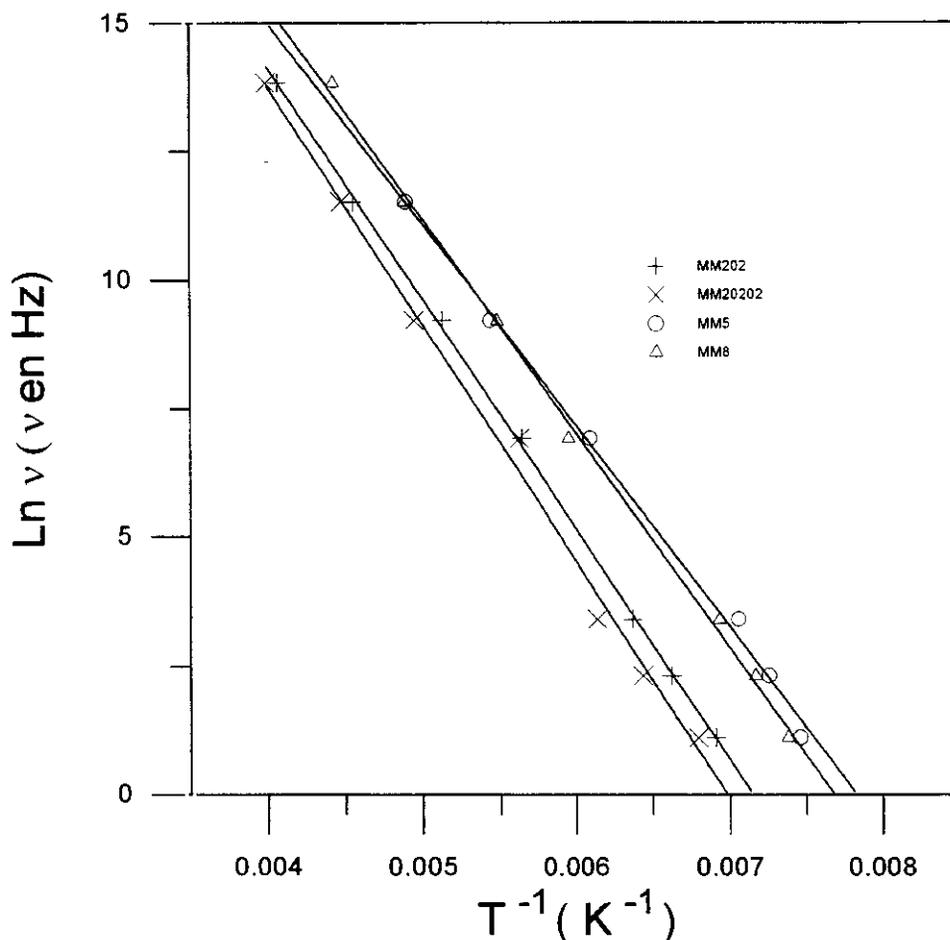


Figura 2.18: Rectas de Arrhenius de los polímeros de la serie MM para la relajación γ .

Se puede concluir, por tanto, que esta serie de poli(éter amida)s tiene un comportamiento acorde con su composición química en lo que se refiere a sus propiedades dinamomecánicas y dieléctricas. Conviene aclarar además que la relajación α asociada a movimientos cooperativos de las cadenas en su conjunto, y que en medidas calorimétricas y dinamomecánicas hemos podido asociar a la T_g , no se pudo observar en ningún caso en las medidas de relajación dieléctrica, debido al gran incremento de ϵ' y ϵ'' que se produce por encima de $50^\circ C$ mediante un mecanismo de conducción iónica, observado en todas las poliamidas y en general en polímeros con capacidad de formación de puentes de hidrógeno.

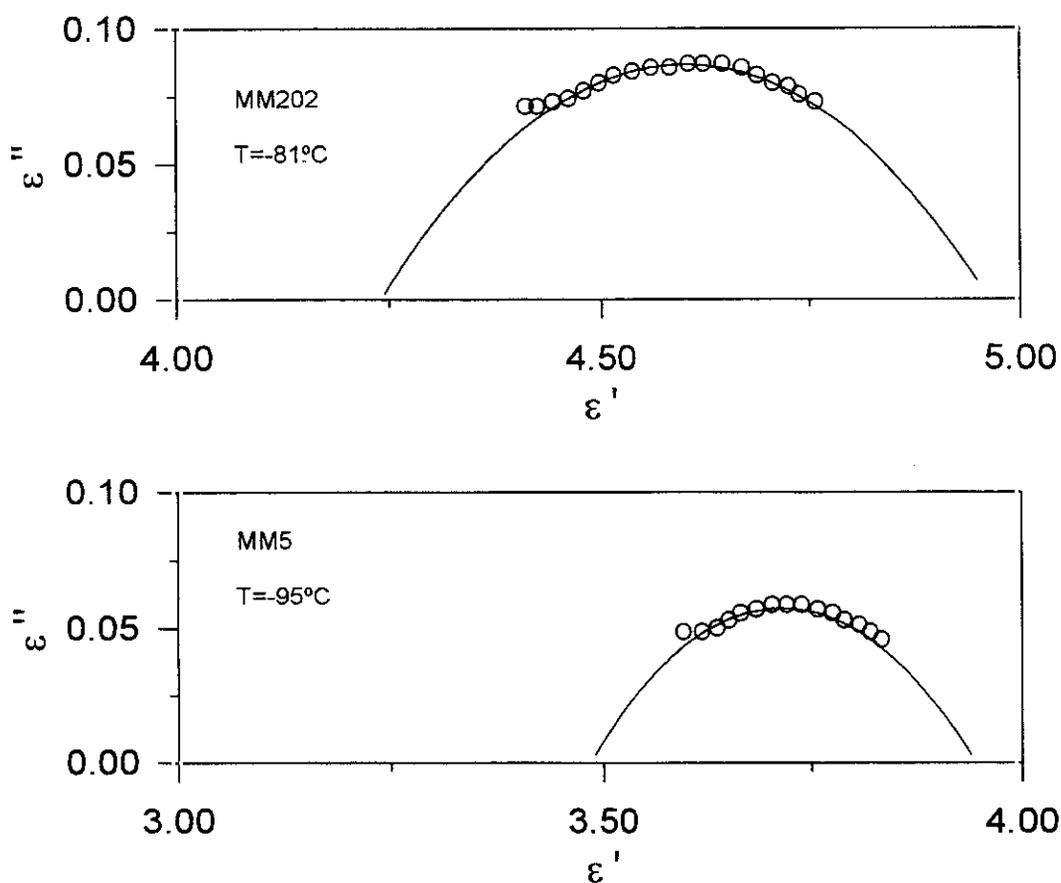


Fig. 2.19: Diagramas Cole-Cole de los polímeros MM202 y MM5.

Tabla 2.9: b_γ , $\Delta\epsilon_\gamma$ y $\tau_{0\gamma}$ obtenidas a partir del ajuste de la ecuación de Cole-Davidson del proceso de relajación γ para poliamidas del tipo MM.

Polímero	T (°C)	$\Delta\epsilon_\gamma$	b_γ	$\tau_{0\gamma}$
MM202	-81	0,72	0,30	$9,7 \cdot 10^{-6}$
MM5	-95	0,46	0,30	$6,7 \cdot 10^{-6}$
MM20202	-71	0,82	0,31	$4,2 \cdot 10^{-6}$
MM8	-81	0,75	0,35	$3,2 \cdot 10^{-6}$

SOLUBILIDAD Y ABSORCIÓN DE AGUA

Solubilidad

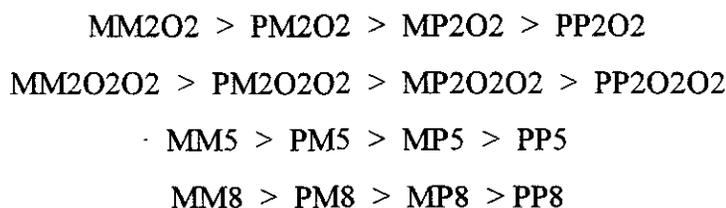
La solubilidad de los materiales polímeros es una propiedad muy importante, que condiciona de forma directa la procesabilidad de éstos. Las poliamidas aromáticas tradicionales (MPIA, PPTA) presentan una solubilidad muy baja, disolviéndose solamente en disolventes apróticos polares con sales disueltas y en ácido sulfúrico concentrado. Con la introducción de espaciadores de unidades cortas alifáticas, se ha pretendido mejorar la solubilidad de los materiales sintetizados y expuestos en esta memoria.

Los resultados de este estudio se muestran en las Tablas 2.10 y 2.11 para cinco disolventes: N-metilpirrolidona (NMP), N,N-dimetilformamida (DMF), m-cresol, ácido acético y la mezcla ácido trifluoroacético/cloroformo (TFAc/HCCl₃) (1/1).

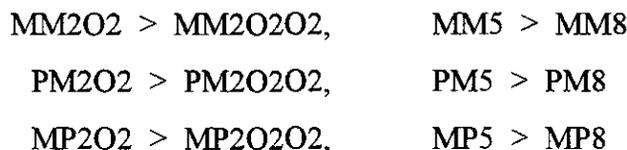
El ácido acético es un disolvente típico de poliamidas alifáticas que, sin embargo, en ningún caso disuelve a los polímeros sintetizados. El m-cresol, pese a su constante dieléctrica (18,3) no muy alta, disuelve o hincha a todos los materiales ensayados debido a la formación de puentes de hidrógeno entre grupos amida-fenol. Todos los polímeros se disuelven en frío en la mezcla agresiva TFAc/HCCl₃, excepto los PP5 y PP8 que se hinchan ligeramente. Las mayores diferencias de solubilidad se encuentran en los disolventes apróticos polares: NMP (constante dieléctrica 32,0) y DMF (constante dieléctrica 36,7).

A medida que aumenta el número de anillos en posición *para* en las cadenas se produce un aumento de rigidez y ordenación molecular. La mayor ordenación facilita el establecimiento de puentes de H intermoleculares, y todo ello se traduce en una disminución de la solubilidad. El orden general en cada serie de polímeros con independencia del método de polimerización

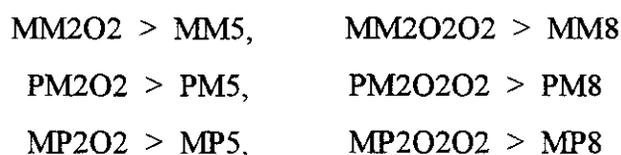
utilizado en la síntesis es el siguiente:



Con el aumento de la longitud del espaciador se produce también una ligera disminución en la solubilidad de las muestras, debido probablemente a la cristalización de las secuencias 8 y 2O2O2:



Los polímeros con secuencias oxietilénicas son más solubles que los que poseen en su estructura secuencias metilénicas:



Si se compara la solubilidad en polímeros con idéntica estructura química, pero obtenidos a partir de diferentes métodos de síntesis, lo que implica una diferencia en la forma física de las muestras, se tiene una mayor solubilidad en los polímeros sintetizados en disolución a baja temperatura que en los obtenidos interfacialmente, debido a la mayor cristalinidad inducida en la interfase. Esta mayor cristalinidad se traduce en mayor cantidad de puntos de entrecruzamiento físico, de gran densidad molecular y energética, lo que aumenta la energía necesaria para romper estos enlaces físicos y dificulta la accesibilidad de las moléculas de disolvente al polímero y su difusividad dentro de la red cristalina, lo que se traduce en una disminución de la solubilidad.

En general, se puede confirmar que la incorporación de secuencias flexibles, polimetilénicas y sobre todo oxietilénicas, mejora sustancialmente la solubilidad de poliamidas

aromáticas orientadas en *meta* con respecto a las poliamidas totalmente aromáticas. Una gran orientación de anillos en *para* origina, incluso en estas poli(éter amida)s, un empaquetamiento molecular y un grado de ordenación tan alto que algunas de las especies "todo *para*" son muy poco solubles.

Tabla 2.10: Solubilidad de los polímeros sintetizados por vía interfacial.

Polímero	SOLUBILIDAD				
	ACÉTICO	m-CRESOL	DMF	NMP	TFAc/HCCl ₃ 1:1
MM2O2i	-	+	++	++	++
PM2O2i	-	+	++	++	++
MP2O2i	-	+	+	++	++
PP2O2i	-	+ -	-	+ -	++
MM2O2O2i	-	+	+	++	++
PM2O2O2i	-	+	+	+	++
MP2O2O2i	-	+	-	+	++
PP2O2O2i	-	+ -	-	+ -	++

Polímero	SOLUBILIDAD				
	ACÉTICO	m-CRESOL	DMF	NMP	TFAc/HCCl ₃ 1:1
MM5i	-	+	++	++	++
PM5i	-	+	+	+	++
MP5i	-	+	-	++	++
PP5i	-	+ -	-	+ -	+ -
MM8i	-	+	+	++	++
PM8i	-	+	+	+	++
MP8i	-	+	-	+	++
PP8i	-	+ -	-	+ -	+ -

++ Soluble en frío; + Soluble en caliente; +- Parcialmente soluble; - Insoluble.

DMF = N,N-dimetilformamida; NMP = N-metilpirrolidona; TFAc = ácido trifluoroacético

Tabla 2.11: Solubilidad de polímeros sintetizados en disolución.

Polímero	SOLUBILIDAD				
	ACÉTICO	m-CRESOL	DMF	NMP	TFAc/HCCl ₃ 1:1
MM2O2d	-	++	++	++	++
PM2O2d	-	++	++	++	++
MP2O2d	-	++	+	++	++
PP2O2d	-	+-	-	+-	++
MM2O2O2d	-	++	+	++	++
PM2O2O2d	-	++	+	+	++
MP2O2O2d	-	++	+	+	++
PP2O2O2d	-	+-	-	+-	++

Polímero	SOLUBILIDAD				
	ACÉTICO	m-CRESOL	DMF	NMP	TFAc/HCCl ₃ 1:1
MM5d	-	++	++	++	++
PM5d	-	+	+	++	++
MP5d	-	+	-	++	++
PP5d	-	+-	-	+-	+-
MM8d	-	++	++	++	++
PM8d	-	+	+	+	++
MP8d	-	+	-	+	++
PP8d	-	+-	-	+-	+-

++ Soluble en frío; + Soluble en caliente; +- Parcialmente soluble; - Insoluble.

DMF = N,N-dimetilformamida; NMP = N-metilpirrolidona; TFAc = ácido trifluoroacético

Absorción de agua

La absorción de permeantes en sistemas poliméricos es el resultado de diferentes procesos, que incluyen absorción propiamente dicha, adsorción, formación de *clusters* e incorporación de moléculas de permeante en microcavidades. La mayor o menor importancia de los distintos modos de absorción variará con la concentración, la temperatura, el tiempo y el posible hinchamiento de la matriz polimérica.

A nivel molecular, la absorción es función de la intensidad de la interacción polímero-permeante que favorece la absorción y de las de polímero-polímero y permeante-permeante que la dificultan.

Los factores que afectan a la absorción total son:

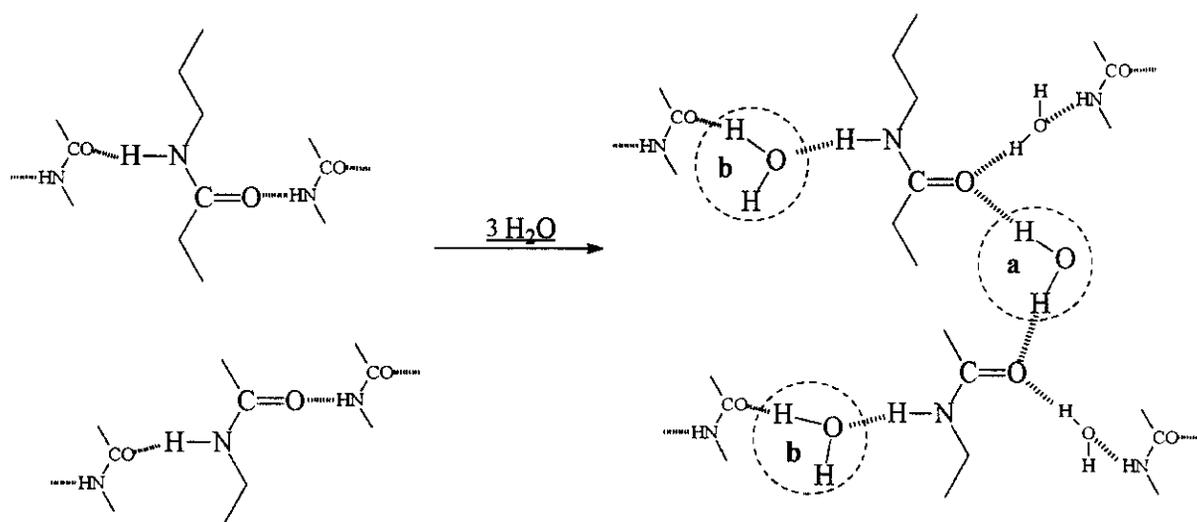
- **Concentración de permeante:** la presencia de moléculas de permeante en el polímero debilita la interacción entre moléculas adyacentes, lo que produce un aumento de la velocidad de difusión, hasta llegar al límite de centros activos de absorción.
- **Temperatura de transición vítrea:** a medida que disminuye la Tg se produce un aumento del coeficiente de difusión, que conduce además a una menor dependencia con la concentración. Este factor es difícil de cuantificar debido a la progresiva disminución de la Tg a medida que aumenta la absorción de agua, que actúa como plastificante.
- **Tamaño del permeante:** la difusividad disminuye mucho con el aumento del volumen de van der Waals del permeante.
- **Temperatura:** la difusión es un proceso activado, y la velocidad de absorción está determinada por la ecuación de Arrhenius.

- Grupos funcionales presentes en la macromolécula: a mayor afinidad entre permeante y grupos funcionales presentes, mayor absorción global, con independencia de la velocidad de difusión.

Las características y prestaciones de las poliamidas dependen de forma muy importante de la absorción de agua, que disminuye la T_g y la T_m ¹²⁷ y tiene una influencia significativa en las propiedades eléctricas y mecánicas. La acción del agua es compleja y, por ejemplo, pequeñas cantidades absorbidas producen un aumento de resistencia a la fractura, mientras que la absorción de grandes cantidades disminuye esta resistencia⁹⁵.

En poliamidas, esta absorción de agua es principalmente una función del peso relativo de grupos polares (amida) en la unidad estructural, de la cristalinidad y de la naturaleza y longitud del espaciador entre anillos aromáticos.

Para la absorción de agua por grupos amida se sugiere un mecanismo¹²⁸ en el que dos grupos contiguos en el espacio en las regiones accesibles por el agua, forman un núcleo de absorción. Este núcleo puede ser ocupado por un máximo de tres moléculas de agua:



La primera molécula de agua (**a**) forma un doble enlace de H con dos grupos carbonilo con la liberación de una cantidad apreciable de energía en forma de calor debido a la creación de

dos nuevos puentes de H. Esta molécula se considera que está fuertemente ligada. Dos moléculas más de agua (**b**) pueden formar puentes de H con los -NH- y C=O deshaciendo los puentes preexistentes con una variación insignificante de calor. A estas dos moléculas se las considera debilmente ligadas, pueden ser absorbidas total o parcialmente en función de la estructura y son las responsables del aumento de densidad que se produce en poliamidas con la absorción, a pesar de ser éstas más densas que el agua. Esta variación de volumen se debe al tipo de enlaces que se desplazan, ya que los puentes de H existentes en poliamidas tienen requerimientos estéricos estrictos que impiden un mayor empaquetamiento, por lo que la ruptura de estos enlaces produce una disminución de volumen total⁹⁹.

Este modelo es consistente con los datos empleados por otros autores^{129,130,131} para el cálculo teórico de absorción de agua de nuevas poliamidas mediante métodos aditivos, teniendo en cuenta la posible influencia de otros grupos funcionales polares, la presión parcial de vapor de agua y suponiendo que el agua se absorbe en cantidades insignificantes sobre las regiones perfectamente cristalinas¹³². La fracción en peso de agua absorbida es proporcional al porcentaje de fase amorfa y disminuye con el aumento de la densidad¹³³, con lo que una medida gravimétrica de absorción permitiría una estimación de la cristalinidad de la muestra analizada. Suponiendo absorción cero por parte de las regiones cristalinas:

$$n = \frac{W - Wa}{- Wa}$$

donde n es el grado de cristalinidad, W y Wa la fracción en peso de agua absorbida por el polímero general en estudio y por una parte completamente amorfa del mismo respectivamente.

Por lo general las medidas de absorción de agua se expresan en % en peso (g H₂O absorbidos/100 g polímero), pero para estudiar las diferencias entre las distintas poliamidas y la relación entre agua absorbida y estructura es más conveniente representar las moléculas absorbidas por unidad estructural, por grupo amida y en general por cualquier grupo funcional característico, como los grupos éteres alifáticos. En las Tablas 2.12 y 2.13 se han recogido todas las medidas de absorción comentadas, así como las medias aritméticas para las distintas series, especialmente útiles a efectos comparativos.

En general no se observa una diferencia significativa en la absorción entre polímeros interfaciales y en disolución a pesar de la clara diferencia de cristalinidad observada por DSC y WAXD, lo que indica la difícil interpretación de los datos de absorción debido a los múltiples factores y mecanismos presentes así como a la distinta morfología de las muestras. La absorción observada en los polímeros interfaciales es mayor de la que cabría esperar en función de su cristalinidad, más alta que la de los polímeros en disolución. Esto se puede deber al proceso de obtención del polímero. En polimerización interfacial se obtienen gránulos finos que presentarán mayor contenido en agua del esperado debido a la absorción superficial por parte de microcavidades. Esta absorción en microcavidades se puede comprobar en la inflexión anómala y posterior aumento de la pendiente en las curvas de absorción a tiempos largos¹³⁴. Estas inflexiones son mucho menores y prácticamente no se destacan en las curvas de absorción de los polímeros en disolución (Fig. 2.20).

En general, podemos decir que hay una serie de factores macroscópicos, difícilmente controlables, que hacen difícil la comparación entre polímeros obtenidos por ambos métodos. Sin embargo, hay efectos estructurales que sí pueden apreciarse claramente. Así, los polímeros con secuencias oxietilénicas presentan una absorción claramente superior a los que tienen secuencias metilénicas, como puede verse en las Tablas 2.12 y 2.13. Si consideramos que la absorción por grupo amida es la misma en las dos series de polímeros, la diferencia entre la serie metilénica y la oxietilénica debería corresponder a la absorción por grupo éter alifático. Como puede verse en las Tablas 2.12 y 2.13 (columna mol H₂O/-O- alifático) la absorción que correspondería a un grupo éter alifático sería altísima, superior en algunos casos a la correspondiente a un grupo amida. Sin embargo, los valores que existen en la bibliografía para absorción de diferentes grupos funcionales^{135,136} indican una absorción de 1,5 moles de agua por mol de grupo amida, frente a sólo 0,5-0,8 moles para un éter, dependiendo de la estructura, para una atmósfera con una humedad relativa del 100%.

Tabla 2.12: Absorción de agua en función del polímero, unidad estructural, y grupos éter en los polímeros sintetizados por vía interfacial.

Polímero	g H ₂ O/ g pol %	mol H ₂ O / unid. estruc.	mol H ₂ O / -O- alifático
MM2O2i	3,7	0,86	0,54
PM2O2i	3,1	0,72	0,35
MP2O2i	3,4	0,79	0,26
PP2O2i	4,5	1,05	0,40
MM2O2O2i	2,2	0,57	0,12
PM2O2O2i	2,3	0,59	0,11
MP2O2O2i	3,3	0,85	0,22
PP2O2O2i	2,5	0,64	0,06
media:	3,1	0,76	0,26

Polímero	g H ₂ O/ g pol %	mol H ₂ O / unid. estruc.	mol H ₂ O / -O- alifático
MM5i	1,4	0,32	--
PM5i	1,6	0,37	--
MP5i	2,3	0,53	--
PP5i	2,8	0,65	--
MM8i	1,3	0,33	--
PM8i	1,5	0,38	--
MP8i	1,6	0,41	--
PP8i	2,1	0,53	--
media:	1,8	0,44	--

Tabla 2.13: Absorción de agua en función del polímero, unidad estructural, y grupos éter en los polímeros sintetizados por disolución a baja temperatura.

Polímero	g H ₂ O/ g pol %	mol H ₂ O / unid. estruc.	mol H ₂ O / -O- alifático
MM2O2d	2,5	0,58	0,19
PM2O2d	2,8	0,65	0,19
MP2O2d	3,7	0,86	0,07
PP2O2d	3,9	0,91	0,26
MM2O2O2d	2,8	0,72	0,16
PM2O2O2d	2,9	0,75	0,21
MP2O2O2d	3,6	0,92	0,23
PP2O2O2d	3,0	0,77	0,23
media:	3,1	0,77	0,19

Polímero	g H ₂ O/ g pol %	mol H ₂ O / unid. estruc.	mol H ₂ O / -O- alifático
MM5d	1,7	0,39	--
PM5d	2,0	0,46	--
MP5d	3,4	0,79	--
PP5d	2,8	0,65	--
MM8d	1,6	0,41	--
PM8d	1,3	0,33	--
MP8d	1,8	0,46	--
PP8d	1,2	0,31	--
media:	2,0	0,48	--

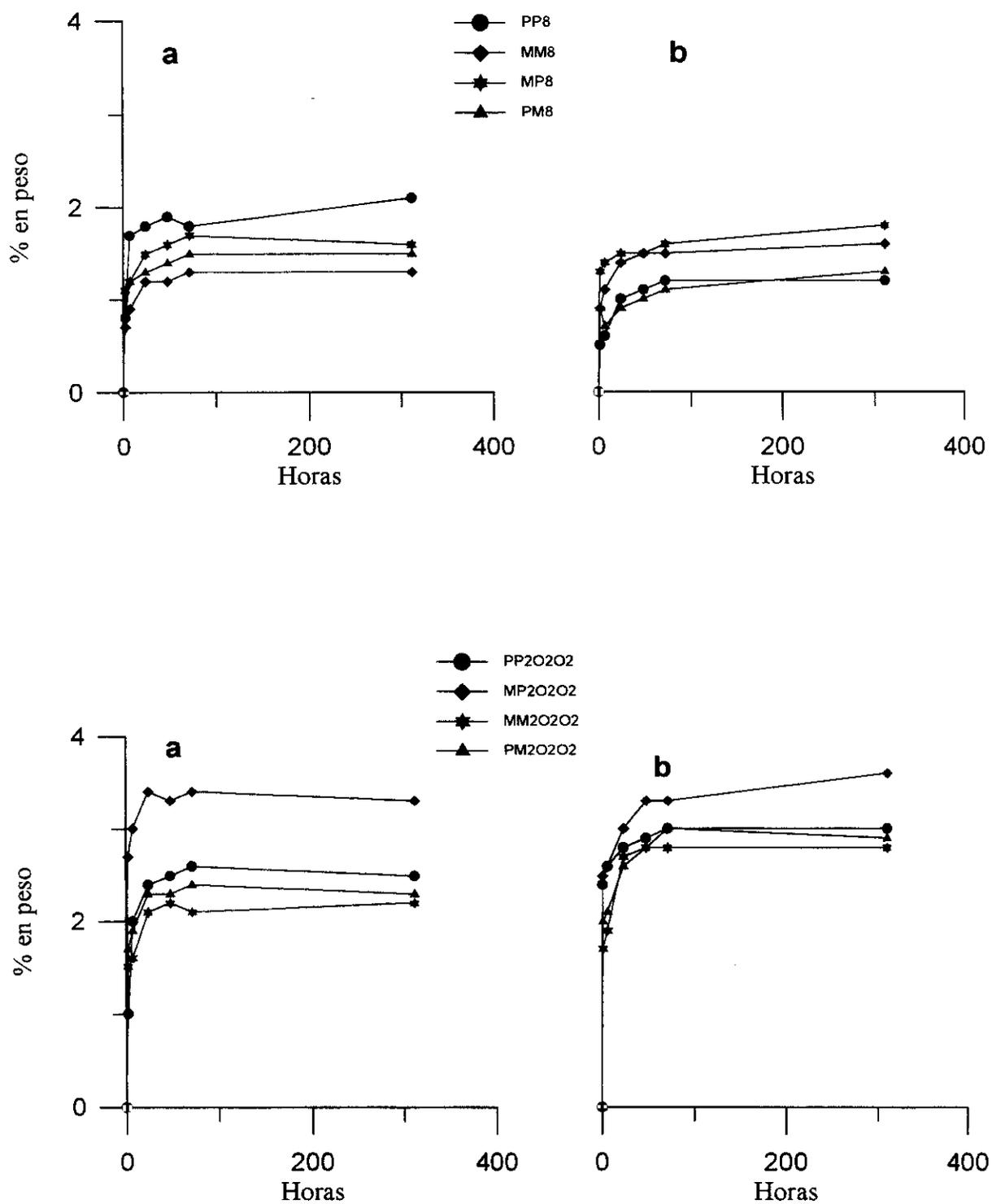
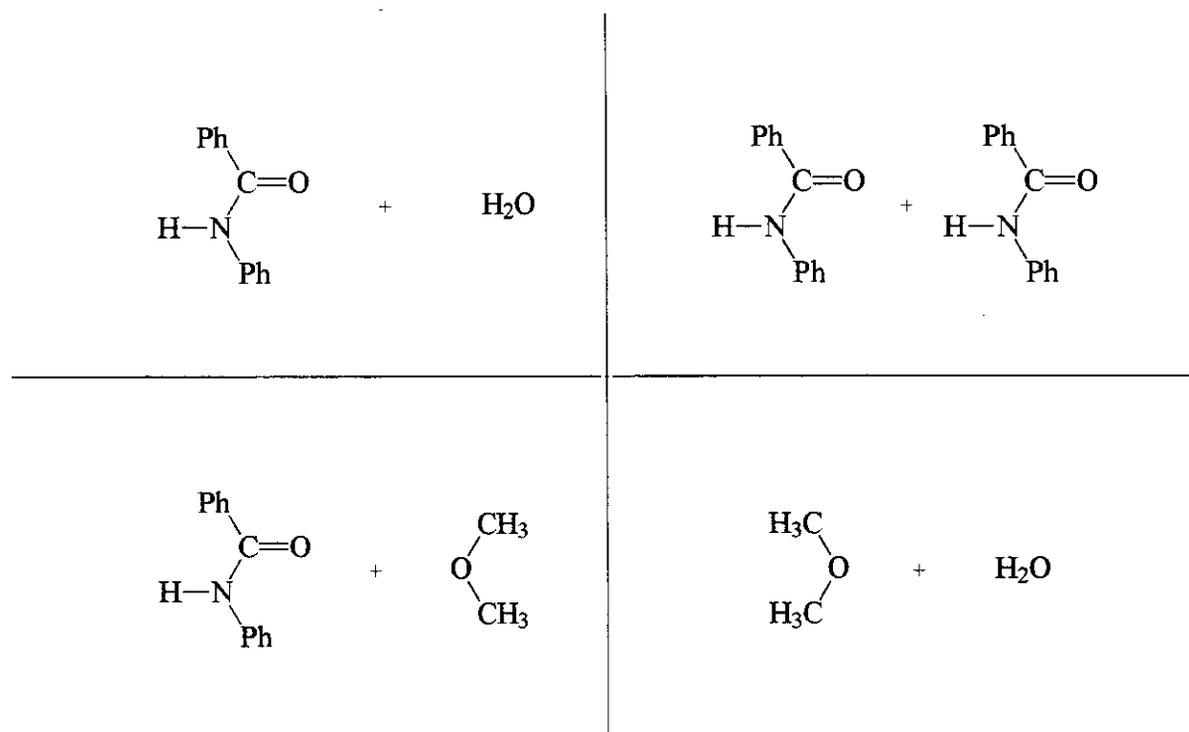


Figura 2.20: Isothermas de absorción de los polímeros de la serie 8 y 2O2O2 (a: interfacial; b: disolución).

Con objeto de resolver estas discrepancias, se han efectuado cálculos por métodos semiempíricos mecanocuánticos (AM1^{137,138}) sobre las diferentes posibilidades de interacción entre los grupos funcionales que forman parte de una poli(éter amida). Para ello se estudiaron las combinaciones:



En primer lugar se separaron los pares de moléculas a una distancia de 50Å y se calculó el calor de formación, que corresponde a las moléculas aisladas. A continuación se aproximaron las moléculas a 2Å, en una conformación que se consideró favorable y se hizo una optimización, dejando evolucionar el sistema a la posición de mínima energía. La diferencia entre el calor de formación de las moléculas aisladas y el de las moléculas interaccionando es la energía que corresponde a los puentes de hidrógeno, y da idea de la tendencia de los diferentes grupos funcionales de la cadena a interaccionar entre sí y con el agua. Los resultados obtenidos con estos cálculos se representan en la Tabla 2.14.

Igualmente, en la Fig. 2.21 pueden verse las geometrías de algunas de estas estructuras. Como indica la Tabla 2.14, la interacción más favorable es la que se produce entre el grupo carbonilo de una amida y una molécula de agua. El agua se coloca de tal manera que se produzca el máximo de interacción entre sus dos hidrógenos y el grupo carbonilo (Fig. 2.21). La interacción por el grupo N-H de la amida es claramente menos favorable.

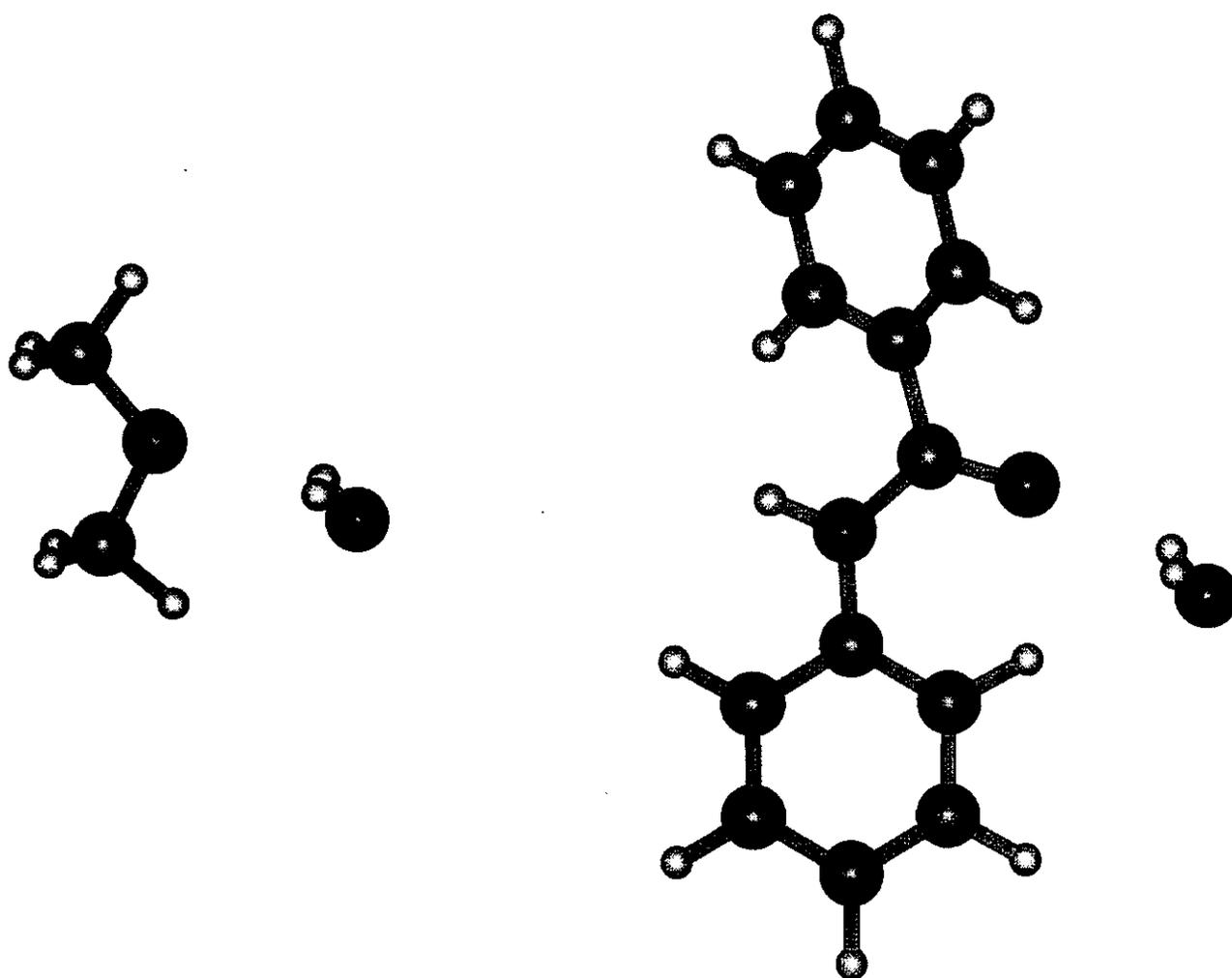


Figura 2.21: Interacción del agua con un grupo éter alifático y con un grupo amida aromático (por el lado del carbonilo)

También puede verse que la interacción entre dos grupos amida es menos favorable que la interacción carbonilo-agua. Estos resultados son muy similares a los encontrados por métodos *ab initio* para la interacción N,N-dimetilformamida-agua¹³⁹. Por ello, la introducción de moléculas de agua en una estructura de poliamida será capaz de romper los puentes de hidrógeno intercatenarios, como hemos comentado anteriormente. Por último, puede verse que la interacción del grupo éter con el agua es más fuerte que con el NH de la amida, pero inferior a la interacción carbonilo-agua. Por ello, los polímeros con grupos éter en su estructura absorben más agua que los que tienen cadenas metilénicas. Sin embargo, la absorción por grupo éter debe ser inferior a la correspondiente a un grupo amida, que además es capaz de interaccionar por el grupo carbonilo y por el grupo amino.

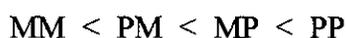
Tabla 2.14: Energía de los puentes de hidrógeno formados por los diferentes grupo

	$\Delta H = H_{\text{aisladas}} - H_{\text{interac.}}$ (Kcal/mol)	
	H ₂ O	Ph-CONH-Ph
Ph-CONH-Ph	5,54 ^a	4,59
	4,44 ^b	
CH ₃ -O-CH ₃	4,53	3,56

a: Interacción por el grupo carbonilo; b: Interacción por el grupo amino

Por tanto, las grandes diferencias de absorción entre unas estructuras y otras, que se han presentado en las Tablas 2.12 y 2.13, no pueden deberse únicamente a la presencia de los grupos éter, sino que han de existir además cambios morfológicos en las muestras que favorecen la mayor absorción en estos casos.

La absorción de agua por unidad estructural guarda una clara relación con la orientación de los anillos. La tendencia general es un aumento de absorción a medida que aumenta el número de anillos en *para* entre grupos amida:



La diferencia de absorción real es mayor de la que se manifiesta si se tiene en cuenta que

la absorción se produce preferentemente en las regiones amorfas y que la orientación *para* también induce mayor cristalinidad. Esta diferencia puede ser atribuida a la mejor orientación en monocapa de los anillos en *para* y al menor impedimento estérico global, lo que da origen a una mayor accesibilidad de las moléculas de agua a los grupos funcionales hidrofílicos.

La absorción de agua en poliamidas es reversible y parece que se trata de un proceso en dos etapas, cuya cinética de absorción se ajustan al modelo de difusión propuesto por la ley de Fick:

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x}$$

donde J es la velocidad de transferencia de materia, C la concentración de materia a difundir, x el espesor de la sección y D el coeficiente de difusión. Para periodos cortos de tiempo, una solución aproximada de esta ecuación¹⁴⁰ viene dada por:

$$\frac{Mt}{Mt_{\infty}} = k t^{1/2}$$

donde Mt es la cantidad de agua absorbida a tiempo t , Mt_{∞} la cantidad absorbida en el equilibrio de absorción y k una constante genérica que engloba el espesor y la constante de difusión. Por tanto, la representación inicial de Mt/Mt_{∞} frente a la raíz cuadrada del tiempo es una línea recta caracterizada por una pendiente relacionada con la constante de difusión (Fig. 2.22). La primera etapa consiste en un proceso de difusión que involucra una expansión elástica; la segunda etapa consiste probablemente en la relajación de los segmentos que permite el acceso de agua a nuevos centros de absorción¹³². Todas las isotermas de absorción de agua obtenidas en este estudio se ajustan a este modelo.

En general, de los datos de las tablas 2.12 y 2.13 se deduce que la capacidad para absorber agua del conjunto de poliamidas estudiadas es comparativamente baja, en torno al 2-3,5 %, inferior a los valores de agua absorbida en el equilibrio para poliamidas aromáticas o alifáticas convencionales, e inferior a lo que cabría esperar de su estructura, rica en grupos amida y grupos éter polares. Ello indica que el grado de cristalinidad alcanzado por estos polímeros éter-amida ha de ser relativamente alto.

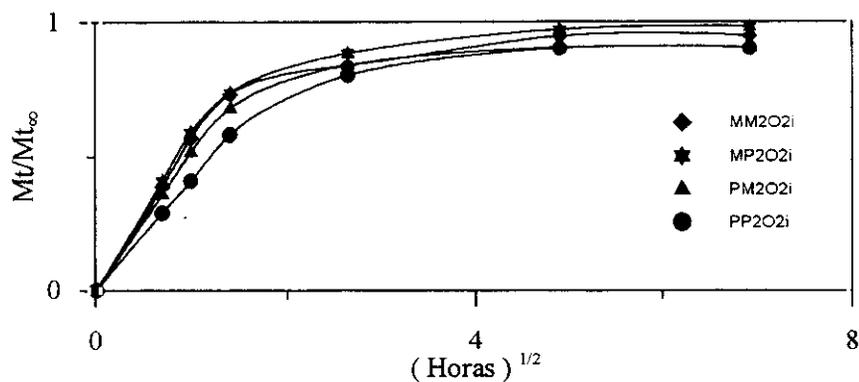


Figura 2.22: M_t/M_{t_∞} frente a $(\text{tiempo de absorción})^{1/2}$ de una serie de polímeros.

Por medidas de WAXD y DSC se ha podido constatar que, efectivamente, las muestras sólidas son semicristalinas. Si además tenemos en cuenta que las muestras utilizadas para medidas de absorción de agua se sometieron, para secarlas, a un calentamiento a 110°C en vacío durante 24 h, se pueden explicar los bajos valores de absorción obtenidos, ya que muy probablemente, el tratamiento térmico ha producido un templado de las muestras con el consiguiente aumento de cristalinidad.

CONCLUSIONES

•Mediante una optimización de la reacción de Williamson de síntesis de éteres, y un tratamiento adecuado de los productos resultantes, se pueden obtener con alto rendimiento diaminas aromáticas con espaciadores metilénicos u oxietilénicos, y sus correspondientes diclorhidratos a partir de acetamidofenoles y haluros de n-alquilo o poliglicoles halogenados.

•Los diclorhidratos preparados por el procedimiento anterior son monómeros de policondensación muy adecuados para la preparación de poliamidas de alto peso molecular mediante técnicas de policondensación interfacial. Al combinar los ocho monómeros diamina diclorhidrato con cloruro de isoftaloilo y cloruro de tereftaloilo, se prepararon 16 poliamidas alifático-aromáticas distintas, no descritas anteriormente, cubriendo todas las combinaciones posibles de orientación *meta* o *para* en los sustituyentes aromáticos.

•Las diaminas sintetizadas son monómeros de policondensación adecuados para la preparación de poliamidas de alto peso molecular, mediante técnicas de policondensación en disolución a baja temperatura. El sistema de disolvente NMP + 5% LiCl ha resultado el más adecuado para estas reacciones, resultando poliamidas con η_{inh} de hasta 2.0 dl/g.

•Se ha podido utilizar la técnica de cromatografía de exclusión (GPC) para la determinación de pesos moleculares de poliamidas difícilmente solubles. El sistema disolvente DMF + LiBr se ha mostrado como el más adecuado, y la utilización de patrones de poliamida aromática ha permitido la determinación más real de los pesos moleculares.

•La distinta composición química, y en cierta medida también el procedimiento de síntesis, influyen directamente en las propiedades de estos polímeros:

La distribución de pesos moleculares es más estrecha y homogénea en los polímeros obtenidos en disolución a baja temperatura que en los obtenidos por vía interfacial.

Los pesos moleculares son, en general, superiores cuando se utiliza la técnica de policondensación en disolución.

Los polímeros obtenidos por vía interfacial, sin embargo, presentan un grado de ordenación molecular mayor que los polímeros obtenidos en disolución, y ello se traduce en ligeras diferencias en propiedades como la solubilidad y las transiciones térmicas.

•Las propiedades encontradas para las poliamidas estudiadas son intermedias entre las poliamidas alifáticas tradicionales (nylons) y las poliamidas aromáticas (aramidas). Así, las temperaturas de transición vítrea cubren un intervalo de 100-145°C, y las temperaturas de fusión van desde 170 hasta 430°C. Mientras que la presencia de anillos de benceno orientados en *para* ejerce una clara influencia positiva en las T_g y en las T_m , la naturaleza del resto flexible prácticamente no influye en las temperaturas de transición, aunque la longitud de éste tiene una influencia significativa.

La estabilidad térmica, tomando como criterio los valores de T_d obtenidos por termogravimetría (430-445°C) es la esperada para poliamidas alifático-aromáticas. Las energías de activación para el proceso de degradación térmica, así como los tiempos necesarios para alcanzar un porcentaje determinado de pérdida de peso isoterma son mayores cuanto mayor es la proporción de anillos orientados en *para*.

•La resistencia mecánica de películas, preparadas a partir de disoluciones, es del mismo orden que las mostradas por poliamidas alifáticas convencionales (30-60 MPa), valores comparativamente altos para muestras experimentales preparadas a nivel de laboratorio.

La influencia de la estructura química es muy evidente en los valores de alargamiento (deformación en tracción), que son mucho mayores para las poliamidas con secuencias oxietilénicas que para las poliamidas con secuencias metilénicas.

•Las medidas dinamomecánicas y de espectroscopía dieléctrica han demostrado que, aparte de una relajación α , asociada a movimientos cooperativos de cadena que se producen por encima de la T_g , estos polímeros presentan relajaciones secundarias a baja temperatura, que se han interpretado como movimientos moleculares locales en los que intervienen los restos de cadena flexible (relajación γ en el intervalo de -135 a -115°C por DMTA^{10Hz} y entre -90 y -60°C por DETA^{10000Hz}), y como movimientos moleculares en los que interviene el agua enlazada por puentes de hidrógeno a las funciones amida y a los grupos éter (relajación β en el intervalo de -50 a -70°C por DMTA^{10Hz} y entre -8 y 20°C por DETA^{10000Hz}).

•A pesar de la composición alifático-aromática de la unidad estructural estas poliamidas son polímeros semicristalinos, con temperaturas de fusión definidas. Mediante un templado térmico a temperaturas próximas a la T_m pueden desarrollar altos grados de cristalinidad, en especial las especies ricas en anillos de benceno *para*-sustituídos.

Además, una primera investigación mediante rayos X, microscopía de luz polarizada y DSC, ha demostrado que las especies con anillos aromáticos orientados sólo en *para* muestran propiedades termotrópicas. La elevada temperatura a la que se produce la transición sólido-cristal líquido no ha permitido, sin embargo, un estudio amplio de las características termotrópicas.

•La elevada cristalinidad que desarrollan la mayoría de estas poliamidas es responsable también de su comparativamente baja solubilidad. Sólo disolventes muy polares, como cresol, ácido trifluoroacético, dimetilsulfóxido, N,N-dimetilacetamida o N-metilpirrolidona son capaces de disolverlas en mayor o menor medida.

La cristalinidad impide también que estas poliamidas absorban agua en la proporción que sería de esperar considerando únicamente su estructura primaria.

BIBLIOGRAFÍA

1. "Collected Papers of W. H. Carothers. High Polymer Series", Vol. 1, H. F. Mark y G. S. Whitby eds., Interscience, Nueva York, 1940
2. D. E. Smider, R. J. Richardson, *Polyamide Fibers* en "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", Vol. 10, H. F. Mark y N. G. Gaylord eds., Wiley, Nueva York, 1969
3. H. Lee, D. Stoffey, K. Neville, "New Linear Polymers", McGraw-Hill, Nueva York, 1967
4. A. H. Frazer, "High Temperature Resistant Polymers", Interscience, Nueva York, 1968
5. P. M. Hergenrother, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **29**, 1262 (1990)
6. J. Preston, *Aromatic Polyamides* en "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", Vol. Suplem. 2, H. F. Mark y N. M. Bikales eds., Interscience, Nueva York, 1977
7. L. Vallbrecht, *Aromatic Polyamides* en "Comprehensive Polymer Science", Vol. 5, G. C. Eastmond, A. Ledwith, S. Russo, P. Sigwalt eds., Pergamon Press Ltd., Oxford, 1989
8. D. Tanner, J. A. Fitzgerald, B. R. Phillips, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **28**, 649 (1989)
9. H. H. Yang, "Aromatic High-Strength Fibers", Interscience, Nueva York, 1989
10. H. Manami, M. Nakazawa, Y. Oishi, M. A. Kakimoto, Y. Imai, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **28**, 465 (1990)
11. C. P. Yang, S. H. Hsiao, C. J. Huang, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **30**, 597 (1992)
12. T. Nishikubo, A. Kameyama, T. Nakajima, K. Kishi, *Polymer J.*, **35**, 873 (1994)
13. J. Liu, D. C. Sherrington, *Adv. Polym. Sci.*, **111**, 177 (1994)
14. A. E. Lozano, J. G. de la Campa, J. de Abajo, J. Preston, *Polymer*, **35**, 873 (1994)

15. S. Ogata, M. Kakimoto, Y. Imai, *Macromolecules*, **18**, 851 (1985)
16. J. Wu, G. C. Tesoro, *J. Appl. Polym. Sci.*, **31**, 1041 (1986)
17. T. Ryoza, K. Uno, F. Toda, Y. Iwakura, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **15**, 1905 (1977)
18. T. D. Greenwood, R. A. Kahley, J. W. Wolfe, N. J. Johnston, T. St. Clair, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **18**, 1047 (1980)
19. F. Higashi, K. Nakajama, W. X. Zhang, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **32**, 747 (1994)
20. R. J. Gaymans, J. L. Haan, *Polymer*, **34**, 4360 (1993)
21. E. Butta, S. de Petris, V. Frosini, M. Pasquini, *Eur. Polym. J.*, **7**, 387 (1971)
22. V. Guidotti, N. J. Johnson, *Polym. Prep.* **15**, (1) 570 (1974)
23. W. M. Edwards, U. S. Pat. 3.179.614 (1965)
24. R. S. Irwing, W. Sweeny, *J. Polym. Sci., C* **19**, 41 (1967)
25. K. Saotome, H. Komoto, *J. Polym. Sci.: Part A-1*, **4**, 1463 (1966)
26. J. G. Dolden, *Polymer*, **17**, 875 (1976)
27. D. F. Beck, E. E. Magat, "Macromolecular Synthesis", Vol. III, N. G. Gaylord ed., Nueva York-Londres, 1968
28. N. O. V. Sonntag, *Chem. Rev.*, **52**, 237 (1953)
29. P. W. Morgan, "Condensation Polymers: By Interfacial and Solution Methods", John Willey, Nueva York, 1965
30. W. H. Carothers, G. J. Berchet, *J. Am. Chem. Soc.*, **52**, 5289 (1930)
31. W. H. Carothers, J. W. Hill, *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 1566 (1932)
32. W. H. Carothers, J. W. Hill, *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 1579 (1932)
33. W. H. Carothers, *Trans. Faraday Soc.*, **32**, 39 (1936)
34. N. Ogata, K. Sanui, K. Kijima, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **11**, 1095 (1973)
35. M. Ueda, A. Sato, Y. Imai, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **17**, 783 (1979)
36. K. Sanui, T. Tamaka, N. Ogata, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **15**, 1107 (1977)
37. C. Lu, P. Liu, C. Hu, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **19**, 2091 (1981)

38. J. March, "Advanced Organic Chemistry", 3^a Ed. Wiley Interscience, Nueva York, 1985
39. L. I. Smith, H.H. Hoehn, A.G. Whitney, *J. Org. Chem.*, **62**, 1863 (1940)
40. N. Bagget, "Comprehensive Organic Chemistry", Vol. 1, Pergamon Press Ltd., Oxford, 1979
41. B. Capon, *Quart. Rev.*, **18**, 45 (1964)
42. B. Capon, S. P. McManus, *Neighbouring Group Participation*, Vol. 1, Plenum, Nueva York, 1976
43. A.E. Feiring, *Pure Appl. Chem.*, **A31(111)**, 1657 (1994)
44. A.E. Feiring, *J. Org. Chem.*, **48**, 347 (1983)
45. M. Weber, R. Stadler, *Polymer*, **29**, 1064 (1988)
46. W. A. Feld, B. Ramalingam, F. W. Harris, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **21**, 319 (1983)
47. M. Marek Jr, D. Doskočilová, P. Schmidt, B. Schneider, J. Kříž, J. Labský, R. Puffr, *Polymer*, **35**, 4881 (1994)
48. M. Marek Jr, J. Labský, B. Schneider, J. Stokr, *Eur. Polym. J.*, **27**, 487 (1991)
49. F.W.Harris, K. Sridhar, *ACS Symposium Series*, 282, 1985
50. H. R. Kricheldorf, V. Linzer, *Polymer*, **36**, 1893 (1995)
51. R. G. Beaman, P. W. Morgan, C. R. Koller, E. L. Wittbecker, E. E. Magat, *J. Polym. Sci.*, **40**, 333 (1959)
52. P. E. Morgan, S. L. Kwolek, *J. Polym. Sci.*, **55** (1962)
53. M. Katz, *J. Polym. Sci.*, **40**, 337 (1959)
54. R. E. Albert, W. G. Vosburgh, U. S. Pat., 2.996.482 (1961)
55. G. H. Grant, C. N. Hinshelwood, *J. Chem. Soc.*, 1351 (1933)
56. H. K. Hall, P. W. Morgan, *J. Org. Chem.*, **21**, 249 (1956)
57. H. K. Hall, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 5993 (1955)
58. A. L. J. Beckwith, "The Chemistry of Amides", J. Zabicky ed., Interscience, Nueva York, 1970
59. Y. Oishi, M. Kakimoto, Y. Imai, *Macromolecules*, **21**, 547 (1988)
60. A. E. Lozano, J. G. de la Campa, *Revista de Plásticos Modernos*, Núm. 470 (1995)

61. M. Yoneyama, E. L. Jarrett, L. J. Mathias, *Polym. Prepr.*, 31(1), 525-6 (1990)
62. E. Pretsch, T. Clerc, J. Seibl, W. Simon, "Tablas para la elucidación estructural de compuestos orgánicos por métodos espectroscópicos", Alhambra, Madrid, 1989
63. J. C. Moore, *J. Polym. Sci., Part A*, 2, 835 (1964)
64. J. V. Dawkins, *Size Exclusion Chromatography* en "Comprehensive Polymer Science", Vol. 1, C. Booth, C. Price eds., Pergamon Press Ltd., 1989
65. J. M. G. Cowie, "Polymers: Chemistry & Physics of Modern Materials", Chapman & Hall, Nueva York, 1991
66. Z. Grubisic, P. Rempp and H. Benoit, *Polymer Letters*, 5, 753 (1967)
67. H. Mark, "Der Feste Körper", Hirgel, Leipzig, 1938
68. R. Houwink, *J. Prakt. Chem.*, 155, 241 (1940)
69. R. Houwink, *J. Prakt. Chem.*, 157, 15 (1940)
70. I. Sakurada, *Kasenkouenshyn*, 6, 77 (1941)
71. J. J. Burke, *J. Macromol. Sci.-Rev.*, A7(1), 187 (1973)
72. R. J. Zdrahala, E. M. Firer, J. F. Fellers, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 15, 689 (1977)
73. D. Harwood, H. Aoki, Y. D. Lee, J. F. Fellers and J. L. White, *J. Appl. Polym. Sci.*, 23, 2155 (1979)
74. E. A. Turi, "Thermal Characterization of Polymeric Materials", Academic Press, Londres, 1981
75. A. Bondi, "Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids and Glasses", Wiley Interscience, Nueva York, 1968
76. J. Zimmermann, *Polyamides* en "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", Vol. 11, H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger y G. Menges eds., Wiley Interscience, Nueva York, 1988
77. MM+ en Hyperchem 4.0, Hypercube Inc., Ontario, Canada
78. J. de Abajo, J. G. de la Campa, H. R. Kricheldorf, G. Schwarz, *Polymer*, 35, 5577 (1994)
79. C. J. Keatch, "An Introduction to Thermogravimetry", Heyden & Son Ltd., Londres, 1964

80. J. R. McCallum, *Thermogravimetric Analysis* en "Comprehensive Polymer Science", Vol. 1, C. Booth y C. Price eds., Pergamon Press Ltd., Oxford, 1989
81. A. Lozano, "Tesis Doctoral", Univ. Complutense, Madrid, 1991
82. Y. P. Khanna, E. M. Pearce, J. S. Smith, D. T. Burkitt, H. N. Junuga, D. M. Hindenland, B. D. Forman, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **19**, 2817 (1981)
83. J. P. Critchley, G. J. Knight, W. W. Wright, "Heat-Resistant Polymers", Plenum Press, Nueva York, 1983
84. G. Montaudo, G. Puglisi, *Thermal Degradation of Condensation Polymers* en "Comprehensive Polymer Science", Sup. 1, S. Aggarwall, S. Russo eds., Pergamon Press Ltd., Oxford, 1992
85. C. D. Doyle, *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. V, 285 (1961)
86. G. Beyer, *Gummi Fasern Kunststoffe*, No. 6, 337 (1987)
87. V. N. Klyuchnikov, L. N. Sakharova, A. B. Blyumenfel'd, B. M. Arshava, *Vysokomol. Soyed.*, **A31**, 666 (1989)
88. F. Gaboriaud, J. P. Vantelon, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **19**, 139 (1981)
89. J. Atkinson, J. R. MacCallum, *Eur. Polym. J.*, **8**, 809 (1972)
90. Modern Plastics Encyclopedia 95, Nueva York, 1995
91. P. Gradin, P. G. Howgate, R. Seldén, *Dynamic-mechanical Properties* en "Comprehensive Polymer Science", Vol. 2, C. Booth, C. Price eds., Pergamon Press Ltd., 1989
92. M. Martínez, "Tesis Doctoral", Univ. Complutense, Madrid, 1993
93. S. Glasstone, K. J. Laidler, H. Eyring, "The Theory of Rate Processes", Mc Graw-Hill, Nueva York, 1941
94. M. L. Williams, R. F. Landel, J. D. Ferry, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 3701 (1955)
95. R. Puffr, J. Sebenda, *J. Polym. Sci., Part C*, **16**, 79 (1967)
96. S. Kapur, C. Rogers, E. Baer, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **10**, 2297 (1972)
97. G. Williams, *Dielectric Properties* en "Comprehensive Polymer Science", Vol. 2, C. Booth, C. Price eds., Pergamon Press Ltd., 1989
98. K. H. Illers, *Makromol. Chem.*, **38**, 168 (1960)

99. H. W. Starkweather, *J. Appl. Polym. Sci. (II)*, **5**, 129 (1959)
100. G. J. Kettle, *Polymer*, **18**, 747 (1977)
101. H. W. Starkweather, "Water in Polymers", S. P. Rowland Ed., ACS Symposium Ser., Vol. 127, Cap. 25, Washington, 1980
102. J. Varlet, J. Y. Caviellé, J. Perez, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **28**, 2691 (1990)
103. H. W. Starkweather, P. Avakian, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **30**, 637 (1992)
104. N. G. McCrum, B. Read, G. Williams, "Anelastic and Dielectrics Effects in Polymeric Solids", Dover Publications Inc., Nueva York (1991)
105. W. O. Baker, W. A. Yager, *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 2171 (1942)
106. D. W. McCall, E. W. Anderson, *J. Chem. Phys.*, **32**, 237 (1960)
107. G. Pezzin, *Polym. Eng. Sci.*, **18**, 821 (1978)
108. B. H. Zimm, *J. Chem. Phys.*, **21**, 934 (1953)
109. A. J. Curtis, *J. Res. Nat. Bur. Std.*, **65A**, 185 (1961)
110. K. H. Illers, *Makromol. Chem.*, **38**, 168 (1960)
111. D. C. Prevorsek, R. H. Butler, H. K. Reimschuessel, E. Baer, *J. Polym. Sci., Part A-2.*, **9**, 867 (1971)
112. S. Kapur, C. Rogers, E. Baer, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **10**, 2297 (1972)
113. J. P. Bell, T. Muruyama, *J. Polym. Sci., Part A-2*, **7**, 1059 (1969)
114. A. H. Willbouin, *Trans. Faraday Soc.*, **54**, 717 (1958)
115. T. F. Shatzki, *J. Polym. Sci.*, **42**, 3 (1960)
116. R. F. Boyer, *Rubber Rev.*, **34**, 1303 (1963)
117. J. M. Pereña, R. Benavente, J. M. G. Fatou, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 687 (1982)
118. Y. Koyama, M. Ito, A. Gokau, K. Tanaka, *Polym. Prepr.*, **20**, 524 (1979)
119. J. M. Pereña, C. Marco, *Makromol. Chem.*, **181**, 1525 (1980)
120. N. Alberola, *J. Appl. Polym. Sci.*, **36**, 787 (1988)
121. J. de Abajo, J. G. de la Campa, E. Riande, J. M. García, M. L. Jimeno, *J. Phys. Chem.*, **97**, 8669 (1993)

122. M. L. Jimeno, J. G. de la Campa, E. Riande, J. de Abajo, J. M. García, *Macromolecules*, **27**, 7689 (1994)
123. J. Kolarik, J. Janacek, *Collection Czech. Commun.*, **30**, 2388 (1965)
124. J. Bares, J. Janacek, *Collection Czech. Commun.*, **30**, 2582 (1965)
125. S. Havriliak, S. Negami, *Polymer*, **8**, 161 (1967)
126. P. Hedving, "Dielectric Spectroscopy of Polymers", Adam Hilger Ltd., Bristol, 1977
127. T. S. Ellis, *J. Appl. Polym. Sci.*, **36**, 451 (1988)
128. P. E. Butz, R. W. Hertzberg, J. A. Manson, *J. Mat. Sci.*, **16**, 2061 (1981)
129. A. Walch, H. Lukas, A. Klimmek, W. Pusch, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **12**, 697 (1974)
130. L. P. Razumovskii, V. S. Martin, G. Y. Zaikov, *Vysokomol. Soyed.*, **27**, 675 (1985)
131. D. W. Van Krevelen, "Properties of Polymers", Elsevier, Amsterdam, 1990
132. D. Tirrell, S. Grossmann, O. Vogl, *Makromol. Chem.*, **180**, 721 (1979)
133. H. W. Starkweather, G. E. Moore, J. E. Hansen, T. M. Roder, R. E. Brooks, *J. Polym. Sci.*, **21**, 189 (1956)
134. A. Golovoy, M. F. Cheung, *J. Appl. Polym. Sci.*, **35**, 1511 (1988)
135. G. N. Ling, "Water and Aqueous Solutions", R. A. Horne Ed., Wiley Interscience, Nueva York, 1972
136. H. Sumitomo, K. Hashimoto, *Polyamides as Barrier Material* en "Advances in Polymer Science", **64**, 63 (1985)
137. M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 3902 (1985)
138. T. Clark, "A Handbook of Computational Chemistry", John Wiley, Nueva York, 1985
139. J. Gao, "Computation of Intermolecular Interactions with a Combined Quantum Mechanical and Classical Approach of Modeling the Hydrogen Bond", D. A. Smith ed., ACS Symposium Series 569, American Chemical Society, Washington, 1994
140. C. D. Shirrell, *Adv. Compos. Mat.*, ASTM STP, **658**, 21 (1978)