

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

Departamento de Química Orgánica



**OLIGÓMEROS REACTIVOS CON GRUPOS TERMINALES
ACETILENO**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

María Martínez Nuñez

Bajo la dirección del doctor

Javier de Abajo González

Madrid, 1993

ISBN: 84-669-1331-9

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

Facultad de Ciencias Químicas

Departamento de Química Orgánica

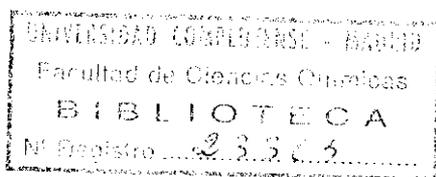


UNIVERSIDAD COMPLUTENSE



5310313727

**OLIGOMEROS REACTIVOS
CON GRUPOS TERMINALES ACETILENO**



María Francisca Martínez Núñez

Madrid, 1993

Colección Tesis Doctorales. N.º 99/93

© María Francisca Martínez Núñez

Edita e imprime la Editorial de la Universidad
Complutense de Madrid. Servicio de Reprografía.
Escuela de Estomatología. Ciudad Universitaria.
Madrid, 1993.

Ricoh 3700

Depósito Legal: M-12294-1993



La Tesis Doctoral de D. M^a FRANCISCA MARTINEZ
NUÑEZ

Titulada "OLIGOMEROS REACTIVOS CON GRUPOS TERMINA-
LES ACETILENO"

Director Dr. D. JAVIER DE ABAJO GONZALEZ

fue leída en la Facultad de CIENCIAS QUIMICAS.....
de la UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID, el día 17
de DICIEMBRE de 19⁹¹...., ante el tribunal

constituido por los siguientes Profesores:

PRESIDENTE D. CARLOS ALVAREZ IBARRA

VOCAL D. BERNARD SILLION

VOCAL D^a IRMINA HERNANDEZ FUENTES

VOCAL D. JULIO SAN ROMAN DEL BARRIO

SECRETARIO D. CARLOS SEOANE PRADO

habiendo recibido la calificación de *Apto cum*
laude (por unanimidad)

Madrid, a 17 de Diciembre de 1911
EL SECRETARIO DEL TRIBUNAL.

C. Seoane

MARIA FRANCISCA MARTINEZ NUÑEZ

OLIGOMEROS REACTIVOS
CON GRUPOS TERMINALES ACETILENO

Director: Dr. Javier de Abajo González

Investigador Científico del CSIC

Universidad Complutense de Madrid

Facultad de Ciencias Químicas

Departamento de Química Orgánica

Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros. CSIC.

Madrid, 1991

A mis padres,
por su constante apoyo
y su fe en mí
que han alentado siempre
mi carrera y mi vida.

Esta Memoria ha sido realizada en la U.E.I. de Química Macromolecular del Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros del C.S.I.C., bajo la dirección del Doctor Javier de Abajo González a quien deseo expresar mi agradecimiento.

Quiero agradecer también a los Doctores Bernard Sillion y Régis Mercier su acogida, consejos útiles y continuo apoyo y dedicación que hicieron muy agradables mis estancias en su laboratorio de Lyon.

Igualmente, quiero recordar aquí a los compañeros de la Unidad y del Instituto y a todas las personas, del Centro y de fuera de él, que han prestado su colaboración material y moral para que este trabajo fuera posible.

INDICE

INTRODUCCION GENERAL	1
CAPITULO I. OLIGOMEROS ETER-CETONA CON GRUPOS TERMINALES ACETILENO	9
INTRODUCCION	10
EXPERIMENTAL	14
Materiales	14
Intermedios y oligómeros dihidroxilados	14
Reactivos de funcionalización	16
Funcionalización de los oligómeros dihidroxilados	19
Medidas y caracterización	20
RESULTADOS Y DISCUSION	21
FIGURAS	31
CAPITULO II. OLIGOMEROS AMIDA CON GRUPOS TERMINALES ACETILENO	44
INTRODUCCION	45
EXPERIMENTAL	48
Materiales	48
Síntesis de diamidas oligoméricas funcionalizadas	48
Medidas y caracterización	49
RESULTADOS Y DISCUSION	50
FIGURAS	59
CAPITULO III. ESTUDIOS DE LA REACCION DE ENTRECRUZAMIENTO	73
INTRODUCCION	74
Análisis térmico	74

Métodos isotermos	75
Métodos dinámicos	77
Cromatografía	80
EXPERIMENTAL	82
Materiales	82
Síntesis del modelo	82
Preparación de muestras para entrecruzamiento	83
Cromatografía de permeación de geles	83
Cromatografía de HPLC	83
DSC	84
RESULTADOS Y DISCUSION	85
Cromatografía	85
DSC	91
Modelo monofuncional	91
Oligómeros	93
FIGURAS	96
CAPITULO IV. REDES SEMIINTERPENETRADAS DE POLIAMIDAS Y OLIGOMEROS AMIDA REACTIVOS	109
INTRODUCCION	110
EXPERIMENTAL	114
Materiales	114
Síntesis de polímeros	114
Mezclas oligómero-poliámida	115
Medidas y caracterización	115
RESULTADOS Y DISCUSION	117
Efecto del entrecruzamiento	125
FIGURAS	129
CONCLUSIONES	138
BIBLIOGRAFIA	142

INTRODUCCION GENERAL

La investigación en polímeros térmicamente estables es una de las actividades más sobresalientes de la Química Macromolecular actual. En los años 60 se inició una etapa de gran actividad investigadora, en busca de nuevos polímeros de alta resistencia térmica como consecuencia de la demanda de nuevos materiales por parte de las industrias de defensa y aeroespacial (1,2). En estos tiempos de rápido avance tecnológico, se descubrieron un gran número de nuevos polímeros con propiedades térmicas comparativamente muy elevadas, sin embargo hoy se admite que el techo de resistencia a la temperatura de los polímeros orgánicos ya se ha alcanzado. De hecho, no se han desarrollado polímeros sintéticos que hayan superado el nivel de estabilidad térmica que poseían los polifenileno y los poliheterociclos descubiertos en los primeros años sesenta (3-5). El problema fundamental que presentan estos polímeros, muy estables pero estructuralmente muy rígidos, es que no se pueden convertir en materiales útiles porque no se pueden procesar: no son solubles y no funden por debajo de la temperatura de descomposición.

En principio estas dificultades han venido obviándose mediante la introducción de funciones y grupos flexibilizantes en la cadena principal de polímeros lineales rígidos. De esta forma se han desarrollado los polifenileno funcionales y un sinnúmero de copolímeros lineales que alternan en su espina dorsal heterociclos con restos alifáticos o funciones de carácter polar, como éster o amida, que suministran un determinado grado de libertad de rotación y flexibilidad (6). Así ha sido posible la aparición de nuevos polímeros que rápidamente han encontrado su lugar en aplicaciones en ingeniería y en las modernas tecnologías (7-9).

Los polímeros lineales que han alcanzado mayor difusión en este sentido son los aromáticos que contienen exclusivamente, o en gran proporción, anillos bencénicos 1,4-sustituídos. En particular se trata de poliamidas, poliésteres, polisulfonas, poliéteres, politioéteres, poliéter-sulfonas y poliéter-cetonas aromáticos (7). Se pueden transformar a partir de fundido o de disolución y se pueden utilizar en continuo a 200°C o más.

Sin embargo, y a pesar de su excelente balance de propiedades, estos materiales tienen limitaciones claras frente a los poliheterociclos convencionales. En efecto, hay que tener en cuenta que los polímeros lineales tienen una resistencia limitada a los disolventes, y que si no son altamente cristalinos sufren una disminución irreversible y dramática de

sus propiedades mecánicas por encima de su temperatura de transición vítrea, T_g.

Es por ello que en contraposición a los polímeros lineales de altas prestaciones se han buscado otras alternativas. En este esfuerzo innovador, los oligómeros reactivos han alcanzado el mayor éxito. Estos compuestos son sustancias de bajo peso molecular, formados por un pequeño número de unidades repetitivas, que tienen la particularidad de poseer funciones reactivas capaces de polimerizar mediante diversos mecanismos para dar lugar a polímeros de alto peso molecular, generalmente entrecruzados, y ocasionalmente a copolímeros de bloque o de injerto (10).

El término *oligómero reactivo* es moderno, pero el concepto es tan antiguo como la propia *Química Macromolecular*. En efecto, este concepto se puede aplicar a sistemas tan tradicionales como las resinas fenólicas, descubiertas en los años veinte, o a las resinas epoxídicas, los poliuretanos, los poliésteres insaturados y otros sistemas entrecruzables. Hoy, sin embargo, el término está asociado al desarrollo en polímeros especiales que se vienen produciendo en los últimos 10-15 años.

Para que un sistema de oligómeros reactivos sea eficaz y resulte atractivo su estudio, han de cumplirse unas condiciones mínimas en cuanto a facilidad de síntesis, estabilidad de los oligómeros, reactividad (temperatura de entrecruzamiento o curado y velocidad de la reacción), reproducibilidad, *ventana de procesado* (intervalo entre temperatura de transición vítrea o de fusión y temperatura de curado), y no desprendimiento de volátiles. Naturalmente no hay un sistema perfecto que satisfaga todos estos requerimientos, y en el compromiso entre viabilidad y prestaciones, las funciones reactivas que han mostrado mejores condiciones para actuar de grupos terminales en los modernos oligómeros reactivos son las que figuran en la tabla I (11).

De estos grupos reactivos, los tres primeros (maleimida, nadimida y acetileno) son los más importantes y los que mejor satisfacen los requisitos anteriormente enunciados (12).

Tabla I. Funciones reactivas y temperaturas de curado correspondientes.

FUNCION	FORMULA	T. curado (máximo en °C)
Maleimida		180-280
Nadimida		250-275
Acetileno	$\text{HC}\equiv\text{C}-$	130-200
Fenilacetileno		-
Cianato	$\text{N}\equiv\text{C}-\text{O}-$	180 (catalizado)
Ftalonitrilo		220 (catalizado)
Benzociclobutano		-

En anteriores trabajos llevados a cabo en nuestro laboratorio, se estudiaron oligómeros reactivos con grupos terminales maleimida y nadimida (13, 14). Se comprobó en ellos que los dobles enlaces de la maleimida no polimerizan ni entrecruzan por vía

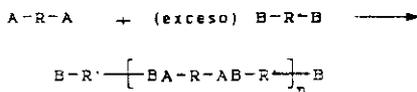
térmica por debajo de 220-230°C cuando actúan como grupos terminales de oligoésteres. En el caso de la nadimida la temperatura de curado resultó todavía más alta, y además en el proceso de curado de nadimidadas hay una serie de reacciones simultáneas con la propia polimerización de dobles enlaces, lo cual dificulta considerablemente el estudio de estos materiales.

Consecuentemente, este trabajo se ha orientado a la síntesis y caracterización de sistemas oligoméricos con grupos reactivos acetileno y a la evaluación de sus propiedades.

Los oligómeros terminados en grupos acetileno (oligómeros AT) ofrecen una serie de ventajas aparte de su comparativamente baja temperatura de entrecruzamiento (15, 16). Han alcanzado particular interés práctico porque: 1) resultan materiales entrecruzados de alta estabilidad térmica y buenas propiedades mecánicas y de resistencia química (8), y 2) la reacción de entrecruzamiento es rápida y no hay separación de volátiles, lo cual significa estabilidad dimensional y ausencia de irregularidades y burbujas en el material (8).

Dentro de los oligómeros AT deben distinguirse dos grupos. En el primero incluiríamos especies constituidas por ciclos de benceno, preferentemente 1,4-sustituidos, unidos mediante enlaces de alta energía como pueden ser -O-, -S-, -COO-, -SO₂-, etc (17-19), es decir, especies de bajo peso molecular correspondientes a los polifenileno funcionales. En el segundo grupo incluiríamos a los oligómeros AT heterocíclicos. De estos se han descrito varias familias, y de ellas oligoquinoxalinas y oligoimididas son las más representativas. Estos materiales, una vez entrecruzados, pueden alcanzar Tgs del orden de 300°C, lo que los califica entre los polímeros sintéticos de más alta temperatura de servicio (5, 8, 20).

Por otra parte, la preparación de oligómeros se lleva a cabo en general por el procedimiento del *desequilibrio estequiométrico* (10). Consiste en utilizar un exceso de uno de los monómeros, de tal forma que se asegura la funcionalidad en los extremos del monómero que va en exceso:



Este es posiblemente el procedimiento más sencillo, pero conduce a una distribución muy ancha de especies y a un peso molecular promedio al que contribuyen especialmente los pesos moleculares más bajos. Además, siempre queda monómero sin reaccionar cualesquiera sean las condiciones en que se efectúa la reacción de síntesis. Estas mezclas de especies oligoméricas tienen ventajas desde el punto de vista de la aplicación, pero hacen a estos productos inservibles para estudios básicos.

Por esta razón se ha proyectado este trabajo hacia la síntesis de oligómeros de peso molecular bien definido. Para estudios de caracterización y entrecruzamiento no es común contar con especies químicas puras en este campo, por ello se ha considerado del mayor interés la separación y la perfecta identificación de los oligómeros AT finales.

A la hora de elegir la familia de polímeros que se pretenden estudiar como oligómeros AT, se decidió optar por polímeros aromáticos funcionalizados y en particular que contengan unidades de amida aromática, óxido de fenileno y benzofenona, funciones características de dos clases de polímeros lineales de altas prestaciones como son las poliámidas aromáticas y los poli(éter-cetonas) (21-24).

La elección de estas especies está justificada por varias razones: 1) Los oligómeros AT heterocíclicos ya han sido objeto de numerosos estudios por su interés práctico y su alto grado de desarrollo (4, 5, 8, 12, 25, 26) y se ha demostrado ya que por su insolubilidad, sus elevadas temperaturas de transición y su carácter de mezclas no son apropiados para estudios básicos. 2) Al contrario que otros polímeros lineales, como son poliésteres o polisulfonas, no hay antecedentes de oligómeros AT éter-cetona o éter-amida aromáticos. 3) Nuestra experiencia anterior ha demostrado que, si bien los oligómeros flexibles con secuencias alifáticas ofrecen garantía de fácil manejo y suficiente *ventana de procesado*, también es necesario asegurar la estabilidad térmica de las especies bien por encima de las temperaturas de curado, lo que aconseja la utilización de oligómeros aromáticos (27). 4) Las poliámidas aromáticas y los poli(éter-cetonas) son las dos familias de polifenileno funcionales de mejor estabilidad térmica. Así, los puntos de fusión (T_m) de las poliámidas aromáticas son inalcanzables, y sus Tgs superan en todos los casos los 250°C. En cuanto a los poli(éter-cetonas) es bien ilustrativo el dato de su T_m , 310°C, y el hecho de que se pueden procesar en fundido sin descomponerse a 380-390°C (8).

Aparte de la síntesis y caracterización de los nuevos oligómeros, nos ha interesado también hacer un estudio lo más completo posible de la reacción de entrecruzamiento de los triples enlaces acetileno, prestando especial atención a los aspectos cinéticos de la misma. Hemos considerado estos estudios del mayor interés porque no hay unanimidad en los resultados publicados hasta ahora sobre los mecanismos de la reacción de curado de los oligómeros AT, ni sobre los valores de los parámetros cinéticos calculados para sistemas que difieren grandemente en su composición química (28, 29).

Finalmente, otro objetivo no menos importante de esta tesis, ha sido la preparación y estudio de mezclas polímero lineal-oligómero entrecruzable. Esta es una moderna alternativa que viene a completar los anteriores intentos de desarrollar nuevos sistemas poliméricos con propiedades mejoradas (30). Estas mezclas se denominan Semi-IPN (semi-interpenetrating polymer networks). Se vienen describiendo desde hace muy pocos años y están alcanzando creciente importancia en polímeros térmicamente estables, como las poliimididas (31, 32).

En nuestro caso, este estudio es una extensión lógica de los resultados a un campo extraordinariamente importante y de la mayor actualidad como es el de las mezclas de polímeros. Se puede afirmar que hoy el estudio de mezclas poliméricas acapara al mayor número de investigadores, particularmente químico-físicos e ingenieros, empeñados en desarrollar nuevos materiales, buscando siempre superar las barreras de compatibilidad molecular que están frenando la expansión de estas mezclas o *aleaciones* (33).

Así pues, los objetivos generales del trabajo los podemos resumir ahora de la siguiente manera:

- Síntesis y caracterización de oligómeros éter-cetona y éter-amida y su funcionalización con los reactivos adecuados para obtener nuevos oligómeros AT.
- Estudio de las propiedades de los oligómeros y determinación de sus características como sistemas entrecruzables.
- Estudio de la reacción de entrecruzamiento y de las propiedades de los nuevos materiales poliméricos entrecruzados.
- Preparación y estudio de mezclas Semi-IPN a partir de los nuevos oligómeros y evaluación del efecto de mezcla sobre las propiedades iniciales de los componentes.

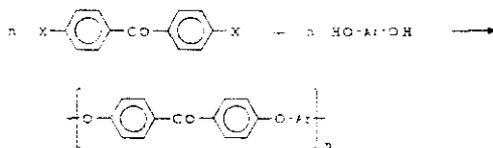
Para una exposición ordenada de los resultados, la memoria se ha dividido en cuatro capítulos. En los dos primeros, que han supuesto el mayor esfuerzo de síntesis, se expone la preparación de oligómeros y reactivos portadores de grupos acetileno, se describen las reacciones de funcionalización y se dan todos los datos de caracterización de oligo(éter-cetonas) y oligoamidas AT. El tercer capítulo está dedicado por entero al estudio de la reacción de entrecruzamiento, llevada a cabo sobre los oligómeros más favorables y utilizando también un modelo monofuncional. En el último capítulo se exponen los resultados obtenidos en la preparación y estudio de mezclas Semi-IPN, que se han limitado a especies éter-amida por la insolubilidad de los poli(éter-cetonas).

**CAPITULO I. OLIGOMEROS ETER-CETONA CON
GRUPOS TERMINALES ACETILENO**

INTRODUCCION

Los poli(éter-cetonas) son polímeros modernos que se describieron por primera vez en 1978 (34). Su rápido desarrollo responde a la demanda de polímeros especiales por parte de las tecnologías avanzadas. En efecto, estos materiales presentan una combinación de propiedades que los califican como termoplásticos para ingeniería. Son polímeros totalmente aromáticos, con orientación todo 1,4 en el caso particular de los comercializados, de elevados puntos de fusión y altos grados de cristalinidad y de resistencia química (35). A pesar de sus elevados puntos de fusión (aprox. 330°C), estos polímeros se pueden procesar en fundido porque su resistencia térmica es excelente y, además, en condiciones de moldeo adecuadas dan lugar a materiales de muy buenas propiedades mecánicas (34, 36, 37).

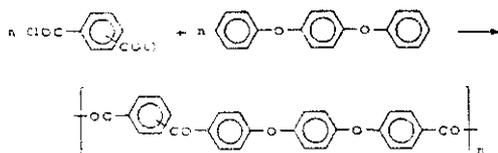
Tradicionalmente los poli(éter-cetonas) se han venido sintetizando a partir de difenoles y dihaluros aromáticos en los que los átomos de halógeno están activados por grupos carbonilo en posición para.



Por la insolubilidad de estos polímeros y su alto punto de fusión, estas reacciones han de transcurrir en disolventes muy polares y de alto punto de ebullición, como N-metil-pirrolidona, difenilsulfona, etc.

Aunque este procedimiento de sustitución nucleófila es el utilizado generalmente, ha habido muchos intentos de optimización de reacciones de sustitución electrófila para la síntesis de estos materiales. Dichos ensayos están teniendo éxito actualmente con la mejora

de la reacción general:



Estudios actuales de catalizadores de esta reacción de Friedel-Crafts y de medios y reactivos adecuados, como pueden ser el HF líquido en combinación con BF_3 (38), o la acción de ácidos de Lewis cuando se usa AlCl_3 en exceso molar de 2 a 3 respecto a los reactivos, están abriendo la posibilidad de nuevas rutas alternativas para la síntesis de estos polímeros especiales (39). De cualquier forma, todavía la vía de sustitución nucleófila es la más utilizada.

Para las especies orientadas todo para, que son las que presentan mejores propiedades mecánicas y térmicas, hay dificultad no sólo en su síntesis, sino también en su aplicación. Al ser insolubles en disolventes orgánicos no pueden ser transformados a partir de disolución, y sus elevadas temperaturas de fusión obligan a especiales condiciones de moldeo, puesto que el polímero funde por encima de 300°C y se necesitan temperaturas por encima de 370°C para el proceso. Por otra parte, la temperatura de transición vítrea de estos materiales se encuentra alrededor de los 140°C , mostrando pérdida de propiedades mecánicas por encima de ella (3, 4).

Todo ello hace pensar en la posibilidad de investigar acerca de la búsqueda de nuevos compuestos que, integrados por las mismas unidades estructurales de los poli(éter-cetonas) ofrezcan sus buenas propiedades pero presenten menos dificultades para su aplicación.

A la hora de modificar un polímero existe más de una alternativa. La copolimerización o las mezclas con otros polímeros o con otros materiales son las vías tradicionales más utilizadas con estos fines. Pero otro camino, que ha recibido gran atención en el caso de polímeros especiales y de altas prestaciones, es la posibilidad de

llegar a polímeros entrecruzados, con una composición química semejante a la de los productos de partida que se quieren modificar, que sean obtenidos a partir de oligómeros funcionalizados o entrecruzables (12, 40).

En el caso de poli(éter-cetonas) se han descrito numerosos copolímeros, sobre todo combinando distintos difenoles con 4,4'-dihalobenzofenona o diéteres aromáticos con cloruro de isoftaloilo y tereftaloilo (41). También se han descrito distintos poli(éter-cetonas) preparados por reacciones de sustitución electrófila a partir de monómeros del tipo



siendo Ar siempre un resto aromático consistente en secuencias de p-fenileno o p-feniléter (42).

Los oligómeros reactivos que más se han estudiado en los últimos tiempos son aquellos que llevan grupos reactivos nadimida, maleimida y acetileno en sus extremos, y ello porque éstas son las funciones que dan lugar a productos más fácilmente procesables, pues presentan temperaturas de entrecruzamiento accesibles. Además, este tipo de oligómeros, en especial los terminados en acetileno o maleimida ofrecen ventajas, como son el hecho de que entrecruzan sin desprendimiento de volátiles, y dan lugar a redes poliméricas con excelente resistencia térmica.

Cuando se decide funcionalizar oligómeros con grupos acetileno se pueden utilizar varias vías en cuanto que hay descritos un buen número de reactivos portadores de dicho grupo. Esta alternativa, es decir, la funcionalización por reacción con agentes portadores, es la más común. No obstante, la introducción del grupo se puede llevar a cabo también por transformación química de grupos finales de otro tipo como es el caso de oligómeros que tienen átomos de Br en los extremos (43).

En cuanto a los reactivos portadores, se han descrito de muy distinta naturaleza. Existen derivados de fenilacetileno sustituidos en meta o para con grupos amina (44), hidroxí (45), cloruro de acilo (46, 47), y otros (48). Con la excepción del derivado 3-aminoetilbenceno, que es asequible comercialmente, los demás compuestos aromáticos

portadores del grupo etinil son productos de laboratorio.

Con estos antecedentes, esta parte del trabajo se orientó a la preparación de oligo(éter-cetonas) terminados en grupos hidroxilo. Su funcionalización se programó sobre la base de derivados de fenilacetileno con grupos clorocarbonilo, tanto por la mayor información existente en la literatura sobre la síntesis de estos derivados, como por nuestra anterior experiencia sobre funcionalización de oligómeros dihidroxilados con cloruros de ácido portadores de grupos reactivos (14). De esta forma, los objetivos quedaron planteados en los siguientes términos:

- Síntesis de oligómeros éter-cetona de variada estructura y tamaño molecular.
- Preparación de reactivos con grupos acetileno.
- Funcionalización de los oligómeros para obtener los oligo(éter-cetonas) AT.
- Caracterización y entrecruzamiento por vía térmica.
- Evaluación de propiedades y comparación con los poli(éter-cetonas) aromáticos lineales ya descritos.

EXPERIMENTAL

Materiales

Los productos de partida son comerciales y se utilizaron sin purificación previa si no se indica lo contrario.

El anisol empleado fue destilado a vacío previamente a su utilización.

El 4-fenoxianisol fue preparado a partir de 4-bromoanisol y fenol por medio de una reacción de Ullmann de acuerdo con un método ya existente en la bibliografía (49).

El cloruro de isoftaloilo comercial se recrystalizó de n-hexano, p.f. = 44°C.

El perborato fue amablemente cedido por la compañía Air-Liquide.

El cloruro de metileno fue secado primero con CaCl_2 y después destilado sobre P_2O_5 . El tetrahidrofurano fue refluído y destilado sobre LiAlH_4 . El metanol fue destilado antes de su uso y la trietilamina y el tolueno empleados lo fueron sobre P_2O_5 . Todos los disolventes fueron guardados en botellas de color sobre tamices moleculares de 4 Å.

Intermedios y oligómeros dihidroxilados

1,3-Bis(4-hidroxibenzoil)benzeno (IB): En un matraz de 500 ml de tres bocas se pesan 67.5 g. (0.506 moles) de AlCl_3 y se añaden 70 ml de cloruro de metileno bien seco. Se aísla el sistema de la humedad ambiente con tapones de cloruro cálcico y se enfría el matraz exteriormente con un baño de hielo. Una vez fría la dispersión y con agitación constante, se añade sobre ella gota a gota una disolución de 47.5 g (0.234 moles) de cloruro de isoftaloilo y 52.3 g (0.484 moles) de anisol disueltos en 100 ml de cloruro de metileno seco. La adición se prolonga por una hora y luego se retira el baño frío y se deja progresar a temperatura ambiente durante otras cuatro horas hasta que se consumen totalmente los reactivos. Una cromatografía en capa fina indica que la reacción ha concluido. Se vierte la mezcla sobre 1 litro de hielo y se obtiene un sólido blanco que se separa por filtración. De la fase orgánica de las aguas de filtración se obtiene una segunda

cantidad de producto por eliminación del disolvente a presión reducida. Se recristaliza de etanol para obtener 73.5 g (91%), p.f. = 144°C.

68.5 g (0.198 moles) del producto intermediario dimetoxilado son tratados en un matraz de 1 litro con 500 ml de ácido acético y 350 ml de ácido bromhídrico (45%) a 120°C durante 50 horas. Después de este tiempo una cromatografía en capa fina pone de manifiesto que la reacción ha terminado. Se deja enfriar el matraz y el contenido del mismo se vierte sobre 2 litros de agua-hielo. El precipitado formado se filtra y lava repetidas veces con agua hasta pH neutro. El producto se recristaliza de ácido acético:agua (6:1) para dar 62.2 g de un polvo blanco (99%), p.f. = 216°C.

Análisis elemental para $C_{20}H_{14}O_4$ (318.34):

Calculado C 75.47%; H 4.40%

Encontrado C 75.38%; H 4.54%

IR: O-H 3640-3200 cm^{-1} ; C=O 1620 cm^{-1} .

1H RMN: hidrógenos aromáticos entre 8.10 y 6.80 ppm. En DMSO con TMS como referencia interna.

1,3-Bis(4'-hidroxi-4-fenoxibenzoil)benzeno (IP): El producto dimetoxilado correspondiente es sintetizado según el procedimiento descrito antes a partir de 15.0 g (0.074 moles) de cloruro de isoftaloilo y 30.0 g (0.150 moles) de 4-fenoxianisol con 24.0 g (0.180 moles) de $AlCl_3$ como catalizador y 150 ml de cloruro de metileno como disolvente. El producto se recristaliza de etanol para dar 33.5 g (85%), p.f. = 159°C.

25.0 g del producto anterior se ponen en matraz de 500 ml con 100 g de cresol, para facilitar la disolución, y 300 ml de una mezcla 1:1 de ácidos acético y bromhídrico (45%). Se agita a 120°C durante siete horas. Una vez concluida la reacción la masa se precipita sobre 1 litro de agua-hielo. El producto sólido obtenido se filtra y lava hasta pH neutro y se recristaliza de una mezcla etanol:agua 2:1, para dar 19.9 g (84%) de un sólido blanco. p.f. = 225°C.

Análisis elemental para $C_{32}H_{22}O_6$ (502.54):

Calculado C 76.48%; H 4.41%

Encontrado C 76.01%; H 4.65%

IR: O-H 3600-3100 cm^{-1} ; C=O 1630 cm^{-1} .

^1H RMN: hidrógenos aromáticos entre 8.20 y 6.50 ppm. Señal del OH a 9.50 ppm.
En DMSO con TMS como referencia interna.

1,3-Bis(3'-hidroxi-4-fenoxibenzoil)benzeno (IM): En un reactor cilíndrico de 250 ml provisto de agitación mecánica, entrada de gases y boca lateral conectada a un refrigerante de destilación, se ponen 42.0 g (0.132 moles) de 1,3-bis(4-hidroxi-benzoil)benzeno (IB) y 14.2 g (0.254 moles) de hidróxido potásico en polvo y se remueven cuidadosamente hasta conseguir una mezcla homogénea. Se añaden entonces 49.4 g (0.264 moles) de 3-bromoanisol y 0.5 g de cobre activo y se calienta a 230°C durante ocho horas. Se deja enfriar el reactor y la masa se extrae repetidas veces con cloruro de metileno a reflujo. Los restos de difenol no reaccionado se eliminan por extracciones con disolución acuosa de NaOH y los de 3-bromoanisol por destilación de arrastre de vapor. El producto resultante una vez aislado y seco pesa 31.6 g (47%). Se recristaliza de etanol. p.f. = 106°C.

El oligómero dihidroxilado se obtiene a partir del anterior, según el método ya descrito, mediante hidrólisis con una mezcla de ácidos acético y bromhídrico (4:1). Se recristaliza de etanol-agua. (98%). p.f. = 196°C.

Análisis elemental para $\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{O}_6$ (502.54):

Calculado C 76.48%; H 4.41%

Encontrado C 76.18%; H 4.48%

IR: O-H 3600-3100 cm^{-1} ; C=O 1640 cm^{-1} .

^1H RMN: hidrógenos aromáticos entre 8.20 y 6.50 ppm. Señal del OH a 9.75 ppm.
En DMSO con TMS como referencia interna.

Reactivos de funcionalización

Cloruro de 4-etinilbenzoilo (4-EB): Este reactivo se preparó siguiendo un camino que supone seis pasos de síntesis, tal como se describe a continuación:

1) En matraz de 500 ml provisto de tres bocas se pesan 92.5 g (0.500 moles) de 4-bromobenzaldehido y se añaden 200 ml de metanol y unas gotas de ácido acético. Bajo corriente de argón se gotean lentamente y a temperatura ambiente 34.0 g (0.576 moles)

de propilamina. A las dos horas la reacción ha concluido, pues un espectro de IR muestra la desaparición total de la banda de aldehído. Se añade entonces sulfato de sodio anhidro para capturar el agua desprendida en la reacción y se deja con agitación catorce horas. El sólido se filtra y se elimina el disolvente para obtener 113.0 g (cuantitativo) de 4-bromo-N-propilbenzaldimína como producto líquido.

2) En matraz de 1 litro se pesan 105.0 g (0.465 moles) de la benzaldimína anterior, 42.9 g (0.511 moles) de 2-metil-3-butin-2-ol (MBO) y 350 ml de trietilamina previamente desoxigenada. La mezcla se calienta bajo argón a 80°C y entonces se le añaden 0.445 g (0.63 mmoles) de bis(trifenilfosfina)dichloropaldio, 0.766 g (3.10 mmoles) de trietilfosfina y 0.144 g (0.76 mmoles) de CuI a la disolución agitada. Después de cinco horas la reacción ha concluido y entonces se filtra el sólido (hidrobromuro de trietilamina), se lava con trietilamina y se elimina el disolvente para obtener un producto sólido que finalmente se seca a vacío para obtener 106.0 g (cuantitativo) de 4-(3-metil-3-hidroxi-1-butinil)-N-propilbenzaldimína. p.f. = 92°C (DSC).

3) En matraz de 500 ml, con refrigerante de destilación en una de sus bocas, se pesan 105.0 g (0.458 moles) del producto anteriormente obtenido con 350 ml de tolueno. La mezcla se calienta a 100°C bajo argón y entonces se le añaden 2.0 g de hidróxido sódico en polvo. La acetona que se forma se recoge a la salida del sistema de destilación durante cinco horas. Pasado este tiempo no queda ya producto de partida y se añade carbón decolorante a la mezcla agitada que se calienta a 80°C durante 30 minutos. Se filtra sobre Celite y después de eliminar el disolvente el producto se destila a vacío, con una pequeña cantidad de hidroquinona para evitar su polimerización. La fracción obtenida entre 55 y 57 °C a 0.07 mm de Hg es identificada como 4-etinil-N-propilbenzaldimína. 54.2 g (69%).

4) En matraz de 500 ml se ponen 220 ml de agua y 31 g de disolución de ácido clorhídrico concentrado (37%, d = 1.18) (0.314 moles). Sobre esta mezcla se gotean, a temperatura ambiente, 51.0 g (0.298 moles) del producto de la reacción anterior durante una hora. Una vez comprobado que no queda reactivo de partida, el sólido obtenido se filtra, se lava con agua y se seca a vacío. Resultan 38.6 g (cuantitativo) de 4-etinilbenzaldehído. p.f. = 97-98°C (lit. 88-90°C) (50).

5) 17.0 g (0.131 moles) del aldehído anterior se mezclan en matraz de 150 ml con

19.5 g de perborato de sodio y 60 ml de ácido acético concentrado. La masa se calienta bajo argón a 80°C durante 30 minutos. Pasado este tiempo ya no queda reactivo de partida, por lo cual se filtra el sólido formado, se lava con agua hasta pH neutro y se seca a vacío para dar 17.2 g del ácido (90%), p.f. = 223-224°C.

6) Se pesan 6.5 g (0.045 moles) del ácido anterior en matraz de 150 ml, y a la dispersión obtenida agregando 65 ml de cloruro de metileno seco se añaden poco a poco 10.1 g (0.048 moles) de PCl_5 a 40°C, bajo corriente de argón. La adición tarda cinco horas. Una vez concluida la reacción se elimina el cloruro de metileno de la disolución obtenida y el sólido que resulta se recrystaliza de n-hexano para dar 6.2 g (85%) de 4-EB puro, p.f. = 79-80°C. (lit 74.5-76°C) (17).

Análisis elemental para $\text{C}_9\text{H}_5\text{ClO}$ (164.59):

Calculado C 65.65%; H 3.07%; Cl 21.54%

Encontrado C 65.63%; H 3.19%; Cl 21.35%

IR: $\equiv\text{C-H}$ 3330 cm^{-1} ; C=O 1790 cm^{-1} y 1750 cm^{-1} .

^1H RMN: sistema aromático centrado a 7.85 ppm. Señal del $\equiv\text{CH}$ a 3.35 ppm. En CDCl_3 con TMS como referencia interna.

Cloruro de 3-etinilbenzoilo (3-EB): Se trabaja a partir del 3-bromobenzaldehído en una síntesis que consta de cuatro pasos, de los cuales los dos primeros (obtención del 3-etinilbenzaldehído) están ya descritos (50).

1) Se pesan 39.3 g (0.212 moles) de 3-bromobenzaldehído en matraz de 250 ml y se disuelven en 120 ml de trietilamina previamente desgasificada. Bajo corriente de argón se calienta a 70°C y se añaden 0.224 g (0.32 mmoles) de bis-(trifenilfosfina)dicloropaldio, 0.400 g (1.62 mmoles) de trifenilfosfina y 0.074 g (0.39 mmoles) de CuI , que actúan como catalizadores. Se dejan caer gota a gota sobre esta disolución 25 g (0.255 moles) de trimetilsililacetileno. En dos horas ha acabado la reacción. Se filtra el hidrobromuro de trietilamina obtenido y se lava con disolvente. Se elimina la trietilamina y el producto se destila a vacío. A 64°C y 0.03 mm Hg se recogen 40.5 g (94%) del 3-trimetilsililetinilbenzaldehído.

2) 39.9 g (0.198 moles) del reactivo anterior se ponen en matraz de 1 litro con 500 ml de metanol y 2.5 g de carbonato potásico y se agitan a temperatura ambiente bajo argón

durante una hora. Concluida la reacción el disolvente se elimina y el producto se disuelve en éter y se lava con agua. Se seca la fase orgánica con sulfato sódico anhidro y se elimina el disolvente. Resultan 25.7 g de 3-etinilbenzaldehído de aspecto cristalino (cuantitativo).

3) En un matraz de 150 ml se ponen 9.0 g (0.069 moles) del reactivo anterior, 10.0 g de perborato de sodio y 40 ml de ácido acético glacial. Se calienta todo a 80°C durante 50 minutos. El sólido resultante se filtra y lava con agua hasta neutralidad y se seca a vacío. Se obtienen 8.5 g de ácido (84%).

4) 5.0 g (0.034 moles) del ácido anterior se mezclan con 50 ml de cloruro de metileno en matraz de 150 ml y se calientan bajo argón a 40°C. Se añaden poco a poco 7.8 g (0.037 moles) de PCl_5 durante dos horas. Acabada la reacción se elimina el disolvente y el producto se destila a vacío. El cloruro de ácido se recoge a 54°C y a 0.1 mm Hg. Se obtienen 4.9 g (87%).

Análisis elemental para $\text{C}_9\text{H}_5\text{ClO}$ (164.59):

Calculado C 65.65%; H 3.07%; Cl 21.54%

Encontrado C 65.40%; H 3.11%; Cl 21.50%

IR: $\equiv\text{C-H}$ 3300 cm^{-1} ; C=O 1760 cm^{-1} .

^1H RMN: hidrógenos aromáticos entre 8.30 y 7.30 ppm. Señal del $\equiv\text{C-H}$ a 3.20 ppm. En CDCl_3 con TMS como referencia interna.

Funcionalización de los oligómeros dihidroxilados

La funcionalización se lleva a cabo según un método general en el que se emplean por cada mol de difenol 2.1 moles de compuesto acetilénico, 2.2 de trietilamina para capturar el HCl desprendido y 0.2 de N,N-dimetil-4-aminopiridina que actúa como catalizador.

A modo de ejemplo se describe aquí la funcionalización del oligómero IM con el cloruro de 3-etinilbenzoilo: En matraz de 250 ml se disuelven 8.0 g (16 mmoles) de difenol IM, 3.6 g (36 mmoles) de trietilamina y 0.420 g (3.50 mmoles) de N,N-dimetil-4-aminopiridina en 80 ml de tetrahidrofurano seco. Sobre esta mezcla de reacción, agitada y bajo nitrógeno, se gotea una disolución de 5.6 g (34 mmoles) de 3-EB en 80 ml de tetrahidrofurano por tiempo de tres horas. Después de dos horas a temperatura ambiente,

cuando la reacción ha concluido, el sólido resultante se filtra, se lava varias veces con agua y luego con metanol, y se seca en estufa de vacío. Se obtienen 10.8 g (89%) de oligómero difuncionalizado.

Los rendimientos obtenidos para los otros difenoles se recogen en la tabla I del siguiente apartado.

Medidas y caracterización

Los análisis elementales fueron realizados por el Servicio de Análisis del Centro Nacional de Química Orgánica.

Los espectros de IR se registraron con un espectrómetro Perkin-Elmer 457 con muestras en forma de pastillas de KBr. Los espectros de RMN se obtuvieron en un espectrómetro Varian XL-300 y en otro Bruker AM-200 en CDCl_3 o DMSO con TMS como referencia interna. La temperatura de registro fué de 60°C para el caso de los oligómeros funcionalizados y ambiente en los otros casos.

Los puntos de fusión se registraron visualmente en un aparato Buchi y ocasionalmente por DSC.

Las curvas de DSC fueron realizadas en un calorímetro Perkin-Elmer DSC-4 unido a una estación de datos 3600, en cápsulas de aluminio selladas de $30\ \mu\text{l}$ de volumen utilizando 5 ó 6 mg de muestra. Los experimentos se llevaron a cabo en atmósfera de nitrógeno a $10^\circ/\text{min}$.

Los análisis termogravimétricos se realizaron con una termobalanza Perkin-Elmer TGS-2, por método dinámico en atmósfera de nitrógeno a $10^\circ/\text{min}$.

Los análisis termomecánicos se llevaron a cabo con un aparato Perkin-Elmer TMS-2. Se emplearon los modos de expansión y penetración, y las medidas se realizaron en atmósfera de nitrógeno a $20^\circ/\text{min}$. Las muestras fueron preparadas en cápsulas como las empleadas para los análisis calorimétricos, fundiendo unos pocos miligramos de producto, rellenando las cápsulas después con otra pequeña cantidad y repitiendo el proceso varias veces con el fin de llenar el molde de la forma más homogénea posible. Posteriormente se aplicó el siguiente programa de curado: 1 h/ 150°C , 1 h/ 250°C y 30 minutos a 300°C .

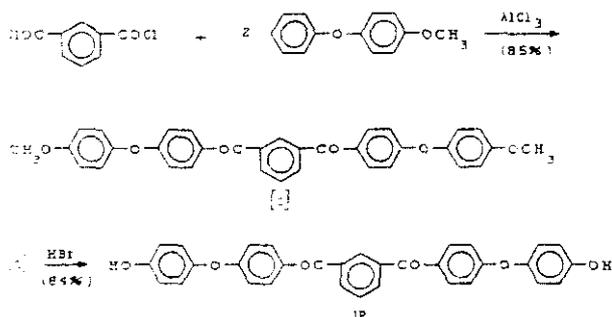
RESULTADOS Y DISCUSION

Con el fin de tener una serie lo más completa posible de oligo(éter-cetonas), se sintetizaron en un principio una serie de oligómeros que incluyeran unidades derivadas de los cloruros de isoftaloilo y de tereftaloilo. Finalmente se decidió estudiar sólo los derivados del isoftaloilo en este trabajo, debido a los altos puntos de fusión y a la muy pobre solubilidad de los oligómeros obtenidos a partir del cloruro de tereftaloilo.

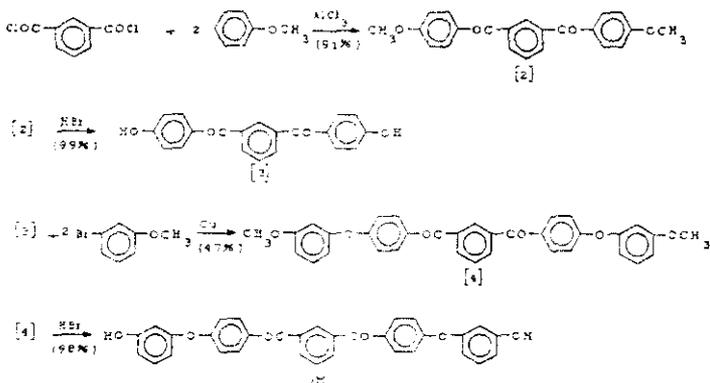
Los intermedios IP e IM pudieron ser obtenidos en rendimientos razonablemente buenos por métodos tradicionales que suponen la acilación de Friedel-Crafts y la aplicación de la reacción de Ullmann para éteres aromáticos, tal como se describe en la parte experimental y se muestra en los esquemas I y II.

La composición química de estos intermedios no responde al concepto tradicional de *oligómeros* en cuanto que no se han obtenido mediante reacciones de polimerización. Por otra parte, no son suficientemente largos para hablar de unidad repetitiva. No obstante, este es el caso general para los compuestos más modernos de este tipo, y se ha aceptado denominarlos oligómeros igualmente.

Estos difenoles fueron purificados por sucesivas recrystalizaciones y sus identidades se establecieron por análisis elemental y espectroscopías de IR y RMN.



Esquema I.- Síntesis del intermedio IP.



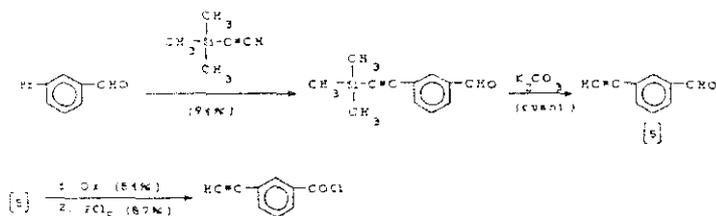
Esquema II.- Síntesis del intermedio IM.

Los cloruros de 3-etinilbenzoilo y 4-etinilbenzoilo fueron empleados como reactivos para funcionalizar los intermedios difenoles y obtener así los oligómeros finales con grupos acetileno reactivos.

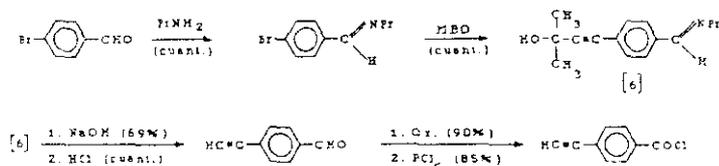
El cloruro de 3-etinilbenzoilo fue sintetizado (según se muestra en el esquema III) a partir del 3-bromobenzaldehído de acuerdo con un método descrito en la bibliografía que da lugar al 3-etinilbenzaldehído en dos pasos de síntesis (50). Los otros dos pasos que llevan al producto final son originales de este trabajo y constituyen un método rápido y barato de transformar un aldehído aromático en cloruro de ácido. Es de hacer notar que la oxidación a ácido con perborato (producto empleado en la fabricación de detergentes) es una alternativa a otros métodos descritos en la bibliografía que emplean sales de plata que resultan mucho más costosos (51, 52). La conversión del ácido en cloruro de ácido se realiza con pentacloruro de fósforo por ser el reactivo que dió lugar a los mejores rendimientos y a una reacción más limpia.

En cuanto al cloruro de 4-etinilbenzoilo, la síntesis que aquí se presenta a partir del 4-bromobenzaldehído, mostrada en el esquema IV, supone una ruta original no descrita

con anterioridad. Este camino de síntesis requiere la protección del grupo aldehído en un primer paso, para evitar su reacción con el hidróxido sódico que se emplea para liberar la función acetileno. Puesto que el reactivo utilizado para introducir el triple enlace es el butinol, y no el trimetilsililacetileno como en el caso del isómero 1,3 antes descrito, no es posible el empleo de una base más débil. Sin embargo, los pasos de protección y desprotección están bien justificados por el excelente rendimiento que se obtiene en producto final y por el bajo coste del butinol empleado en relación al trimetilsililacetileno del caso anterior. La transformación del 4-etinilbenzaldehído en el correspondiente cloruro de ácido se realiza de forma análoga al caso anterior.

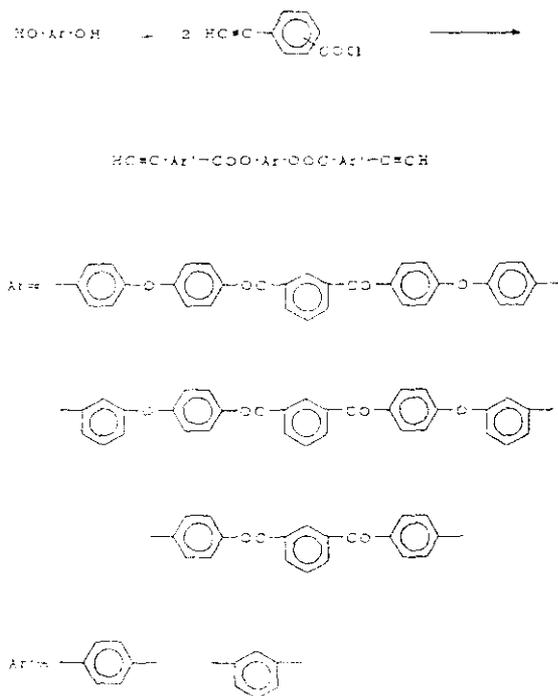


Esquema III. Síntesis del cloruro de 3-etinilbenzoilo.



Esquema IV. Síntesis del cloruro de 4-etinilbenzoilo.

La esterificación de los intermedios IP e IM, con los dos reactivos portadores del grupo acetileno, se realizó a través de una acilación de Schotten-Bauman a temperatura ambiente, con *N,N*-dimetil-4-aminopiridina como catalizador. Esto dió lugar a cuatro oligómeros funcionalizados. Además el difenol [3] también fue esterificado de la misma forma, con lo cual se obtuvieron finalmente seis oligómeros reactivos para su estudio, tal como aparece en el esquema V. Los rendimientos obtenidos y análisis elementales figuran en la tabla I.



Esquema V. Esterificación de los intermedios.

Tabla I. Rendimientos de síntesis y análisis elementales de oligo(éter-cetonas).

$\text{HC}=\text{C}-\text{Ar}'-\text{COO}-\text{Ar}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{Ar}'-\text{OOC}-\text{Ar}'-\text{C}=\text{CH}$							
Oligómero	Ar	Ar'	Rend. (%)	Análisis elemental			
				C(%)		H(%)	
				Calc.	Enc.	Calc.	Enc.
OPP			94	79.15	78.63	3.99	4.01
OPM			91	"	78.80	"	4.11
OMP			80	"	78.04	"	4.06
OMM			89	"	78.79	"	4.00
OBP	-		75	79.44	78.19	3.87	3.96
OBM	-		94	"	78.35	"	4.13

Las frecuencias de absorción de IR más significativas de estos compuestos figuran en la tabla II. Puede distinguirse fácilmente en cada oligómero la fuerte banda de absorción debida a la vibración de tensión del grupo carbonilo de cetonas aromáticas y ésteres a 1650 y 1735 cm^{-1} respectivamente. La absorción de tensión de C-O-C de ésteres y éteres

aromáticos se localiza en la región de 1160 a 1280 cm^{-1} . La vibración de tensión de C-H del grupo acetileno se encuentra hacia 3280 cm^{-1} . En cuanto a las señales características de anillos aromáticos, las bandas de tensión de C=C aparecen entre 1445 y 1600 cm^{-1} y las atribuidas a la flexión fuera del plano de C-H pueden verse entre 650 y 800 cm^{-1} . Por lo que se refiere a la banda de tensión de C \equiv C, que suele aparecer hacia 2100 cm^{-1} en la mayor parte de los casos, aparece como una señal muy débil y es de hecho invisible para los oligómeros OPM y OMM. A modo de ejemplo, el espectro de IR del oligómero OBP se reproduce en la figura 1 junto con el de su oligómero precursor dihidroxilado.

Tabla II. Frecuencias de absorción en IR de oligo(éter-cetonas).

OLIGOMERO	$\nu\text{C}\equiv\text{C}$	$\nu\text{C-H}$	$\nu\text{C=O}$ (cetona)	$\nu\text{C=O}$ (éster)
OPP	2095	3270	1640	1735
OPM	-	3290	1640	1735
OMP	2100	3270	1650	1730
OMM	-	3280	1650	1735
OBP	2100	3270	1655	1730
OBM	2100	3280	1645	1725

Mediante espectroscopía de RMN se pudo completar la caracterización y el estudio de la estructura de los oligómeros. A pesar de la pobre solubilidad de algunos de ellos, han podido registrarse los espectros de ^1H y de ^{13}C de todos en dimetilsulfóxido- d_6 a 60°C. En el caso de los productos más insolubles, como son el OPP y OBP, sólo 1 ó 2 mg pudieron ser disueltos a esa temperatura en la cantidad de disolvente necesario para un análisis. Fue preciso realizar 128 acumulaciones, en el aparato Bruker descrito en la parte

experimental, para obtener espectros de hidrógeno con buena relación señal-ruido. En la figura 2 se muestra el espectro de ^1H RMN del oligómero OPM con las asignaciones correspondientes a todas las señales. El solapamiento de señales entre 6 y 8 ppm debidas a los hidrógenos aromáticos realmente no entorpece la asignación de todos los picos. Por otro lado la integral de esta zona se corresponde correctamente con el número de átomos a los que se refiere en relación con el área de los hidrógenos acetilénicos que aparecen hacia 4 ppm. Es digno de comentar que deben emplearse condiciones especiales para realizar estos espectros de ^1H como es el empleo de largos tiempos de espera entre pulsos. Esto se debe a que hidrógenos como 1 y 12 (en la figura 2), que se encuentran más aislados de otros, relajan lentamente, por lo cual no dan las integrales esperadas a menos que se empleen largos tiempos de adquisición. En la figura 3 aparecen las asignaciones de todos los espectros de ^1H RMN de los oligo(éter-cetonas).

En la figura 4 se muestra el espectro de ^{13}C del oligómero OPM. Tanto en este caso como en el de los otros miembros de la serie, la asignación de todas las señales puede hacerse sin dificultad con la ayuda de un espectro DEPT o APT que permite distinguir carbonos pares de impares. Todos los análisis fueron realizados a 60°C y para los productos menos solubles se precisaron hasta 50000 acumulaciones. Por otro lado, la ausencia de otras señales no asignables ni aquí ni en los espectros de hidrógeno, debe ser tomada como prueba del grado de pureza alcanzado en la síntesis de los oligómeros. En la figura 5 se muestran los desplazamientos en ^{13}C RMN para todos ellos.

Los materiales susceptibles de entrecruzar adecuados para aplicaciones tecnológicas deben, o bien ser solubles en disolventes accesibles, o bien fundir sin descomposición a una temperatura por debajo del curado. Para los oligómeros que se presentan en este capítulo los disolventes comunes no resultaron suficientes y únicamente los muy polares, como la dimetilacetamida o el dimetilsulfóxido, fueron capaces de disolverlos, y para el caso de los oligómeros ÖPP y ÖBP sólo pudieron alcanzarse concentraciones muy bajas. Por tanto, el método de aplicación debe ser el curado térmico en fundido.

El curado de oligómeros terminados en acetileno ha sido investigado en muchos casos (53). La calorimetría diferencial de barrido (DSC) ha sido la herramienta principal utilizada aquí para estudiar el comportamiento térmico y el entrecruzamiento de estos

materiales. Un estudio más detallado de la cinética de entrecruzamiento de los triples enlaces terminales se expone en el capítulo tercero de este trabajo.

Las temperaturas de fusión de los oligómeros presentes están en la tabla III. Se sitúan en el intervalo 130 a 215°C (comienzo de la endoterma de fusión medida a 10°/min). La temperatura de curado de compuestos portadores de grupos acetileno que han sido descritos con anterioridad está entre 140 y 200°C, por lo cual solamente los oligómeros con las más bajas temperaturas de fusión pueden ser vistos como adecuados para ser estudiados como materiales polímeros entrecruzados. Se reproduce en la figura 6 la curva de DSC del oligómero OMM, (punto de fusión 130°C). Este producto muestra una ventana de procesado (intervalo entre la temperatura de fusión y la de entrecruzamiento) de aproximadamente 40°C, lo cual permite la fusión completa del mismo para después ser curado a partir de 185°C. Cabe destacar que este producto muestra la más alta relación de anillos aromáticos disustituídos en meta a los disustituídos en para (5/2) de toda la serie. Los otros oligómeros muestran ventanas de procesado más estrechas o incluso inexistentes. Como ejemplo de este tipo de comportamiento la figura 7 reproduce la curva de DSC del oligómero OBM. Puede verse claramente que la exoterma de entrecruzamiento está superpuesta a la endoterma de fusión. Esto supone que el curado comienza antes de que el proceso de fusión se haya completado, como consecuencia de lo cual se obtiene un material imperfecto que está sólo parcialmente entrecruzado.

Con intención de explorar las propiedades de los materiales entrecruzados, los oligómeros fueron curados por calentamiento en atmósfera de nitrógeno a 150°C/1h, 250°C/1h y 300°C/30 min. Después de este tratamiento se obtienen materiales totalmente insolubles.

Las temperaturas de transición vítrea de estas estructuras poliméricas fueron investigadas por calorimetría (DSC) y análisis termomecánico (TMA). Las curvas de DSC no muestran ninguna inflexión que pueda ser asignada a Tg por debajo de 350°C, incluso llevando a cabo los experimentos a altas velocidades de calentamiento (40°C/min).

Para materiales entrecruzados, con una densa estructura, el TMA es en ocasiones una técnica apropiada para determinar transiciones térmicas. En efecto, inflexiones que deban ser asignadas a Tgs pueden ser detectadas en medidas de TMA. Los datos de Tg

recogidos en la tabla III indican las transiciones vítreas comparativamente altas alcanzadas para estos materiales. A modo de ejemplo, la curva de TMA de OPM se muestra en la figura 8. Las Tgs determinadas por este método se encuentran entre 210 y 250°C (comienzo de la inflexión). Los poliéteres-cetona aromáticos con disustitución para, por ejemplo, presentan Tgs alrededor de 100° más bajas que las de estos oligo(éter-cetonas) entrecruzados (54).

Tabla III. Propiedades térmicas de los oligo(éter-cetona).

OLIGOMERO	Tm	Tc	Tg	Td	R ₆₀₀
OPP	215	241	-	460	69
OPM	186	264	250	430	70
OMP	167	252	235	440	73
OMM	130	268	210	415	68
OBP	-	251	-	400	65
OBM	210	252	230	375	65

Tm: Punto de fusión (inicio de la endoterma por DSC en °C).

Tc: Temperatura del máximo de la exoterma de entrecruzamiento (DSC en °C).

Tg: Temperatura de transición vítrea del material entrecruzado (TMA en °C).

Td: Temperatura de comienzo de la descomposición térmica (TGA en °C).

R₆₀₀: Residuo de carbón a 600°C (TGA en %).

La estabilidad térmica fue investigada por análisis termogravimétrico (TGA). Todos los materiales fueron estables por encima de 370°C, con temperaturas iniciales de descomposición en torno a los 400°C. El peso residual a 600°C en nitrógeno fue mayor del 65% del inicial en todos los casos. En la figura 9 se muestra la curva de TGA del

oligómero OMP. Este comportamiento califica a los polímeros entrecruzados a partir de estos oligómeros éter-cetona con grupos acetileno reactivos como verdaderos polímeros térmicamente estables.

La característica últimamente observada, y el hecho de contar con especies que funden bien por debajo de la temperatura de curado para alcanzar después del entrecruzamiento temperaturas de transición vítrea por encima de 200°C, vienen a confirmar que la alternativa elegida en este trabajo para mejorar las condiciones de aplicación, y algunas de las propiedades térmicas de poli(éter-cetonas) convencionales, es una vía válida para avanzar en la síntesis de compuestos macro-moleculares con propiedades mejoradas.

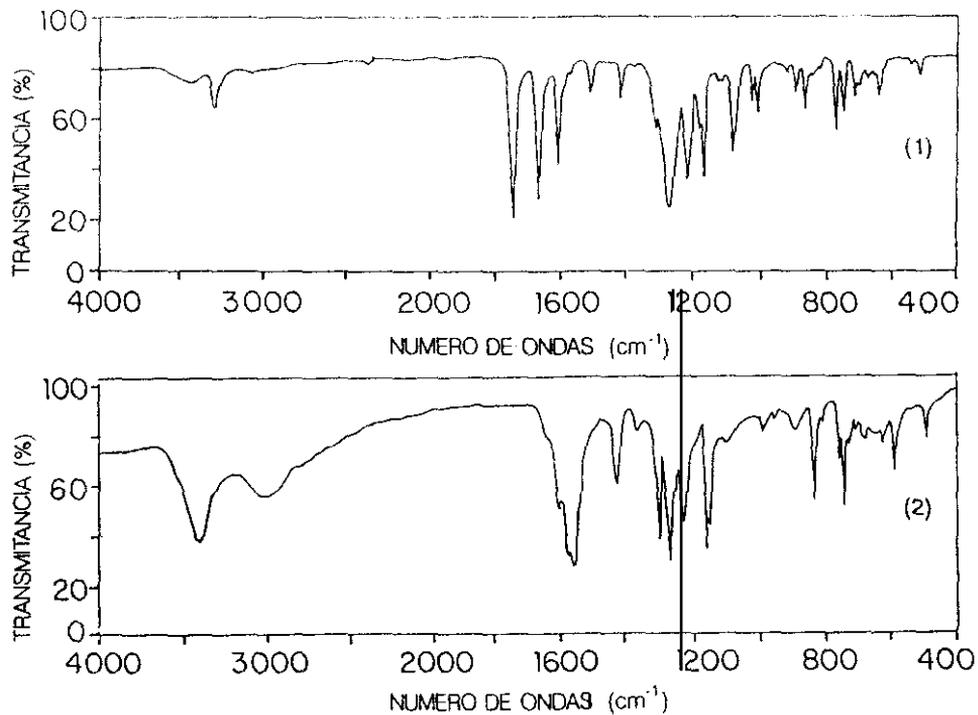


Figura 1. Espectros de IR del oligómero OBP (1) y de su difenol precursor (2).

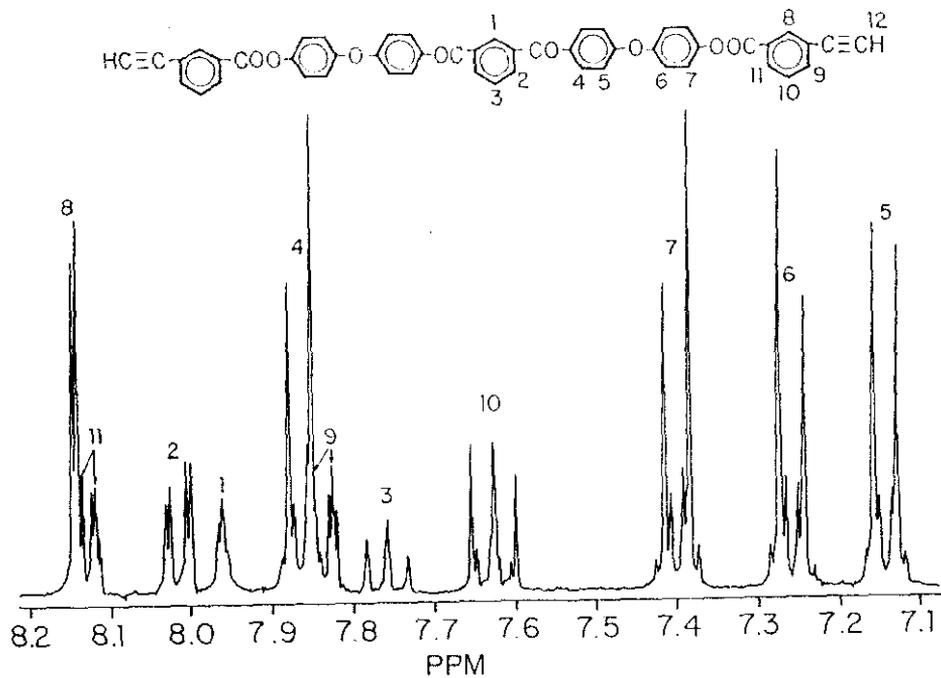


Figura 2. Espectro de ^1H RMN del oligómero OPM.

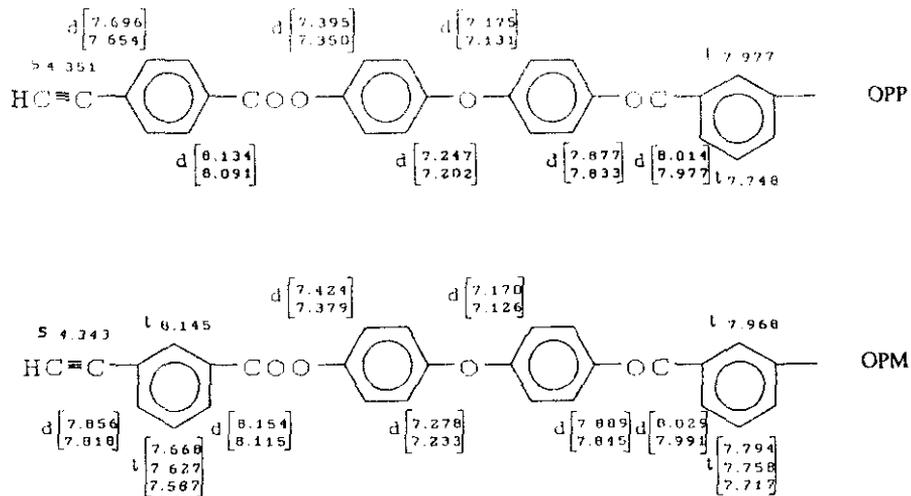


Figura 3a. Desplazamientos en los espectros de ^1H RMN de los oligómeros OPP y OPM en ppm con referencia al TMS. Disolvente DMSO. Aparece la mitad de la fórmula por tratarse de estructuras simétricas. s=singlete, d=doblete y t=tripleto.

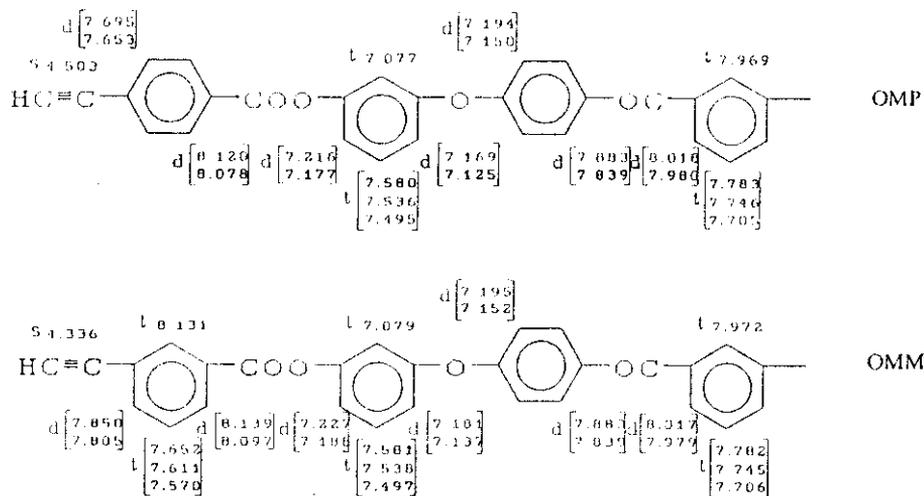


Figura 3b. Desplazamientos en los espectros de ^1H RMN de los oligómeros OMP y OMM en ppm con referencia al TMS. Disolvente DMSO. Aparece la mitad de la fórmula por tratarse de estructuras simétricas. s=singlete, d=doblete y t=tripleto.

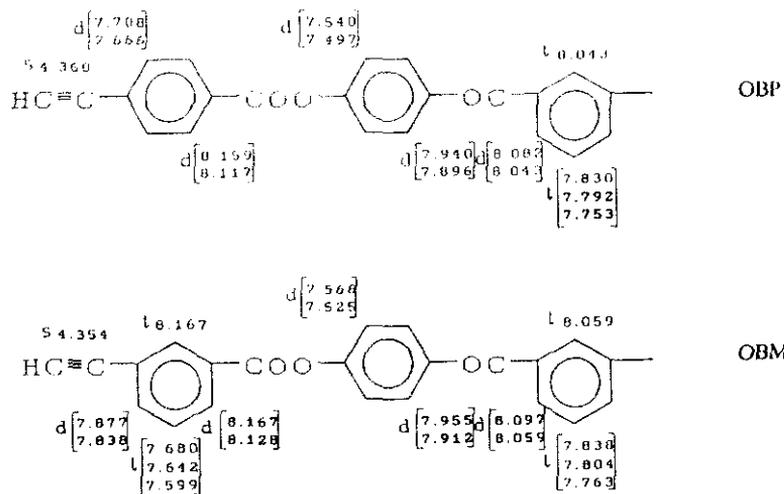


Figura 3c. Desplazamientos en los espectros de ^1H RMN de los oligómeros OBP y OBM en ppm con referencia al TMS. Disolvente DMSO. Aparece la mitad de la fórmula por tratarse de estructuras simétricas. s=singlete, d=doblete y t=tripleto.

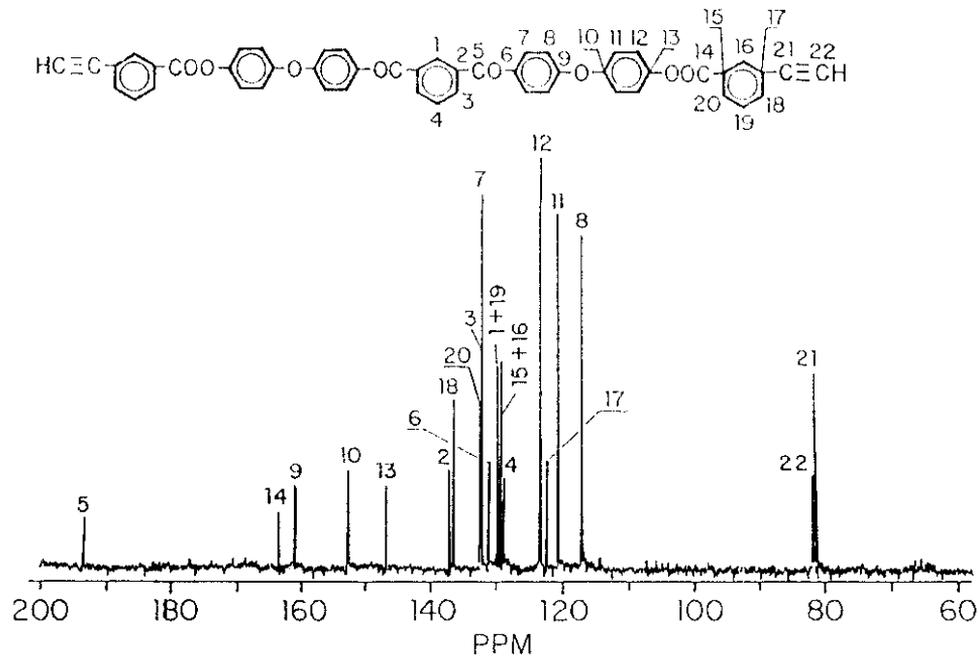


Figura 4. Espectro de ^{13}C RMN del oligómero OPM.

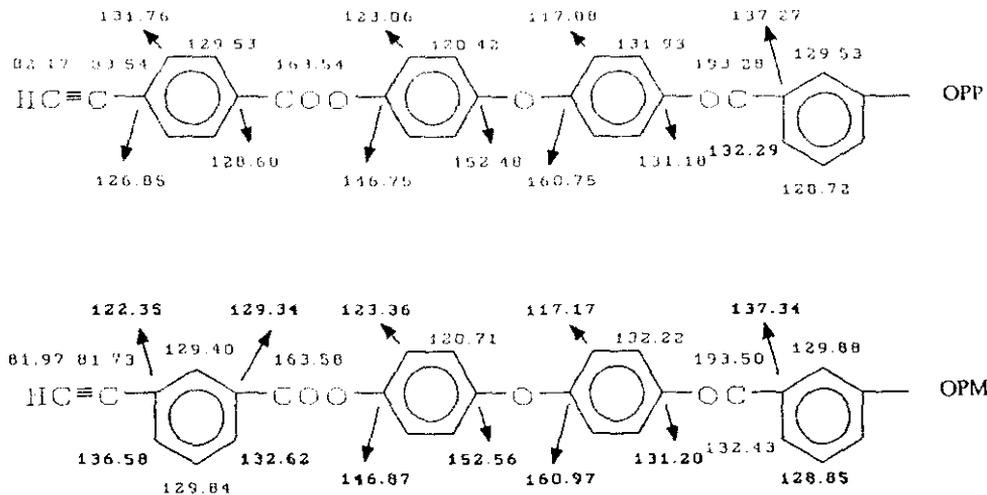


Figura 5a. Desplazamientos en los espectros de ^{13}C RMN de los oligómeros OPP y OPM en ppm con referencia al TMS. Disolvente DMSO. Aparece la mitad de la fórmula por tratarse de estructuras simétricas.

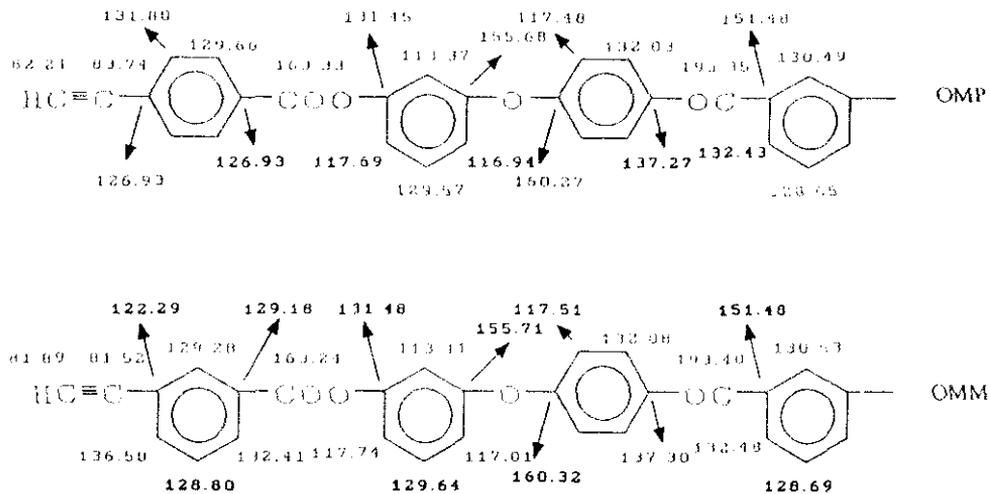


Figura 5b. Desplazamientos en los espectros de ^{13}C RMN de los oligómeros OMP y OMM en ppm con referencia al TMS. Disolvente DMSO. Aparece la mitad de la fórmula por tratarse de estructuras simétricas.

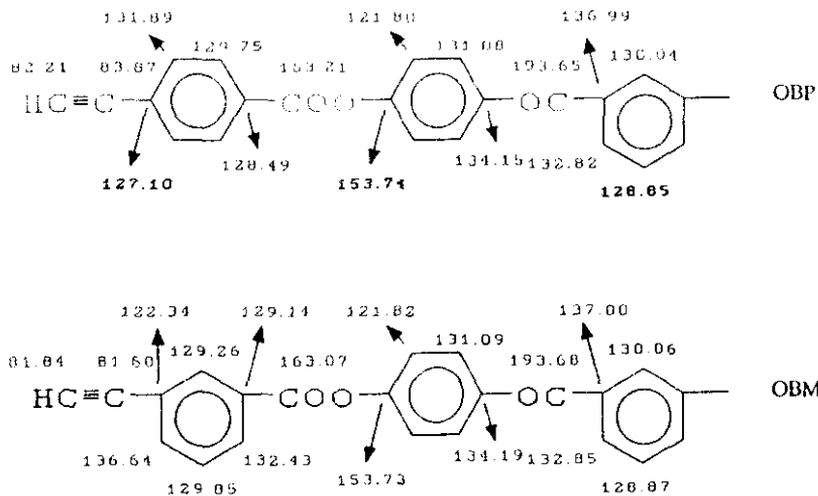


Figura 5c. Desplazamientos en los espectros de ^{13}C RMN de los oligómeros OBP y OBM en ppm con referencia al TMS. Disolvente DMSO. Aparece la mitad de la fórmula por tratarse de estructuras simétricas.

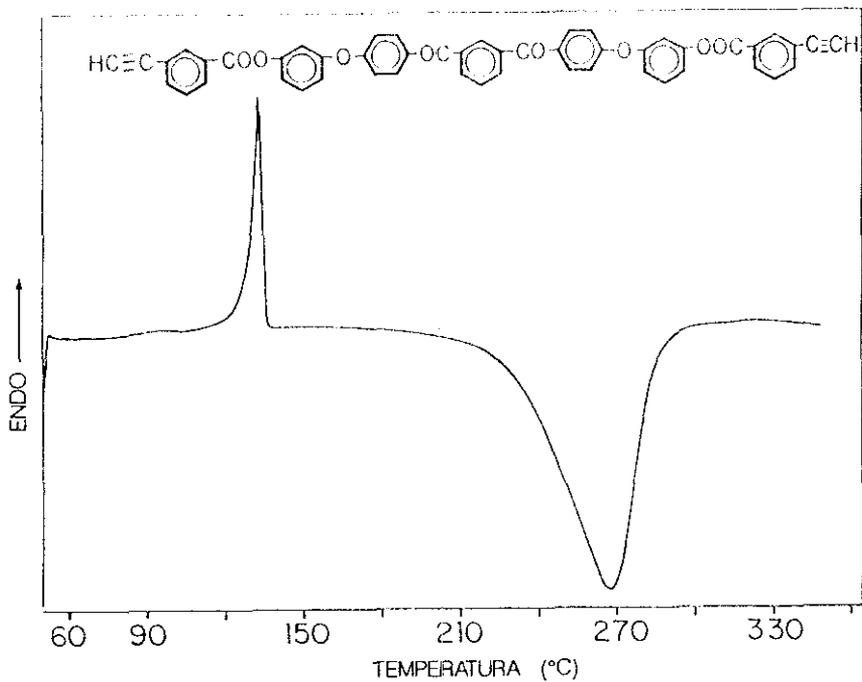


Figura 6. Trazo de DSC del oligómero OMM.

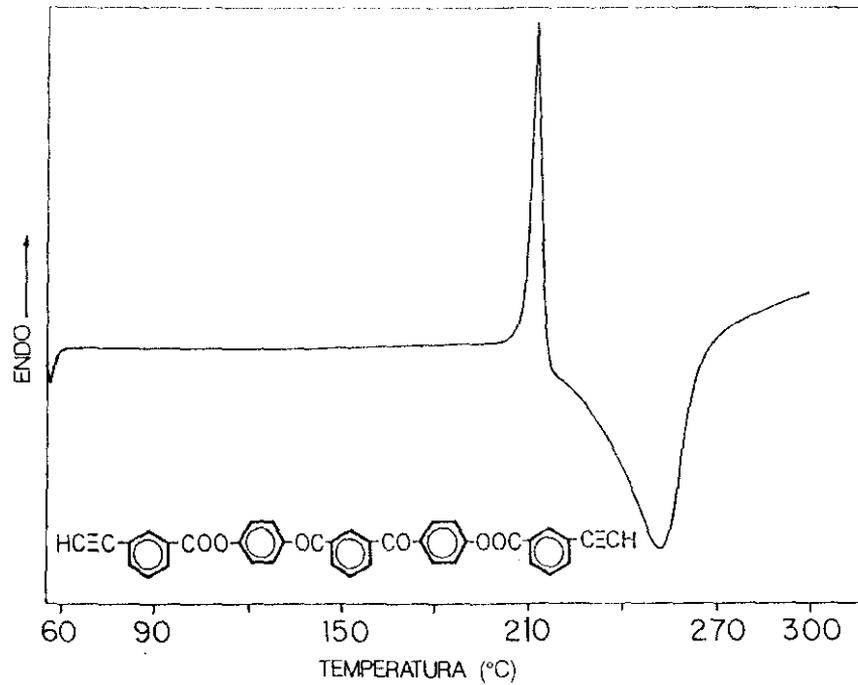


Figura 7. Trazo de DSC del oligómero OBM.

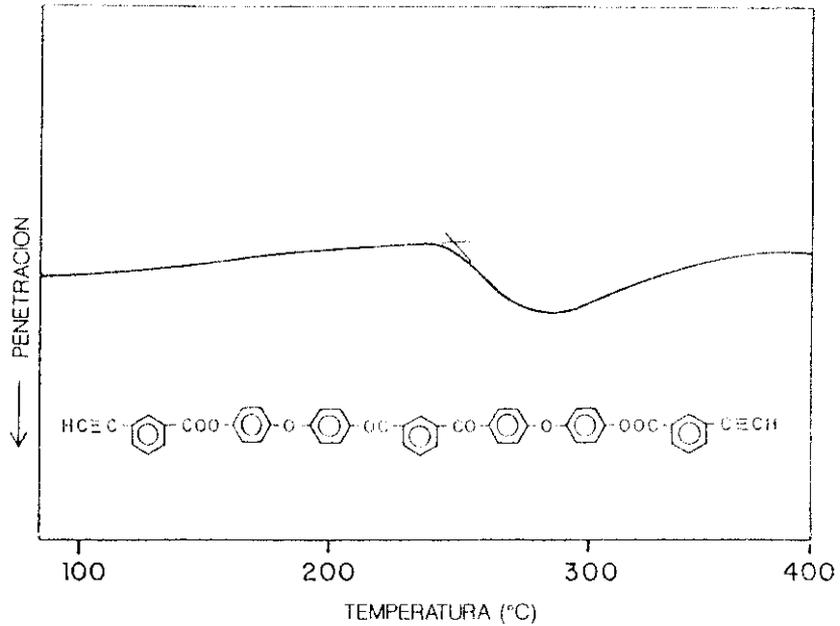


Figura 8. Trazo de TMA del oligómero OPM.

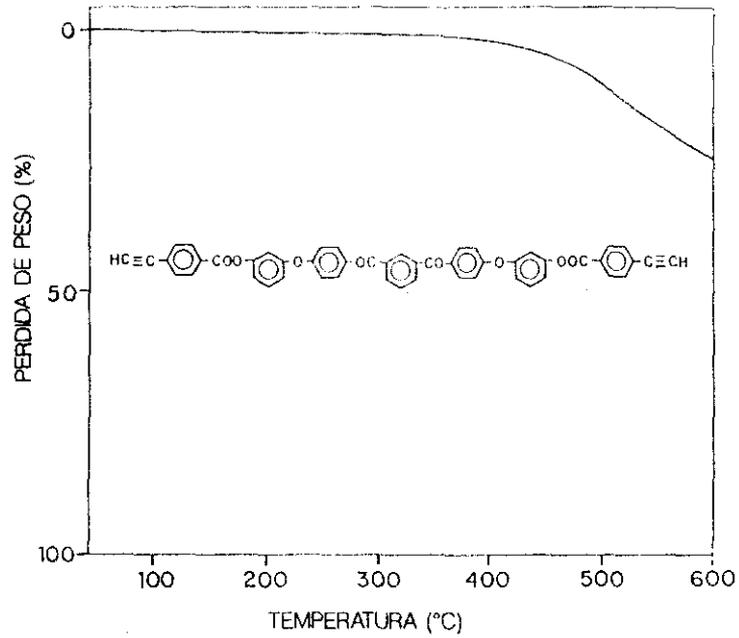


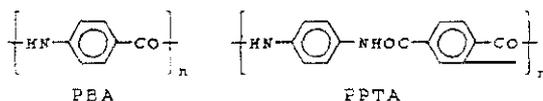
Figura 9. Trazo de TGA del oligómero OMP.

CAPITULO II. OLIGOMEROS AMIDA CON GRUPOS
TERMINALES ACETILENO

INTRODUCCION

De entre las familias de polímeros térmicamente estables, las poliamidas aromáticas (aramidas) ocupan uno de los puestos más destacados en cuanto a cifras de producción y consumo y a la diversidad de los campos de aplicación en que han encontrado utilidad práctica (55). De todos los polifenilenos funcionales son, con diferencia, los más importantes (56). Aparte de su interés tecnológico, las aramidas son hoy una línea de trabajo de la que participan numerosos grupos de investigación en todo el mundo desarrollado. La diversificación de estructuras poliméricas y el avance de la química en este campo, han dado lugar a una extensión de las áreas de aplicación y han permitido la transformación de estos polímeros no sólo en fibras de alto módulo y alta resistencia al fuego, que ha sido la meta tradicional perseguida (57, 58), sino que hoy también se pueden utilizar en forma de esmaltado, filmes aislantes o membranas semipermeables (59).

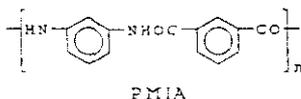
Las especies más estudiadas han sido los polímeros de los diácidos más sencillos, tereftálico e isoftálico. Las unidades tereftalamida e isoftalamida son térmicamente estables, mientras que las ftalamidas son comparativamente inestables. El límite o el techo de estabilidad térmica en este tipo de polímeros sintéticos parece haberse alcanzado al sintetizarse en la década de los setenta la poli(p-benzamida) (PBA) y la poli(p-fenilentereftalamida) (PPTA), es decir, poliamidas de alto peso molecular consistentes en cadenas totalmente aromáticas y en una orientación *todo para* (6, 21, 22).



Estos polímeros son infusibles, y por su elevada simetría y rigidez moleculares y por la elevada densidad de energía cohesiva, que se deriva de la posibilidad de puentes de hidrógeno intermoleculares, son insolubles en los disolventes orgánicos, incluso los más

polares.

Las poliisofalamidas son menos simétricas, y consecuentemente alcanzan con más dificultad altos grados de ordenación (cristalinidad) y rigidez molecular. Además su densidad de energía cohesiva es menor, y como consecuencia de todo ello pueden solubilizarse en disolventes orgánicos muy polares (N,N-dimetilacetamida, N-metilpirrolidona, hexametilsulfotriamida, dimetilsulfóxido), siempre que no hayan sido sometidas a un tratamiento de templado o de estirado para aumentar al máximo el grado de cristalinidad. En cualquier caso, estos no son disolventes comunes y, por poner un ejemplo, la poli(m-fenilenisofalamida) (PMIA), el polímero más representativo entre las poliisofalamidas, es insoluble en cualquier disolvente orgánico cuando está en forma de fibra de alta resistencia, y no funde por debajo de 380°C, degradándose rápidamente a continuación. Esto significa de nuevo que hay una dificultad real a la hora de manejar estos polímeros y convertirlos en materiales útiles. De hecho, no hay poliamidas aromáticas que se puedan fundir y se moldeen en fundido.



Por todo ello son de gran interés todos los estudios encaminados a modificar por métodos químicos la estructura, y consiguientemente, las propiedades y aplicabilidad de las aramidas. En este sentido, la literatura concerniente a poliamidas aromáticas está llena de ejemplos de modificación química, bien mediante reacciones sobre los polímeros convencionales (60, 61), bien por modificación de estructuras ya conocidas merced al procedimiento de sustituir total o parcialmente alguno de los monómeros de partida por otros originales (62-65).

Sin embargo, existen muy pocos ejemplos de oligómeros amida entrecruzables, una alternativa que ha alcanzado gran relevancia con otros polímeros de alta temperatura. Este hecho está justificado para el caso de poliamidas aromáticas para-orientadas, puesto que incluso para pesos moleculares bajos son muy poco solubles, y las reacciones de

funcionalización no están favorecidas en ese caso. No obstante, tampoco se han descrito oligómeros funcionalizados de aramida meta-orientadas, que serían más solubles.

En una reciente publicación se han descrito oligómeros diamida funcionalizados en sus extremos con grupos acetileno reactivos (47), y que contienen una secuencia dímera de dimetilsiloxano. En este antecedente se han combinado la flexibilidad y la estabilidad térmica de los polisiloxanos con la rigidez molecular y alta energía cohesiva de las poliamidas aromáticas mediante la polimerización térmica de los oligómeros portadores de grupos amida y dimetilsilano. La unión de estos elementos en una red tridimensional se consigue gracias a la reactividad de los grupos acetileno.

Aplicando esta misma filosofía, y con el objetivo de preparar nuevos polímeros entrecruzados basados en amidas aromáticas, se ha orientado esta parte del trabajo a la preparación de oligómeros amida con grupos terminales acetileno. Manteniendo nuestros objetivos iniciales de no separarnos de lo que son polímeros de alta resistencia térmica, los oligómeros programados deberán ser muy aromáticos y no contener funciones o grupos de baja energía de disociación.

Antecedentes en esta línea son los oligómeros aromáticos con funciones éter (66), éster (46) o sulfona (67), descritos en estos últimos años. En todos estos casos la funcionalización se llevaba a cabo mediante sustitución de grupos finales hidroxilo, carboxi o halógeno, y en ningún caso se ha descrito por reacción de grupos finales amino con reactivos cloruro de ácido portadores de restos acetileno, que es la vía que se va a adoptar en nuestro caso.

Existen referencias, sin embargo, de oligoamidas aromáticas que pueden ser entrecruzadas a través de grupos propargilo ($-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$) laterales, que se introducen como sustituyentes sobre el N amídico. Pero, como era de esperar por la baja resistencia térmica de las poliamidas N-sustituídas, la estabilidad termoxidativa de los polímeros entrecruzables resulta inferior que la de las propias oligoamidas no sustituídas (68).

Nuestro objetivo, por tanto, de estudiar oligómeros AT con grupos amida aromáticos está bien justificado, puesto que la combinación de propiedades que se puede esperar de los polímeros finales aparece como muy favorable, al ser las poliamidas aromáticas polímeros de altas prestaciones y haberse probado suficientemente la viabilidad de los precursores AT como intermedios de polimerización.

EXPERIMENTAL

Materiales

Las diaminas empleadas fueron recibidas como obsequio por el CEMOTA (Lyon, Francia). Antes de su uso fueron recristalizadas varias veces de etanol, pasando nitrógeno para impedir su oxidación, y fué comprobada su pureza por HPLC. Presentaron los siguientes puntos de fusión:

Bis-[4-(4-aminofenoxi)fenil]sulfona: 199°C

Bis-[4-(3-aminofenoxi)fenil]sulfona: 135°C.

2,2-Bis-[4-(4-aminofenoxi)fenil]propano: 128°C

Los cloruros de los ácidos 4-etinilbenzoico y 3-etinilbenzoico fueron preparados según los métodos descritos en el capítulo precedente.

El tetrahidrofurano empleado, como en el caso del capítulo anterior, fue destilado sobre LiAlH_4 y guardado sobre tamices de 4 Å en botella oscura.

Síntesis de diamidas oligoméricas funcionalizadas

La funcionalización de los oligómeros se realizó de acuerdo con un procedimiento general a partir de 2.1 moles de compuesto acetilénico por mol de diamina. Como ejemplo se describe detalladamente la síntesis del producto SMP:

En matraz de 100 ml se pesan 6.3 g (14 mmoles) de bis-4-(3-aminofenoxifenil)-sulfona y 2.9 g (29 mmoles) de trietilamina y se disuelven en 20 ml de tetrahidrofurano seco. Sobre esta masa agitada y bajo nitrógeno se añade gota a gota una disolución de 5.0 g (30 mmoles) de cloruro de 4-etinilbenzoilo (4-EB) en 15 ml de tetrahidrofurano. La adición debe ser lenta para evitar el calentamiento de la masa de reacción. Una hora después de completada la misma, la reacción ha finalizado y la mezcla se filtra para eliminar el hidrocloreto de trietilamina formado, que se lava con el mismo disolvente utilizado en la reacción. Se elimina el disolvente a vacío y la diamida se purifica por

columna de cromatografía utilizando como eluyente acetato de etilo:hexano 80:20 para obtener 9.4 g (91%) del oligómero SMP puro.

Este método se utilizó para los oligómeros SMM, SMP e PPM, que resultaron ser solubles en el medio de reacción. Las diamidas SPP, SPM e PPP, insolubles en el medio en el que se obtuvieron, se filtraron y lavaron con tetrahidrofurano, una vez acabada la reacción, después con agua para eliminar la sal de trietilamina y finalmente con metanol para luego secarlas a vacío.

Las concentraciones empleadas en las síntesis y los rendimientos obtenidos para todas las diamidas figuran en la tabla I del siguiente apartado.

Medidas y caracterización

Los análisis elementales, determinación de puntos de fusión, análisis espectroscópicos, medidas calorimétricas y ensayos termomecánicos y termogravimétricos se llevaron a cabo en los equipos descritos en el capítulo anterior y en las condiciones allí mencionadas. En el caso de la preparación de muestras para los análisis termomecánicos el programa de curado se prolongó sobre el allí descrito 30 minutos a 350°C.

Los experimentos de HPLC se realizaron con un equipo formado por una bomba binaria LC 250 Perkin-Elmer, un inyector Rheodyne 7125 con un bucle de 20 μ l y una columna Scharlau de fase inversa (Nucleosil 120 Å, 5 μ m C18) de 10 cm de longitud. Como detector se utilizó un espectrofotómetro UV/Visible LC-95 de longitud de onda variable seleccionada a 254 nm. El disolvente empleado fue acetonitrilo y la concentración 0.5%. El flujo 1 ml/min.

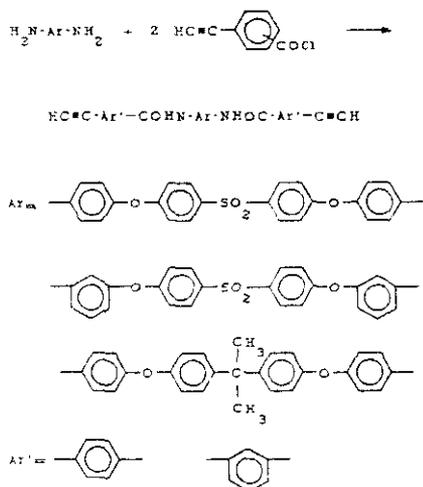
Los difractogramas de rayos-X fueron realizados con un difractómetro Philips con contador Geiger provisto de una cámara de temperatura Anton Paar 300. Se registraron en un rango 2θ entre 3 y 32° a una velocidad de 2°/min empleando la radiación K_{α} del cobre filtrada con níquel.

RESULTADOS Y DISCUSION

De forma similar al capítulo anterior, la síntesis de oligoamidas AT se proyectó con el objetivo de obtener especies químicas exentas de otros componentes de distinto peso molecular. La dificultad de manejo de las poliamidas aromáticas, incluso de muy bajo peso molecular, recomendó la utilización de diaminas aromáticas *alargadas* como precursores de los oligómeros finales. Existen ya muchos ejemplos de este tipo de diaminas, pero por su accesibilidad y sus favorables características estructurales se eligieron diaminas con uniones sulfona, éter o isopropilideno. En concreto se trata de tres compuestos comerciales de estructura lineal que contienen cuatro anillos bencénicos disustituídos. En la bibliografía pueden encontrarse referencias que demuestran la utilidad de este tipo de diaminas para la preparación de polímeros aromáticos y oligómeros (69, 70).

La presencia de uniones flexibles, como son los enlaces éter y sulfona, suministra un grado de movilidad molecular que da lugar a mejores solubilidad y procesabilidad que de las poliamidas obtenidas con ellas que de las que surgen a partir de diaminas aromáticas como la *m*-fenilendiamina o la *p*-fenilendiamina, o incluso diaminas de dos anillos como la bis-(4-aminofenil)éter o bis-(4-aminofenil)sulfona (71). La existencia de estas uniones flexibles entre anillos bencénicos es también la causa de las mejores propiedades de solubilidad y procesabilidad de estos oligómeros con respecto a los que se describen en el capítulo anterior.

Estas diaminas fueron funcionalizadas con los cloruros de los ácidos 3-etinilbenzoico y 4-etinilbenzoico, cuya síntesis se describe en el capítulo precedente, de acuerdo con el esquema I. La reacción se llevó a cabo a temperatura ambiente en disolución de tetrahidrofurano y empleando trietilamina como aceptor del cloruro de hidrógeno liberado. A diferencia de los difenoles del capítulo primero, estas diaminas no precisan el empleo de catalizador para reaccionar con cloruros de ácido. Todos los oligómeros fueron obtenidos en altos rendimientos como puede verse en la tabla I, donde figuran también las concentraciones de reactivos en la síntesis. En total se obtuvieron seis nuevos oligómeros diamida reactivos.



Esquema I. Síntesis de diamidas.

Las diamidas más solubles (SMP, SMM y PPM) fueron purificadas por cromatografía en columna empleando como eluyente una mezcla acetato de etilo-hexano de composición variable según la polaridad del producto. Las otras se purificaron por sucesivos lavados con agua (para eliminar el hidrocloreto de trietilamina) y después con metanol. Los disolventes para estos productos tienen su punto de ebullición por encima de 100°C, temperatura a la cual ya tiene lugar la reacción de entrecruzamiento de los triples enlaces, por lo cual la recrystalización no es un método adecuado de purificación.

Después de aislados y totalmente secos estos oligómeros muestran un solo pico en HPLC con acetonitrilo como disolvente en muestras inyectadas al 0.5%. Los análisis elementales correspondientes dan valores muy aceptables (tabla II). Por todo ello estos materiales pueden considerarse puros y de composición bien definida. El valor encontrado para el C, ligeramente superior al teórico en todos los casos, se explica por el hecho

conocido de que estos polímeros pueden dejar un resto carbonáceo, que no se computa, al ser pirolizados en las condiciones normales de la determinación de elementos.

Tabla I. Concentraciones de la mezclas reactivas y rendimientos en la síntesis de diamidas.

$\text{HC}\equiv\text{C}\cdot\text{Ar}'\text{-COHN}\cdot\text{Ar}\cdot\text{O}\text{-}\langle\bigcirc\rangle\text{-X-\langle\bigcirc\rangle}\text{-O}\cdot\text{Ar}\cdot\text{NHOC}\cdot\text{Ar}'\text{-C}\equiv\text{CH}$					
OLIGOMERO	X	Ar	Ar'	c (mol/l)	Rend. (%)
SPP	SO ₂			0.483	95
SPM	"			"	99
SMP	"			0.725	91
SMM	"			"	100
PPP	C(CH ₃) ₂			0.483	95
PPM	"			0.725	94

Tabla II. Análisis elementales de los oligómeros diamidas.

OLIGOMERO	C(%)		H(%)		N(%)		S(%)	
	Calc.	Enc.	Calc.	Enc.	Calc.	Enc.	Calc.	Enc.
SPP	73.26	71.89	4.07	4.55	4.07	4.40	4.65	4.30
SPM	"	72.35	"	4.69	"	4.30	"	4.60
SMP	"	72.72	"	4.63	"	4.28	"	4.25
SMM	"	72.54	"	4.43	"	4.14	"	4.31
PPP	81.08	79.86	5.10	5.47	4.20	4.56		
PPM	"	79.88	"	5.49	"	4.45		

Estos productos fueron caracterizados también por métodos espectroscópicos. En la tabla III figuran las frecuencias de las bandas de absorción más significativas en IR. Es posible distinguir claramente la fuerte absorción debida a la vibración de tensión del grupo carboxilo (banda de amida I) hacia 1650 cm^{-1} , la vibración de flexión del N-H (banda de amida II) a 1530 cm^{-1} y la de tensión de C-O-C de los éteres aromáticos en la región de 1225 a 1260 cm^{-1} . La vibración de tensión del N-H puede detectarse a 3340 cm^{-1} junto con las bandas correspondientes a la tensión de C-H del grupo acetileno terminal hacia 3290 cm^{-1} . Las bandas atribuidas a la vibración de tensión del grupo sulfona (simétrica y asimétrica), para los oligómeros que poseen este grupo funcional, están presentes a 1320 y 1150 cm^{-1} respectivamente, así como las de vibración de tensión del CH_3 , para los dos oligómeros con restos isopropilideno, a 2960 cm^{-1} . La banda de tensión del $\text{C}\equiv\text{C}$, que debería aparecer hacia 2100 cm^{-1} , fue invisible para todos los compuestos. Como ejemplo, el espectro de IR del oligómero SMP se reproduce en la figura 1.

La espectroscopía de RMN da información útil y completa acerca de la estructura química de estos productos. Se muestra el espectro de ^1H RMN de PPM en la figura 2,

donde se pueden hacer correctamente las asignaciones. Los hidrógenos de amida dan una señal hacia 10.5 ppm y los acetilénicos otra señal sencilla hacia 4.3 ppm. El conjunto de picos entre 6 y 8 ppm puede ser resuelto como solapamiento de hidrógenos de tipo aromático que pueden ser asignados todos ellos a pesar de estar en parte superpuestos. Hay que hacer notar que, como en el caso de los oligo(éter-cetonas) del capítulo primero, deben emplearse largos tiempos de espera entre pulsos (10 segundos) con el fin de permitir la completa relajación de los hidrógenos que lo hacen lentamente por no poseer otros próximos, como es el caso de 1 y 2 (ver figura 4). De este modo las integrales de todas las zonas del espectro están en la relación esperada de acuerdo con el número de hidrógenos al que corresponden. En la figura 3 se recogen los desplazamientos químicos de ^1H RMN que presentan estos oligómeros.

Tabla III. Frecuencias de absorción en IR de los oligómeros diamidas.

OLIGOMERO	$\nu\text{N-H}$	$\nu\text{C-H}$	νCO	$\delta\text{N-H}$	νSO_2	νCH_3	$\nu\text{-O-}$
SPP	3340	3295	1650	1530	1320 1150		1255 1230
SPM	3420	3300	1650	1525	1320 1150		1255 1230
SMP	3370	3280	1670	1535	1320 1150		1265 1235
SMM	3390	3280	1660	1530	1320 1150		1260 1235
PPP	3420	3290	1650	1525		2960	1250 1225
PPM	3420	3290	1650	1530		2970	1255 1225

La figura 4 reproduce el espectro de ^{13}C RMN de SMP y la 5 recoge los desplazamientos de todos los oligómeros. Las asignaciones fueron realizadas con la ayuda de espectros APT que diferencian carbonos pares de los impares. Por otro lado la ausencia de señales no asignables, tanto aquí como en los espectros de hidrógeno, debe ser tomada como prueba del grado de pureza alcanzado en la síntesis de estos oligómeros.

En cuanto a la investigación de las propiedades térmicas, cuyos resultados se resumen en la tabla IV, la calorimetría diferencial de barrido muestra que los productos tienen puntos de fusión relativamente altos, en la proximidad de la temperatura de entrecruzamiento. Por esta razón existe un solapamiento entre los picos endotérmico y exotérmico de cada uno de los procesos, como puede verse en la figura 6 donde se muestra la curva de DSC de la diamida PPM.

La única excepción a esta regla es el oligómero SMM que no muestra en absoluto endoterma de fusión, puesto que, inesperadamente, fue aislado en estado esencialmente amorfo. Esto fué confirmado por análisis de rayos X de bajo ángulo. El difractograma de este producto fué el único que no dió un diagrama con las reflexiones agudas propias del estado cristalino y, por el contrario, mostró el halo típico de un material amorfo (figura 7). Además este oligómero resultó también el único que dió una clara inflexión de T_g a 81°C por DSC, como se ve en la figura 8.

El oligómero SMM es el que contiene más alto grado de sustitución meta y, como resultado de su comparativamente alta asimetría en relación a los que tienen más anillos en para, tiene gran dificultad en adoptar la conformación necesaria para alcanzar el estado cristalino. Por otro lado fue el más adecuado para detectar claramente la exoterma de curado por DSC. Cabe hacer notar aquí que, sorprendentemente, una segunda síntesis del mismo producto dió lugar a un material cristalino que mostró una aguda endoterma de fusión, aún cuando el procedimiento experimental empleado fue el mismo en los dos casos y la purificación final por cromatografía en columna se realizó empleando el mismo eluyente. Para explicar esta diferencia en el estado final de un mismo producto cabe pensar que la velocidad de eliminación del disolvente fuera mayor en el primer caso que en el segundo impidiendo por ello la ordenación adecuada de las moléculas para dar un producto cristalino.

Tabla IV. Propiedades térmicas de los oligómeros diamidas.

OLIGOMERO	Tg ¹	Tm	Tc	Tg ²	Td
SPP	-	-	252	-	435
SPM	-	217	235	-	430
SMP	-	234	237	-	455
SMM	81	164	222	310	435
PPP	-	-	247	-	450
PPM	-	201	229	300	435

Tg¹: Temperatura de transición vítrea (DSC en °C).

Tm: Punto de fusión (inicio de la endoterma por DSC en °C).

Tc: Temperatura del máximo de la exoterma de entrecruzamiento (DSC en °C).

Tg²: Temperatura de transición vítrea del material entrecruzado (TMA en °C).

Td: Temperatura de comienzo de la descomposición térmica (TGA en °C).

A pesar de que no existen ventanas de procesado para la mayoría de estos productos, todos ellos sufrieron el mismo tratamiento térmico destinado a conseguir materiales entrecruzados. Las muestras fueron calentadas a una temperatura máxima de 350°C y se estudió el efecto del tratamiento térmico en las propiedades.

Todos los oligómeros resultaron entrecruzados después del tratamiento térmico, como se puso de manifiesto por espectroscopía de IR y por medidas de solubilidad. En efecto, una vez curados la mayoría de ellos dieron lugar a materiales vítreos insolubles en todos los disolventes. Además, después del tratamiento no aparecen exotermas residuales por DSC.

Aunque la banda de tensión del acetileno hacia 3300 cm⁻¹ no se distingue bien en

espectros de IR de los materiales no curados, tiene lugar una clara reducción de la absorbancia (en anchura e intensidad de la banda) en esta región en todos los casos después del tratamiento térmico.

El entrecruzamiento de oligómeros cortos, como los presentados aquí, conduce siempre a materiales amorfos. La investigación de las temperaturas de transición es, por tanto, interesante con fines de encontrar aplicaciones prácticas y de caracterizar mejor estos sistemas. Las diamidas curadas no muestran en absoluto inflexiones medibles o cambios en la pendiente por DSC que pudieran ser atribuidas a transición vítrea, pero se pudo conseguir información de este tipo a partir de análisis termomecánicos (TMA). Este método resulta ocasionalmente muy útil para la determinación de transiciones térmicas, y en especial se puede aplicar ventajosamente en el caso de materiales entrecruzados, donde la determinación de la Tg se ve dificultada por la limitación que impone la sensibilidad de la técnica.

Sólo con SMM y PPM pueden conseguirse materiales homogéneos e isotrópos después del curado, por lo cual únicamente con ellos fue posible fabricar pequeños discos, de aproximadamente 1 mm de espesor, y ensayarlos por TMA. Las inflexiones observables en el trazado de estas curvas hacia 300°C (ver figura 9) fueron atribuidas a las Tgs de los materiales. Se emplearon métodos de expansión y penetración que dieron esencialmente las mismas temperaturas de transición. Es digno de comentar en este punto que los valores de Tg obtenidos están muy por encima de los que presentan poliamidas aromáticas sintetizadas a partir de cloruros de ácido isoftálico y las mismas diaminas (72).

También se estudió la resistencia térmica de estos materiales por análisis termogravimétricos. Las curvas de TGA de todos los productos tienen en común que la descomposición térmica, medida en atmósfera de nitrógeno a 10°/min, comienza entre 435 y 450°C. En la figura 10, donde pueden verse los trazos de TGA de SMM y PPM, se aprecia que la degradación rápida de los materiales ocurre sólo por encima de los 450°C, lo cual es un comportamiento general para todos los compuestos de la serie.

Por tanto, se ha demostrado de nuevo con estos resultados, que la alternativa a polímeros de alta resistencia térmica mediante precursores oligómeros reactivos es

adecuada. El método conduce en los casos favorables a la resolución de los problemas que se plantean a la hora de transformar polímeros aromáticos que no se disuelven fácilmente y que no funden sin descomposición, como son las poliamidas aromáticas.

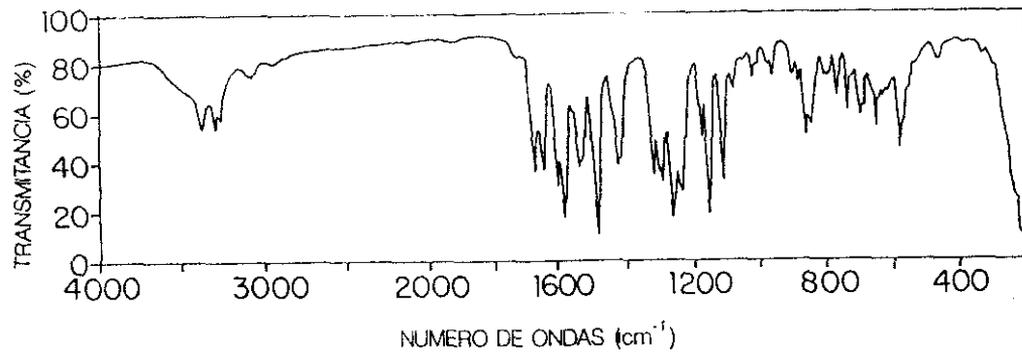


Figura 1. Espectro de IR del oligómero SMP.

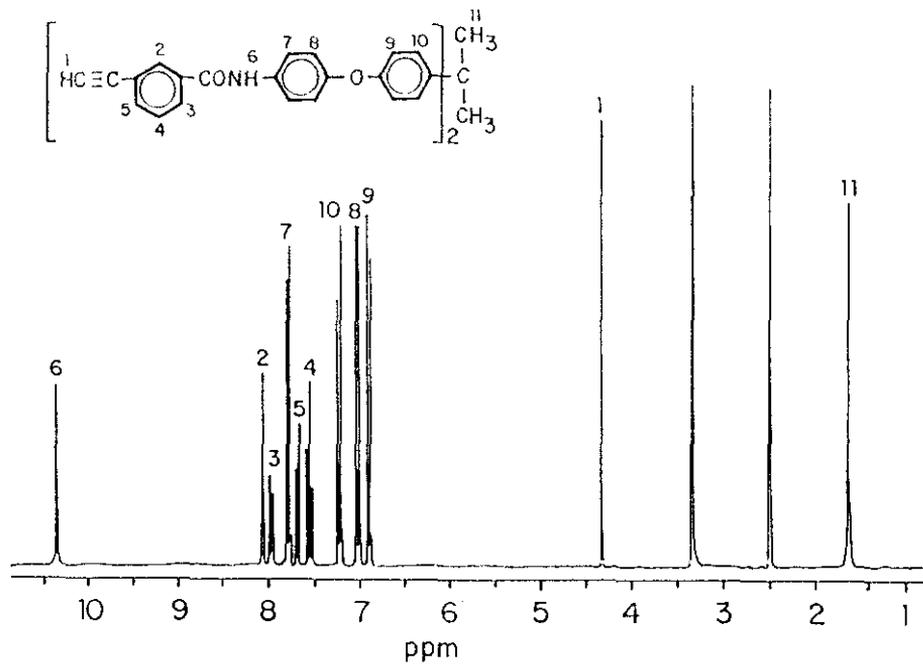


Figura 2. Espectro de ^1H RMN del oligómero PPM.

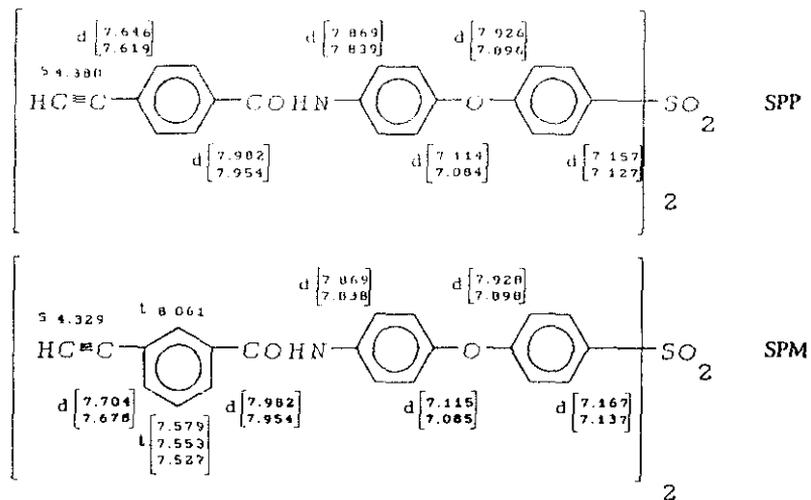


Figura 3a. Desplazamientos en los espectros de ^1H RMN de los oligómeros SPP y SPM en ppm con referencia al TMS. Disolvente DMSO. s=singlete, d=doblete y t=tripleto.

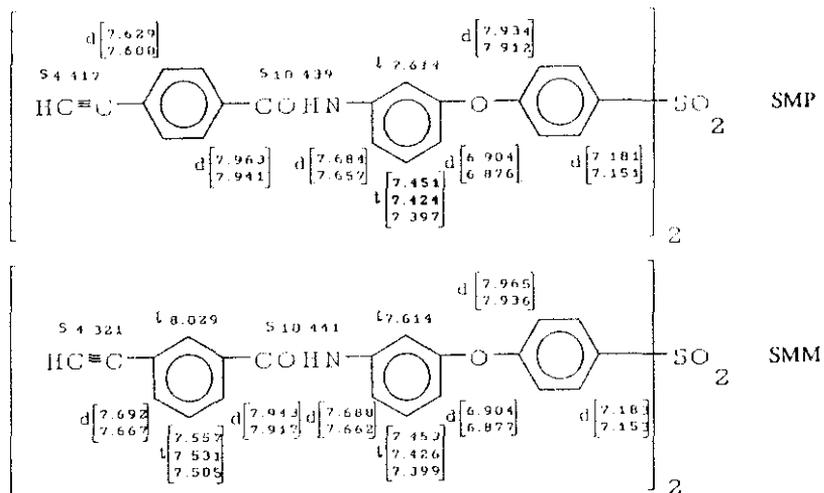


Figura 3b. Desplazamientos en los espectros de ^1H RMN de los oligómeros SMP y SMM en ppm con referencia al TMS. Disolvente DMSO. s=singlete, d=doblete y t=tripleto.

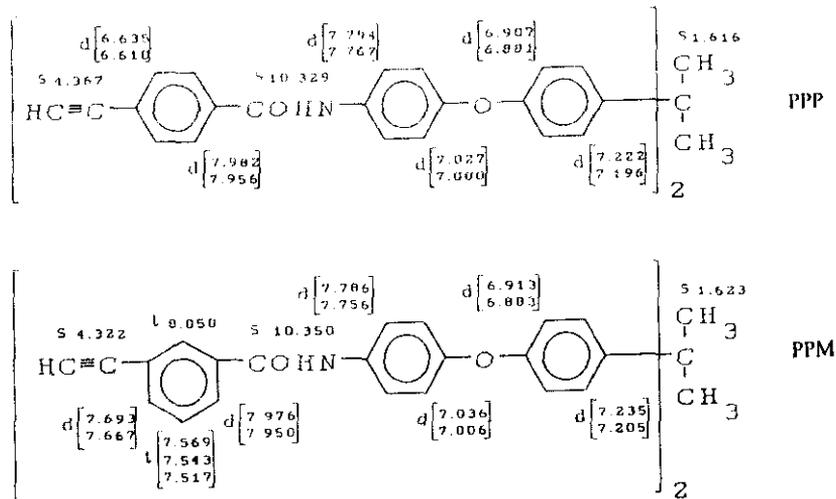


Figura 3c. Desplazamientos en los espectros de ^1H RMN de los oligómeros PPP y PPM en ppm con referencia al TMS. Disolvente DMSO. s=singlete, d=doblete y t=tripleto.

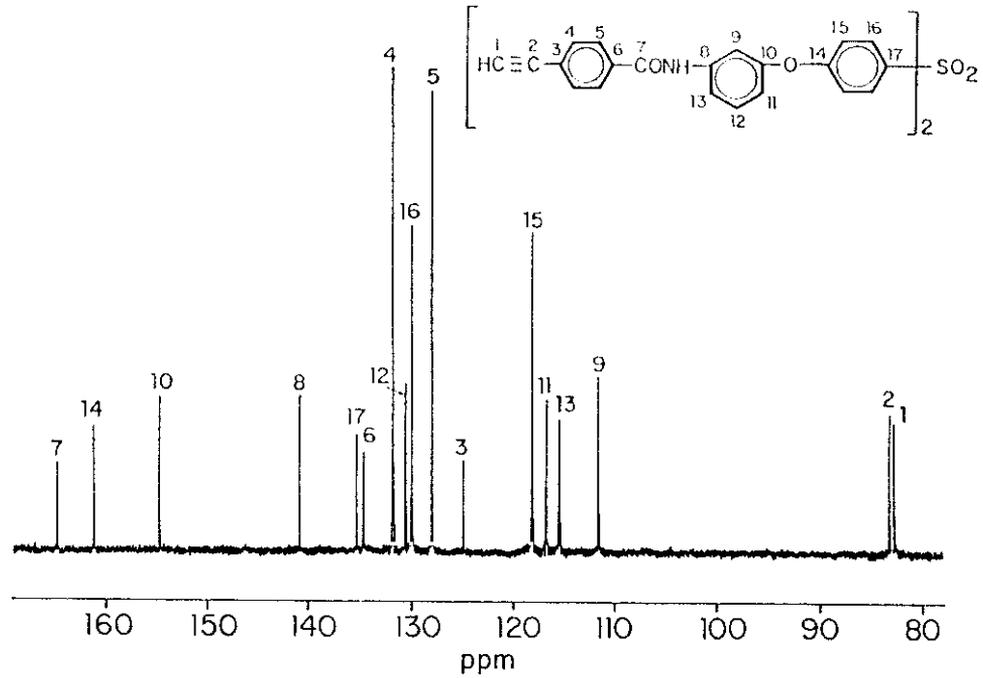


Figura 4. Espectro de ^{13}C RMN del oligómero SMP.

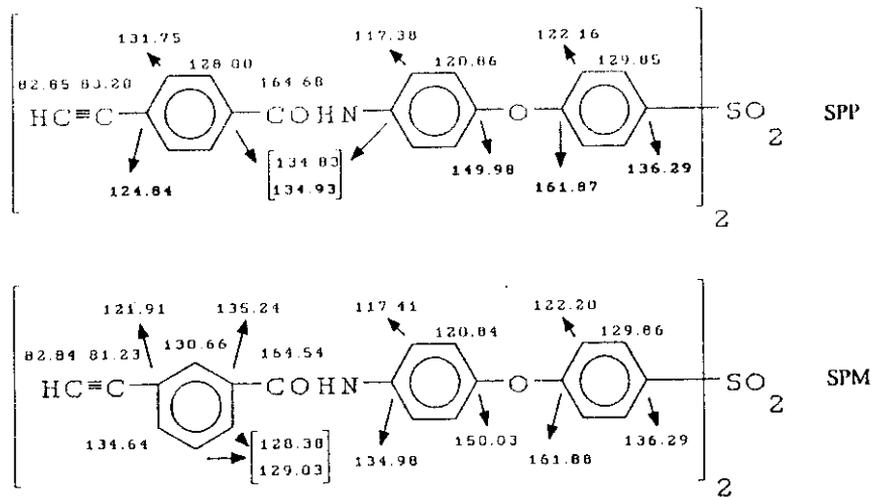


Figura 5a. Desplazamientos en los espectros de ^{13}C RMN de los oligómeros SPP y SPM en ppm con referencia al TMS. Disolvente DMSO. Entre corchetes las señales que no es posible asignar.

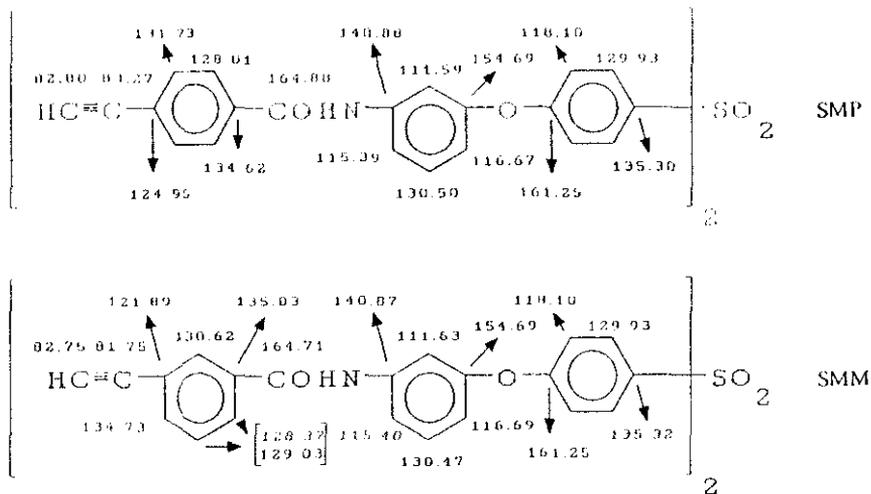


Figura 5b. Desplazamientos en los espectros de ^{13}C RMN de los oligómeros SMP y SMM en ppm con referencia al TMS. Disolvente DMSO. Entre corchetes las señales que no es posible asignar.

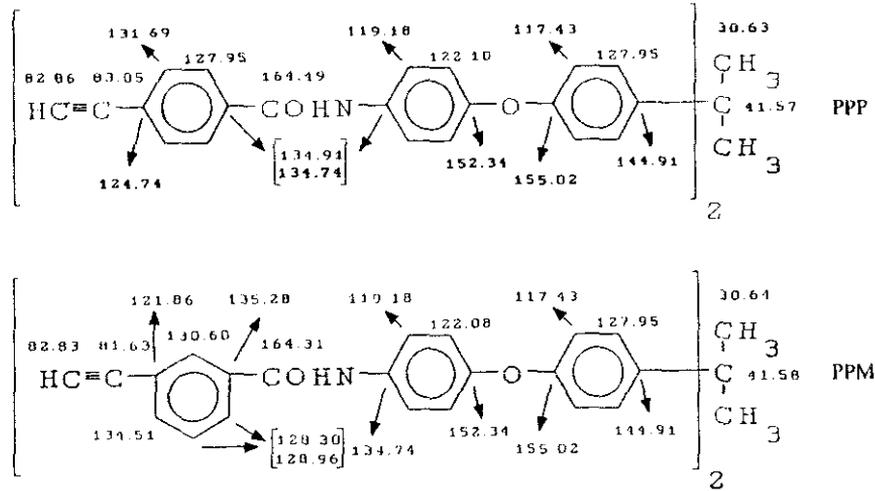


Figura 5c. Desplazamientos en de los espectros de ^{13}C RMN de los oligómeros PPP y PPM en ppm con referencia al TMS. Disolvente DMSO. Entre corchetes las señales que no es posible asignar.

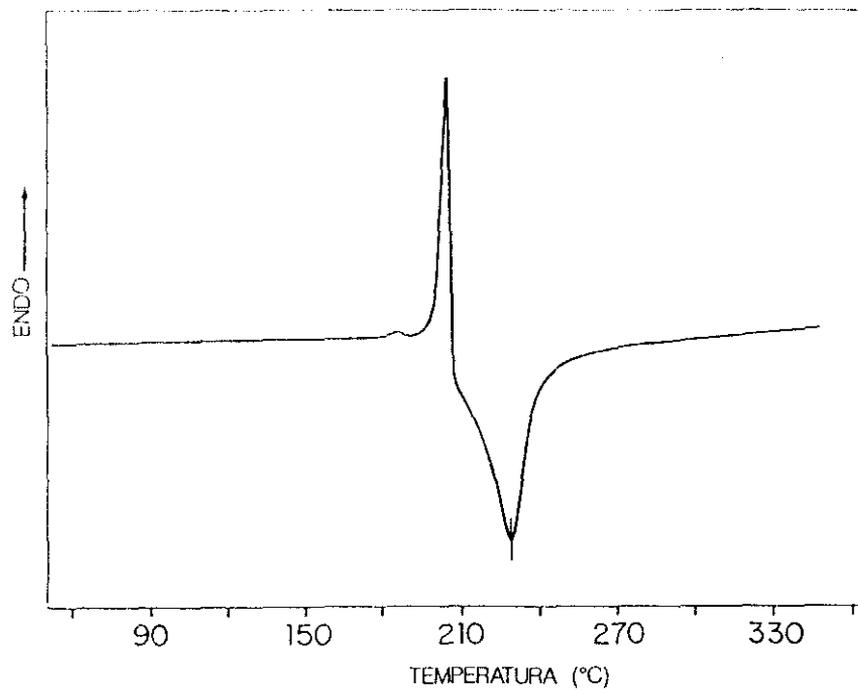


Figura 6. Trazo de DSC del oligómero PPM.

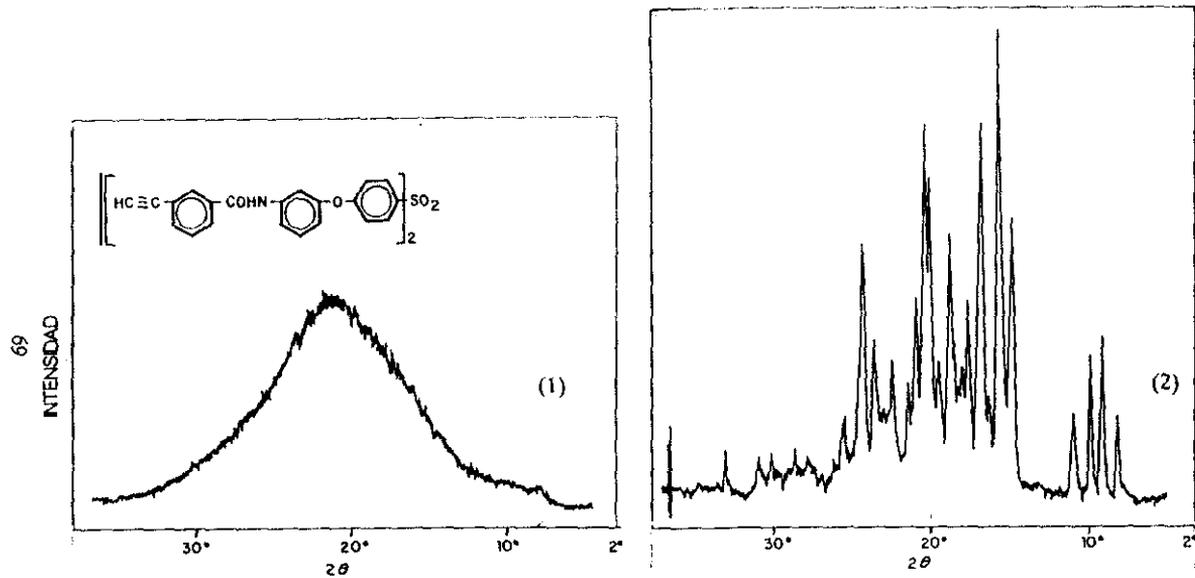


Figura 7. Diagramas de Rayos-X del oligómero SMM en estado amorfo (1) y cristalino (2).

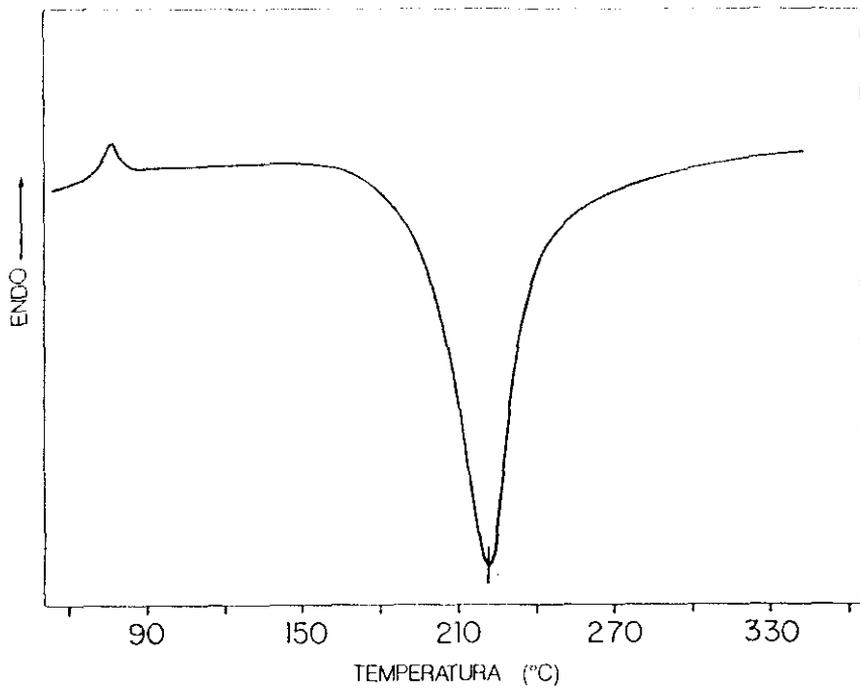


Figura 8. Trazo de DSC del oligómero SMM en estado amorfo.

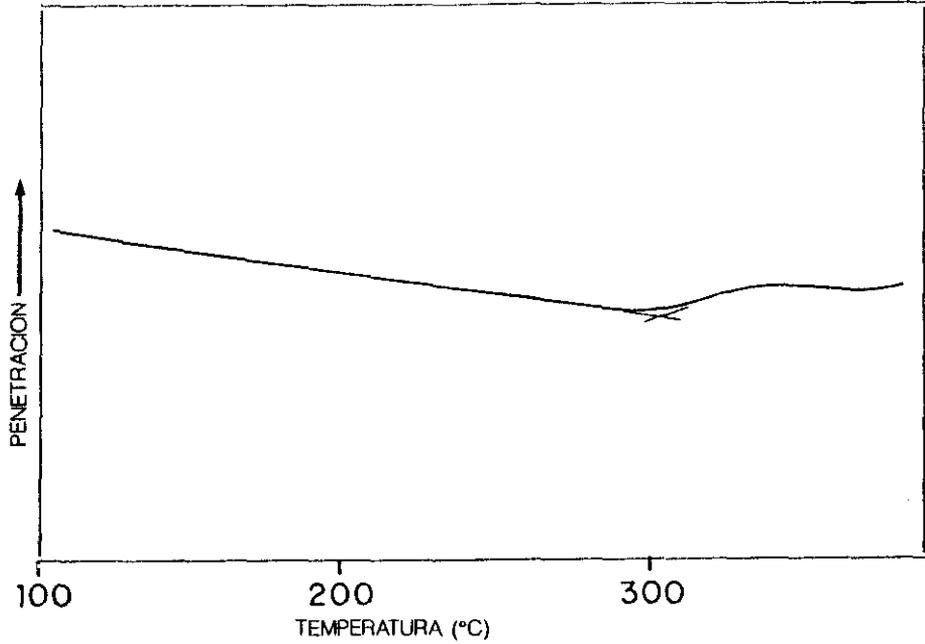


Figura 9. Trazo de TMA del oligómero PPM.

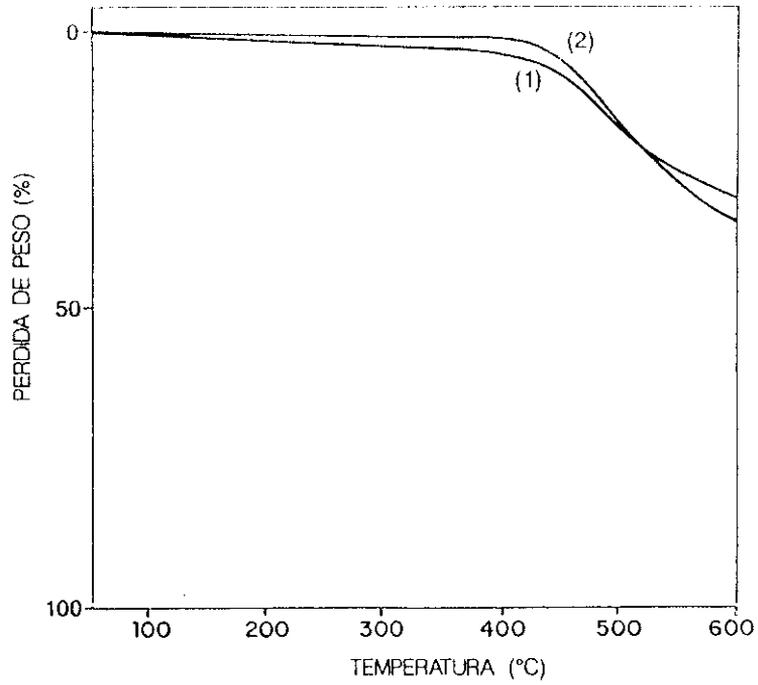


Figura 10. Trazos de TGA de los oligómeros SMM (1) y PPM (2) entrecruzados.

**CAPITULO III. ESTUDIOS DE LA REACCION DE
ENTRECRUZAMIENTO**

INTRODUCCION

Los productos susceptibles de ser entrecruzados dan lugar a materiales infusibles e insolubles después de la reacción de curado. En la mayor parte de los casos se precisa calor para que la reacción tenga lugar y a veces también se requiere presión. El material resultante, si está altamente entrecruzado, es una estructura de red tridimensional infinita.

Estos productos poseen, en general, buena estabilidad dimensional y térmica, resistencia química y una combinación de propiedades eléctricas y mecánicas que los habilitan para ser utilizados como materiales en las más variadas aplicaciones.

Debido a que las propiedades de estos termoestables dependen del grado de entrecruzamiento es fundamental conocer la naturaleza de esta reacción. El curado es un proceso complejo que supone varios pasos y que depende, a la vez, de la temperatura y del tiempo.

En este capítulo se estudia la reacción de entrecruzamiento de triples enlaces terminales carbono-carbono, que es el grupo funcional que portan los oligómeros sintetizados en este trabajo, utilizando métodos de análisis térmico y cromatografías de HPLC y GPC.

Análisis térmico

Se trata de demostrar aquí cómo las técnicas de análisis térmico pueden dar información acerca de la cinética del entrecruzamiento. Para comenzar el estudio cinético debemos partir de la ecuación básica que relaciona la velocidad de conversión, $d\alpha/dt$, a determinada temperatura con una función de la concentración, $f(\alpha)$, a través de la constante de velocidad k .

$$\frac{d\alpha}{dt} = k f(\alpha) \quad [1]$$

Estas reacciones pueden ser de orden n o autocatalizadas. Hay que tener en cuenta

que el proceso de curado no está limitado necesariamente a una reacción, como ya se ha apuntado, y que la cinética puede ser tal que ocurran simultánea o consecutivamente varias reacciones (73).

Para cinética de orden n la velocidad de conversión es proporcional a la concentración de material que no ha reaccionado, según la ecuación

$$f(\alpha) = (1-\alpha)^n \quad [2]$$

donde α es la fracción molar de reactivos consumidos después del tiempo t , (es también el grado de conversión), y n es el orden. Para reacciones autocatalizadas la ecuación tiene la forma

$$f(\alpha) = \alpha^m (1-\alpha)^n \quad [3]$$

donde m es también un orden de reacción. Estas últimas se caracterizan por tener un máximo en la velocidad hacia 30 ó 40% de conversión (73).

Se admite normalmente que existe una dependencia de la temperatura con la constante de velocidad a través de la ecuación de Arrhenius

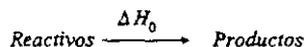
$$k = A e^{-E_A/RT} \quad [4]$$

donde E_A es la energía de activación y A el factor preexponencial o de frecuencia.

En la práctica, el curso de una reacción de curado puede ser descrito adecuadamente en términos de estos modelos químicos simples y la calorimetría diferencial es la técnica más utilizada para la obtención de los datos cinéticos (73, 74). Para ello se pueden usar métodos isotermos o dinámicos (temperatura programada).

Métodos isotermos

Es común a todos los termoestables la liberación de calor que acompaña al curado, que puede indicarse de la forma



donde ΔH_0 es la entalpía por mol de grupo reactivo. Se supone que la velocidad de reacción, $d\alpha/dt$, es directamente proporcional a la velocidad de generación de calor, dH/dt , lo cual es cierto siempre que la reacción de curado sea el único proceso. Cabe hacer notar que dH/dt es la ordenada de una curva de DSC, por lo cual

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{dH}{dt} \frac{1}{\Delta H_0} \quad [5]$$

Idealmente ΔH_0 es el calor liberado por mol de grupo funcional cuando un material no curado es llevado hasta el entrecruzamiento total, y este valor es una constante para un termoestable particular.

En los métodos isotermos se mide la velocidad de generación de calor de la reacción frente al tiempo a una temperatura constante, fijada previamente. Esto puede hacerse bien colocando la muestra en el calorímetro precalentado a una determinada temperatura o situándola en la célula de medida a una temperatura a la cual la reacción no tiene lugar, y calentando después rápidamente hasta la temperatura deseada (75, 76).

El calor de reacción a un cierto tiempo t es el área bajo la curva desde tiempo cero a tiempo t , y el grado de conversión viene dado por

$$\alpha_t = \frac{\Delta H_t}{\Delta H_0} \quad [6]$$

En los casos en que la velocidad de generación de calor es muy pequeña puede medirse el calor residual después de haber curado previamente una muestra a una determinada temperatura durante un tiempo t , teniendo entonces que

$$\alpha_t = \frac{\Delta H_0 - \Delta H_{\text{res}}}{\Delta H_0} = \frac{\Delta H_t}{\Delta H_0} \quad [7]$$

Para obtener la constante de velocidad hay que establecer primero la forma de la ecuación de velocidad. Por simple observación del aspecto de la curva isoterma es fácil distinguir entre reacciones autocatalizadas, que tienen un máximo hacia el 30 ó 40% de conversión, y las de orden n que presentan el máximo de velocidad a $t=0$. Una vez determinada la forma general de la ecuación puede establecerse la forma específica, esto

es, el orden (73, 77).

A partir de las ecuaciones [1] y [2] se deduce que para reacciones de orden n habrá una relación lineal entre $\ln(d\alpha/dt)$ y $\ln(1-\alpha)$ donde n es la pendiente de la recta y $\ln k$ la ordenada. La mayoría de las reacciones responden a una cinética de primer o de segundo orden, o a un orden fraccionario entre ellos.

En lugar de lo anterior puede acudir a la representación de las ecuaciones integradas de velocidad

$$-\ln(1-\alpha) = kt \quad \text{para } n=1$$

y

$$\frac{1}{(1-\alpha)} = 1+kt \quad \text{para } n=2$$

Una vez determinados el orden y la constante de velocidad, puede calcularse la energía de activación a partir de una representación de Arrhenius, es decir, $\ln k$ en función de $1/T$, que dará E_A del valor de la pendiente de la recta, de acuerdo con

$$\ln k = \ln A - \frac{E_A}{RT} \quad [8]$$

Métodos dinámicos

En este caso se mide la velocidad de generación de calor frente a la temperatura cuando la velocidad de calentamiento, $v=dT/dt$, es constante.

Existen varios modos de obtener información a partir de experimentos dinámicos.

En el primero se analiza sólo una curva. En teoría una curva de DSC dinámico contiene toda la información cinética que normalmente suministran una serie de experimentos isotermos a distintas temperaturas. En la práctica este método da buenos resultados sólo para algunas reacciones de primer orden. Adolece de falta de exactitud en la medida de parámetros cinéticos y, para la mayoría de las reacciones, sobreestima la energía de activación y el factor de frecuencia cuando se comparan con los valores

obtenidos por métodos isoterms (73).

Igual que en los experimentos isoterms, dH/dt es la ordenada de la gráfica y como en aquellos, es aplicable la ecuación [5]. De forma similar, ΔH_t es el área bajo la curva entre el comienzo del experimento y el tiempo t , admitiendo la relación $v=dT/dt$, como ya se ha dicho.

De acuerdo con esto, es posible calcular la constante de velocidad, para los distintos órdenes de reacción, por aplicación de las ecuaciones siguientes obtenidas sustituyendo en la ecuación general [1] y teniendo en cuenta [5] y [6]

$$k_1 = \frac{dH/dt}{\Delta H_0 - \Delta H_t}$$

$$k_n = \frac{\Delta H_0^{n-1} \cdot dH/dt}{(\Delta H_0 - \Delta H_t)^n}$$

$$k_{aut.} = \frac{\Delta H_0^{m+n-1} \cdot dH/dt}{\Delta H_t^m (\Delta H_0 - \Delta H_t)^n}$$

Elegido un orden de reacción, se calcula k para distintas temperaturas y con esos valores se construye una representación de Arrhenius de $\ln k$ frente a $1/T$ (ecuación [8]). El orden n (sea entero o fraccionario) que da lugar a una recta es el real. De la pendiente de la misma puede obtenerse el valor de E_A y de la ordenada el factor de frecuencia A .

Una variante de este método parte de una expresión deducida de [1] y [4]

$$\ln \frac{d\alpha}{dt} + \frac{E_A}{RT} = \ln A + n \ln(1-\alpha) \quad [9]$$

que puede escribirse también de la forma

$$\ln Af(\alpha) = \ln A + n \ln(1-\alpha) \quad [10]$$

La representación de $\ln Af(\alpha)$ en función de $\ln(1-\alpha)$ deberá ser lineal obteniendo el orden de reacción del valor de la pendiente y el factor preexponencial de la ordenada en el origen (75). De este modo no es preciso suponer un orden de reacción, pero se requiere el

conocimiento previo de la energía de activación.

Un segundo método se basa en la variación de la temperatura del máximo de la curva isoterma (que llamaremos T_p) con la velocidad de calentamiento. Este método es el único de los dinámicos que da una gran exactitud (comparable a la de los métodos isotermos) para la caracterización cinética de un sistema y es además la opción alternativa cuando una curva presenta múltiples exotermas, una línea base difícil de resolver o en el caso de un sistema parcialmente reaccionado o que presenta efectos de disolvente residual.

Existen varios procedimientos para calcular los parámetros cinéticos por este método. Expondremos aquí el de Ozawa (78), pues otros que se han descrito como los de Kissinger (79), Kaelble y Cirlin (80) o Crane (81) ha podido demostrarse que cometen errores o dan resultados inadecuados.

A partir de las ecuaciones [1] y [4] podemos escribir

$$\frac{d\alpha}{dt} = A f(\alpha) e^{-E_A/RT} \quad [11]$$

que integrando entre $\alpha=0$ y $\alpha=\alpha_p$ (conversión en el máximo) resulta

$$\int_0^{\alpha_p} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = A \int_{t_0}^{t_p} e^{-E_A/RT} dt \quad [12]$$

si tenemos en cuenta que existe la relación $v=dT/dt$ obtendremos

$$\int_0^{\alpha_p} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{v} \int_{T_0}^{T_p} e^{-E_A/RT} dT \quad [13]$$

Se ha demostrado que la extensión de la reacción en el máximo de la exoterma, α_p , es constante e independiente de la velocidad de calentamiento, por lo cual el primer término de la ecuación es constante. Para la integración del segundo, dado que la función $e^{-a/x}$ no es integrable, hay que recurrir a aproximaciones matemáticas, lo que conduce finalmente a la expresión

$$E_A = \frac{-R}{1.052} \frac{\Delta \ln v}{\Delta (1/T_p)} \quad [14]$$

de donde se deduce que una representación de $\ln v$ frente a $1/T_p$ dará E_A del valor de la pendiente.

Kissinger ha deducido una expresión para el cálculo del factor de frecuencia

$$A = \frac{v E_A e^{E_A/RT_p}}{RT_p^2} \quad [15]$$

Este método tiene la ventaja de no necesitar suposiciones previas sobre la forma de $f(\alpha)$, no siendo necesario tampoco determinar el valor de ΔH_0 (78). Sin embargo no permite determinar el valor de la constante de velocidad y plantea dificultades en la determinación del orden, aunque permite obtener una medida fiable de la energía de activación y del factor de frecuencia, por lo que es útil como precursor de otros estudios isotermos, además de poseer las ventajas señaladas anteriormente.

Existe un tercer método dinámico del que obtener parámetros cinéticos que tampoco precisa hacer ninguna suposición sobre la forma de $f(\alpha)$. Se puede demostrar que el área bajo la curva del recíproco de la velocidad $(d\alpha/dt)^{-1}$ frente al grado de conversión α a una temperatura T_0 , obtenida de una serie de curvas dinámicas, es equivalente al tiempo necesario para alcanzar α a la temperatura T_0 . A partir de estos datos pueden construirse gráficas de α en función de t de las que obtener los parámetros cinéticos (82, 83).

Una extensión de esta técnica incluye el cálculo de la energía de activación.

Empleando la ecuación de Arrhenius, se puede llegar a

$$\ln \frac{(d\alpha/dt)_{T_1}}{(d\alpha/dt)_{T_2}} = \frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad [16]$$

Cromatografía

Mientras que por estos procedimientos térmicos se tiene información de la energía puesta en juego y de los demás parámetros cinéticos, la marcha de la reacción ha de controlarse por métodos analíticos convencionales. Dado que el material final es entrecruzado y no soluble, únicamente es posible analizar muestras correspondientes a los primeros estadios de la reacción. En este sentido, para el estudio de la reacción de

entrecruzamiento de los triples enlaces terminales se puede utilizar la cromatografía de HPLC y la cromatografía de exclusión de geles (GPC). Mediante estas técnicas se pretende aportar datos sobre estas reacciones que todavía no se han aclarado y que son hoy motivo de controversia (75, 84, 85).

Una ventaja de los oligómeros sintetizados en esta tesis es su carácter de especies químicas puras, como se ha discutido en los capítulos anteriores. Esta es una característica particularmente favorable para el estudio cinético de la reacción de curado. A la hora de tratar los datos de estas reacciones los valores de E_A , orden de reacción, etc, pueden ser referidos sin ambigüedad a la reacción de grupos acetileno cuya concentración es perfectamente conocida, lo cual no es el caso para oligómeros reactivos comerciales o sintetizados por los métodos convencionales (86, 87). Por otra parte, y con el fin de explotar al máximo las técnicas analíticas, también se ha estudiado la reacción de entrecruzamiento mediante un modelo monofuncional sintetizado con este propósito.

EXPERIMENTAL

Materiales

Los productos de partida son comerciales y se utilizaron sin purificación previa si no se indica lo contrario.

El cloruro de 3-etinilbenzoilo se preparó según el método descrito en el capítulo primero.

El tetrahidrofurano fué purificado como se describe anteriormente.

Síntesis del modelo

3-Etinilbenzoato de isopropilo: En matraz de 50 ml se pesan 1.3 g (22 mmoles) de isopropanol y 2.2 g (22 mmoles) de trietilamina y se disuelven en 5 ml de tetrahidrofurano. Sobre esta mezcla se gotea poco a poco una disolución de 3.7 g (23 mmoles) de 3-EB en 10 ml del mismo disolvente. Dos horas después de acabada la adición, el contenido del matraz se filtra y el precipitado se lava con tetrahidrofurano. Se elimina el disolvente y el producto líquido obtenido se purifica por columna de gel de sílice, empleando como eluyente una mezcla de acetato de etilo:hexano 10:90, para dar 3.8 g (95%) de un producto líquido incoloro y transparente.

Análisis elemental para $C_{12}H_{12}O_2$ (188.24):

Calculado C 76.56%, H 6.44%

Encontrado C 76.35%, H 6.48%

IR: C \equiv CH 3290 cm^{-1} ; CH₃ 2980 cm^{-1} ; COO 1710 cm^{-1} ; COC 1190, 1280 cm^{-1} .

¹H RMN: señales de aromáticos entre 7.60 y 8.10 ppm, \equiv CH a 3.77 ppm (singlete), CH a 5.20 ppm (multiplete) y CH₃ a 1.35 ppm (doblete). En acetona.

¹³C RMN: COO 165.1 ppm, -C \equiv 78.0 ppm, \equiv C-H 82.6 ppm, CH 68.7 ppm y CH₃ 21.8 ppm. En cloroformo.

Preparación de muestras para entrecruzamiento

Muestras del modelo y de los oligómeros elegidos se entrecruzaron en el propio calorímetro, bien en cápsulas de aluminio selladas de 30 μ l de volumen, o en otras de acero indeformables y herméticamente cerradas. Todas ellas se sometieron a un programa térmico preestablecido hasta un máximo de 350°C.

Muestras del modelo, de unos 200 mg, se entrecruzaron en tubos de vidrio cerrados a vacío, los cuales se introdujeron posteriormente en un baño de silicona termostatzado a 180°C durante media hora, una hora, tres horas y doce horas. Después de transcurrido el tiempo establecido se pusieron en un congelador para detener la reacción.

Cromatografía de permeación de geles

El equipo utilizado consta de bomba Waters 510, inyector Rheodyne 7125 con bucle de inyección de 20 μ l, detector de índice de refracción Waters R-401 conectado en serie a otro de ultra-violeta Philips PU-4025 de longitud de onda variable seleccionada a 254 nm y por último un módulo de adquisición de datos Waters 740. La separación de llevó a cabo con un sistema de tres columnas PLgel (Polymer Laboratories) de 30 cm de longitud con tamaños de poro nominales 1000, 500 y 100 Å conectadas en serie. El sistema cubre especialmente el intervalo de pesos moleculares de 100-15000 (referido al poliestireno) que se pretende caracterizar.

El disolvente utilizado fué en todos los casos cloroformo para HPLC y el flujo de 1.0 ml/min. Las muestras se inyectaron en disoluciones al 0.1%.

Cromatografía de HPLC

Se utilizó el mismo equipo descrito en el capítulo II. Como disolvente se empleó una mezcla acetonitrilo:agua 75:25. Las muestras fueron inyectadas al 0.5% de concentración.

Para el tratamiento de los datos de cromatografía se empleó un programa

informático, cedido amablemente por Perkin-Elmer Hispania S.A., con el que es posible integrar los distintos picos. En el caso de GPC permite, además, hacer un calibrado de pesos moleculares a partir de datos introducidos previamente, así como también dividir el cromatograma en secciones, correspondientes a intervalos iguales de tiempo, y calcular en cada una de ellas áreas y pesos moleculares.

DSC

Los ensayos calorimétricos se llevaron a cabo por métodos dinámicos en el calorímetro descrito previamente. Se utilizaron velocidades de calentamiento comprendidas entre 2.5 y 20°/min. A partir de las curvas experimentales el programa de cálculo del calorímetro permitió determinar: temperatura del máximo de entrecruzamiento, intervalo del mismo y entalpía del proceso.

RESULTADOS Y DISCUSION

La reacción de entrecruzamiento a través de triples enlaces acetilénicos es un proceso que se viene estudiando con el mayor interés por su importancia en la aplicación de resinas de altas prestaciones. Es un fenómeno complejo en el que se producen simultáneamente varias reacciones, todas a partir de la apertura de los triples enlaces por vía térmica. El alargamiento de las especies se explica mediante los mecanismos convencionales de adición y crecimiento por radicales libres.

En este trabajo se ha hecho una aproximación al mecanismo de la reacción de curado de grupos acetileno mediante un modelo molecular monofuncional, con un punto de fusión por debajo de la temperatura ambiente, cuya síntesis se describe en la parte experimental.

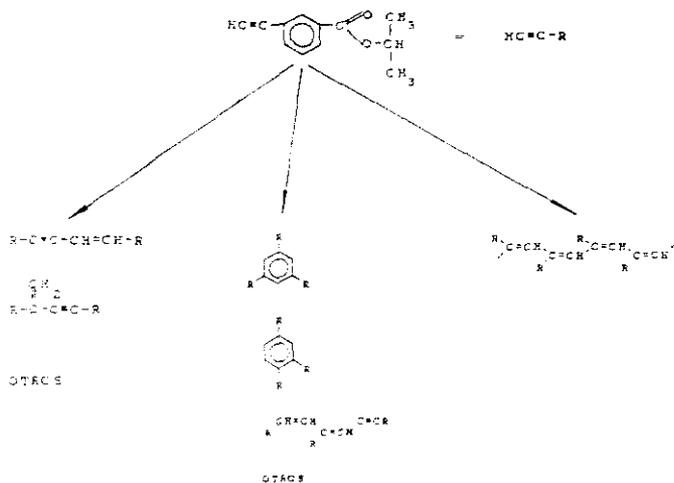
Se utilizaron muestras del modelo calentadas a 180°C durante media hora, una hora, tres horas y doce horas, y se analizó su composición por cromatografía de HPLC y GPC.

Cromatografía

En las figuras 1 y 2 se reproducen los cromatogramas de GPC del modelo, obtenidos con detector de IR (índice de refracción en este apartado) y de UV (ultra-violeta). De acuerdo con los mecanismos posibles de polimerización, la asignación de los picos de GPC se puede hacer con un alto grado de certidumbre si admitimos que en los primeros estadios de la reacción el curso de la misma es el siguiente:



siendo la estructura de los distintos compuestos la que se muestra en el esquema I.



Esquema I. Reacción de entrecruzamiento del grupo acetileno.

La asignación de los picos de GPC se ha hecho de acuerdo con la Tabla I.

Tabla I. Volúmenes de elución para los componentes de la reacción por vía térmica del modelo, determinados por GPC.

ASIGNACION	V_E (ml)
Polímero ($n \geq 4$)	20-21.5
Tetrámero	21.9
Trímeros	22.4
Dímeros	23.5 y 24
Monómero	25.6

La señal del monómero es fácil de distinguir por comparación de los cromatogramas obtenidos con el que resulta de la inyección de este producto sin tratamiento.

La distinta estructura de los dos dímeros, que aparece en el esquema I, hace que su volumen de retención sea diferente, aunque el peso molecular sea el mismo en ambos casos.

La asignación de los picos de los trímeros aromáticos está justificada por la mucha mayor intensidad de la señal cuando se utiliza detector de UV, lo que era de esperar para una estructura de anillos aromáticos conjugados como la que se postula para los trímeros aromáticos y porque se supone que corresponde a dos moléculas isómeras de gran parecido, que la cromatografía no resuelve.

La aparición de enlaces múltiples conjugados en todos los productos de la reacción da lugar a un incremento evidente de su intensidad relativa medida por UV con respecto a la determinada por IR. Este efecto es aún más apreciable si se determina el porcentaje relativo de monómero residual por ambos métodos. Así, a las 0.5 h de reacción se observa un 59.4% de monómero sin reaccionar por índice de refracción, mientras que sólo se detecta un 19.0% por UV.

Dado que la respuesta de un detector de índice de refracción es en principio mucho más proporcional a la concentración que la de un detector de ultra-violeta, y más en casos como el que nos ocupa en que hay en juego una gran cantidad de enlaces múltiples, se ha decidido utilizar los datos obtenidos por índice de refracción como representativos de la evolución del proceso. Además, como se verá posteriormente, los resultados que da la DSC confirman la validez de esta suposición.

No obstante, debe considerarse que los resultados de índice de refracción no son completamente independientes del peso molecular en los primeros términos de una serie homóloga, por lo que los valores cuantitativos obtenidos sólo son aproximados.

De acuerdo con estas asignaciones, en la tabla II se muestran los porcentajes de cada especie, para los distintos tiempos de reacción, determinados como área relativa a cada señal. Se muestran los resultados para los dos detectores.

Tabla II. Porcentajes de las distintas especies determinados por GPC. Pol. = Polímero, Tr. = Trímeros, D₁ y D₂ = Dímeros y M = Monómero.

IR					
Tiempo de reacción (h)	Pol.	Tr.	D ₂	D ₁	M
0.5	28.0	9.4	1.0	2.2	59.4
1	45.4	13.0	2.2	4.6	34.8
3	56.2	14.1	4.5	8.9	16.3
12	72.6	14.3	3.6	7.1	2.4
UV					
Tiempo de reacción (h)	Pol.	Tr.	D ₂	D ₁	M
0.5	48.6	25.6	3.9	2.9	19.0
1	56.1	25.3	5.0	3.6	10.0
3	59.1	22.5	7.9	5.6	4.9
12	68.3	20.6	5.9	4.0	1.2

A la vista de las intensidades relativas de los distintos componentes a medida que avanza el proceso de curado, se deduce que:

- Los porcentajes de dímero pasan por un máximo a las tres horas de reacción para luego disminuir a las doce horas, lo cual podría indicar que cuando el monómero se está agotando parte de los dímeros reaccionan, a pesar de su aparente estabilidad, para dar productos de alto peso molecular. En el caso de los trímeros aromáticos el descenso de porcentaje al pasar de tres a doce horas es mucho menos acusado.

- La exclusión de polímero comienza en todos los casos en el mismo volumen de retención, correspondiente a unas 14 unidades de monómero (este resultado ha sido

obtenido por calibración aproximada atribuyendo a los picos de monómero, dímeros y trímeros el peso molecular correspondiente), incluso desde las 0.5 horas de tratamiento, y su porcentaje aumenta con el tiempo.

- Cuando los cromatogramas se dividen en porciones iguales de tiempo o volumen de elución puede comprobarse que, a medida que avanza la reacción, la relación entre la cantidad de polímero de más alto peso molecular y el de menor peso permanece constante, como se demuestra con los datos de la tabla III.

Tabla III. Porcentajes de las especies de más alto peso molecular determinados por GPC.

Fracción	0.5 h	1 h	3 h	12 h
A	5.7	9.0	12.1	16.0
B	17.6	28.1	36.5	47.0
A/B	0.33	0.32	0.33	0.34
A: Porcentaje de área entre 18 y 20 ml.				
B: " " " " 20 y 21.7 ml.				

También se trató de investigar el curso de la reacción por HPLC inversa en las condiciones descritas en la parte experimental. En la figura 3 se recogen los cromatogramas de HPLC del modelo.

Debe resaltarse que en HPLC los compuestos de mayor peso molecular son los últimos en eluir, contrariamente a lo que sucede en GPC, como corresponde a la existencia de diferentes mecanismos de separación en ambos casos: diferencias de polaridad en HPLC y exclusión por tamaños en GPC. Esta diferencia da lugar a una mayor resolución para la HPLC en este caso, ya que en estos cromatogramas aparecen muchas más señales que en los correspondientes de GPC. Esto hace pensar que la HPLC es capaz de distinguir entre

los diferentes isómeros de un mismo tamaño molecular.

Por comparación con los resultados obtenidos con GPC, parece razonable asignar los picos que salen inmediatamente después del monómero (señal intensa al comienzo) a los dos dímeros, mientras que los siguientes se supone corresponden a distintos tipos de trímeros, tanto aromáticos como lineales, pues cabe imaginar varias estructuras para un trímero, que por ser lineales y cíclicas la HPLC es capaz de separar y la GPC no. En buena lógica cabe suponer que las señales que resultan después de las tres correspondientes a los trímeros serán debidas a compuestos de peso molecular mayor y creciente con el tiempo de elución. La asignación de estos picos es ya difícil y pueden englobarse como compuestos de peso molecular superior, para obtener los resultados de la tabla IV, donde se da, como antes, el porcentaje de cada especie como área relativa.

Tabla IV. Porcentajes de las distintas especies determinados por HPLC. Pol.=Polímero, Tr.=Trímero, D₁ y D₂=Dímeros y M=Monómero.

Tiempo de reacción (h)	Pol.	Tr.	D ₂	D ₁	M
0.5	13.0	34.3	5.8	3.6	29.2
1	16.6	39.4	8.0	8.6	13.6
3	27.5	38.5	12.9	9.4	6.5
12	29.5	44.1	12.0	8.1	1.2

Como puede verse, de estos resultados puede hacerse la misma consideración que se hizo para la evolución de los dímeros a partir de los datos de GPC. El hecho de que aquí todas las señales, excepto las de polímero, tengan área relativa mayor que en GPC se debe a que el cromatograma sobre el que se trabaja no recoge, rigurosamente, todos los productos que salen de la columna, puesto que la línea base no se recupera totalmente sino después de haber pasado disolvente por la columna durante al menos media hora a partir de la salida del último pico apreciable. Esto indica que productos de alto peso molecular,

para los que la columna empleada no es la adecuada, siguen saliendo en cantidades pequeñas por largo tiempo.

Como conclusión, la polimerización térmica de grupos acetileno conduce a una mezcla de productos de peso molecular progresivamente crecientes, pero el grado de conversión que se alcanza es muy limitado y hay que admitir un mecanismo global complicado en el que juegan un papel importante procesos de recombinación y transferencia, de tal modo que la mezcla de productos de reacción se mantiene en un intervalo de grado de polimerización de 2 a 14 incluso a largos tiempos de reacción.

Este hecho se puso aún más de manifiesto mediante una serie de experiencias de polimerización a más alta temperatura. En este caso, muestras sometidas a un programa térmico hasta 320°C a 20°/min. y analizadas finalmente por GPC, mostraron cromatogramas semejantes al reproducido en la figura 4. Como se puede observar, los volúmenes de elución para las especies de más alto peso molecular se mantienen en torno a 18 ml y se aprecian cambios en las intensidades relativas de los productos de peso molecular intermedio. Incluso, si se calcula aquí la relación de pesos moleculares más altos en los intervalos tomados anteriormente, de 18 a 20 y de 20 a 21.7 ml, se obtiene un valor de aproximadamente 0.1 para la relación A/B que aparece en la tabla III, muy inferior al correspondiente a las muestras tratadas a 180°C. Este efecto está de acuerdo con el mecanismo propuesto por R. Pater (88) según el cual, al principio tendríamos una alta proporción de polímero lineal en secuencias poliénicas inestables, a partir de las cuales se produciría fragmentación y recombinación a especies más estables y de menor tamaño molecular al aumentar la temperatura.

DSC

Modelo monofuncional

Todos los oligómeros éter-cetonas y diamidas funcionalizados con grupos acetileno sintetizados en este trabajo, muestran una exoterma de reacción correspondiente a la polimerización radical inducida térmicamente en la que intervienen los triples enlaces.

Para hacer un estudio cinético fiable de esta reacción a través de los triples enlaces se eligió en primer lugar el modelo descrito anteriormente que presenta dos claras ventajas sobre los oligómeros indicados: 1) bajo punto de fusión, lo que supone la existencia de un gran intervalo entre la temperatura de fusión y la de entrecruzamiento, con la consiguiente eliminación de interferencias entre el primer proceso y el segundo y 2) existencia de un solo enlace acetilénico por molécula, con lo que se evitan los problemas que se han de producir en los oligómeros con dos grupos acetilénicos, tales como vitrificación del sistema antes del entrecruzamiento total.

En la figura 5 se reproducen los trazos de DSC para el modelo a tres velocidades de calentamiento (2.5, 5 y 10°/min). No pudieron utilizarse velocidades más altas puesto que, para evitar la volatilización del producto simultánea con el entrecruzamiento, hubo que emplear cápsulas de acero de alta presión, que poseen una cierta inercia térmica.

Como era de esperar, se observa un desplazamiento del máximo de la exoterma en función de la velocidad de calentamiento. A partir de este desplazamiento, y teniendo en cuenta que la conversión en este punto es siempre la misma (en este caso ~ 49%), puede utilizarse la relación propuesta por Ozawa (78) para obtener la energía de activación del proceso de reacción de los triples enlaces, que en este caso resultó ser de 130 KJ/mol.

Para hacer una estimación del orden global de reacción se analizaron las curvas dinámicas obteniendo a partir de ellas los valores de velocidad instantánea y extensión de la reacción a diferentes temperaturas. A partir de estos datos pueden determinarse las constantes de velocidad (k) a cada temperatura suponiendo diferentes órdenes de reacción, de acuerdo con el método dinámico que se explica en la introducción del capítulo. Una representación de Arrhenius a partir de estos valores será lineal si el orden de reacción ha sido bien elegido.

En la figura 6 se han representado las rectas para $n=1, 1.5$ y 2 , obtenidas a partir de la curva dinámica a 2.5°/min, que es la que dará resultados más fiables por estar menos influida por la inercia de las cápsulas y del equipo en general. Esta curva es, además, la que da un valor más elevado de energía puesta en juego en el proceso ($\Delta H_0 = 176$ KJ/mol). Como puede verse, la linealidad se consigue para un orden global de reacción de 1.5.

Como es evidente, de la pendiente de la recta se obtiene la energía de activación de la reacción que en este caso es de 128 KJ/mol, en excelente concordancia con la

obtenida por el método de Ozawa.

El tratamiento de los datos mediante el método de Pickard (75), que no precisa la suposición de un orden de reacción, condujo también a un orden aproximado de 1.54 para la velocidad de calentamiento estudiada. Se toma como energía de activación la determinada por el método de Ozawa. La gráfica correspondiente aparece en la figura 7.

Oligómeros

Para hacer un estudio fiable de la reacción de entrecruzamiento en términos cinéticos sólo los oligómeros OPM, OMM y SMM son útiles, puesto que son los únicos en los que hay un intervalo suficiente entre las temperaturas de transición (transición vítrea o fusión) y las de curado o entrecruzamiento. En los demás casos la endoterma de fusión solapa con la exoterma de entrecruzamiento y no es posible evaluar este último proceso. Acorde con el planteamiento teórico, se hizo un estudio por DSC del entrecruzamiento de los tres oligómeros utilizando métodos dinámicos que, como en el caso del modelo, dieron la información más fiable porque mostraron la mejor reproducibilidad.

Las figuras 8, 9 y 10 muestran las curvas calorimétricas de los tres oligómeros a 5, 10 y 20°/min. De ellas pueden calcularse los valores de las energías de activación para los tres compuestos, que figuran en la tabla V, junto con otros parámetros tomados de las curvas registradas a 10°/min, velocidad intermedia de las ensayadas.

La distinta composición química de los oligómeros tiene un efecto notable en el comportamiento de estos materiales. Como se observa, los dos oligómeros éter-cetona suministran un entorno químico semejante y, consecuentemente, la reacción de entrecruzamiento se produce en el mismo intervalo de temperatura (máximos de la exoterma de curado prácticamente idénticos), mientras que para el caso de la diamida la temperatura del máximo y la energía de activación del proceso son distintos.

En la tabla V se aprecian claramente estas diferencias. En la misma tabla se han listado los valores de calor desprendido en la reacción. Los tres oligómeros dan valores de entalpía del mismo orden, entre 135 y 162 KJ/mol de triple enlace. El oligómero OPM debería dar entalpía más próxima a los 162 KJ/mol del oligómero OMM puesto que son isómeros. Su menor valor de entalpía de curado es debido sin duda al hecho del

solapamiento que se observa al principio del entrecruzamiento con la endoterma de fusión.

Tabla V. Parámetros de entrecruzamiento de los oligómeros, tomados de las curvas de DSC a $10^{\circ}/\text{min}$.

OLIGOMERO	ΔH_o (KJ/mol)	α_p (%)	T_p ($^{\circ}\text{C}$)	E_A (KJ/mol)
OPM	135	67	247	94
OMM	162	66	247	99
SMM	141	49	221	84

Para el cálculo del orden de reacción a partir de las curvas dinámicas se ha hecho el tratamiento de los datos calorimétricos a $10^{\circ}/\text{min}$, velocidad intermedia de las ensayadas. El procedimiento es el mismo que el utilizado para el modelo monofuncional y los resultados se muestran en las gráficas de las figuras 11, 12 y 13. Para las representaciones se tomaron valores de conversión comprendidos entre 5 y 95% para los dos primeros oligómeros, y entre 5 y 70% para el tercero, puesto que a más alta conversión los puntos resultantes pierden claramente la linealidad (para todas las velocidades de calentamiento ensayadas y para todos los órdenes de reacción probados). Como puede verse en las figuras citadas, las representaciones de Arrhenius dan las mejores líneas rectas para orden $n=1$.

De las representaciones de la ecuación de Arrhenius que se muestran en las figuras mencionadas pueden obtenerse de nuevo las energías de activación para los tres oligómeros que figuran en la tabla VI.

Estos valores resultan inexplicablemente altos, incluso si se tiene en cuenta la tendencia de este método a sobrevalorar E_A . Además los oligómeros OMM y OPM, que dan prácticamente el mismo valor de E_A por el método de Ozawa, conducen en este caso a diferencias del 13% entre ambos. La explicación más plausible en este caso es la

superposición entre los procesos de fusión y de polimerización para OPM, lo que distorsiona los valores de velocidad instantánea y de entalpía en el inicio de la curva, y por tanto los valores de la constante de velocidad en dicha zona.

Tabla VI. Energías de activación de los oligómeros.

OLIGOMERO	E_A (KJ/mol) $n=1$
OPM	195
OMM	169
SMM	152

En cualquier caso, es aceptado que la curva dinámica puede contener más información que la correspondiente exclusivamente a los datos cinéticos (73), lo cual puede distorsionar los valores. Por ello, las constantes de velocidad deducidas de una curva dinámica no se espera que sean iguales a las que se obtendrán por métodos isotermos, que son los que, rigurosamente, deberían utilizarse para una representación de Arrhenius. El hecho de que para el modelo se obtenga un orden de reacción de 1.5 y para los oligómeros 1, habla por sí mismo de la complejidad de una reacción en la que se pueden producir un buen número de productos finales e intermedios reactivos cuya naturaleza no ha podido ser bien establecida, y cuya proporción depende en gran medida de las condiciones de la reacción, en particular de la temperatura. Todo ello sin olvidar que la composición química de los oligómeros afecta a su vez a la reactividad de los grupos acetileno, como se ha comprobado anteriormente (89, 90).

Como ha indicado R. Bruce, en una excelente revisión sobre el estudio de las reacciones de entrecruzamiento por métodos calorimétricos (73): *Parece necesaria una investigación sistemática de estas variables antes de que estemos en condiciones de obtener resultados finales. Es posible que una mayor atención a ciertos detalles experimentales y de tratamiento de los datos conduzca finalmente a la optimización de este método.*

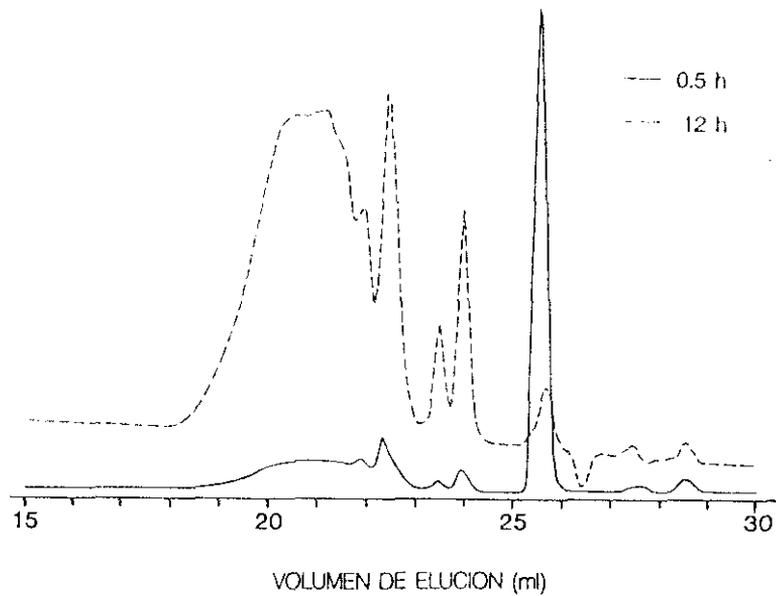


Figura 1. Cromatogramas de GPC del modelo calentado a 180°C. Detector de índice de refracción.

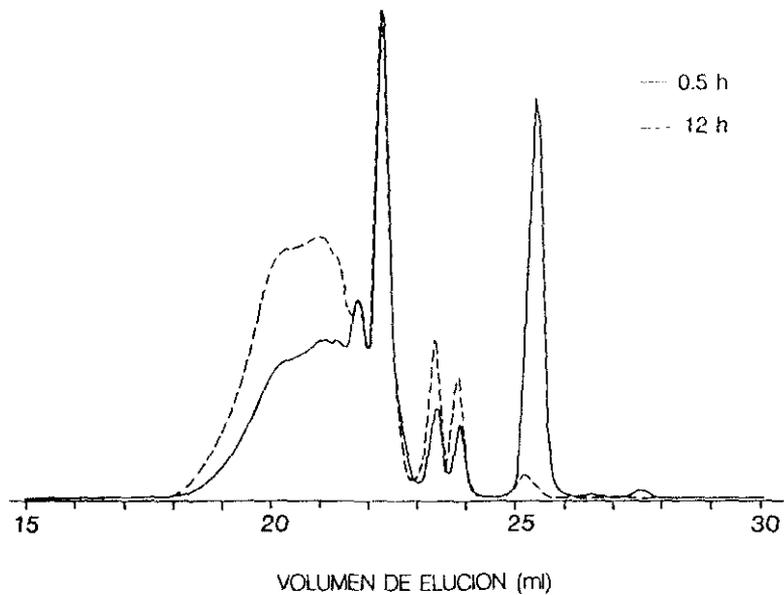


Figura 2. Cromatogramas de GPC del modelo calentado a 180°C. Detector de luz ultra-violeta.

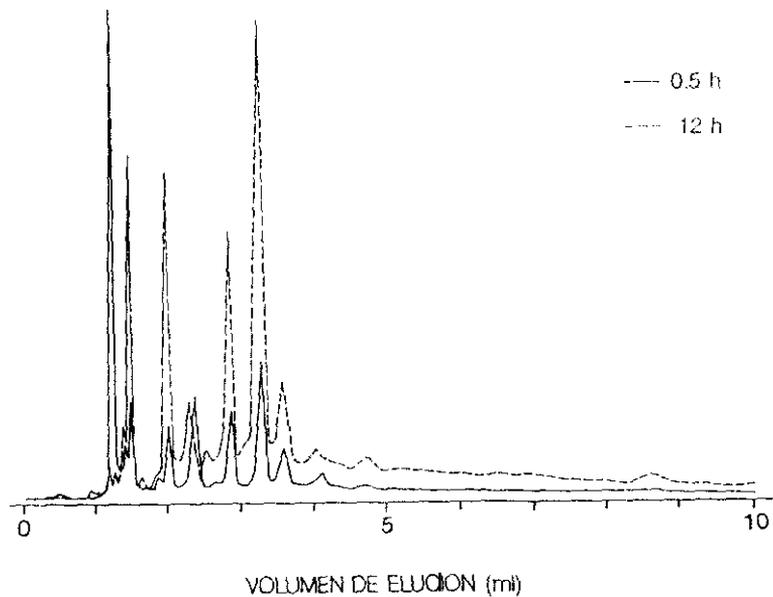


Figura 3. Cromatogramas de HPLC del modelo calentado a 180°C. Detector de luz ultra-violeta.

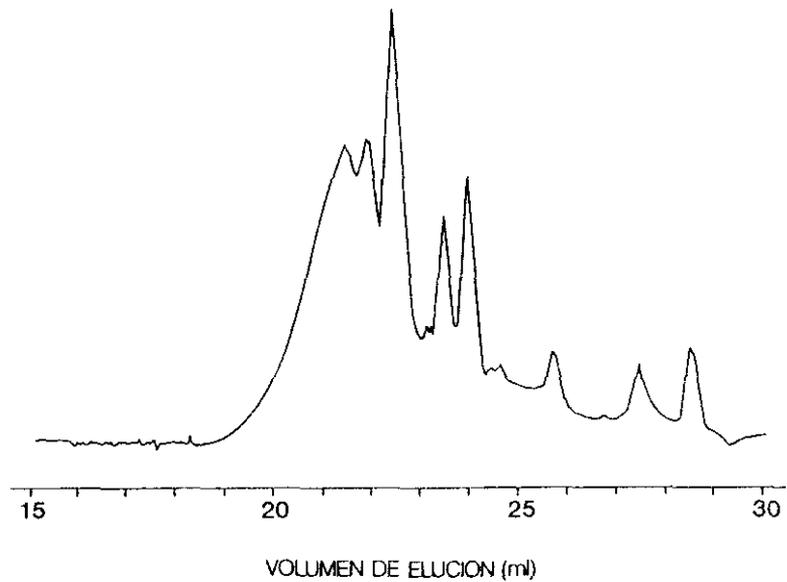


Figura 4. Cromatograma de GPC del modelo calentado hasta 320°C. Detector de índice de refracción.

100

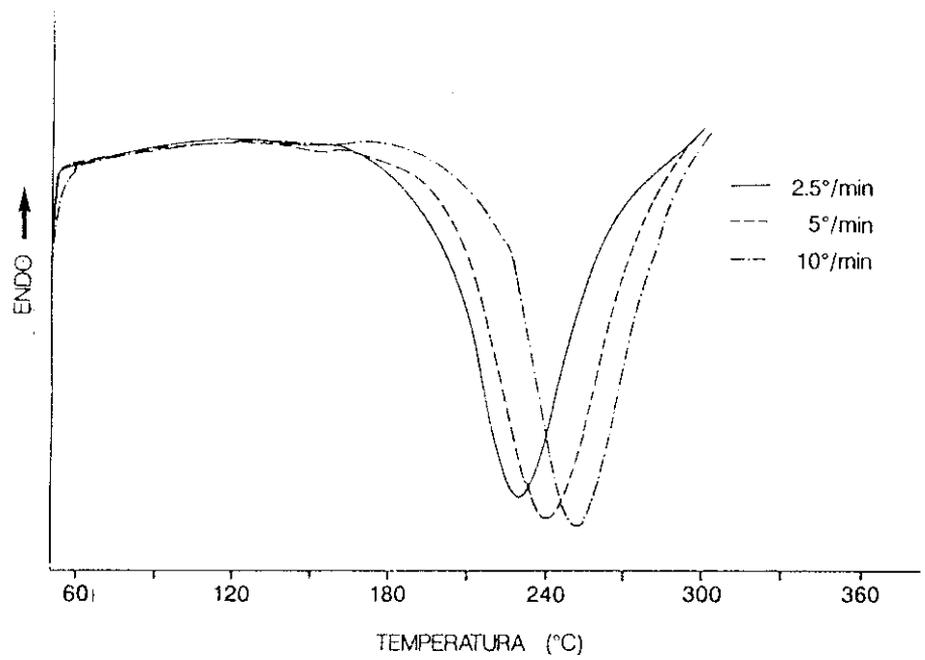


Figura 5. Trazos de DSC del modelo.

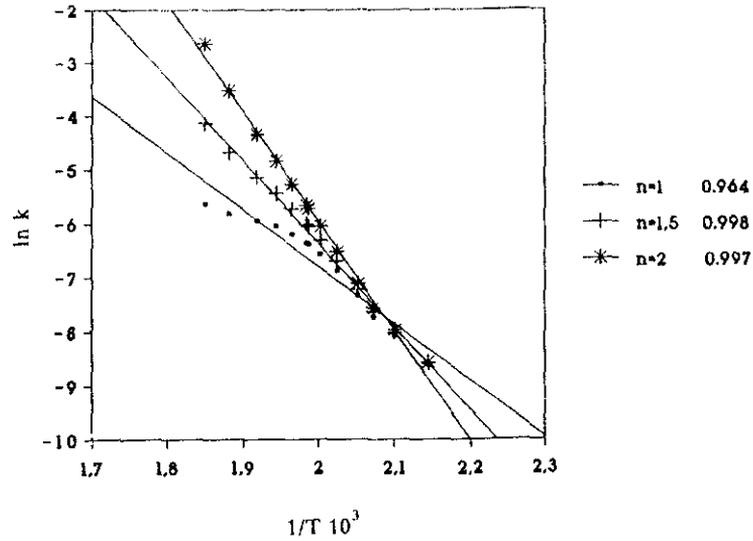


Figura 6. Representaciones de Arrhenius del modelo con los datos de DSC obtenidos a $2.5^\circ/\text{min}$. Se dan los coeficientes de correlación correspondientes a las tres rectas obtenidos por regresión lineal.

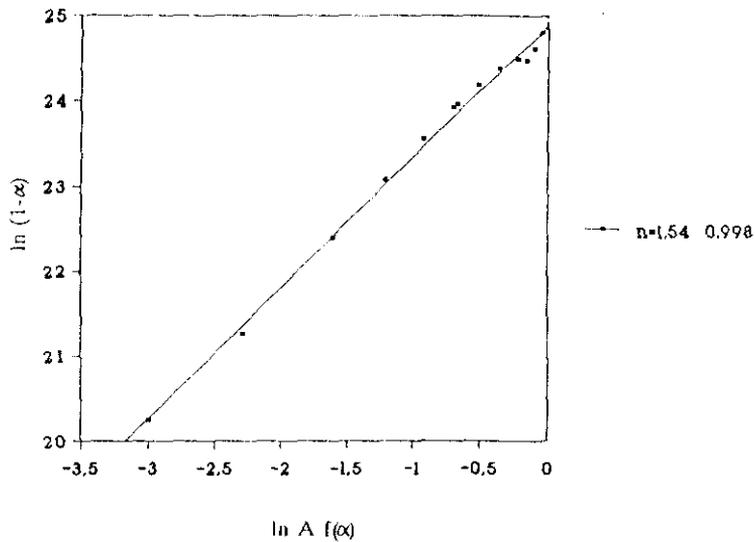


Figura 7. Representación de $\ln A f(\alpha) = \ln A + n \ln(1-\alpha)$ del modelo con los datos de DSC a 2.5°/min. Se da el coeficiente de correlación y la pendiente de la recta obtenidos por regresión lineal.

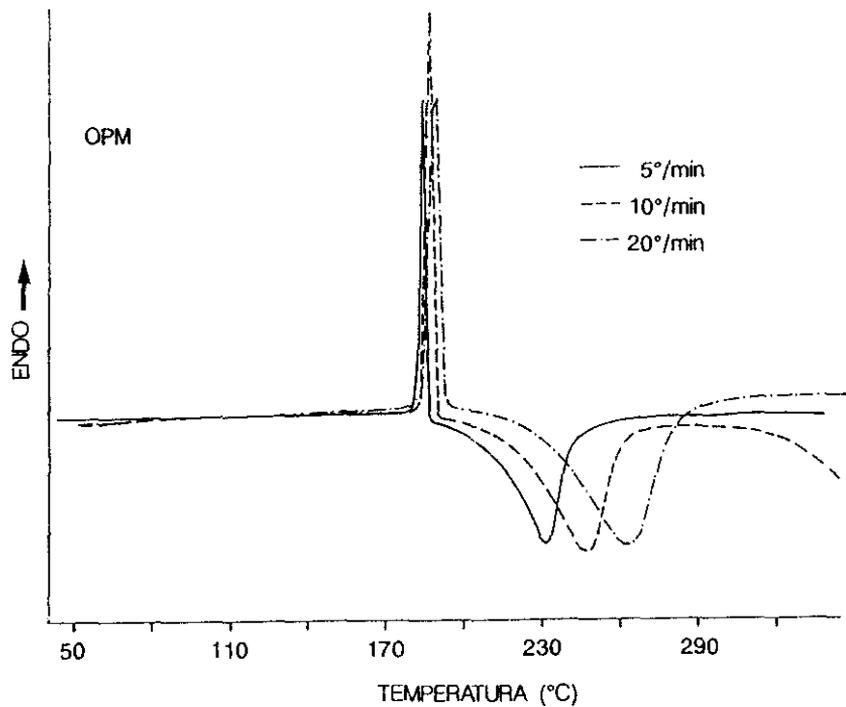


Figura 8. Trazos de DSC del oligómero OPM.

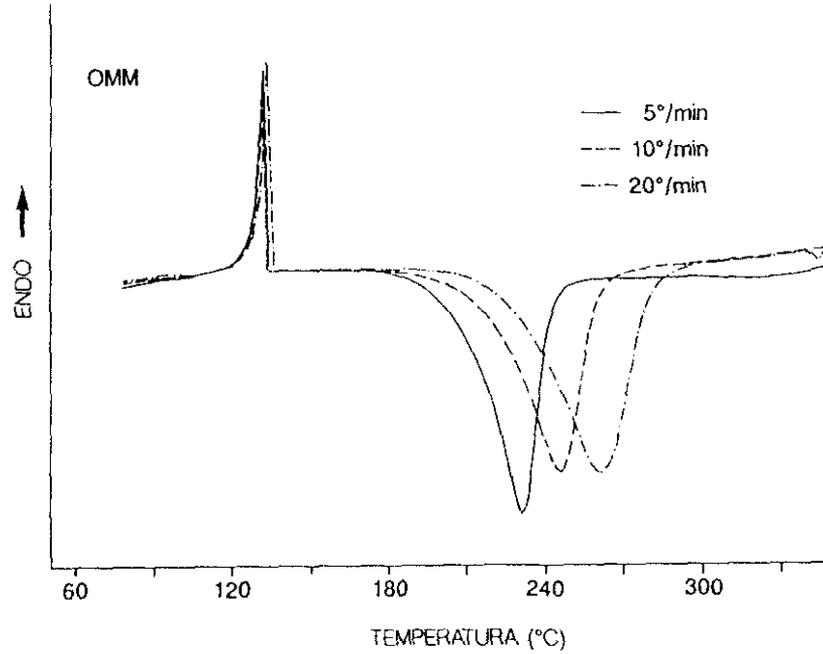


Figura 9. Trazos de DSC del oligómero OMM.

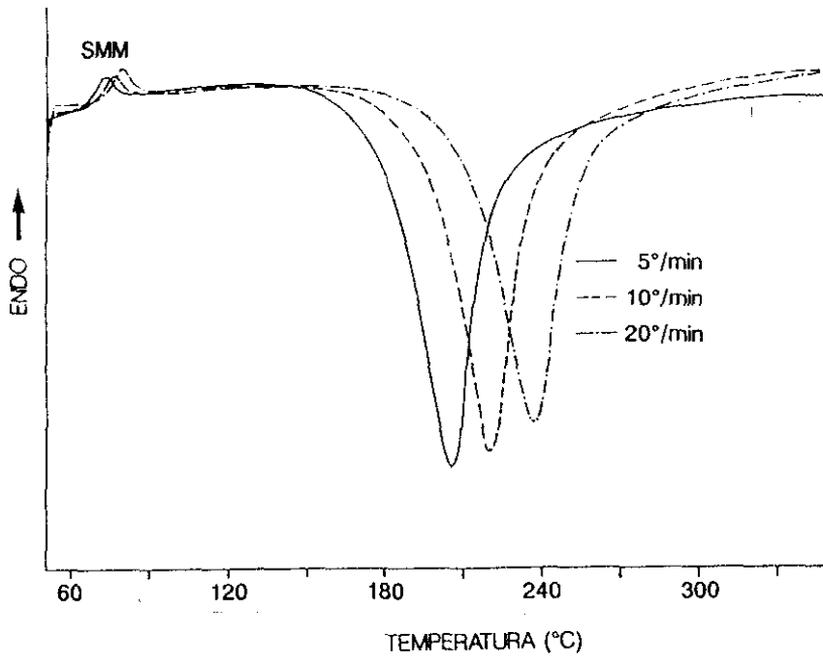


Figura 10. Trazos de DSC del oligómero SMM.

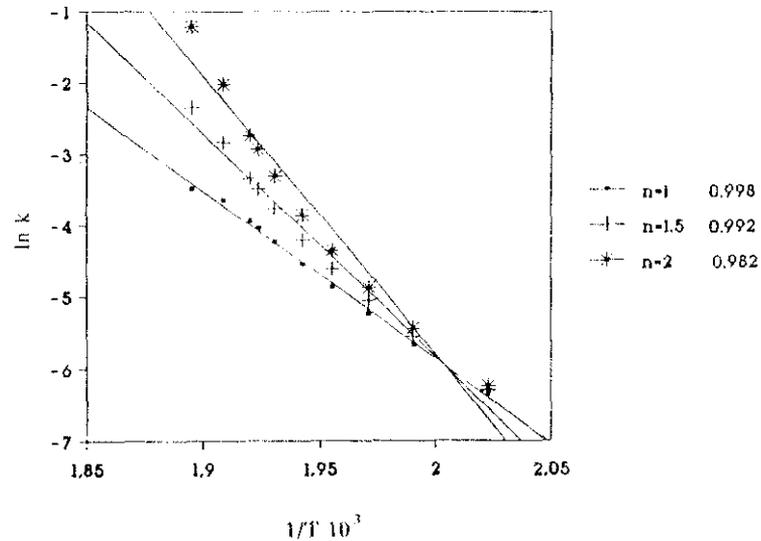


Figura 11. Representaciones de Arrhenius del oligómero OPM con los datos de DSC a $10^0/\text{min}$. Se dan los coeficientes de correlación correspondientes a las tres rectas obtenidos por regresión lineal.

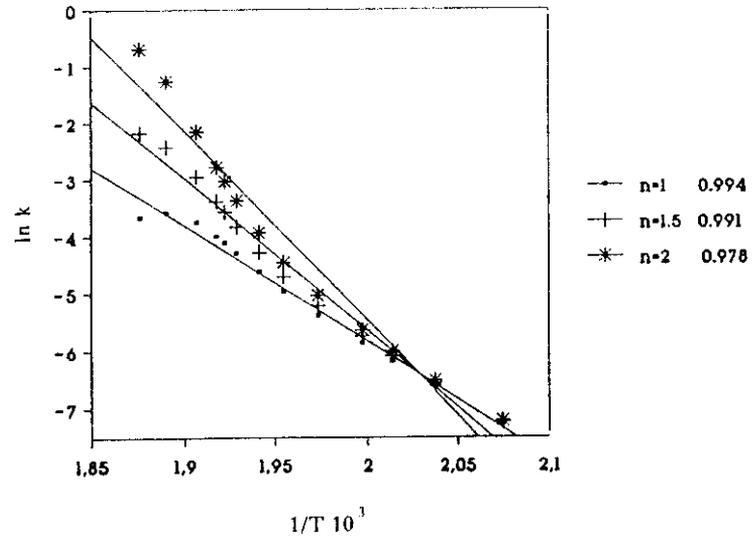


Figura 12. Representaciones de Arrhenius del oligómero OMM con los datos de DSC a $10^3/\text{min}$. Se dan los coeficientes de correlación correspondientes a las tres rectas obtenidos por regresión lineal.

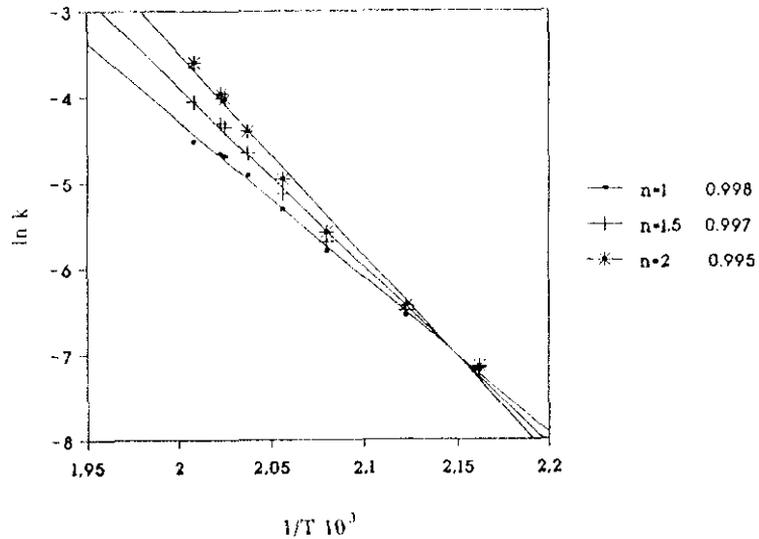


Figura 13. Representaciones de Arrhenius del oligómero SMM con los datos de DSC a $10^6/\text{min}$. Se dan los coeficientes de correlación correspondientes a las tres rectas obtenidos por regresión lineal.

CAPITULO IV. REDES SEMIINTERPENETRADAS DE
POLIAMIDAS Y OLIGOMEROS AMIDA REACTIVOS

INTRODUCCION

La ciencia de los polímeros ha llegado a un punto en que el mayor énfasis está en las aplicaciones tecnológicas de materiales existentes antes que en el desarrollo de nuevos sistemas. Ha surgido el arte de *confeccionar* polímeros, lo que supone la mezcla, de una u otra forma, de dos o más de estos materiales con diferentes propiedades para obtener un efecto sinérgico. Estos productos, conocidos como aleaciones poliméricas, engloban muchas clases diferentes de materiales que contienen dos o más componentes. Las propiedades físicas de los productos resultantes dependen no sólo de las que tuvieran los polímeros constituyentes, sino también de la forma en la que han sido combinados (91, 92).

Aparte de la mezcla mecánica por fundido o disolución, que es la vía más antigua y simple de combinar polímeros, hoy se pueden mezclar de forma que la estructura de cada uno de ellos resulte interpenetrada por la del otro sin que teóricamente se produzcan enlaces covalentes entre ellos. Esta clase de materiales es usualmente conocida como redes poliméricas interpenetradas (IPN=Interpenetrating Polymer Network). Esta es la única clase de aleaciones poliméricas en la cual hay una mezcla más o menos íntima de dos o más polímeros diferentes en estructura, donde al menos uno de ellos es sintetizado y/o entrecruzado en presencia del otro (93).

La mayor ventaja de los IPN sobre otras mezclas es que en ellos la separación de fases es mínima. En las mezclas normales resulta una morfología de dos fases debido a la bien conocida incompatibilidad termodinámica de los polímeros. No obstante, si en un IPN se lleva a cabo la combinación a un nivel de peso molecular bajo y la polimerización ocurre de forma simultánea con el entrecruzamiento, la separación de fases puede ser controlada cinéticamente puesto que las uniones se harán permanentes por entrecruzamiento.

El hecho de poder alcanzar al menos un cierto grado de mezclado molecular usando dos polímeros incompatibles por formación de estructuras entrecruzadas suministra una ruta útil y atractiva en el campo de las mezclas. La naturaleza dual del entrecruzado de ambos constituyentes en un IPN ejerce un control único sobre sus detalles morfológicos.

La experiencia ha demostrado que siempre una mezcla de polímeros se hace más incompatible cuando el peso molecular aumenta, pero en un IPN la fuerza que lo vuelve más compatible es que el nivel de entrecruzamiento crezca por encima de un cierto límite (92). En efecto, el aumento de la densidad de entrecruzamiento en la estructura del polímero I en un IPN claramente disminuye el campo del polímero II, restringiendo de este modo el tamaño de las regiones en que el componente II puede dar una fase separada.

Los factores principales que controlan la morfología de los IPN son la compatibilidad química de los constituyentes, las densidades de entrecruzamiento de las estructuras, la composición y la ruta sintética empleada para producirlos. Aunque estos factores es posible que estén interrelacionados, a menudo pueden cambiar independientemente.

Con polímeros altamente incompatibles la separación termodinámica de fases domina y ocurre de modo sustancial antes de que el entrecruzamiento pueda evitarlo. En estos casos sólo se alcanzan pequeñas ganancias en separación de fases. Aunque la compatibilidad completa es una situación rara, en los casos en que los polímeros son compatibles la separación de fases puede ser evitada en gran medida. Existe en estos casos un alto grado de interpenetración de las estructuras y por tanto se puede alcanzar mejora en las propiedades mecánicas. Con situaciones intermedias de compatibilidad o semi-compatibilidad resulta un comportamiento intermedio y complejo.

Los IPN pueden ser sintetizados por varias rutas diferentes. El método y las condiciones empleados para su preparación contribuyen directamente en la morfología y propiedades mecánicas del material producido. Pueden distinguirse cuatro grandes grupos de IPN de acuerdo con su forma de obtención y basándose en los siguientes principios:

- 1.- Secuencia de la síntesis.
- 2.- Composición de las estructuras.
- 3.- Forma de mezcla.
- 4.- Naturaleza del entrecruzamiento.

Según el orden seguido en la síntesis tenemos dos grandes grupos llamados IPN secuenciales (SIPN) en los que un constituyente está completamente polimerizado antes de la adición del otro e IPN simultáneos (SIN) formados por materiales polimerizados ai

mismo tiempo por diferentes reacciones.

Basándonos en la composición de la estructura podemos encontrar, dentro del grupo de los SIPN, otros tipos llamados Homo IPN (IPN de Millar) constituidos por polímeros idénticos polimerizados secuencialmente y Semi o Pseudo-IPN en los que una de las estructuras es entrecruzada y la otra permanece lineal. Dentro de estos últimos cabe distinguir los Semi-1-IPN obtenidos cuando el polímero sintetizado primero es entrecruzado y el otro es lineal, Semi-2-IPN resultado del proceso inverso, es decir, cuando primero se hace la mezcla y el entrecruzable polimeriza en el seno de la misma. Por último, están los IPN totales que son aquellas mezclas en que los dos polímeros son entrecruzables.

La clasificación basada en el modo de mezclado distingue entre IPN elastoméricos (mezclas homogéneas) e IPN tipo *latex*, cuya diferencia consiste en la distribución de ambos polímeros en las partículas segregadas al polimerizar.

Por último, se admiten hoy como IPN mezclas de polímeros en las que el entrecruzamiento no se produce mediante enlaces covalentes. En este caso se trata de mezclas de polímeros lineales que tienen zonas de *entrecruzamiento físico*, bien porque se desarrollan dominios cristalinos (como en los termoplásticos elastoméricos), o bien porque hay atracciones iónicas (ionómeros).

De todas estas posibles mezclas, las que consisten en la combinación de polímeros lineales con especies entrecruzables (Semi-IPN) están teniendo cada vez mayor importancia en polímeros térmicamente estables. Efectivamente, se han descrito una serie de sistemas en los que se trata de combinar la procesabilidad de termoplásticos para ingeniería con las propiedades térmicas de los polímeros entrecruzables. Se trata fundamentalmente de poliimidas termoplásticas y oligómeros, que contienen imidas o no, que entrecruzan mediante grupos maleimida (94) o acetileno (88, 95, 96). Se pueden clasificar todos dentro del grupo de Semi-2-IPN por tratarse de mezclas lineal-entrecruzable que se realizan antes de que éste último cure en el seno del polímero lineal.

En todos los casos, lo que se busca al confeccionar estas mezclas es favorecer un efecto sinérgico que conduzca a materiales de propiedades mejoradas. Y en el caso particular de las poliimidas y otros polímeros térmicamente estables lo que se viene

buscando es conseguir nuevos materiales con la extraordinaria estabilidad térmica de las poliimidas aromáticas convencionales y que a la vez puedan ser procesadas fácilmente como las poliimidas entrecruzables. De otra parte, las mezclas Semi-IPN a base de un polímero para ingeniería con oligómeros entrecruzables buscan en general una ganancia en la temperatura de transición vítrea y a la vez una mayor resistencia a los disolventes.

Nuestro propósito en esta última parte del trabajo ha sido utilizar los oligómeros diamida sintetizados en el capítulo segundo como un componente de mezclas Semi-IPN. Para elegir el otro, lineal, hemos considerado que la interpenetración en estos sistemas depende de la miscibilidad de los constituyentes (97, 98). En sistemas muy compatibles, con grandes analogías en composición química, las redes se interpenetran de forma continua y uniforme en todo el material, en todas las direcciones dentro de una muestra macroscópica. Sin embargo, si los componentes son poco miscibles, con una estructura química muy distinta, se produce en la mayoría de los casos segregación con separación de fases (99, 100, 101).

Por otra parte, aunque no hay un método general para probar la existencia de interpenetración y, sobre todo, para evaluar el grado de la misma, el fenómeno es más fácilmente estudiable en sistemas de gran compatibilidad, donde se pueden medir propiedades de materiales aceptablemente homogéneos.

Con estas premisas, la selección más razonable para elegir un polímero lineal condujo a estructuras de composición química muy semejante a la de los oligómeros diamida, y más concretamente a poliisofalamidas, solubles, que contienen en su unidad estructural las mismas diaminas usadas en la preparación de los oligómeros.

EXPERIMENTAL

Materiales

El cloruro de isoftaloilo comercial se recristalizó de *n*-hexano, p. f. = 44°C.

La *N,N*-dimetilformamida (DMF) y la *N,N*-dimetilacetamida (DMA) se destilaron a presión reducida dos veces sobre P_2O_5 y se guardaron en botellas de color sobre tamices moleculares de 4 Å.

Las diaminas aromáticas y los oligómeros diamida utilizados son los descritos en el capítulo segundo.

Síntesis de polímeros

Se sintetizaron tres poliisofталамidas por el procedimiento general que se describe a continuación en detalle para la poliámida SP.

Un reactor de 250 ml de doble camisa, con agitador y entrada y salida de gases, se purga durante 30 minutos con nitrógeno seco. Se enfría mediante bombeo de etanol desde un baño termostático a 5°C y se añaden entonces 15.1200 g (0.035 moles) de bis-[4-(4-aminofenoxi)fenil]sulfona y 125 ml de DMA. La disolución agitada se enfría a 0°C y se agregan, en porciones, 7.1050 g (0.035 moles) de cloruro de isoftaloilo. Una vez acabada la adición se deja subir la temperatura hasta 20°C, y se añaden 50 ml más de disolvente para facilitar la agitación de la masa de reacción que se vuelve muy viscosa.

Se mantiene a temperatura ambiente durante dos horas y se añaden 0.0036 g (0.5% molar de exceso) de cloruro de isoftaloilo, dejando que la reacción progrese durante dos horas más.

La disolución viscosa del polímero obtenida se precipita sobre 2.5 litros de agua desionizada, resultando un producto blanco fibroso que se lava repetidas veces con agua. Finalmente se seca en estufa de vacío a 80°C durante 24 horas, resultando 19.6 g (cuantitativo) de poliisofталамida SP.

Los rendimientos de síntesis y análisis elementales de las tres poliamidas figuran en las tablas I y II respectivamente del siguiente apartado.

Mezclas oligómero-poliáamida

Para la preparación de las mezclas se disolvieron ambos componentes en N,N-dimetilformamida (DMF) y se obtuvieron películas extendiendo dicha disolución sobre un vidrio de 20×20 cm. y evaporando después el disolvente a 110°C, durante una hora y media.

Se prepararon mezclas de cada oligómero con su polímero análogo en las proporciones 0.5:1, 1:1 y 2:1 en peso. De las películas aisladas se cortaron muestras de 5 mm de ancho por 50 mm de largo para llevar a cabo el entrecruzamiento y realizar las medidas de resistencia mecánica y dinamomecánicas.

Una vez obtenidas las mezclas en forma de película el entrecruzamiento se realizó por calentamiento de las muestras en tubos de vidrio cerrados a vacío (10^{-3} mm Hg) 1 hora a 250°C y 30 minutos a 300°C.

Medidas y caracterización

En la caracterización de los polímeros se utilizaron las técnicas ya descritas de análisis elemental, IR y RMN con los equipos anteriormente mencionados.

Se determinaron las viscosidades inherentes en un viscosímetro de Ostwald de 0.4 mm de diámetro interior, a partir de disoluciones de polímero al 0.5% en N-metil-pirrolidona a $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$.

Se prepararon películas de los tres polímeros con el mismo método empleado para las mezclas.

Para los ensayos de propiedades térmicas se utilizaron los equipos ya mencionados de DSC, TMA y TGA y las condiciones habituales.

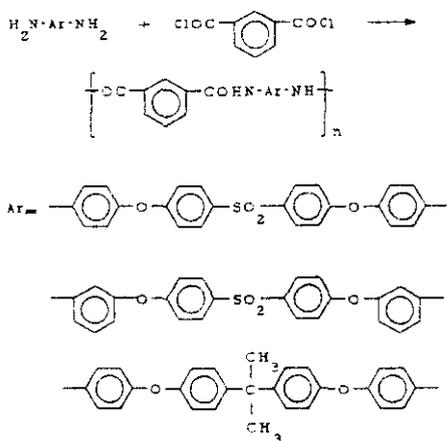
Las medidas de resistencia mecánica de las películas sin entrecruzar y entrecruzadas se llevaron a cabo en un equipo INSTRON 1026. Se usaron probetas de 5×50 mm y espesor aproximado de 100 μm , aplicando una velocidad de estirado de 10 mm/min con

una distancia entre mordazas de 10 mm.

Los ensayos de relajación mecánica se realizaron en un analizador termomecánico dinámico de Polymer Laboratories DMTA MK II sobre muestras de 2×25 mm y de espesor aproximado de $100 \mu\text{m}$. Se hicieron barridos desde -150 a 200°C a $5^\circ/\text{min}$ con una frecuencia constante de 10 Hz, registrándose las curvas de $\tan \delta$ y E' .

RESULTADOS Y DISCUSION

Las poliamidas aromáticas lineales que se estudian en este capítulo, como integrantes de mezclas Semi-IPN, se han sintetizado por el procedimiento general en disolución a baja temperatura, utilizando la *N,N*-dimetilacetamida (DMA) como disolvente aprótico polar. El esquema de la reacción general es el siguiente:



Esquema I. Síntesis de poliamidas.

La utilización de monómeros muy bien purificados permitió la obtención de los polímeros en altos rendimientos y con viscosidades elevadas (Tabla I). Por otra parte, el empleo de DMA, un disolvente ligeramente básico, aseguró la no reversibilidad de la reacción, al asociarse al HCl que se desprende en el curso de la misma. Esto tiene además la ventaja de la no formación de clorhidrato de las aminas, que son especies inactivas en este tipo de polimerizaciones. En contrapartida, para la utilización apropiada del método

hubo que purificar el disolvente exhaustivamente para tener la certeza de haber eliminado pequeñas cantidades de agua u otras impurezas que pudieran haber dado lugar a reacciones secundarias.

Tabla I. Síntesis de poliamidas lineales.

POLIAMIDA	X	Ar	Rto(%)	$\eta_{inh.}$ (dl/g)
SP	SO ₂		cuant.	2.0
SM	SO ₂		"	1.4
PP	C(CH ₃) ₂		"	1.7

Los valores de la tabla I dan cuenta de rendimientos muy altos, prácticamente cuantitativos y viscosidades elevadas. En efecto, el cálculo de viscosidad inherente mediante la conocida fórmula logarítmica

$$\eta_{inh.} = \frac{\ln \eta_{rel.}}{c(\%)}$$

condujo en todos los casos a valores de la $\eta_{inh.}$ por encima de 1.4dl/g, valor superior a los normalmente encontrados para este tipo de poliamidas aromáticas. Sin duda el hecho de utilizar diaminas *alargadas* jugó un papel importante también a la hora de alcanzar estas viscosidades.

Las tres poliamidas fueron caracterizadas por análisis elemental. Los resultados

encontrados en todos los casos son acordes con la unidad estructural de los polímeros. En la tabla II figuran los análisis elementales de los tres productos.

Tabla II. Análisis elementales de las poliamidas.

POLIAMIDA	C(%)		H(%)		N(%)		S(%)	
	Calc.	Enc.	Calc.	Enc.	Calc.	Enc.	Calc.	Enc.
SP	68.71	66.92	3.95	3.97	4.98	4.87	5.70	5.01
SAJ	-	67.28	-	4.03	-	4.90	-	5.42
PP	77.75	76.89	5.23	5.14	5.18	5.30		

Análisis más definitivos se obtuvieron asimismo mediante espectroscopía de RMN. En la figura 1 se reproduce el espectro de ^1H RMN del polímero SP, y en la figura 2 el correspondiente espectro de ^{13}C RMN. Como se puede ver, en ambos casos las señales de resonancia pudieron asignarse sin dificultad, y la ausencia de otras correspondientes a finales de cadena habla a favor de un alto peso molecular. En los demás casos, los espectros obtenidos fueron igualmente acordes con la composición de los polímeros. En las figuras 3 y 4 se dan los desplazamientos de ^1H RMN y ^{13}C RMN respectivamente de los tres polímeros en ppm con referencia al TMS.

Las tres poliamidas son solubles en disolventes polares, como N,N-dimetilacetamida, N,N-dimetilformamida, dimetilsulfóxido y N-metilpirrolidona.

En cuanto a sus propiedades térmicas, se investigaron mediante calorimetría diferencial (DSC), y termogravimetría dinámica (TGA). En la tabla III se han resumido las características de estas poliamidas aromáticas lineales, y en la figura 5 se muestra el diagrama de DSC de PP, donde se puede observar con precisión la inflexión correspondiente a la temperatura de transición vítrea, T_g , aproximadamente a 203°C . La ausencia, en este ejemplo y en los demás casos, de exotermas de cristalización o de

endotermas de fusión, conduce a la conclusión de que estas poliamidas son esencialmente amorfas.

Tabla III. Propiedades térmicas de poliamidas lineales.

POLIAMIDA	T _g	T _d
SP	263	450
SM	213	440
PP	203	430

T_g: Temperatura de transición vítrea (DSC en °C).

T_d: Temperatura de comienzo de la descomposición térmica (TGA en °C).

En principio, y puesto que han sido sintetizadas con el fin de servir para la preparación de mezclas, el hecho de que sean amorfas y solubles es supuestamente muy favorable. Hay que pensar que al no poder fundir estas poliamidas, puesto que son infusibles por debajo de la temperatura de descomposición, no sería posible mezclarlas con otros polímeros si no fuesen fácilmente solubles. Por otra parte, y teniendo en cuenta la naturaleza química de los oligómeros descritos en este trabajo, no es posible otro método de mezclado si no es a partir de disoluciones de ambos componentes, puesto que los pequeños intervalos entre la temperatura de fusión y la de entrecruzamiento no permiten un mezclado en fundido.

Por tanto, para la preparación de las mezclas de estas poliamidas lineales con oligómeros entrecruzables, se obtuvieron películas a partir de disoluciones de pares oligómero-polímero con idéntica estructura química y en diferentes proporciones. Las mezclas preparadas han sido en las relaciones 0.5:1 1:1 y 2:1 en peso, en todos los casos, y cada polímero lineal se ha combinado con dos oligómero de composición química análoga pero terminados en anillos aromáticos portadores del grupo acetileno con sustitución meta y para. De esta forma, se han preparado dieciocho composiciones distintas

que han dado lugar a películas homogéneas a partir de disoluciones de N,N-dimetilformamida de distinta concentración en función de la viscosidad de las mezclas. En la tabla IV se detalla la composición de las mismas.

Tabla IV. Mezclas oligómero entrecruzable-polímeros lineal.

MEZCLA	OLIGOMERO	POLIAMIDA	RELACION (y)	C(mg/ml)
SPP-0.5	SPP	SP	0.5	150
SPP-1	"	"	1	"
SPP-2	"	"	2	"
SPM-0.5	SMM	"	0.5	150
SPM-1	"	"	1	"
SPM-2	"	"	2	"
SMP-0.5	SMP	SM	0.5	180
SMP-1	"	"	1	"
SMP-2	"	"	2	"
SMM-0.5	SMM	"	0.5	180
SMM-1	"	"	1	"
SMM-2	"	"	2	"
PPP-0.5	PPP	PP	0.5	150
PPP-1	"	"	1	"
PPP-2	"	"	2	"
PPM-0.5	PPM	"	0.5	150
PPM-1	"	"	1	"
PPM-2	"	"	2	"

Relación : masa de oligómero/masa de poliamida.

En las condiciones de evaporación del disolvente (descritas en la parte experimental) se obtuvieron películas solubles y del mismo color de la disolución de la que proceden, lo que viene a confirmar que el entrecruzamiento no se produce en las condiciones empleadas, pero el hecho de no poder evaporar el disolvente a mayor temperatura no permitió la eliminación total del mismo. Es conocida la gran dificultad para suprimir los disolventes en este tipo de polímeros (102), y ello unido a la limitación que impone la posibilidad prematura de entrecruzamiento, condujo a películas que contienen hasta un 8% de disolvente. Este es un elemento que condiciona las medidas efectuadas sobre las películas sin entrecruzar y que tendremos en cuenta en la discusión.

Con la única excepción de SPP-1, SPP-2 y PPP-2, todas las mezclas dieron lugar a películas transparentes, ligeramente amarillas y de buenas propiedades mecánicas. Por tanto, en principio, hay buena compatibilidad de las mezclas polímero lineal-oligómero entrecruzable. Las excepciones corresponden a las mezclas en que intervienen a la vez los polímeros y los oligómeros con mayor proporción de anillos aromáticos en posición para, y en las que es más alta la relación oligómero/polímero. Estos resultados están de acuerdo con el hecho conocido de que un mayor grado de simetría molecular conduce a estructuras poliméricas ordenadas, más fácilmente cristalizables, como son los oligómeros con mayor proporción de sustituyentes en para. De ahí que en los casos extremos haya segregación molecular y no se obtengan películas homogéneas, sino materiales opacos, sin buenas propiedades mecánicas.

La compatibilidad de las mezclas se puede investigar por métodos térmicos. En polímeros amorfos, cuando hay compatibilidad total de los sistemas, las mezclas muestran una única temperatura de transición vítrea, que es intermedia entre las correspondientes a cada uno de los componentes. En este sentido, se investigó por DSC el grado de compatibilidad alcanzado para las mezclas que dieron lugar a películas homogéneas y transparentes. Como se muestra en el ejemplo de la figura 6, que corresponde al trazo de DSC de la mezcla SPP-0.5, se aprecia una transición que puede asimilarse a una Tg aproximadamente a 122°C (comienzo). Es decir, muy por debajo de la Tg del correspondiente polímero lineal (263°C) y por encima de una posible Tg del oligómero que es cristalino (no muestra Tg). En el caso de mezclas en que interviene el oligómero

SMM, amorfo y con Tg de 81°C, se obtienen por DSC valores de Tg de unos 75°C en mezclas con su polímero homólogo lineal SM (Tg= 213°C). Hay que pensar que el efecto plastificante del disolvente está disminuyendo drásticamente el valor que medimos por DSC. Los datos encontrados para las demás mezclas se han listado en la tabla V. Lo que es realmente importante de recalcar es que sólo se ve una Tg, hecho que puede interpretarse como correspondiente a la transición de una mezcla compatible. La exoterma de curado es bien visible en todos los casos, a temperatura aproximadamente igual a la de entrecruzamiento de los oligómeros.

Tabla V. Tgs de mezclas no entrecruzadas (en °C) determinadas por DSC y DMA (inflexión de E').

MEZCLAS	r=0.5		r=1		r=2	
	DSC	DMA	DSC	DMA	DSC	DMA
SPP	122	115	110	-	102	-
SPM	97	80	94	-	91	-
SMP	79	57	85	-	70	-
SMM	76	48	73	-	-	-
PPP	83	58	80	-	83	-
PPM	87	51	80	30	68	-

Los ensayos por DMTA permiten llegar, en lo que a temperatura se refiere, hasta el punto en que el material fluye, que se alcanza justamente al llegar a su Tg. Las temperaturas de transición vítrea determinadas por este método como inflexión de E' resultan ser algo inferiores a las medidas por DSC, y lo mismo sucede si se toma como Tg la temperatura a la que se produce el cambio de pendiente en la curva tg δ, como se

ve en la figura 7. La interpretación de estos resultados hay que buscarla en el efecto anteriormente señalado del disolvente residual, que se hace más ostensible aún en las medidas mecanodinámicas que en las de calorimetría diferencial.

Una vez caracterizadas por análisis térmico, se midieron sus propiedades mecánicas. En la tabla VI se dan los valores de resistencia a la tracción de filmes de poliamida pura y de las mezclas en que fue posible preparar muestras apropiadas para los ensayos de resistencia mecánica.

Tabla VI. Propiedades mecánicas de poliamidas y mezclas no entrecruzadas (carga de rotura en MPa).

POLIAMIDAS		MEZCLAS	r=0.5	r=1	r=2
SP	66	SPP	74	-	-
		SPM	77	63	51
SM	92	SMP	51	41	-
		SMM	49	46	-
PP	64	PPP	68	55	44
		PPM	68	57	46

Los valores tabulados corresponden a carga de rotura, y como puede observarse, son semejantes para poliamidas puras y mezclas con menor proporción de entrecruzante, pero van disminuyendo a medida que aumenta la proporción de oligómero entrecruzable. El resultado es coherente con el hecho de que la introducción de especies de naturaleza química semejante pero de menor peso molecular, actúa negativamente en cuanto a la resistencia mecánica. Además, el efecto de plastificación interna debido a la presencia del oligómero da lugar a elongaciones de las probetas del orden del 10 al 20%, relativamente

altas para poliamidas aromáticas. Aquí hay que mencionar de nuevo que, para todas las muestras, los restos no eliminados de disolvente están actuando igualmente en favor de este efecto de plastificación.

Efecto del entrecruzamiento

Una vez caracterizadas las mezclas por los métodos comentados, se sometieron a entrecruzamiento con el objeto de llegar a las mezclas semiinterpenetradas, Semi-IPN. A la vista de las exotermas de entrecruzamiento medidas por DSC, se aplicó a todas las muestras de filmes el mismo programa térmico, hasta 300°C, y en tubo cerrado a vacío con el fin de evitar descomposiciones vía degradación termooxidativa.

El primer efecto apreciado del curado fué el oscurecimiento de todas las muestras, de amarillo muy pálido a ámbar o topacio, y un encogimiento como consecuencia de la pérdida de restos de disolvente y de la *densificación* provocada por el entrecruzamiento. Que la reacción había progresado hasta altos grados de conversión se comprobó por el hecho de que los disolventes polares, no sólo no disolvían las muestras, sino que ni siquiera parecían hincharlas.

En la tabla VII se dan los valores de Tg encontrados por DSC y TMA para la serie de Semi-IPN. Operando en penetración, en TMA, se pudieron observar discontinuidades que son asociables a temperaturas de transición vítrea, como se aprecia claramente en la figura 8, donde se representa el trazo de TMA de la mezcla SPM-0.5 entrecruzada.

A la vista de los resultados, y recordando las Tgs de las poliamidas puras (tabla III), resulta que en los Semi-IPN hay una ganancia de la temperatura de transición, que es muy evidente para el caso de PP, la poliamida con grupos isopropilideno, que no es apreciable para SM, y que sólo es modesta para SP, que ve incrementada su Tg en unos 10°C por adición del entrecruzante. A pesar de la dispersión de algunos valores, está claro que los oligómeros con grupos acetileno unido en posición para del anillo aromático dan lugar a un incremento muy superior de las temperaturas de transición, unos 30°C en el caso más favorable de las mezclas de PPP, mientras que el efecto en los oligómeros con el grupo reactivo acetileno orientado en meta es mucho menor. Se observa por otra parte

una tendencia a aumentar la Tg al crecer la proporción de entrecruzante, como es lógico si recordamos que los oligómeros diamida entrecruzaban a materiales con temperatura de transición vítrea, medida por TMA, del orden de 300°C.

Tabla VII. Tgs de mezclas entrecruzadas (en °C) determinadas por DSC y TMA.

MEZCLAS	r=0.5		r=1		r=2	
	DSC	TMA	DSC	TMA	DSC	TMA
SPP	259	275	264	-	261	-
SPM	265	270	265	270	269	260
SMP	218	215	217	220	258	230
SMM	214	205	224	225	209	240
PPP	220	240	228	240	234	245
PPM	224	235	231	225	216	230

El entrecruzamiento no provocó ningún tipo de separación de fases, y en ningún caso se observó por TMA más de una inflexión. Por tanto, hay que considerar que las mezclas son compatibles.

En cuanto a las propiedades mecánicas, la resistencia a la tracción se ve muy favorecida por el entrecruzamiento. Como se desprende de los datos de carga de rotura recogidos en la tabla VIII, se consiguen ganancias del orden del 50% con relación a las mezclas no entrecruzadas. Es importante señalar que los valores de carga de rotura son también claramente superiores a los de las poliamidas puras. Este resultado confirma, como esperábamos, que las mezclas polímero lineal-oligómero entrecruzable realmente pueden alcanzar propiedades mecánicas superiores a las de los componentes por separado.

No parece posible, a la vista de los datos de la tabla VIII, definir una relación válida entre la proporción entrecruzante/lineal y la carga de rotura en estas películas entrecruzadas. La tendencia a una ganancia en propiedades mecánicas es clara a pesar de la dispersión obtenida en las medidas de resistencia de las muestras debida al hecho de que el entrecruzamiento deformó muchas de ellas. En cualquier caso, los valores encontrados, superiores a 100 MPa en ocasiones, hablan por sí solos de las excelentes propiedades mecánicas de estos materiales.

Tabla VIII. Propiedades mecánicas de mezclas entrecruzadas (carga de rotura en MPa).

MEZCLA	r=0.5	r=1	r=2
SPP	113	-	-
SPM	114	113	111
SMP	111	76	92
SMM	103	139	101
PPP	99	110	-
PPM	91	83	106

Por último, se evaluó el efecto del curado sobre la resistencia a la temperatura, medida por TGA. En la tabla IX se dan las temperaturas de descomposición térmica de las mezclas entrecruzadas. En la figura 9 se ha reproducido el termograma de la poliamida lineal pura SP y el de su mezcla entrecruzada SPM-2. La pequeña pérdida de peso entre 80 y 100°C que se observa en la poliamida hay que atribuirla al agua absorbida, que se puede cifrar de un 2 a 2,5%, valor muy coherente con la naturaleza aromática y el carácter amorfo del polímero. Sin embargo en el caso del Semi-IPN esta pequeña pérdida se

produce en un intervalo de temperaturas mucho más amplio y además comienza a temperatura más alta. Aquí la interpretación es más compleja porque, por el carácter entrecruzado de la mezcla, puede suceder que la difusión del agua absorbida esté dificultada por un entramado molecular más densificado, o se puede interpretar como restos de disolvente que no se ha eliminado ni siquiera a 300°C. En cualquier caso, estas pérdidas a baja temperatura no son atribuibles a descomposición. La temperatura inicial de degradación se puede fijar en torno a 450°C, es decir, 10-15° más alta que las poliamidas puras. Este resultado se ha observado igualmente en las demás mezclas.

Tabla IX. Temperaturas de descomposición térmica (en °C) de mezclas entrecruzadas, determinadas por TGA.

MEZCLA	r=0.5	r=1	r=2
SPP	465	460	460
SPM	465	455	450
SMP	450	450	455
SMM	445	445	435
PPP	445	455	455
PPM	445	445	445

Consecuentemente, se puede concluir que las mezclas Semi-IPN de poliisofotalamidas aromáticas y oligómeros diamida de composición química análoga y terminados en grupos acetileno, dan lugar a materiales insolubles, de buenas propiedades mecánicas, con temperaturas de transición vítrea en torno a 240-250°C y que mejoran ligeramente las propiedades de resistencia térmica propias de las poliamidas aromáticas.

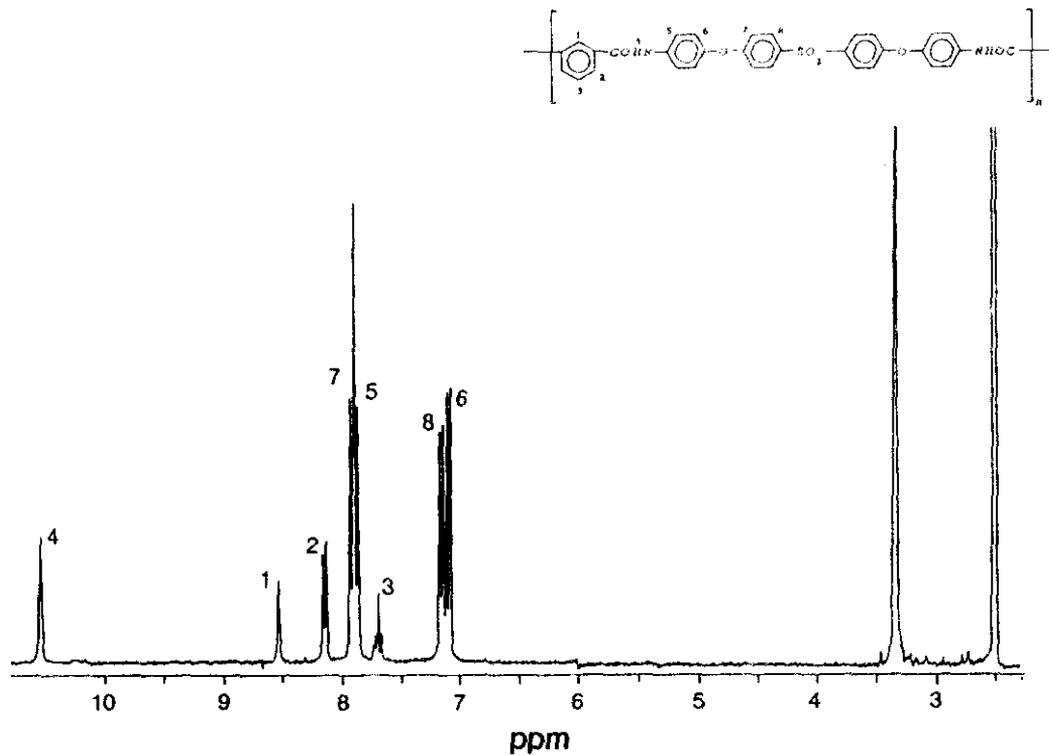


Figura 1. Espectro de ^1H RMN del polímero SP

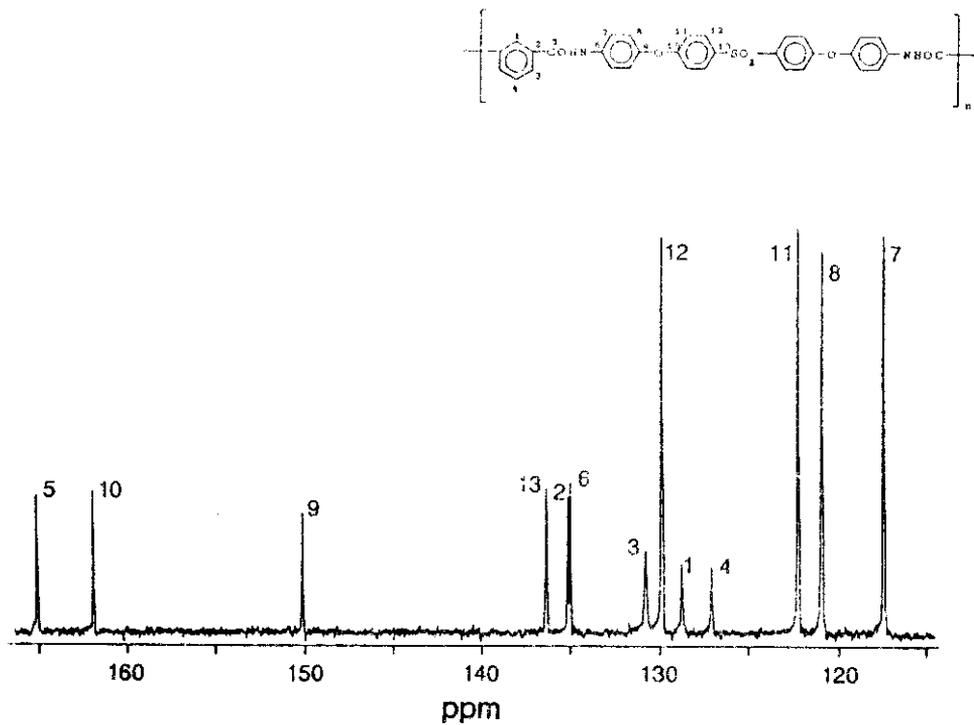


Figura 2. Espectro de ^{13}C RMN del polímero SP.

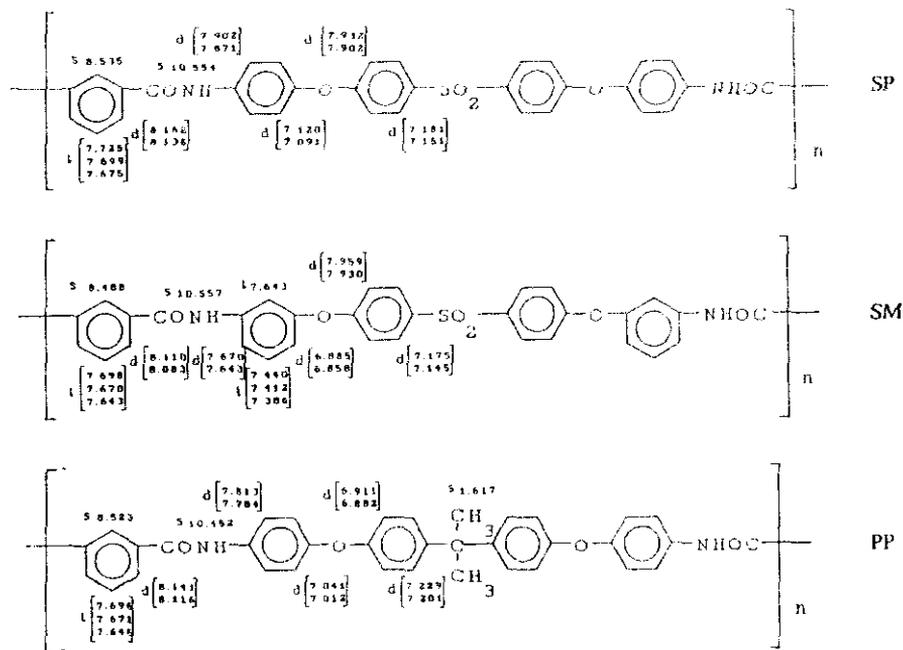


Figura 3. Desplazamientos en los espectros de ^1H RMN de los polímeros SP, SM y PP en ppm con referencia al TMS. Disolvente DMSO. s=singlete, d=doblete y t=triplete.

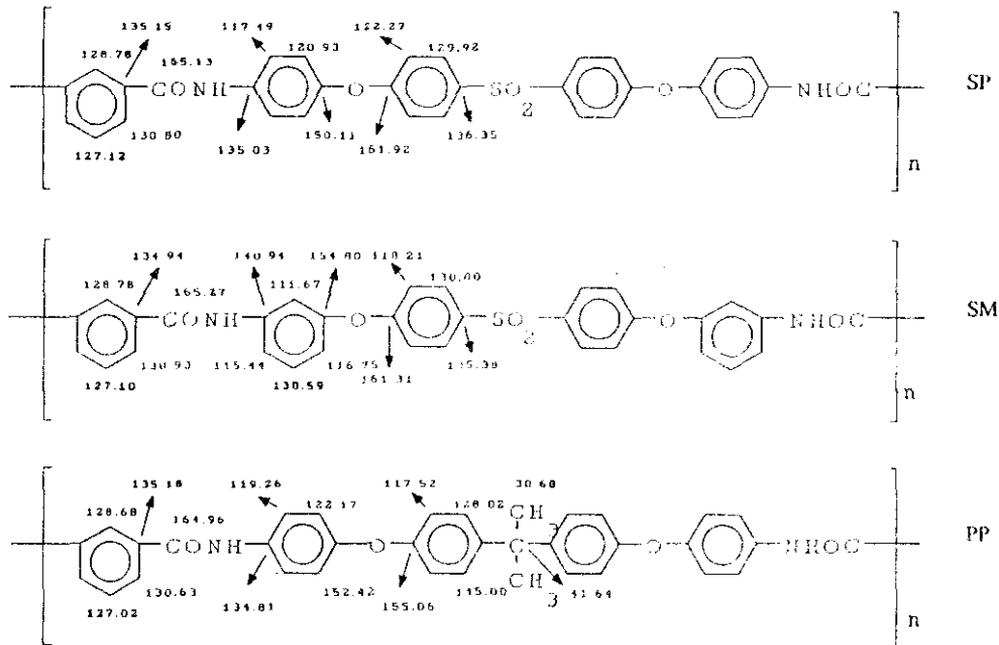


Figura 4. Desplazamientos en los espectros de ^{13}C RMN de los polímeros SP, SM y PP en ppm con referencia al TMS. Disolvente DMSO.

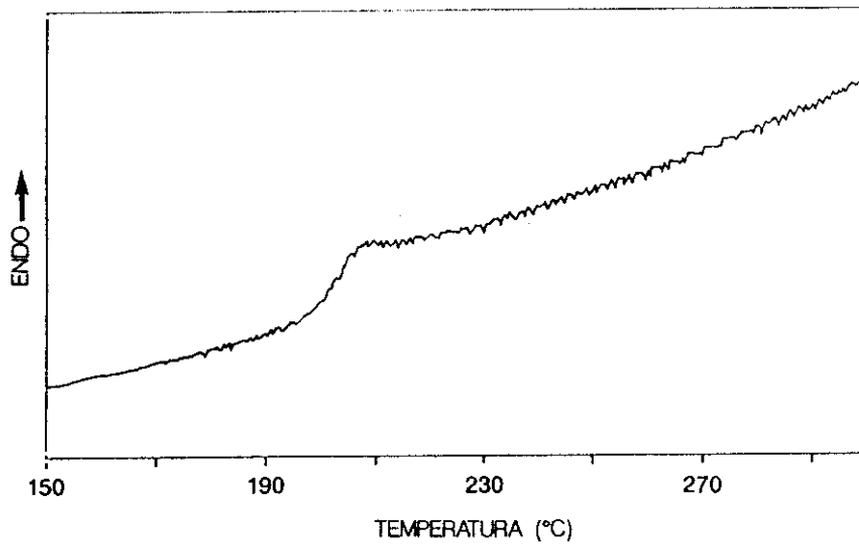


Figura 5. Trazo de DSC del polímero PP.

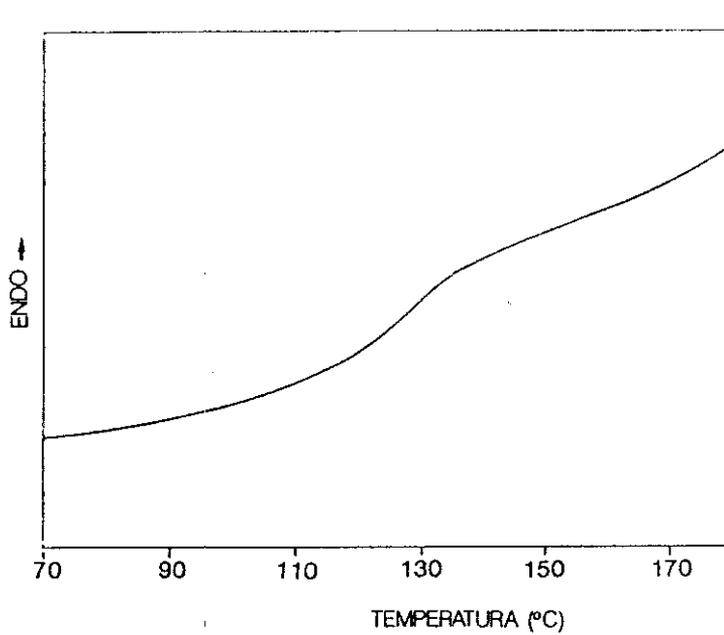


Figura 6. Trazo de DSC de la mezcla SPP-0.5 no entrecruzada.

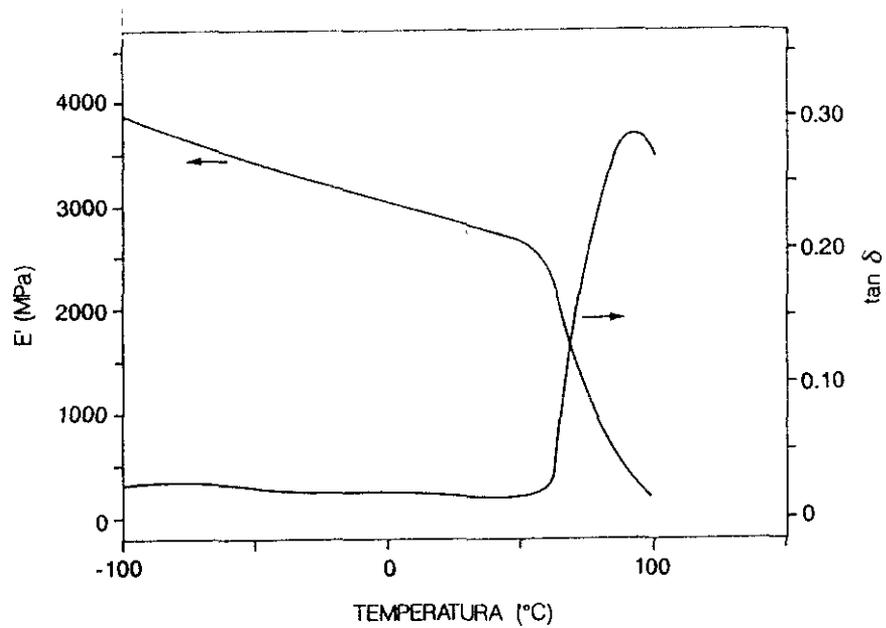


Figura 7. Trazo de DMTA de la mezcla PPP-0.5 no entrecruzada.

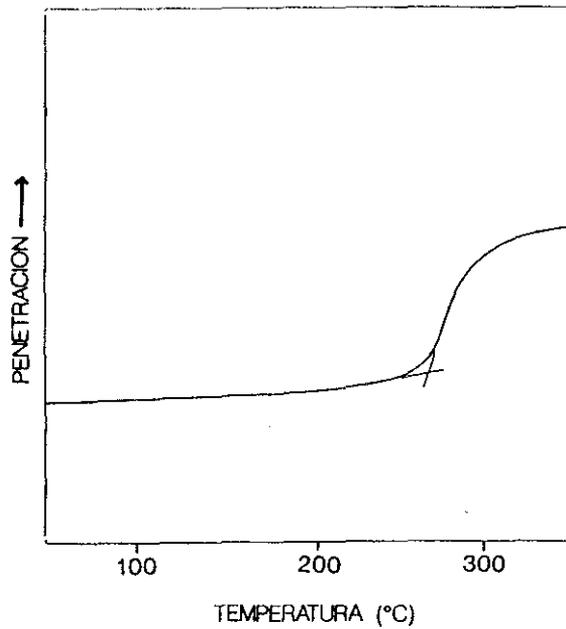


Figura 8. Trazo de TMA de la mezcla SPM-0.5 entrecruzada.

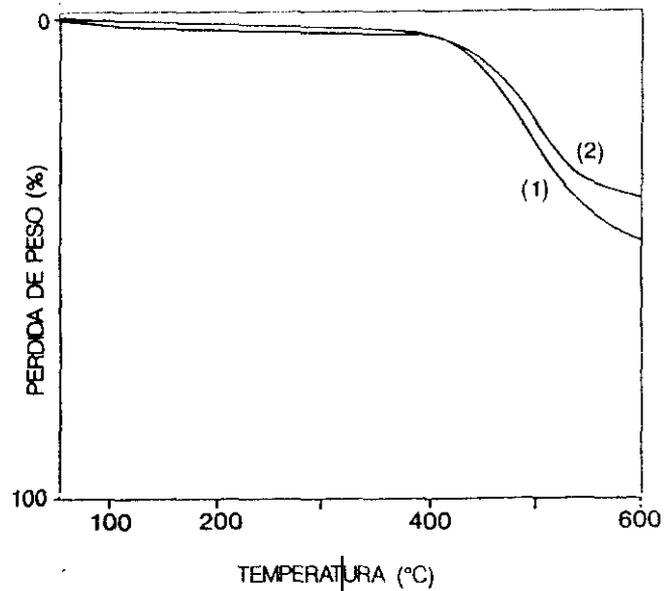


Figura 9. Trazos de TGA del polímero SP (1) y de la mezcla SPM-2 entrecruzada (2).

CONCLUSIONES

1.- Las reacciones tradicionales de Friedel-Crafts y de Ullmann ofrecen la oportunidad de preparar oligómeros éter-cetona dihidroxilados, con buenos rendimientos y en grado de pureza suficiente para considerar la combinación de estas reacciones como muy adecuada para la síntesis de estos intermedios, que se han preparado en esta memoria con tres y cinco unidades de fenileno sustituidos 1,3 y 1,4.

2.- Mediante reacciones orgánicas modernas es posible mejorar el rendimiento en la preparación de reactivos portadores de grupos acetileno para la funcionalización de oligómeros reactivos. En particular se ha comprobado que por los métodos de síntesis puestos a punto en este trabajo se han mejorado sustancialmente los rendimientos de los cloruros de 3-etinilbenzoilo y 4-etinilbenzoilo.

3.- La utilización de los reactivos anteriores como agentes de funcionalización de oligómeros aromáticos dihidroxilados y de diaminas aromáticas *alargadas* que contienen cuatro anillos fenileno, permite la preparación, con rendimientos virtualmente cuantitativos, de oligómeros éter-cetona y diamida terminados en grupos acetileno. La utilización de este procedimiento ha permitido la obtención en esta memoria de doce nuevos oligómeros reactivos, con una variedad de composición que depende del número y tipo de sustitución de los anillos aromáticos y de la naturaleza de las funciones introducidas con los reactivos de partida.

4.- Los oligómeros reactivos sintetizados constituyen dos nuevas familias de diamidas oligoméricas y oligo(éter-cetonas) reactivos que pueden ser convertidos en materiales polímeros entrecruzados por vía térmica. Algunas propiedades sobresalientes de estos oligómeros reactivos son su solubilidad, su peso molecular perfectamente definido y el carácter de sus grupos finales reactivos, de gran interés desde el punto de vista práctico. Se ha comprobado que la temperatura de la reacción de curado o entrecruzamiento depende muy directamente de la temperatura de fusión de los oligómeros, puesto que aquella no se alcanza hasta no haberse sobrepasado ésta, y se ha podido establecer una relación válida entre punto de fusión y composición química, y más

particularmente, entre la relación de meta-fenilenos a para-fenilenos y el punto de fusión.

5.- El entrecruzamiento térmico de estos oligómeros conduce a materiales insolubles y de buenas propiedades térmicas, con temperaturas de transición en el intervalo 220-250°C para los oligómeros éter-cetonas y alrededor de 300°C para las diamidas. Estas características, junto al hecho de que no se descomponen por debajo de 420°C por TGA dinámico, caracteriza a los polímeros entrecruzados como térmicamente estables.

6.- El estudio del mecanismo de la reacción de polimerización térmica de grupos acetileno, así como la determinación de los parámetros cinéticos de la misma, es posible utilizando modelos monofuncionales con punto de fusión muy por debajo de la temperatura de polimerización, como es el caso del 3-etinilbenzoato de isopropilo, sintetizado en esta memoria.

7.- Mediante técnicas analíticas cromatográficas, en particular HPLC y GPC, se puede seguir el curso de la reacción de triples enlaces acetileno inducida térmicamente cuando se usa un modelo monofuncional adecuado que no da lugar a especies con entrecruzamiento tridimensional. Utilizando este recurso se concluye que los productos de la reacción tienen una amplia distribución de pesos moleculares con una significativa incidencia de los dímeros y trímeros.

8.- Se ha comprobado que la proximidad o solapamiento de los procesos de fusión y entrecruzamiento no permite estudios cinéticos mediante los métodos clásicos de calorimetría diferencial. Por el contrario, los oligómeros con una *ventana de procesamiento* suficiente, como son los éter-cetonas con mayor relación de fenilenos orientados en meta y el oligómero diamida sintetizado en estado amorfo, permiten estudiar la cinética de la reacción de curado.

9.- La calorimetría diferencial de barrido, DSC, permite el estudio de las reacciones térmicas de grupos acetileno en derivados monofuncionales y oligómeros con grupos acetileno terminales. Mediante métodos dinámicos se puede establecer que la

energía de activación de la reacción es de unos 130 KJ/mol de triple enlace, en el caso de modelos monofuncionales, mientras que los estudios calorimétricos de entrecruzamiento térmico de oligómeros muestran valores de E_A que, dependiendo del método utilizado, están en el intervalo 100-200 KJ/mol. El tratamiento de los datos experimentales conduce a un orden de reacción global de 1.5 para derivados monofuncionales y se ajustan mejor a un orden global 1 para el entrecruzamiento térmico de oligómeros difuncionales.

10.- Es posible formular sistemas semiinterpenetrados a partir de poliisofalamidas aromáticas lineales y los oligómeros diamida. Se ha observado excelente compatibilidad en mezclas poliisofalamida-oligómero diamida, como era de esperar de sistemas químicamente muy afines.

11.- Las mezclas Semi-IPN de poliisofalamida y oligómero diamida entrecruzadas convenientemente, dan lugar a materiales no descritos anteriormente y que muestran un balance de propiedades térmicas, mecánicas y de resistencia química superior a las poliisofalamidas puras. Las características más señaladas son su resistencia a todos los disolventes orgánicos, temperaturas de transición vítrea de hasta 30°C por encima de las poliisofalamidas, temperaturas de descomposición por encima de 440°C, y resistencia mecánica (carga de rotura en tracción) del orden de 100 MPa.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- H. Lee, D. Stoffey y K. Neville, "New Linear Polymers", McGraw-Hill, New York, (1967).
- 2.- A. H. Frazer, "High Temperature Resistant Polymers", Interscience, New York, (1968).
- 3.- C. S. Marvel, P. E. Cassidy y S. Ray, J. Polym. Sci. A3, 1553 (1965).
- 4.- H. Vogel y C. S. Marvel, J. Polym. Sci. A1, 1531 (1963).
- 5.- G. P. de Gandemaris y B. J. Sillion, J. Polym. Sci. B2, 203 (1964).
- 6.- P. E. Cassidy, "Thermally Stable Polymers", Dekker, New York, (1980).
- 7.- C. A. May, ed. "Resins for Aerospace", ACS Symp. Series 132, A. G. S. Washington, (1980).
- 8.- J. M. Margolis, ed. "Engineering Thermoplastics", Dekker, New York, (1985).
- 9.- J. de Abajo, "Polímeros térmicamente estables", Rev. Plast. Mod. 40, 593 (1980).
- 10.- H. A. Nguyen y E. Marechal, J. Macromol. Sci. Rev. C28, 187 (1988).
- 11.- M. Acevedo y J. G. de la Campa, Rev. Plast. Mod. 667 (1991).
- 12.- W. Harris y H. J. Spinelli, eds. "Reactive Oligomers", ACS Symp. Series 282. ACS, Washington, (1985).
- 13.- M. Acevedo, J. G. de la Campa y J. de Abajo, J. Appl. Polym. Sci. 38, 1745 (1989).
- 14.- M. Acevedo, J. G. de la Campa y J. de Abajo, Eur. Polymer J. 26, 763 (1990).
- 15.- A. L. Landis, N. Bilow, L. B. Keller, R. H. Boschan y A. A. Castillo, Polym. Preprints 19(2), 23 (1978).
- 16.- H. Stenzenberger, Brit. Polym. J. 20, 383 (1988).
- 17.- S. J. Havens y P. M. Hergenrother, J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 22, 3011 (1984).
- 18.- B. Delfort, G. Lucotte y L. Cormier, J. Polym. Sci. A Polym. Chem. 28, 2451 (1990).
- 19.- R. Kellman y C. S. Marvel, J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 14, 2033 (1976).

- 20.- P. M. Hergenrother, "Acetylene-Containing Precursor Polymers", *J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem.* C19 (1), 1 (1980).
- 21.- J. Preston, "Aromatic Polyamide Fibers" en *Encyclopedia of Polymer Sci. Tech.*, H. F. Mark y N. M. Bikales, eds. Interscience. Vol. sup. 2, 84, New York, (1977).
- 22.- P. W. Morgan, *Macromolecules* 10, 1381 (1977).
- 23.- R. May, "Polyetheretherketones" *Encyclopedia of Polymer Sci. Eng.*, H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Oberberger, G. Menges y J. I. Kroschwitz, eds. Interscience. Vol. 12, 313, New York, (1988).
- 24.- P. A. Staniland, "Poly(etherketone)s", en *Comprehensive Polym. Sci.*, G. C. Eastmond, A. Ledwith, S. Russo y P. Sigwalt, eds. Pergamon. Vol. 5, 483, Oxford, (1989).
- 25.- F. L. Hedberg, M. R. Unroe, P. M. Lindley y M. E. Hunsaker, *Polym. Preprints* 24(1), 153 (1983).
- 26.- P. M. Hergenrother, "Acetylene-Terminated Prepolymers" en *Encyclopedia of Polymer Sci. Eng.*, H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Oberberger, G. Menges y J. I. Kroschwitz, eds. Interscience. Vol. 1, 61, New York, (1988).
- 27.- M. Acevedo. Tesis Doctoral. Univ. Comp. Madrid. (1989).
- 28.- T. C. Sanddreczki y C. Y-C. Lee, *Polym. Preprints* 23(2), 185 (1982).
- 29.- S. Amdur, A. T. Y. Cheng, C. J. Wong, P. Ehrlich y R. A. Allenderfer, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 16, 1407 (1978).
- 30.- R. Satgurunathan, "Interpenetrating Polymer Networks", *RAPRA Rev. Rep. Pergamon.* 1(2), Oxford, (1987).
- 31.- A. H. Egli, L. L. King y T. L. St. Clair, *Procc. 18 Int. SAMPE Tech. Conf.* 440 (1986).
- 32.- T. Pascal, R. Mercier y B. Sillion, *Polymer* 31, 78 (1990).
- 33.- N. A. J. Platzer, ed. "Copolymers, Polyblends and Composites", *Adv. Chem. Series*, No 142. Am. Chem. Soc., Washington, (1975).
- 34.- J.P. Critchley, G. J. Knight y W. W. Wright, "Heat-Resistant Polymers", Plenum, 173, New York, (1983).
- 35.- R. B. Prime y J. C. Seferis, *Polymer Letters* 24, 641 (1986).

- 36.- R. E. Rigby, "Polyetheretherketones" en "Engineering Thermoplastics", Dekker, 299, New York, (1985).
- 37.- C. M. Tung y P. J. Dynes, *J. Appl. Polym. Sci.* **33**, 505 (1987).
- 38.- K. J. Dahl, Pat. U. S. 3953400 (1976). *Chem. Abs.* **85**, 64968 (1976).
- 39.- M. I. Litter y C. S. Marvel, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **23**, 2205 (1985).
- 40.- S. S. Labana, ed. "Chemical Properties of Cross-linked Polymers" Academic Press. Orlando, 107 (1977).
- 41.- R. J. Angelo, R. Darms y R. D. Wysong (Du Pont Ltd.) Pat. U. S. 3767620 (1973). *Chem. Abs.* **79**, 67280 (1973).
- 42.- T. E. Ahwood, P. C. Dawson, J. L. Freeman, L. R. J. Hoy, J. B. Rose y P. A. Staniland, *Polymer J.* **22**, 1096 (1981).
- 43.- K. S. J. Lau, W. J. Kelleghan, R. H. Boschan y N. Bilow, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **21**, 3009 (1983).
- 44.- A. Onopchenko, E. T. Sabourin y Ch. M. Selwitz, "Catalysis of Organic Reactions" J. R. Kosak ed. 13, 265 (1984).
- 45.- F. W. Harris, A. Pamidimukkala, R. Gupta, S. Das, T. Wu y G. Mouk, *Polym. Preprints* **24**(2), 324 (1983).
- 46.- S. J. Havens y P. M. Hergenrother, *Polym. Preprints* **24**(2), 16 (1983).
- 47.- A. Mantecón, M. Bartholin, J. Garapón y B. Sillion, *Makromol. Chem.* **191**, 749 (1990).
- 48.- E. T. Sabourin y A. Onopchenko, *J. Org. Chem.* **48**, 5135 (1983).
- 49.- J. Walker, *J. Chem. Soc.* 347 (1942).
- 50.- W. B. Austin, N. Bilow, W. J. Kelleghan y K. S. J. Lau, *J. Org. Chem.* **46**, 2280 (1981).
- 51.- M. Shamma y H. R. Rodriguez, *Tetrahearon*, **24**, 6583 (1968).
- 52.- G. J. Corey y G. H. Posner, *J.A.C.S.*, **90**, 5616 (1968).
- 53.- M. D. Sefcik, E. O. Stejskal, R. A. Mckay y J. Sheefer, *Macromolecules*, **12**, 423 (1979).
- 54.- M. Veda y M. Sato, *Macromolecules*, **20**, 2675 (1987).
- 55.- J. Preston, "Aromatic Polyamides" en *Encyclopedia of Polymer Sci. Eng.*, H.

- F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overgerger, G. Menges y J. I. Kroschwitz, eds. Interscience. Vol. 11, 381, New York, (1989).
- 56.- P. M. Hergenrother, *Angew. Chem. Int.* **29**, 1262 (1990).
- 57.- J. Preston y J. Economy, eds. "High-Temperature and Flame-Resistant Fibers". Interscience. New York, (1973).
- 58.- H. H. Yang, "Aromatic High-Strength Fibers". Interscience. New York, (1989).
- 59.- H. Sumimoto y K. Hashimoto, *Adv. Polym. Sci.* **64**, 63 (1985).
- 60.- M. Tagayanagi y T. Katayose, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **19**, 1133 (1981).
- 61.- Y. P. Khane, E. M. Pearce, B. D. Forman y D. A. Bini, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **19**, 2799 (1981).
- 62.- V. Guidotti y N. J. Johnston, *Polym. Preprints* **15** (No 1), 570 (1974).
- 63.- R. S. Lenk y J. F. Kinstle, *J. Appl. Polym. Sci.* **21**, 1469 (1977).
- 64.- J. de Abajo y E. de Santos, *Angew. Makromol. Chem.* **111**, 17 (1983).
- 65.- J. de Abajo, E. Guijarro, F. J. Serna y J. G. de la Campa, *J. Polym. Sci. A. Polym. Chem.* **24**, 483 (1986).
- 66.- B. A. Reinhardt, G. A. Loughran y F. E. Arnold, *Polymer. Sci. Tech.* **25**, 29 (1984).
- 67.- G. A. Loughran y F. E. Arnold, *Polym. Preprints* **21**(1), 199 (1980).
- 68.- T. D. Greenwood, D. M. Armistead, J. F. Wolfe, A. K. St. Clair, T. L. St. Clair y J. D. Barrick, *Polymer* **23**, 621 (1979).
- 69.- S. Era, M. Shitara, K. Nanumi, F. Shoji y H. Kohkame. *ACS Organic Coating and Plastics Chem.* **40** (1), 909 (1979).
- 70.- J. M. Barton, I. Hanerton, J. B. Rose y D. Warner, *Polymer* **32**, 358 (1991).
- 71.- O. E. Snider y R. J. Richardson, "Polyamide Fibers" en *Encyclopedia of Polymer Sci. Tech.*, H. F. Mark, N. G. Gaylord y N. M. Bikales, eds. Interscience. Vol. 12, 347, New York, (1969).
- 72.- H. G. Elias y F. Vohwinkel, "New Commercial Polymers", Gordon&Breach, 283, New York, (1977).

- 73.- R. B. Prime, "Thermosets" en "Thermal Characterization of Polymer Materials", E. A. Turi, ed. Academic Press. 435, New York, (1981).
- 74.- J. K. Gillham, "Curing" en Encyclopedia of Polym. Sci. Eng., H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger y G. Menges, eds. Interscience. Vol. 4, 519, New York, (1986).
- 75.- J. M. Pickard, E. G. Jones y I. J. Goldfarb, *Macromolecules* **12**, 895 (1979).
- 76.- A. V. Khabenko y S. A. Dolmatov, *J. Thermal Anal.* **36**, 45 (1990).
- 77.- S. Sourour y M. R. Kamal, *Thermochim. Acta* **14**, 41 (1976).
- 78.- T. Ozawa, *J. Therm. Anal.* **2**, 301 (1970).
- 79.- H. E. Kissinger, *Anal. Chem.* **29**, 1702 (1957).
- 80.- D. H. Kaelble y E. H. Cirlin, *J. Polym. Sci.* **C35**, 79 (1971).
- 81.- L. W. Crane, P. J. Dynes y D. H. Kaelble, *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.* **11**, 533 (1973).
- 82.- J. M. Barton, *J. Macromol. Sci. Chem.* **A8(1)**, 53 (1974).
- 83.- J. M. Barton, "Polymer Characterization by Thermal Methods of Analysis", *J. Chem. ed. Dekker*, **25**, New York, (1974).
- 84.- P. M. Hergenrother, G. F. Sykes y P. R. Young, *J. Heterocyclic Chem.* **13**, 993 (1976).
- 85.- R. F. Kovar, G. F. L. Ehlers y F. E. Arnold, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **15**, 1081 (1977).
- 86.- P. M. Lindley, L. G. Picklesimer, B. Evans, F. E. Arnold y J. J. Kana, "Reactive Oligomers", *ACS Symp. Series 282. ACS.* **31**, Washington, (1985).
- 87.- F. W. Harris y K. Sridhar, "Reactive Oligomers", *ACS Symp. Series 282. ACS.* **81**, Washigton, (1985).
- 88.- R. A. Pater, *SAMPE J.* **26**, 19 (1990).
- 89.- A. L. Landis y A. B. Naselov, "High Temperature Polymer Matrix Composites". *Noyes Data. Park Ridge, N. J.* **11** (1987).
- 90.- T. L. St. Clair, "High Temperature Polymer Matrix Composite". *Noyes Data. Park Ridge, N. J.* **35** (1987).
- 91.- J. A. Manson y L. H. Sperling, "Polymer Blends and Composites". *Plenum. New York*, (1976).

- 92.- S. L. Cooper y G. M. Estes, "Multiphase Polymers", Adv. Chem. Ser. 176, (1979).
- 93.- R. Satgurunathan, "Interpenetrating Polymer Networks". Pergamon. Oxford, (1987).
- 94.- T. Pascal, R. Mercier y B. Sillion, Polymer 30, 739 (1989).
- 95.- A. H. Egli, L. L. King y T. L. St. Clair, 18 Int. SAMPE Tech. Conference, Octubre (1986).
- 96.- A. O. Hanky y T. L. St. Clair, SAMPE J. Jul/Ag. 40, (1985).
- 97.- S. Yu, O. P. Lipatov, G. P. Grigoreva, G. P. Kovernik, V. V. Shilov y L. M. Sergeyeva, Makromol. Chem. 186, 1401 (1985).
- 98.- L. H. Sperling, Polymer Eng. Sci. 25, 517 (1985).
- 99.- S. S. Shyn y D. S. Chem, J. Appl. Polym. Sci. 34, 2151 (1987).
- 100.- S. C. Kim, D. Klempner, K. C. Frisch, H. L. Frisch y H. Piradella, Polymer Eng. Sci. 19, 173 (1975).
- 101.- R. E. Touhsaent, D. A. Thomas y L. H. Sperling, J. Polym. Sci. C46, 175 (1974).
- 102.- K. L. Kmittal. ed. "Polyimides. Synthesis, Characterization and Applications". Plenum. New York, (1984).