

DEPARTAMENT D'ENGINYERIA QUIMICA

ESCOLA TECNICA SUPERIOR D'ENGINYERS INDUSTRIALS DE BARCELONA

UNIVERSITAT POLITECNICA DE CATALUNYA

SINTESIS Y CARACTERIZACION DE

DE POLIAMIDAS DERIVADAS

DEL ACIDO TARTARICO

Memoria presentada por Jordi Bou Serra para
optar al grado de Doctor en Ciencias Químicas

Trabajo realizado en el Departament d'Enginyeria Química de la UPC
bajo la dirección del Dr. Sebastián Muñoz Guerra

Barcelona, Mayo de 1994

Agraïments

Voldria agrair en primer lloc al Dr. Sebastián Muñoz Guerra per la direcció d'aquest treball. D'ell he après moltes coses, m'ha ensenyat a avaluar els resultats, a dissenyar experiències i, el més important, m'ha format com a científic i com a professor.

En segon lloc voldria agrair al Dr. Alfonso Rodríguez Galán totes les estones de companyia al laboratori, les discussions sobre procediments químics, les alegries i les penes sobre els resultats obtinguts, l'adquisició i muntatge de material de laboratori, en fi ell ha estat qui m'ha obert el camí per a la realització pràctica de la Química de polímers.

En tercer lloc voldria agrair la companyonia del meus amics de laboratori: La Montse, l'Iñaki, la Marta, el Pancho i tots els altres que han passat, o encara hi son, a la nostre unitat d'investigació.

També voldria agrair la paciència del Dr. Joan A. Subirana per utilitzar els aparells i l'espai del seu grup de recerca, així com robar una mica de temps als companys de la unitat de Tecnologia Química Especial, en particular al Dr. Jordi Puiggall i a la Juana Eva.

Agrair la feina ben feta de la Pilar Santaliestra del Servei de Microanàlisi del CID (CSIC) de Barcelona, de la Dra. Núria Ferrer del Servei d'Espectroscòpia de la Universitat de Barcelona, del Dr. Miquel Feliz del Servei de Ressonància Magnètica Nuclear de la Universitat de Barcelona, dels Drs. E. Giralt, M. Pons i a la Pilar Navarro del Departament de Química Orgànica de la Universitat de Barcelona.

Agrair l'ajuda del Dr. Xavier Ramis del Departament de Termologia de la Universitat Politècnica de Catalunya, dels Drs. A. Domard i J.M. Oraison de la Universitat Claude Bernard de Lyon, dels Drs. H. Sekiguchi i B. Coutin de la Universitat Pierre et Marie Curie de Paris i, molt especialment, dels Drs. Juan Galbis i Manuel Bueno del Departamento de Química Orgànica y Farmacéutica de la Universidad de Sevilla.

Per fi voldria donar una forta abraçada a la meva dona Ester i a la nostra filla Helena, elles han estat qui més han suportat les meves malhumorades degudes a la realització d'aquesta tesi i que m'han animat a seguir fins el final. També una forta abraçada als meus pares Juli i Consol, als meus germans, cunyats i futurs cunyats així com a la meva altre mare Marta. Voldria també pinzellar un petit record a en Francesc que ens va deixar fa tan poc.

Possiblement m'oblido de moltes altres persones que s'han guanyat el meu agraïment per haver aguantat les meves excentricitats, a totes elles, gràcies.

Es important indicar que la financiació concedida per la Comisión Interministerial de Ciencia y Tecnología (CICYT), en els seus projectes PA-86-0218-02 y MAT-90-0779-CO2-02, ha estat imprescindible per a la realització d'aquesta tesi doctoral.

CONTENIDO

CONTENIDO

I. INTRODUCCION	1
I.1.- LAS POLIAMIDAS	3
I.2.- OBJETIVOS	6
II. ANTECEDENTES	11
II.1.- POLIAMIDAS ESTEREOIRREGULARES Y OPTICAMENTE ACTIVAS	11
II.2.- POLIAMIDAS DERIVADAS DEL ACIDO TARTARICO	15
II.3.- METODOS DE SINTESIS	19
II.4.- ANTECEDENTES SOBRE LOS PRECURSORES DE LOS MONOMEROS	23
III. METODOS	25
III.1.- SINTESIS ORGANICA	25
III.2.- ANALISIS ELEMENTALES (AE)	27
III.3.- ESPECTROSCOPIA INFRARROJA (IR)	27
III.4.- ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR (RMN)	29
III.5.- CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)	30
III.6.- ANALISIS TERMICO DINAMOMECANICO (DTMA)	32
III.7.- ANALISIS TERMICO DIELECTRICO (DETA)	33
III.8.- ENSAYO DE TRACCION-DEFORMACION	34
III.9.- SOLUBILIDAD	35
III.10.- HIGROSCOPICIDAD	36
III.11.- ROTACION OPTICA ESPECIFICA [α]	37
III.12.- DICROISMO CIRCULAR (CD)	39
III.13.- OBSERVACION DE ESFERULITAS. MICROSCOPIA OPTICA DE POLARIZACION	40
III.14.- FORMACION DE FILMS	41
III.15.- FORMACION DE FIBRAS	42

III.16.- PESOS MOLECULARES DE POLIMEROS	43
III.17.- VISCOSIMETRIA $[\eta]$	44
III.18.- DIFUSION DE LA LUZ (LS)	45
III.19.- CROMATOGRAFIA DE PERMEABILIDAD EN GEL (GPC o SEC)	47
III.19.1.- Fraccionamiento y GPC	47
III.19.2.- Teoría de la GPC	50
III.19.3.- Equipamiento	54
III.19.4.- Tratamiento de datos	56
III.19.5.- Otros aspectos de la GPC	58
III.19.6.- Aplicación de la GPC a poliamidas	59
III.19.7.- Preparación de N-trifluoroacetil derivados de las poliamidas PxDMLT para GPC	64
IV. RESULTADOS Y DISCUSION	67
IV.1.- POLIAMIDAS PxDMMLT Y PxDMMDT	67
IV.1.1.- Síntesis y caracterización de los monómeros	69
IV.1.1.1.- Experimental	69
IV.1.1.2.- Discusión	74
IV.1.2.- Síntesis y caracterización de las poliamidas PxDMMLT y PxDMMDT	77
IV.1.2.1.- Policondensaciones	77
IV.1.2.1.1.- Experimental	77
IV.1.2.1.2.- Discusión de las polimerizaciones y mecanismo de reacción	80
IV.1.2.2.- Análisis elementales	84
IV.1.2.3.- Espectroscopía infrarroja	86
IV.1.2.4.- Espectroscopía de ^1H -RMN	91
IV.1.2.5.- Espectroscopía de ^{13}C -RMN	96
IV.1.2.6.- Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	98
IV.1.2.7.- Pesos moleculares	104
IV.1.2.7.1.- Viscosimetría	106
IV.1.2.7.2.- Cromatografía de permeabilidad en gel	108
IV.1.2.7.3.- Difusión de la luz	110

IV.2.2.4.- Espectroscopía de ¹ H-RMN	176
IV.2.2.5.- Espectroscopía de ¹³ C-RMN	181
IV.2.2.6.- Calorimetría diferencia de barrido (DSC)	184
IV.2.2.8.- Propiedades quiroópticas	189
IV.2.2.8.1.- Rotación óptica específica	189
IV.2.2.8.2.- Dicroísmo circular	190
IV.2.2.9.- Cristalización y formación de esferulitas	193
IV.2.2.10.- Formación de films y fibras	194
IV.3.- POLIAMIDAS PALL Y PALD	195
IV.3.1.- Policondensaciones	195
IV.3.1.1.- Experimental	197
IV.3.1.2.- Discusión	198
IV.3.2.- Análisis elementales	198
IV.3.3.- Espectroscopía infrarroja	199
IV.3.4.- Espectroscopía de ¹ H-RMN	201
IV.3.5.- Espectroscopía de ¹³ C-RMN	204
IV.3.6.- Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	205
IV.3.7.- Propiedades químicas. Solubilidad	208
IV.3.8.- Propiedades quiroópticas	209
IV.3.8.1.- Rotación óptica específica	209
IV.3.8.2.- Dicroísmo circular	211
IV.3.9.- Cristalización y formación de esferulitas	213
IV.3.10.- Formación de films	213
IV.4.- POLIAMIDA PELYTA	215
IV.4.1.- Síntesis y caracterización de los monómeros	217
IV.4.1.1.- Experimental	217
IV.4.1.2.- Discusión	218
IV.4.2.- Síntesis y caracterización de la poliamida PELYTA	218
IV.4.2.1.- Policondensaciones	218
IV.4.2.1.1.- Experimental	218
IV.4.2.1.2.- Discusión de las polimerizaciones	219
IV.4.2.2.- Análisis elementales	220

IV.1.2.8.- Propiedades quiroópticas	113
IV.1.2.8.1.- Rotación óptica específica	113
IV.1.2.8.2.- Dicroísmo circular	117
IV.1.2.9.- Propiedades químicas	122
IV.1.2.9.1.- Solubilidad	122
IV.1.2.9.2.- Higroscopicidad	126
IV.1.2.10.- Propiedades mecánicas y dieléctricas de algunas poliamidas PxDMLT	129
IV.1.2.10.1.- Análisis térmico dinamomecánico (DMTA)	129
IV.1.2.10.2.- Análisis térmico dieléctrico (DETA)	136
IV.1.2.10.3.- Curvas tracción-deformación	139
IV.1.2.11.- Cristalización y formación de esferulitas	140
IV.1.2.12.- Formación de films y fibras	146
IV.1.3.- Racematos PxDMRT	147
IV.1.3.1.- Preparación de los racematos PxDMRT	147
IV.1.3.2.- Espectroscopía infrarroja	148
IV.1.3.3.- Espectroscopía de RMN	149
IV.1.3.4.- Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	151
IV.1.3.5.- Propiedades químicas. Solubilidad	155
IV.1.3.6.- Propiedades quiroópticas. Rotación óptica específica	156
IV.1.3.7.- Formación de esferulitas	157
IV.1.3.8.- Observaciones estructurales	157
IV.2.- POLIAMIDAS PDMLBy	159
IV.2.1.- Síntesis y caracterización de los monómeros	161
IV.2.1.1.- Experimental	161
IV.2.1.2.- Discusión	167
IV.2.2.- Síntesis y caracterización de las poliamidas PDMLBy	168
IV.2.2.1.- Policondensaciones	168
IV.2.2.1.1.- Experimental	168
IV.2.2.1.2.- Discusión y mecanismo de reacción	169
IV.2.2.2.- Análisis elementales	172
IV.2.2.3.- Espectroscopía infrarroja	172

IV.4.2.3.- Espectroscopía infrarroja	221
IV.4.2.4.- Espectroscopía de ¹ H-RMN	222
IV.4.2.5.- Espectroscopía de ¹ H-RMN en dos dimensiones	224
IV.4.2.6.- Espectroscopía de ¹³ C-RMN	225
IV.4.2.7.- Estereorregularidad de la poliamida PELYTA	228
IV.4.2.7.1.- Compuestos modelo	229
IV.4.2.7.1.1.- Síntesis de los compuestos modelo	232
IV.4.2.7.2.- Análisis de las señales de espectroscopía de ¹³ C-RMN de los compuestos modelo y comparación con las de la poliamida PELYTA	235
IV.4.2.8.- Calorimetría diferencia de barrido (DSC)	240
IV.4.2.9.- Pesos moleculares	241
IV.4.2.10.- Solubilidad	241
IV.4.2.11.- Propiedades quiroópticas. Rotación óptica específica y dicroísmo circular	242
IV.4.2.12.- Formación de films y fibras	243

V. CONCLUSIONES 245

VI. ANEXOS 249

ANEXO 1. ESPECTROS DE INFRARROJO (IR)

(Poliamidas PxDMLT, PxDMDT, PxDMRT y PDMLBy)	249
--	-----

ANEXO 2. ESPECTROS DE ¹H-RMN

(Poliamidas PxDMLT, PxDMDT, PxDMRT y PDMLBy)	260
--	-----

ANEXO 3. ESPECTROS DE ¹³C-RMN

(Poliamidas PxDMLT, PxDMDT, PxDMRT y PDMLBy)	272
--	-----

ANEXO 4. TERMOGRAMAS DE DSC

(Poliamidas PxDMLT, PxDMDT, PxDMRT y PDMLBy)	283
--	-----

ANEXO 5. CROMATOGRAMAS DE GPC

(Poliamidas PxDMLT)	296
-------------------------------	-----

ANEXO 6. ESPECTROS DE DICROISMO CIRCULAR (CD)

(Poliamidas PxDMLT, PxDMDT y PDMLBy)	307
--	-----

ANEXO 7. TERMOMECANOGRAMAS DE DMTA	
(Poliamidas P6DMLT, P9DMLT y P12DMLT)	317
ANEXO 8. TERMODIELECTROGRAMAS DE DETA	
(Poliamidas P6DMLT, P9DMLT y P12DMLT)	327
VII. BIBLIOGRAFIA	333

Figura de la portada:

Esferulitas de la poliamida P9DMLT según se aprecian en un microscopio óptico de polarización. Fueron crecidas por evaporación del disolvente de una disolución de este polímero en ácido fórmico.

INTRODUCCION

I. INTRODUCCION

El desarrollo de nuevos polímeros con altas prestaciones tecnológicas es actualmente una de las áreas de investigación más destacada de la ciencia de materiales. Los materiales poliméricos tienen una amplia incidencia en muchos aspectos de la vida moderna, como es el caso de los plásticos o las fibras.

La preparación de polímeros con buenas propiedades mecánicas sigue cuatro tendencias principales: Una es el desarrollo de polímeros cristalinos y estereorregulares, de los que se conoce muy bien su relación estructura-propiedades y sobre los cuales puede efectuarse un control de su cristalinidad para modificar su comportamiento; una opción particularmente interesante dentro de esta tendencia es la investigación de polímeros ópticamente activos. La segunda consiste en la preparación de polímeros con una estructura molecular rígida que obligue a las cadenas poliméricas a colocarse muy ordenadamente, lo que concede al material unas particularidades especiales; un ejemplo de estos polímeros son los cristales líquidos. La tercera se basa en la mezcla inteligente de polímeros para dar lo que se conoce como "blends", consiguiéndose materiales con nuevas peculiaridades por combinación de las propiedades de cada componente. La cuarta tendencia reside en la adición a los materiales plásticos de otro tipo de productos, para dar lo que se conoce como materiales compuestos o "composites". En estos materiales se aprovecha sinérgicamente las propiedades del producto plástico con las del producto no plástico; un ejemplo muy común son los plásticos reforzados con fibra de vidrio.

Por otra parte, es sabido que las fuerzas de interacción intermoleculares conceden a los materiales orgánicos muy distintas propiedades según del tipo que sean. Así, las fuerzas de cohesión intensas como son las atracciones eléctricas de tipo iónico o los puentes de hidrógeno confieren a los polímeros muy buenas características mecánicas y térmicas. Ello es debido a la dificultad que tienen sus moléculas a separarse ya que están

tenazmente unidas por tales interacciones.

Actualmente, ha cobrado gran importancia el desarrollo de materiales biodegradables y biocompatibles. Esto es debido a la fuerte demanda existente por parte de la medicina de nuevos productos de mejoradas prestaciones para aplicaciones quirúrgicas, o como sustitutivos de tejidos rígidos o blandos de nuestro organismo. Asimismo, la conciencia ecológica existente en todo el planeta exige la utilización de materiales de bajo impacto ambiental (biodegradables). Para esta última finalidad, la mayor parte de las investigaciones se encaminan hacia el desarrollo de polímeros preparados a partir de productos naturales, ya sean prótidos, lípidos o carbohidratos. De estos tres, los más abundantes son los carbohidratos, compuestos de los que se conoce muy bien sus propiedades químicas, que proceden fundamentalmente del reino vegetal y que se comercializan muchos de ellos a gran escala.

Vistas las tendencias de investigación que se siguen en el campo de materiales poliméricos se decidió iniciar un proyecto de desarrollo de nuevos polímeros biodegradables derivados de productos naturales con posibilidades de aplicación en biomedicina, en particular para aquellos usos que requieran buenas propiedades mecánicas y térmicas.

Así se buscó una familia de polímeros que cumplieran todas o algunas de las propiedades citadas. Se escogieron las poliamidas. En nuestro Departamento hace ya varios años que se investigan las poliamidas, por lo que el conocimiento que se tiene de estos polímeros es amplio y seguir con esta línea ofrece numerosas posibilidades de interés. Muchas de sus características son las apropiadas para ser polímeros de buenas propiedades: Son polímeros cristalinos, sus moléculas están fuertemente unidas por puentes de hidrógeno y se dispone métodos de síntesis bien establecidos.

Para el desarrollo de poliamidas con posibles propiedades biomédicas y/o biodegradables se decidió llevar a cabo su preparación a partir de derivados de

carbohidratos (en nuestro Departamento ya se habían preparado algunas derivadas de aminoácidos naturales), ya que las poliamidas comerciales se fabrican con derivados del petróleo y su biocompatibilidad o biodegradabilidad no es del todo satisfactoria. De entre los numerosos carbohidratos existentes en la naturaleza en gran proporción se escogió el ácido tartárico: Este es un diácido que se extrae industrialmente de la uva, es apto para fabricar poliamidas XY, posee una configuración compatible con la adopción de estructuras estereorregulares y es bien conocida su atoxicidad.

El propósito quedó por tanto definido como la síntesis, preparación, caracterización y estudio de las propiedades de poliamidas ópticamente activas derivadas del ácido tartárico. En este proyecto trabajan en la actualidad varias personas y los primeros resultados se detallan en esta memoria.

I.1.- LAS POLIAMIDAS

Las poliamidas son polímeros orgánicos caracterizados por la existencia del grupo amida en la cadena polimérica. Son especialmente versátiles debido a su facilidad de síntesis y gozan de excepcionales propiedades mecánicas y térmicas.

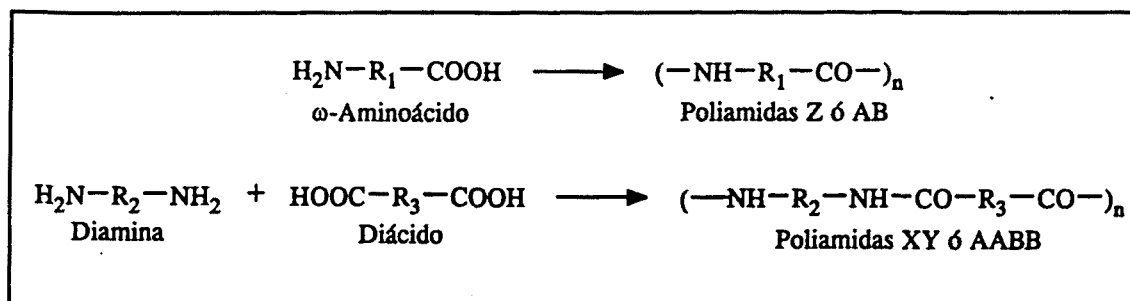


Figura 1. Tipos de poliamidas.

Son polímeros de policondensación y su preparación sigue dos vías principales: Las realizadas a partir de un solo monómero (aminoácido o alguno de sus derivados),

denominadas poliamidas Z o también poliamidas AB; y las realizadas a partir de dos comonómeros, una diamina y un diácido (o alguno de sus derivados), conocidas como poliamidas XY o poliamidas AABB (Figura 1). Para poliamidas alifáticas o de cadena lineal, las letras Z, X e Y corresponden al número de carbonos (incluidos los carbonilos) de la cadena principal del monómero del aminoácido, diamina y diácido respectivamente. Las poliamidas alifáticas se llaman también nylons o nailones debido a que las primeras poliamidas que se comercializaron, hace ya 50 años, se popularizaron con este nombre. Para poliamidas no lineales (monómeros con anillos aromáticos, por ejemplo) las letras Z, X e Y se sustituyen por otras letras mayúsculas, que corresponden a las iniciales del monómero utilizado, por ejemplo una T para poliamidas derivadas del ácido tereftálico.

Un tipo especial de poliamidas son las proteínas y los polipéptidos. Estas sustancias pueden considerarse como derivados naturales del nylon 2 conteniendo grupos laterales varios. Esta constitución determina unas características tan particulares que suelen situarse en un marco de estudio distinto al de las poliamidas comerciales.

Las propiedades de las poliamidas vienen marcadas por la concentración de grupos amida, fuertemente polares, en el seno de unidades apolares, como pueden ser grupos alifáticos o aromáticos. Esta relación influye directamente en las fuerzas de cohesión entre las moléculas de la poliamida, y en particular en la fase cristalina del polímero que se forma al solidificar. Aquellas modificaciones del diseño molecular que implican la incorporación de grupos rígidos o polares, ramificaciones, etc..., forma parte de la investigación de nuevas poliamidas con propiedades especiales.

En la **Tabla 1** se recogen algunas poliamidas representativas, destacando algunas propiedades de cada polímero.

Tabla 1. Propiedades de algunas poliamidas representativas.

Poliamida	Punto de fusión (°C)	Densidad g/cm ³	Absorción humedad (%)	Observaciones
Nylon 46	295	1.18	12	Alifática (XY)
Nylon 66	250	1.15	8	Alifática (XY)
Nylon 610	225	1.10	3	Alifática (XY)
Nylon 6	220	1.15	8	Alifática (Z)
Nylon 11	190	1.04	2.8	Alifática (Z)
Nylon 12	180	1.01	2.7	Alifática (Z)
Kevlar	>500	1.51	-	Aromática
Trogamid T	-	1.12	3	Ramificada, amorfa
Pebax 62	200	1.10	6.5	Polieteramida
Seda	-	1.25	18	Proteína

I.2.- OBJETIVOS

El objetivo general de este trabajo es la preparación, caracterización y evaluación de propiedades de poliamidas derivadas del ácido tartárico, con posibilidades de utilización como polímeros biomédicos biodegradables en prestaciones que requieran un buen comportamiento mecánico.

La preparación de estas poliamidas exige en primer lugar una protección adecuada de los hidroxilos instalados en los carbonos 2 y 3 del ácido tartárico. La elección de la protección debe ser tal que las posibilidades conformacionales de la poliamida no estén excesivamente controladas por una estructura rígida del monómero, sino que permitiera cierta libertad de movimientos para adoptar modelos cristalinos parecidos a los de las poliamidas alifáticas y así obtener propiedades similares. Así, por ejemplo, una protección cíclica tipo acetálica (muy corriente en glicoles) obligaría al polímero a tomar una estructura demasiado definida. Con grupos protectores muy voluminosos el resultado sería parecido. Por otra parte una protección lábil podría interferir en la reacción de polimerización y dar polímeros de bajo peso molecular; esto puede suceder, por ejemplo, esterificando los hidroxilos.

La protección de los hidroxilos que hemos considerado como más conveniente es la tipo éter metílico: Este grupo es poco reactivo y es pequeño, con lo que el polímero tendría la suficiente libertad de movimientos para instalarse lo más cómodamente posible. Así pues, nuestro monómero será el ácido di-O-metil-L-tartárico (nombre IUPAC, ácido (2*R*,3*R*)-2,3-dimetoxi-butanodioico) (Figura 2) que puede polimerizarse por condensación con diaminas para dar poliamidas XY.

De la misma forma que se propone la síntesis del ácido di-O-metil-L-tartárico, puede considerarse la preparación de su enantiómero, el ácido di-O-metil-D-tartárico. La ruta sintética sería la misma y, tras policondensarlo con diaminas, daría poliamidas enantiómeras a las anteriores.

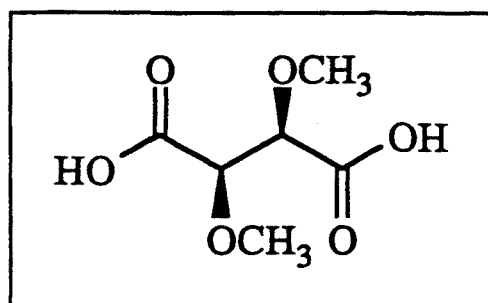


Fig. 2. Acido di-O-metil-L-tartárico.

Las poliamidas que se pretenden preparar serán alifáticas. Los comonómeros que se emplearán para policondensar serán α,ω -alcanodiaminas lineales para obtener poliamidas derivadas del ácido di-O-metil-tartárico, L o D. Dada la influencia que la longitud del segmento polimetilénico de la diamina puede ejercer sobre las propiedades del polímero, se llevará a cabo una síntesis sistemática de poliamidas con un número de metilenos en la cadena diamínica entre 2 y 12. Una vez obtenidos los polímeros enantiómeros se prepararán las mezclas racémicas y se abordará el estudio de sus propiedades en comparación con las de las poliamidas quirales puras.

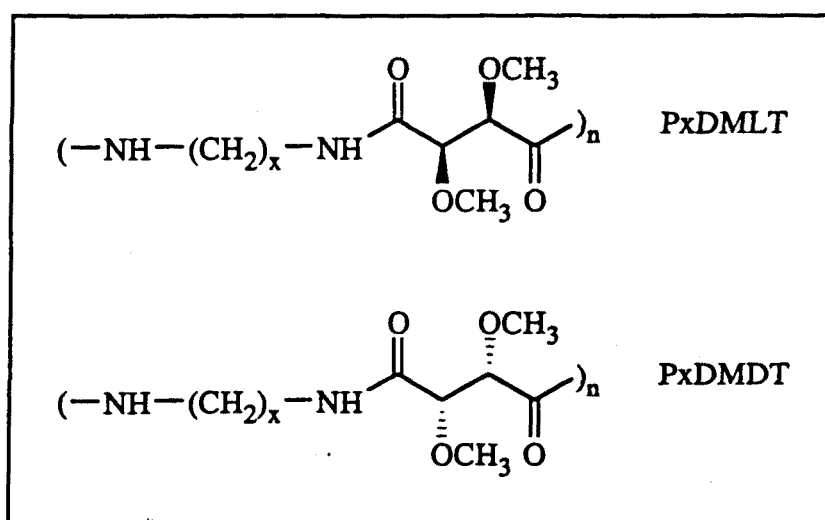


Figura 3. Poliamidas PxDMLT y PxDMDT.

A estas poliamidas (Figura 3) se le han dado las siglas PxDMLT, PxDMDT y

P_xDMRT, siendo "x" un número indicativo del total de carbonos de la cadena diamínica y "DMLT", "DMDT" y "DMRT" el acrónimo de "Di-O-Metil-Tartramida", según proceda del enantiómero L, D o de la mezcla Racémica.

También puede plantearse la utilización como monómero de una diamina que posea características configuracionales similares a las del ácido di-O-metil-L-tartárico y que, por lo tanto, pueda dar lugar a poliamidas estereorregulares en las que los centros quirales se sitúen en el segmento diamínico de la cadena. Manteniendo los centros quirales de la molécula del ácido L-tartárico puede realizarse una interconversión de grupo funcional de grupo carboxilo a amina. El resultado es la (2*S*,3*S*)-2,3-dimetoxi-1,4-butanodiamina (Figura 4). Este producto es, de hecho, un derivado del L-treitol, y que también podría nombrarse como 1,4-dideoxi-1,4-diamino-2,3-di-O-metil-L-treitol.

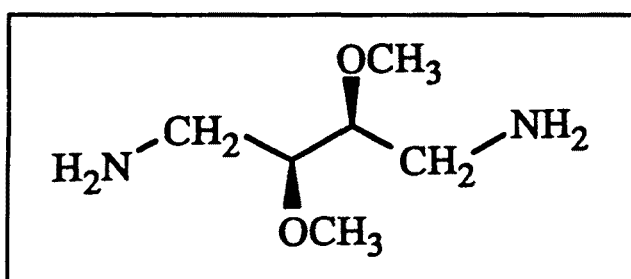


Fig. 4. (2*S*,3*S*)-2,3-dimetoxi-1,4-butanodiamina.

La policondensación de la (2*S*,3*S*)-2,3-dimetoxi-1,4-butanodiamina con diácidos alifáticos lineales de diferente longitud dará las poliamidas con siglas PDMLBy; siendo la "y" un número indicativo del total de carbonos de la cadena diacídica y "DMLB" el acrónimo de DiMetoxi-L-Butanodiamina (Figura 5), considerando que esta diamina posee una configuración L, tomando como base el sistema de formulación configuracional de los carbohidratos y como referencia el L-treitol.

Como intersección de los polímeros P_xDMLT (ó P_xDMDT) y PDMLBy se prepararán poliamidas derivadas de la (2*S*,3*S*)-2,3-dimetoxi-1,4-butanodiamina con el ácido di-O-

metil-L-tartárico o el ácido di-O-metil-D-tartárico, para obtener poliamidas "todo quiral". Estas politartramidas se denominarán PALL y PALD respectivamente (Figura 6), por analogía con las poliamidas XY (PA XY) y teniendo en cuenta la configuración de la diamina y del diácido.

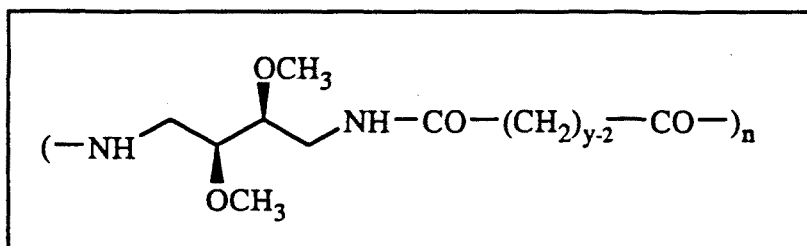


Figura 5. Poliamidas PDMLBy.

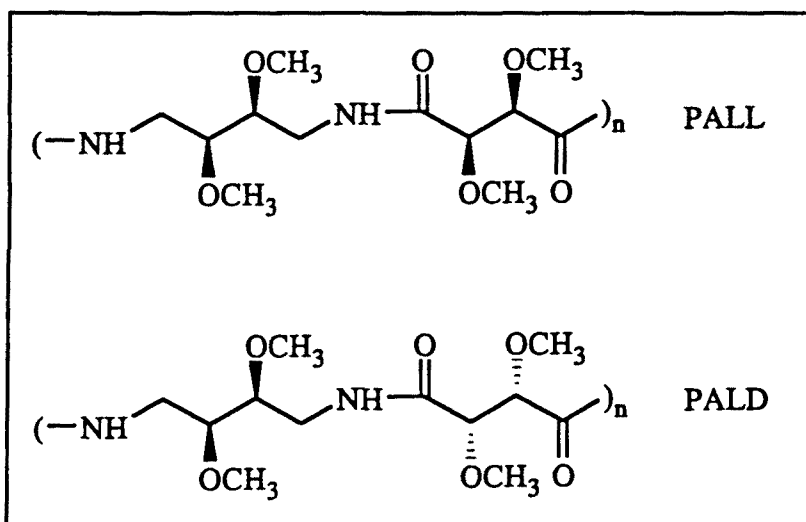


Figura 6. Poliamidas PALL y PALD.

Finalmente se sintetizará una poliamida a partir de dos comonómeros de origen natural. Para ello se propone la utilización de un derivado de un aminoácido: El éster etílico de la L-lisina. Esta diamina se policondensará con el ácido di-O-metil-L-tartárico y así se obtendrá una poliamida bautizada con la denominación PELYTA, donde "ELY" procede de la voz inglesa "Ethyl Lysine" y "TA" de di-O-metil-L-Tartramida (Figura 7).

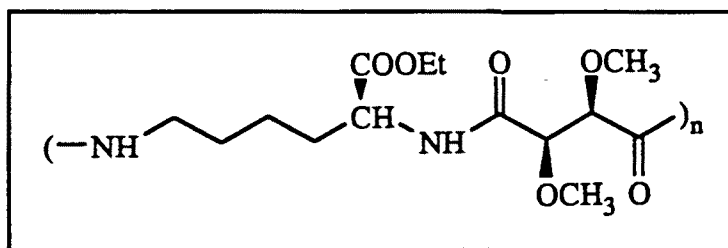


Figura 7. Poliamida PELYTA.

En resumen, los objetivos concretos que se proponen para la realización del presente trabajo son:

1º) **Poliamidas PxDMLT y PxDMDT.** Síntesis de los monómeros adecuados derivados del ácido tartárico y de diaminas alifáticas. Síntesis de las poliamidas por policondensación. Caracterización y estudio de las propiedades de estas poliamidas así como de sus mezclas racémicas.

2º) **Poliamidas PDMLBy.** Síntesis de los monómeros adecuados derivados de la (2*S*,3*S*)-2,3-dimetoxi-1,4-butanodiamina y de diácidos alifáticos. Síntesis de las poliamidas por policondensación. Caracterización y estudio de las propiedades de estas poliamidas.

3º) **Poliamidas PALL y PALD.** Síntesis, caracterización y estudio de algunas propiedades de estas poliamidas.

4º) **Poliamida PELYTA.** Síntesis de los monómeros, síntesis de la poliamida y caracterización de esta poliamida.

ANTECEDENTES

II. ANTECEDENTES

II.1.- POLIAMIDAS ESTEREOIRREGULARES Y OPTICAMENTE ACTIVAS

Es sabido que la inclusión estereorregular de centros quirales en las cadena de un polímero promueve la adopción de estructuras cristalinas, modificando las propiedades del polímero, tanto en disolución como en estado sólido. En efecto, el estudio de polímeros ópticamente activos es una de las vías más interesantes de investigación de la química macromolecular y sobre ello han aparecido ya algunas revisiones (1-7).

Sin considerar las conformaciones quirales, la preparación de poliamidas XY ópticamente activas exige que, al menos, uno de los dos comonómeros posea elementos quirales; para la obtención de poliamidas Z ópticamente activas, el aminoácido (el monómero) debe ser quiral. Se han descrito ya algunas poliamidas ópticamente activas, algunas derivadas de productos naturales y otras de reactivos de síntesis (1, 3-5, 8-17).

Sin embargo, para obtener polímeros de condensación lineales tipo XY ópticamente activos y estereorregulares, no sólo es necesario la existencia de elementos quirales, sino que además los monómeros, incluido el ópticamente activo, deben tener un eje de simetría C_2 (Figura 8). Esto es debido a que la orientación configuracional de los centros quirales se invierte en una condensación del monómero quiral asimétrico, cuando se incorpora reaccionando por un extremo de la cadena o por el otro (3).

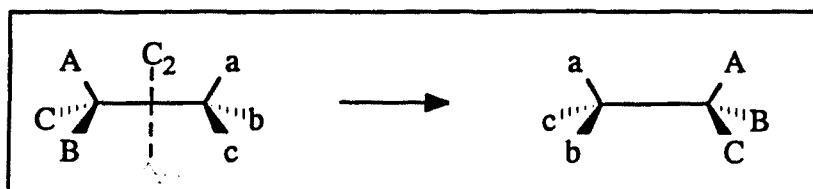


Figura 8. Simetría C_2 de las moléculas con dos centros quirales iguales.

Por ejemplo, se han sintetizado poliamidas XY derivadas de la lisina sin precaución (18) (Figura 9) o realizando previamente un premonómero quiral C_2 (19) (Figura 10).

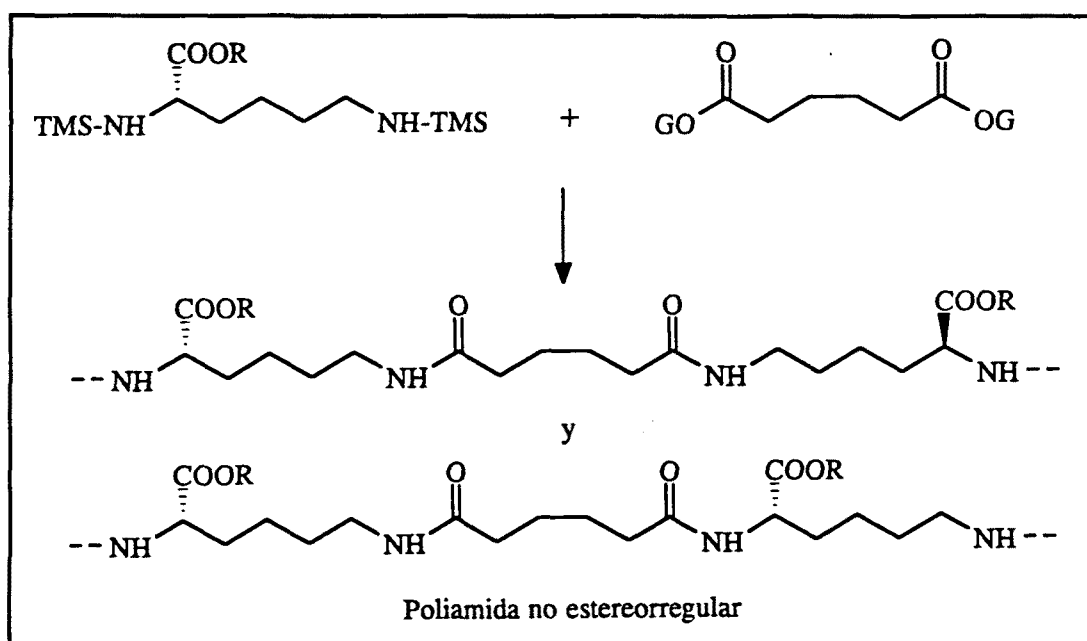


Fig. 9. Poliamidas no estereorregulares derivadas de lisina, según Katsarava (18).

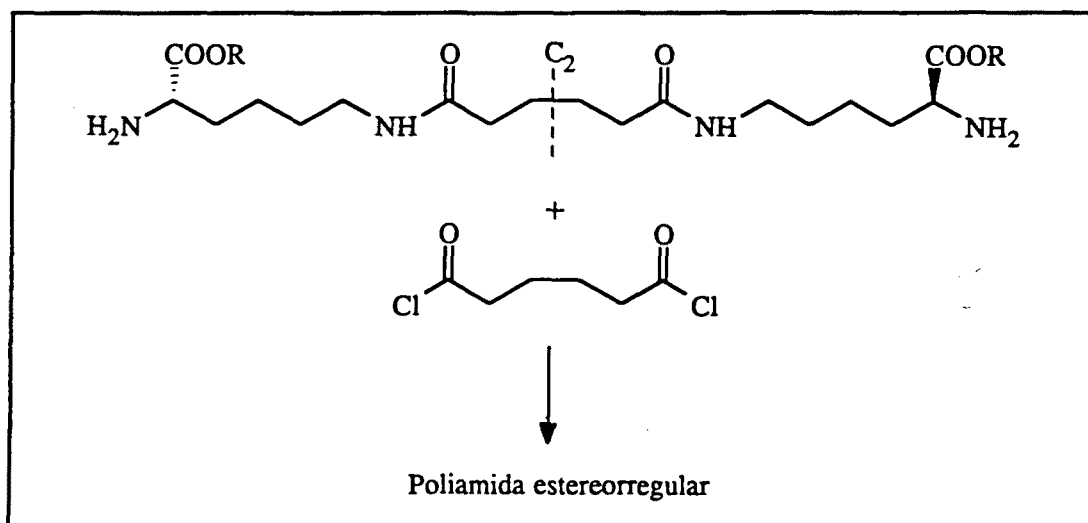


Fig. 10. Poliamidas estereorregulares derivadas de la lisina, según Saotome (19).

La mayoría de los monómeros ópticamente activos que permiten la síntesis de poliamidas XY ópticamente activas y estereorregulares poseen centros quirales. Otra opción para la realización de este tipo de poliamidas es la polimerización de monómeros con ejes quirales. Estos monómeros pueden sintetizarse con relativa facilidad con simetría C_2 , habiéndose descrito algunas poliamidas derivadas de compuestos naftalénicos (20-21).

Y en el aspecto conformacional puede preverse la obtención de poliamidas helicoidales monodireccionales. La coexistencia de los dos tipos de conformaciones helicoidales es muy habitual en polímeros (Figura 12), especialmente vinílicos. Asimismo se han descrito algunas poliamidas XY no ópticamente activas aunque sí helicoidales (22). Si la polimerización se realizara en condiciones enantioespecíficas quizás pudiera conseguirse actividad óptica, es decir, hélices levógiras o dextrógiras.

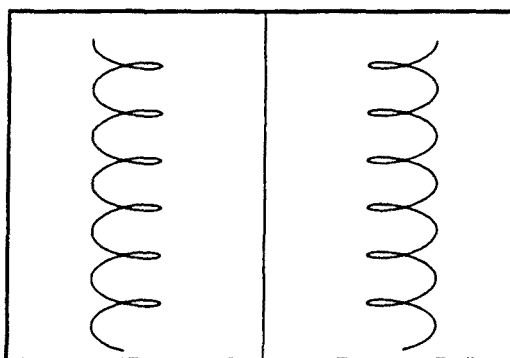


Fig. 12. Hélices dextrógira y levógira.

Las poliamidas tipo Z ópticamente activas son mucho más habituales y no requieren los condicionantes de las tipo XY. Pueden realizarse por condensación de aminoácidos o bien por apertura de lactamas. El ejemplo más común es de los polipéptidos (poli- α -aminoácidos) (23-25) aunque existen otras muchas derivadas de ω -aminoácidos (1,3-5). Mención especial merecen las poliamidas derivadas de ω -aminoácidos naturales (lisina, aspártico y glutámico), objeto de numerosos estudios debido a sus particulares propiedades (26-37).

II.2.- POLIAMIDAS DERIVADAS DEL ACIDO TARTARICO

Como se ha comentado anteriormente para la síntesis de polímeros de condensación tipo XY ópticamente activos, es necesario que por lo menos uno de los dos comonómeros sea quiral y que ambos tengan simetría C_2 . De entre los posibles compuestos que posean esta propiedad el ácido tartárico es el más común; se obtiene industrialmente y sus tres estereoisómeros (L, D ,*meso*) son fácilmente asequibles (Figura 13).

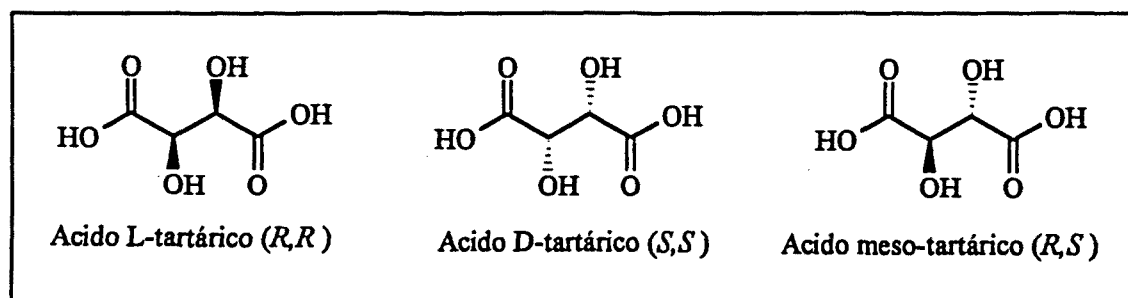


Figura 13. Estereoisómeros del ácido tartárico.

Es el diácido más sencillo con las características de simetría requeridas, y tiene la particularidad de ser natural y no tóxico, lo que podría favorecer la biocompatibilidad de los polímeros obtenidos.

Una opción similar pero algo más compleja es la preparación de monómeros derivados de monosacáridos (alditales o ácidos sacáricos) mediante modificaciones sintéticas sencillas. No obstante, sólo un número restringido de ellos cumple las condiciones de simetría y quiralidad, en concreto solamente aquellos con configuraciones *mano* o *ido*. El ácido tartárico es, de hecho, el ácido sacárico de la treosa. Como recurso alternativo se pueden utilizar métodos de síntesis orgánica asimétrica para la preparación de monómeros adecuados.

El ácido tartárico es un monómero especialmente versátil para la preparación de polímeros de condensación: Tomando como grupos funcionales reactivos los dos grupos

ácidos podrían generarse poliésteres (politartratos), poliamidas (politartramidas) u otros polímeros (Figura 14).

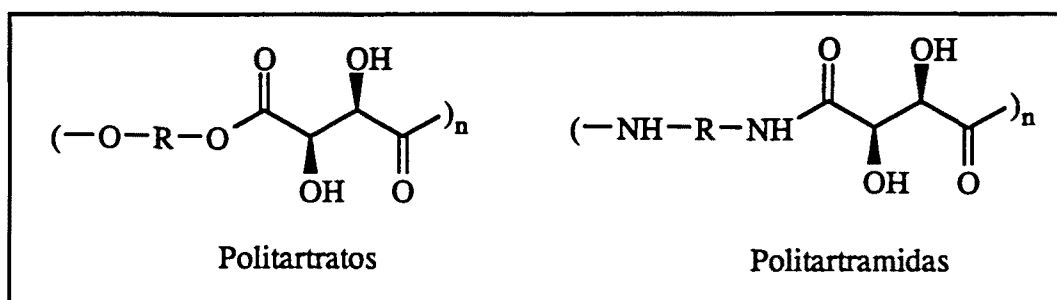


Figura 14. Poliésteres y poliamidas derivados del ácido L-tartárico, tomando los carboxilos como grupos reactivos para las polimerizaciones.

Pero si los grupos reactivos para las polimerizaciones fueran los hidroxilos podrían obtenerse otros poliésteres, poliéteres, poliuretanos y otros (Figura 15).

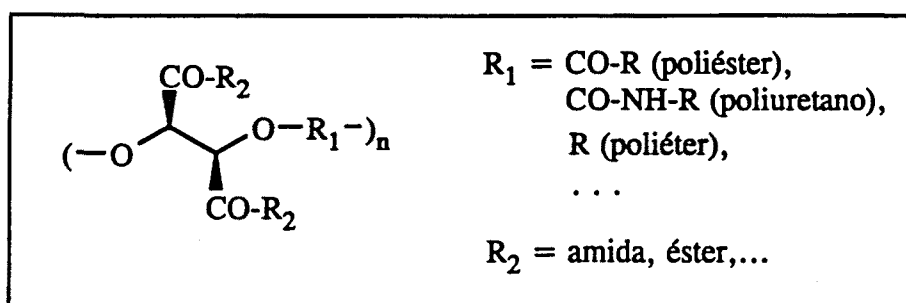


Figura 15. Polímeros del ácido L-tartárico tomando sus hidroxilos como grupos funcionales reactivos para polimerizaciones.

Debido a que pueden añadirse otros grupos funcionales (por ejemplo, dobles enlaces como ésteres vinílicos) la realización de otros polímeros de diferente constitución es igualmente posible (Figura 16).

Además puede variarse la hidrofiliidad introduciendo grupos más o menos polares en los grupos colgantes (Figura 17).

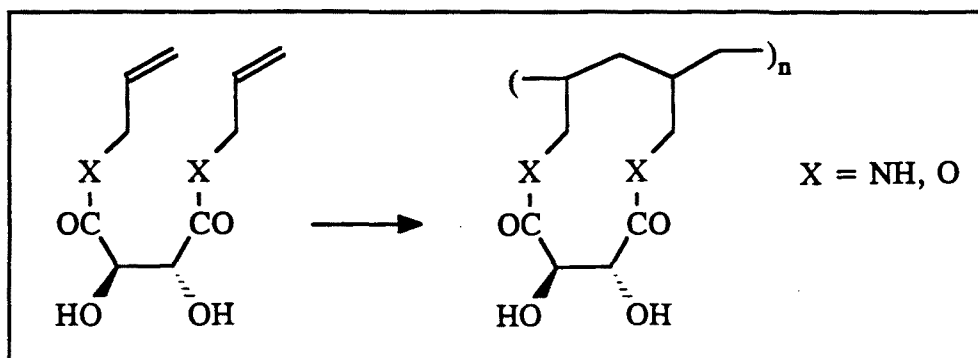


Figura 16. Polímeros aliflicos derivados del ácido L-tartárico.

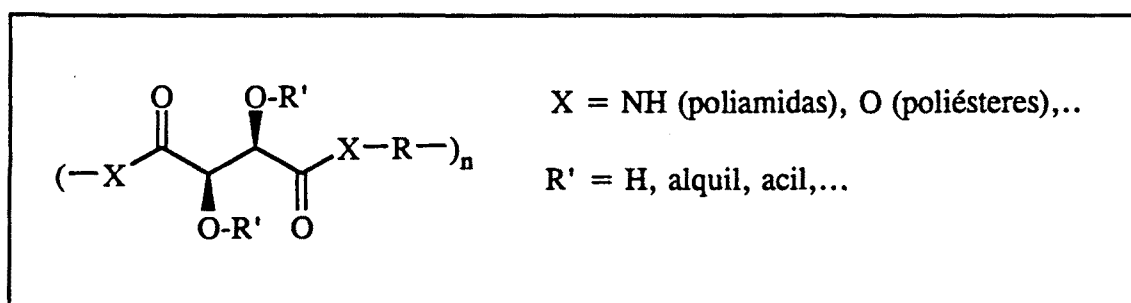


Figura 17. Polímeros del ácido L-tartárico con hidroflicidad controlable.

Al ser naturales los dos enantiómeros -aunque es más abundante el L- pueden obtenerse polímeros enantiomorfos; mediante mezclas de éstos se obtendrían polímeros racémicos y partiendo de la mezcla racémica de monómeros se sintetizarían polímeros no estereorregulares.

Las primeras noticias sobre polímeros del ácido tartárico datan de 1941 (38) en donde se proponen sus poliésteres como materiales aptos para la fabricación de cauchos sintéticos de policondensación.

Se han descrito además de poliésteres (13, 39-60) una extensa variedad de polímeros de naturaleza muy diversa: Poliuretanos (44, 45, 48, 50, 51, 53, 61-70), poliamidas (11-13, 15, 16, 71-90), polihidrazidas (91-93), polímeros vinfllicos (94-103), polifosfatos (104-106), polimetaloorgánicos (107), polielectrolitos (108), poliacetálicos

(109-110) y polímeros más particulares como las polioxazadionas (111) o polioxazolidinedionas (112).

Las primeras poliamidas derivadas el ácido tartárico fueron descritas por Minoura (71, 75) que sintetizó politartramidas con diaminas alifáticas (C_6) y aromáticas (orto, meta y parafenilén diaminas) (Figura 18). Estas poliamidas muestran poderes rotatorios medianamente altos ($50-30^\circ$) aunque las viscosidades son muy bajas en todos los casos, quizás debido a que el método de síntesis utilizado (fusión de la sal de nylon) no es el más indicado, dada la inestabilidad térmica de los derivados del ácido tartárico.

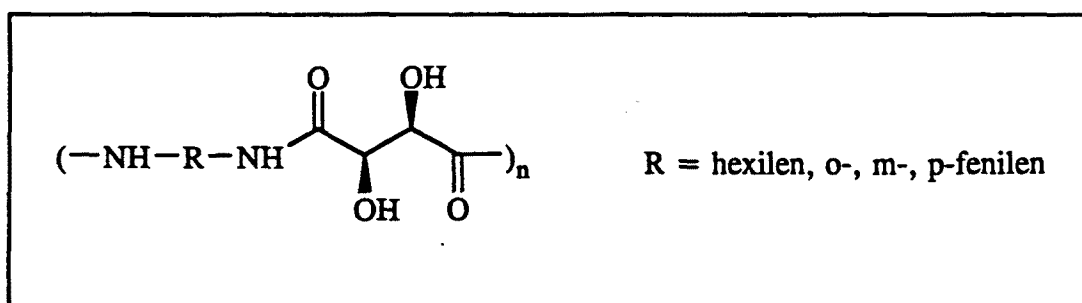


Figura 18. Poliamidas del ácido L-tartárico, según Minoura et al. (75).

Los numerosos trabajos de Ogata y colaboradores (11, 12, 77-81, 85-88), publicados entre 1974 y 1984, son casi exclusivamente dedicados a la síntesis de politartramidas, pero esta vez partiendo de diésteres alifáticos del ácido tartárico. Sus resultados son insatisfactorios en lo que se refiere a tamaños moleculares y no estudia la estereorregularidad de los polímeros obtenidos. Vale la pena resaltar la polimerización del dimetil O,O'-metilén-tartrato con diaminas, o sea una poliamida del ácido tartárico con los hidroxilos protegidos (11) con un grupo acetal (Figura 19). También es interesante la utilización de matrices poliméricas como catalizadores de la reacción (12, 86-88).

Schacht (13, 83) propone algunas politartramidas como portadoras de pesticidas para una liberación controlada de la molécula activa. En particular, sintetiza una politartramida que contiene una molécula de 2,6-diclorobenzaldehído por unidad

repetitiva, unida por enlaces acetálicos. Los resultados viscosimétricos indican también bajos pesos moleculares.

La hidrofiliidad y el origen natural del ácido tartárico es el motivo de Aikawa (15, 89) para estudiar las propiedades biodegradativas de las politartramidas. Sus resultados parecen indicar que son atacadas por diversos microorganismos.

Nuestro grupo, en base a los antecedentes citados, ha desarrollado un método alternativo de síntesis de politartramidas con los hidroxilos protegidos, basado en métodos habituales de síntesis de péptidos, obteniendo poliamidas estereorregulares de alto peso molecular. Un primer ejemplo lo constituyen las politartramidas derivadas del ácido O,O'-metilen-L-tartárico (Figura 19), cuya síntesis ha sido recientemente publicada (16).

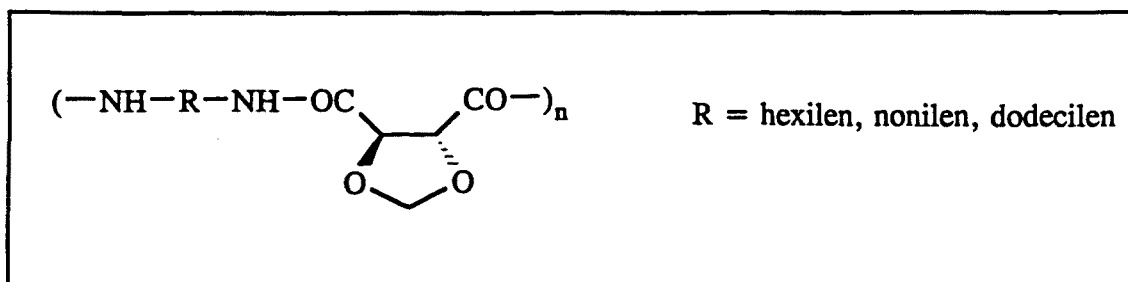


Figura 19. Poliamidas del ácido metilen-L-tartárico, según Ogata (11) y según Rodríguez-Galán (16).

II.3.- METODOS DE SINTESIS

El problema principal de las reacciones en donde intervienen productos ópticamente activos es la isomerización de la molécula para dar mezclas racémicas. Estas isomerizaciones suelen facilitarse en medios reaccionantes fuertes (ácidos o básicos) o con el calor.

Los métodos habituales de síntesis de poliamidas utilizan muchas veces condiciones agresivas para lograr polímeros de elevado peso molecular. El método clásico de la sal de nylon de Carothers (113-115, 129) necesita la fusión y posterior elevación de la temperatura para desplazar el producto de condensación formado (agua); en la síntesis de ciertas poliamidas o polipéptidos estas condiciones pueden conducir a una pérdida completa de la estereorregularidad.

Posteriormente (116-121), se desarrollaron lo que se ha venido a llamar métodos de baja temperatura realizando las polimerizaciones con cloruros de ácido en disolución o en la interfase de dos líquidos inmiscibles (polimerización interfacial). Estos métodos, sin embargo, necesitan de una base para neutralizar el ácido clorhídrico que se genera en la policondensación.

La reacción de aminólisis de ésteres alifáticos también se ha utilizado para la síntesis de poliamidas (122-125, 129), aunque al igual que en el método de la sal de nylon, también es necesario elevar la temperatura para lograr conversiones grandes.

Otros métodos descritos aunque menos empleados son los basados en la reacción de Ritter (condensación entre un nitrilo y un aldehído o diol) (126-129), condensación entre diisocianatos y diácidos (129-130), condensación entre bissuccinimidias y diaminas (131), reacción entre subóxidos y diaminas (132, 133), a partir de dianhidridos mixtos i diaminas (134), policondensación en estado sólido de sal de nylon (135-137), reacción entre el monóxido de carbono, diaminas y dibromoderivados (138, 139), dinitrilos con diaminas (140) y los métodos de activación de la condensación con ciertos reactivos especiales (derivados del fósforo, de silicio, ...) usados para la preparación de poliamidas aromáticas (141-149). La mayoría de estos métodos necesitan de calor o medios de reacción enérgicos para que la reacción de polimerización alcance conversiones elevadas.

Un método de síntesis tomado de los métodos de preparación de péptidos es el de los

ésteres activos. Un éster activo contiene un muy buen grupo saliente (lo que podríamos llamar alcoholes activos: fenoles, nitrofenoles, halofenoles, N-hidroximidaz...) en lugar de una cadena alifática normal (Figura 20).

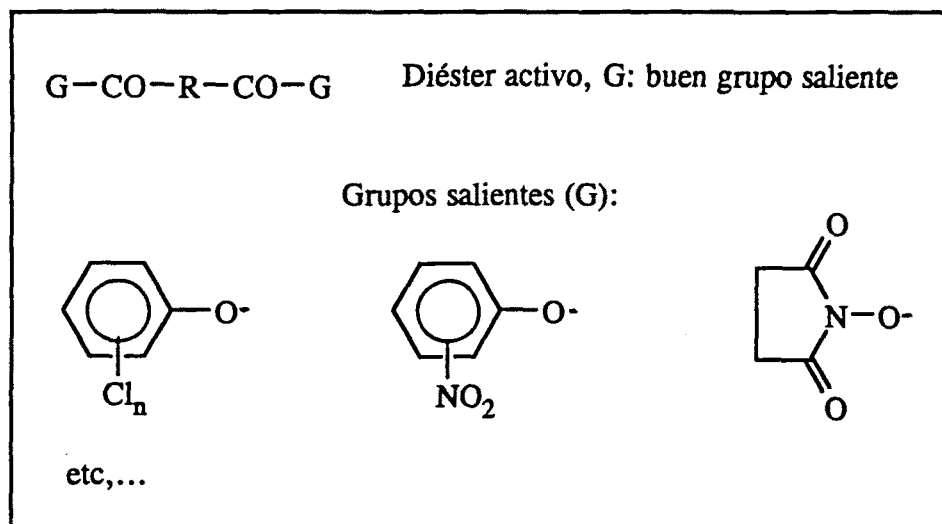


Figura 20. Ejemplos de diésteres activos.

La síntesis de polipéptidos de alto peso molecular por ésteres activos fue inicialmente utilizada por Bodansky (150, 151). Sin embargo, previamente Speck (152) ya aprovechó la buena reactividad de los ésteres fenólicos para la síntesis de polimalonamidas. Este método tiene la ventaja de que no es necesario calentar para forzar la aminólisis del éster y, debido a que el grupo saliente tiene una acidez relativamente baja, la existencia de agentes neutralizantes no es tan necesaria como en el método del cloruro de ácido. Overberger (153) utilizó este método para la síntesis de poliamidas ópticamente activas, ya que el grado de racemización encontrado en la síntesis de péptidos era mínimo.

Posteriormente varios autores (124, 154-157) han insistido sobre este método de síntesis de poliamidas que parece muy prometedor. Sin embargo, algunos alcoholes utilizados en las síntesis de ésteres activos poseen una acidez algo alta y en algunos casos es necesario la adición de una base para aumentar la conversión (158, 159). Asimismo ciertas reacciones de amidación vía ésteres activos son algo lentas y necesitan de un

catalizador básico para favorecer la condensación (151, 157).

Recientemente se ha desarrollado una modificación de la síntesis de ésteres activos, con el que se obtienen resultados notablemente superiores. Se trata de la reacción de un éster activo (o un cloruro de ácido) con una diamina N-trimetilsililada (Figura 21) (16, 18, 160-163). Esta técnica aporta la ventaja inicial de ser innecesaria la adición de bases u otros medios fuertes para la formación del enlace amida, ya que el grupo saliente carece de propiedades ácido-base (es un trimetilsilil éter o un cloruro de trimetilsililo). Los trabajos publicados sobre este método indican que el grupo amino trimetilsililado posee una mayor reactividad frente electrófilos que el grupo amino por si solo (164).

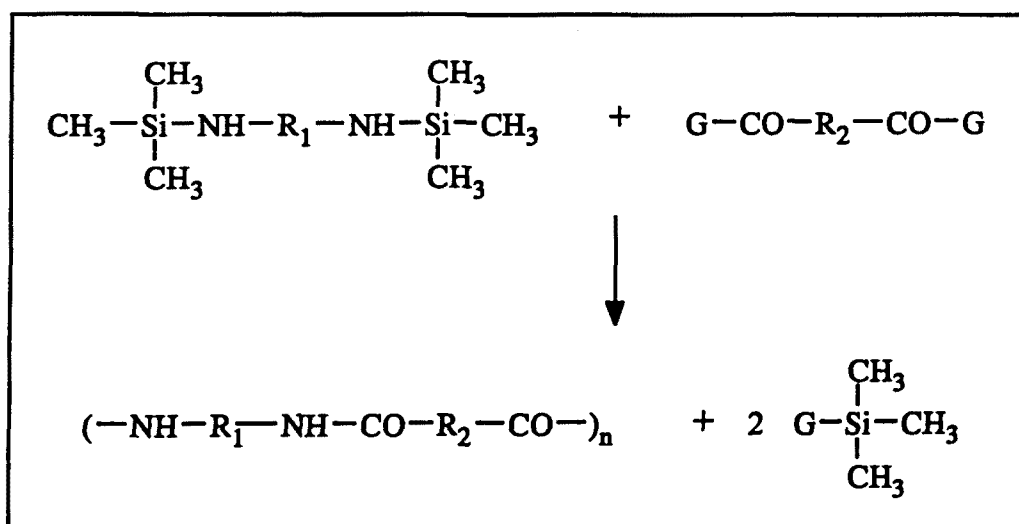


Fig. 21. Policondensación de diaminas N-trimetilsililadas con diésteres activos.

Además de poliamidas XY, se han descrito otros polímeros que parten de compuestos N-trimetilsililados, como poliamidas Z (165), poliureas (166), poliiminas (167), polidimetilsililiminas (168) o poliimidas (169-171).

Para la consecución de nuestros objetivos, el método de las aminas trimetilsililadas parece ser el más conveniente, ya que es el único que reúne, todas las condiciones que nos habíamos propuesto para la síntesis de poliamidas derivadas del ácido tartárico.

La preparación de poliamidas ha sido revisada muchas veces (172-185) y se han descrito varias síntesis normalizadas en colecciones y libros especializados (116, 129, 186-188).

II.4.- ANTECEDENTES SOBRE LOS PRECURSORES DE LOS MONOMEROS

a) El ácido di-O-metil-L-tartárico. Este producto fue sintetizado inicialmente por Purdie y Irvin en 1901 (189) utilizando yoduro de metilo y óxido de plata como agente metilante del dietil tartrato y posterior saponificación. Más tarde, otros autores sintetizan este mismo u otros ésteres di-O-metilados de la misma manera, aunque no detallan la receta. El procedimiento que se escogió para metilar el diéster etílico del ácido tartárico fue el descrito por Felner y Schneker en 1970 (191), luego modificado por Seebach y colaboradores (190), los cuales preparan el dialcoholato con hidruro de sodio y que luego metilan con yoduro de metilo o sulfato de metilo (una clásica síntesis de Williamson). Este método tiene la ventaja de utilizar reactivos mucho más económicos que el anterior y con el pueden prepararse cantidades relativamente grandes de producto (alrededor de 100 g). La hidrólisis del dietil di-O-metil L-tartrato la describe Felner (191), para obtener el ácido di-O-metil L-tartárico como un producto cristalino y recristalizable. Este procedimiento permitiría además realizar la síntesis del enantiómero (el ácido di-O-metil D-tartárico).

b) La (2*S*,3*S*)-2,3-dimetoxi-1,4-butanodiamina. Esta diamina se ha encontrado descrita por Posternak y Susz (192), los cuales reducen la di-O-metil L-tartramida con tetrahidruro de aluminio y litio y que luego la caracterizan como dibenzoil derivado. Un método similar siguen Seebach (190) y colaboradores para obtener N-alquil y N-dialquil 2,3-dimetoxi-1,4-diaminobutanos. El rendimiento alcanzado es en todos los casos inferior al 50 % y en el caso de la diamina de Posternak de apenas un 9 %.

METODOS

III. METODOS

III.1.-SINTESIS ORGANICA

En general, todo lo referente a la metodología de las reacciones químicas orgánicas, como son las purificaciones y manipulaciones de reactivos y disolventes o los procedimientos de ciertas reacciones especiales, está descrito en manuales y libros especializados (193-199). Los detalles de los materiales empleados y de algunos métodos clásicos de caracterización de productos se resumen a continuación.

Los disolventes utilizados para la realización de reacciones químicas y para el aislamiento de productos fueron de calidad PA (Para Análisis) o superior y, en general, no fueron purificados previamente, excepto aquellos que se requirieron para condiciones anhidras o en ausencia de atmósfera oxidante. Los reactivos calidad PS (Para Síntesis) o superior se utilizaron sin tratamiento previo y sólo los suministrados en grado técnico fueron purificados por destilación o recristalización. El agua pura se obtuvo por destilación a presión atmosférica en nuestro laboratorio.

Las casas suministradoras y sus marcas fueron: Igoda "Merck" (Mollet, Barcelona) para reactivos y disolventes, Montplet & Esteban "Panreac" (Montcada i Reixac, Barcelona) para disolventes y reactivos inorgánicos, Reactivos Scharlau "Scharlau" (Barcelona) para disolventes, Imatra "Fluka" (Barcelona) para reactivos, Aldrich-Química "Aldrich" (Madrid) para reactivos, y Fluka-Química "Fluka" (Madrid) para reactivos.

Aquellos disolventes que se trataron previamente fueron los que se describen a continuación. El éter dietílico anhidro se preparó tratando con sodio hilado el éter seco comercial (Panreac, PA, agua < 0.01 %). Se usó el mismo procedimiento para el benceno (Panreac, PA, agua < 0.03%), tolueno (Panreac, PA, agua < 0.03%) y THF (Scharlau, HPLC, agua < 0.05%). La piridina seca (Scharlau, PA, agua < 0.01%)

se utilizó sin otro tratamiento. El etanol absoluto (Panreac, PA, agua < 0.2%) se mantuvo seco sobre tamiz molecular 4Å. Para el secado del cloroformo se utilizó el estabilizado con amileno (Scharlau, HPLC, agua < 0.05%), se le añadió tamiz molecular 4Å y se le burbujeó nitrógeno durante 20 minutos para desplazar el oxígeno responsable de la degradación del líquido, manteniéndose en atmósfera inerte. Otros disolventes utilizados (DMF, DMSO, NMP, Metanol, AcOEt, NEt_3) fueron mantenidos con un bajo contenido de agua añadiéndoles tamiz molecular 4Å. El clorobenceno (Panreac, PA, agua < 0.1%) y el tetracloruro de carbono (Panreac, PA, agua < 0.02%) se usaron sin tratamiento previo.

Algunas reacciones y la pureza de los productos fueron evaluadas por cromatografía en capa fina (CCF) sobre cromatofolios de sílica-gel con indicador fluorescente suministrados por la casa Merck (referencia producto 5554) y detectando los productos por revelado con ninhidrina 2.5% en acetona (aminas), combustión tras rociado con H_2SO_4 50% (aminas, alcoholes, ácidos, ésteres alifáticos, azidas) o por luz UV (aromáticos).

Los puntos de ebullición se evaluaron en la cabeza de la columna de destilación y los puntos de fusión en capilar con un aparato Buchi. Los termómetros no fueron calibrados y se asumió un error de $\pm 1^\circ\text{C}$. La medida del vacío se realizó con un vacuómetro tipo McLeod con precisión hasta la milésima de torr.

Las pesadas se realizaron en balanzas electrónicas marca Metler con precisión de 0.0001 g y 0.01 g, según la magnitud de la pesada.

Los volúmenes de exactitud crítica se midieron con pipetas graduadas clase A (de 1 a 10 cm^3) de la casa Afora. Los menos críticos se midieron con probetas.

Los índices de refracción de algunos líquidos se midieron en un refractómetro Abbe, marca Carl Zeiss, con luz blanca incandescente a temperatura ambiente.

III.2.- ANALISIS ELEMENTALES (AE).

La determinación del porcentaje atómico que contiene un compuesto se conoce como análisis elemental. Consiste en quemar el producto totalmente y analizar los gases de combustión producidos. Actualmente existen equipos completos que realizan los análisis de modo rutinario. Estos equipos están basados en la cromatografía de gases y suelen estar equipados con detectores de conductividad térmica. Suelen estandarizarse con productos de reconocida pureza para saber el factor a aplicar para cada gas procedente de la combustión. Ref. (200)

Los análisis elementales realizados en la parte de caracterización fueron hechos en el Servei de Microanàlisi Elemental del CID (CSIC) de Barcelona. Los estándares fueron acetanilida para compuestos con C,H y N; sulfanilamida para compuestos orgánicos con azufre y ácido p-clorobenzoico para compuestos con cloro. La cantidad de muestra utilizada en cada análisis fue de aproximadamente 1 mg.

III.3.- ESPECTROSCOPIA INFRARROJA (IR).

Esta técnica espectroscópica de absorción de amplio uso analiza la interacción de los niveles de energía vibracionales de los enlaces covalentes con la radiación infrarroja. Por tanto, detecta los enlaces covalentes de las moléculas, o, lo que en química orgánica es lo mismo, los grupos funcionales. Cada grupo funcional puede dar una o varias absorciones en distintas longitudes de onda, dependiendo del tipo de vibración (modos normales de vibración), de cada grupo de enlaces. El dibujo que se obtiene relacionando radiación transmitida con longitudes de onda se conoce como espectro. Existen varias técnicas dependiendo del modo de incidencia y recogida de la radiación (técnicas de transmitancia, reflectancia,...). Existen en el mercado dos tipos de espectrofotómetros: Los de barrido de doble haz y los de transformada de Fourier. Los primeros analizan cada longitud de onda absorbida comparándola con un blanco (que

suele ser aire), la diferencia de transmisión se refleja en una banda o pico en una longitud de onda determinada (Figura 22).

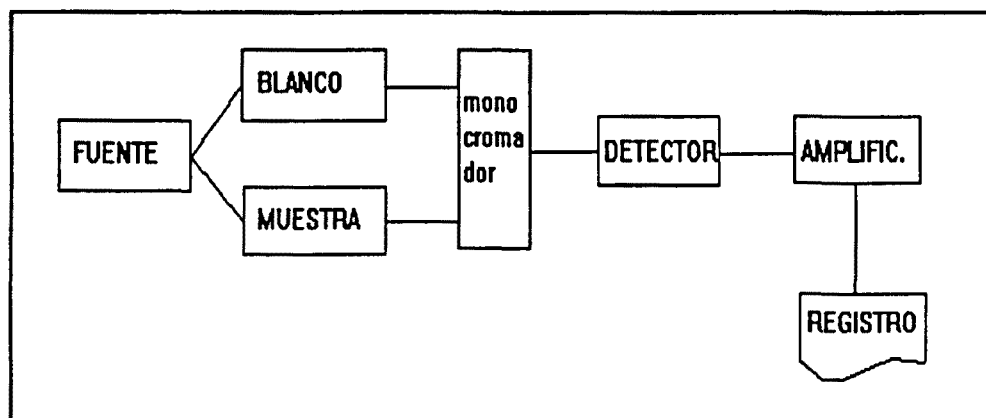


Figura 22. Esquema de un espectrofotómetro IR de barrido.

Los de transformada de Fourier hacen incidir todo el espectro de longitudes de onda sobre la muestra varias veces, la radiación transmitida se recoge como una señal de interferencias (interferograma) a la que se le aplica la operación matemática de la transformada de Fourier para obtener un espectro como tal (Figura 23).

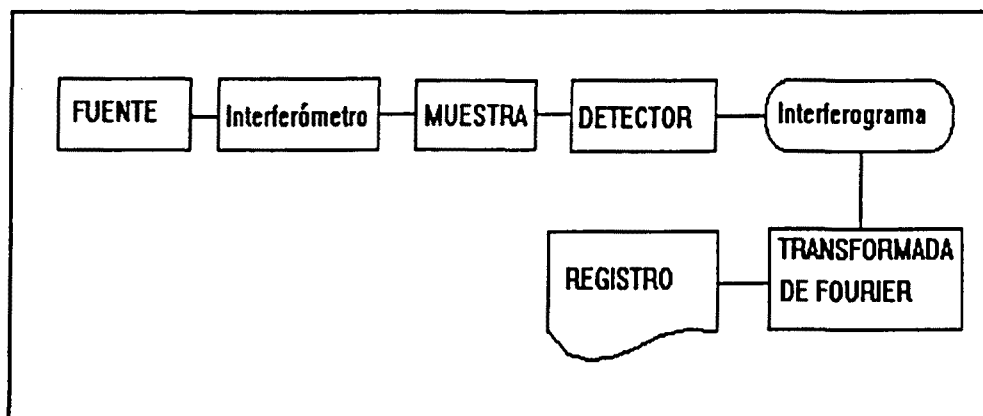


Fig. 23. Esquema de un espectrofotómetro IR de transformada de Fourier.

La técnica experimental de la espectroscopía infrarroja depende del tipo de muestra: Para muestras líquidas se adquiere el espectro con el líquido colocado entre dos

ventanas de una sal que no absorba en el infrarrojo (NaCl, KBr,...). Para muestras sólidas puede hacerse el espectro en disolución, en un disolvente que absorba poco en el IR (CCl₄, CS₂, CDCl₃,...), en dispersión sólida en bromuro potásico o en dispersión en un aceite viscoso (Nujol). Para polímeros lo más conveniente es realizarlas en película. Las longitudes de onda de la radiación infrarroja suelen medirse en número de onda, en particular en cm⁻¹. Refs. (201-206, 228).

Los espectros de infrarrojo se realizaron en un espectrofotómetro de barrido Perkin-Elmer 783, equipado con una estación de datos Perkin-Elmer 3600 y trabajando con un programa de aplicaciones PE780. También se obtuvieron espectros de infrarrojo de transformada de Fourier con un espectrofotómetro IR-FT Perkin-Elmer 2000 informatizado, trabajando bajo las órdenes del programa PE-IRDM. Los productos líquidos fueron analizados entre ventanas de bromuro potásico, los sólidos en dispersión sólida en KBr o en disolución y los polímeros en película obtenida por evaporación del líquido de disoluciones.

III.4.- ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR (RMN).

Se trata de una técnica espectroscópica de absorción que analiza la interacción entre los niveles de energía de los espines de ciertos núcleos atómicos con la radiación electromagnética. Los núcleos que suelen analizarse en Química Orgánica son los de ¹H y los de ¹³C. La situación de las señales de absorción para cada núcleo depende en los dos casos del ambiente electrónico (es lo que se conoce como desplazamiento químico y se mide en partes por millón -ppm-) y suele referirse a un estándar, generalmente tetrametilsilano, al que se le da el valor 0 ppm. El área de las señales, en el caso de la RMN de ¹H, proporcional al número de núcleos que absorben en esa frecuencia, con que puede aplicarse bastante bien la ley de Lambert-Beer. Existen además ciertas interacciones entre núcleos vecinos que se reflejan en una multiplicidad de las señales, es lo que se conoce como acoplamiento espín-espín; la multiplicidad del

acoplamiento entre núcleos depende de número de vecinos que tenga cada núcleo; la magnitud del acoplamiento, denominada constante de acoplamiento (J), es la misma para núcleos vecinos y se mide en Hz. El acoplamiento en espectros de RMN de ^{13}C no suele detectarse debido a la poca proporción de ^{13}C existentes en un producto, aunque sí se ve el acoplamiento entre éstos y los núcleos de hidrógeno. Para facilitar la interpretación de los espectros de RMN de ^{13}C se anula el acoplamiento con los ^1H (espectros totalmente desacoplados). Los espectrómetros de RMN pueden ser de barrido o de transformada de Fourier, aunque los segundos son mucho más potentes y con ellos se obtienen espectros especiales como la RMN en dos dimensiones que permite ver claramente el acoplamiento entre núcleos, entre otras cosas. El experimento de RMN se suele realizar en disolución con disolventes que no contengan los núcleos a analizar, por ejemplo para analizar ^1H se utilizan líquidos deuterados. También puede realizarse en fase sólida aunque tiene más complicaciones. Refs. (202, 203, 206-211, 228)

Los espectros de resonancia magnética nuclear (^1H -RMN y ^{13}C -RMN) fueron realizados con equipos de transformada de Fourier y en distintos disolventes deuterados. Los espectros de ^{13}C -RMN se adquirieron siempre totalmente desacoplados. Los equipos fueron: Un Varian XL-GEM200 de 200 MHz del Departament de Química Orgànica de la Universitat de Barcelona operado por el Dr. M. Feliz y por el Sr. F. Cárdenas; un aparato Bruker de 80 MHz del Departamento de Química Orgánica y Farmacéutica de la Universidad de Sevilla operado por el Dr. J. Galbis; y un Bruker AMX300 de 300 MHz de nuestro Departamento operado por los Drs. S. Muñoz Guerra y A. Martínez, con el que se realizaron también algunos espectros en dos dimensiones.

III.5.- CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC).

Se trata de una técnica que mide los cambios de energía que experimenta una muestra con la temperatura. Como que todos los cambios físicos o químicos de una sustancia quedan reflejados por un cambio de energía pueden determinarse temperaturas en las

que se produce un cambio de fase, un cambio estructural o un proceso degradativo, entre otras. Además permite determinar la magnitud energética de este cambio. Los calorímetros diferenciales de barrido consisten en dos celdas (una de referencia y una para la muestra) a las que se le va midiendo la temperatura a medida que se van calentando independientemente, cuando la celda de muestra necesita una cantidad de energía superior o inferior (debido a una transición, por ejemplo) la resistencia de esta celda disminuye o aumenta su flujo de calor (Figura 24).

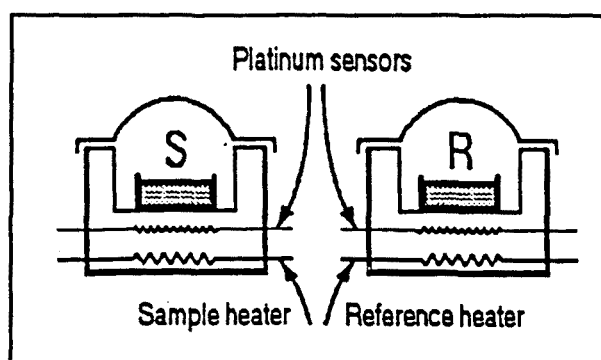


Fig. 24. Esquema de las celdas de un DSC.

La diferencia de energía entre las dos celdas es la que se representa en el termograma en función de la temperatura. La calorimetría diferencial de barrido permite ver las transiciones térmicas de los polímeros y de sustancias sencillas, como la temperatura de transición vítrea, la fusión o la cristalización, así como reacciones endotérmicas o exotérmicas que puedan producirse. El aparato suele calibrarse con un material muy puro de reconocidos datos de fusión (entalpía y temperatura), que puede ser, por ejemplo, el metal indio. Refs. (206, 212, 228).

Los termogramas de DSCX se adquirieron en un calorímetro Perkin-Elmer DSC-4, equipado con una estación de datos Perkin-Elmer 3600, bajo el programa TADS. El equipo fue calibrado con indio. La velocidad de calentamiento fue de 20°C/min y se empezó a 50°C, terminando unos grados después de la fusión. La cantidad de muestra fue de aproximadamente 5 mg de producto, colocados en cápsulas de aluminio. Ciertas

muestras que fue necesario enfriarlas hasta -50°C se termografiaron con un calorímetro Metler del Departament de Màquines i Motors Tèrmics de la ETSEIB.

III.6.- ANALISIS TERMICO DINAMOMECANICO (DTMA).

Esta técnica consiste en la imposición de una pequeña deformación cíclica continuada a la muestra a estudiar a lo largo de un rango de temperaturas. Debido al carácter viscoelástico de los polímeros, si la frecuencia de la tensión que produce la deformación es muy alta o la temperatura es baja, las cadenas moleculares no tienen tiempo suficiente de relajarse y se crea una diferencia de fase entre la tensión aplicada al material y la deformación que se produce en el mismo. Esta técnica mide esta diferencia de fase mediante la llamada tangente de delta ($\tan \delta$), que es la relación entre el módulo elástico (que es una medida de la energía que puede ser recuperada de la deformación producida) y el módulo de pérdida, que está relacionado con la energía disipada por el material viscoelástico. Las variaciones bruscas de la $\tan \delta$ indican en que temperatura se produce una transición térmica, no sólo la T_g y la T_m , sino también transiciones de pequeños movimientos moleculares de las cadenas de polímeros o de sus grupos laterales; es por tanto una técnica más sensible que la DSC. Además, por representación de otros parámetros (módulo elástico, módulo de pérdida,...) frente a la temperatura puede obtenerse más información de las propiedades viscoelásticas del polímeros. El tipo de deformación que se impone a la muestra puede ser de varios tipos: de tensión, de flexión, de torsión, etc... Refs. (206, 212-215).

El análisis térmico dinamomecánico (DMTA) se realizó en un aparato Polymer Laboratories PL-DMTA MKII con adquisición informática de datos (programa DMTA). Estos experimentos se realizaron en el Institute Textil Français (ITF) de Ecully (Lyon-Francia). Se operó a unas frecuencias de 1, 3 y 10 Hz, con un rango de temperatura que comenzó en -150°C y terminó 10°C antes de la fusión del polímero; la velocidad de calentamiento fue de $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ y la fuerza aplicada en tensión de 0.02 Newtons. Las

probetas fueron realizadas por troquelado de films obtenidos por evaporación del disolvente de disoluciones de cloroformo. Sus medidas útiles fueron de (largo x ancho x grueso, mm): 22.44 x 4 x 0.0435 (P6DMLT), 18.65 x 4 x 0.065 (P9DMLT), y 18.29 x 4 x 0.038 (P12DMLT).

III.7.- ANALISIS TERMICO DIELECTRICO (DETA).

Cuando un polímero polar se coloca dentro de una campo eléctrico, los dipolos permanentes distribuidos a lo largo de la cadena tratan de alinearse en la dirección del campo. Si el campo eléctrico es alterno (o variable), de forma cíclica, los dipolos se ven obligados a seguir su influencia, cambiando de dirección al hacerlo el campo. Esta técnica consiste en aplicar un campo eléctrico alterno cíclico al polímero a lo largo de un rango de temperaturas. Si la temperatura es demasiado baja o la frecuencia demasiado alta los dipolos no tienen tiempo de seguir el campo, produciéndose una diferencia de fase (desplazamiento dieléctrico), similar a la que se produce en DMTA, pero que en este caso es entre el campo eléctrico y la polarización y que pueden relacionarse con su constante dieléctrica. Así, se tiene una constante dieléctrica dinámica y otra de pérdida, relacionadas por la tangente de delta ($\tan \delta$). Como resultado se obtienen, en aquellas temperaturas en se aprecia un cambio brusco de la $\tan \delta$, las transiciones térmicas de los dipolos del material, que para un polímero polar deben ser muy parecidas a las obtenidas por DMTA. El equipo consiste en situar el polímero entre los dos polos de un condensador y aplicarle la tensión eléctrica cíclica a lo largo de un rango de temperaturas e ir midiendo su constante dieléctrica. Refs. (206, 215-217).

El análisis térmico dieléctrico (DETA) se realizó en un aparato Polymer Laboratories DETA con adquisición informática de datos (programa diseñado por el Laboratoire d'Etudes des Materiaux Plastiques et des Biomateriaux). Estos experimentos se realizaron en el Laboratoire d'Etudes des Materiaux Plastiques et des Biomateriaux de

la Universidad Claude Bernard de Lyon (Francia), bajo la supervisión de los Drs. J.M. Oraison y G. Seytre. Las probetas de las poliamidas fueron de geometría circular, realizadas por troquelado de films obtenidos por evaporación del disolvente de disoluciones de cloroformo. Las muestras se aluminizaron al vacío tras varias horas de secarlas bien a baja presión y a 50°C. Las frecuencias del campo eléctrico alterno variaron discontinuamente entre 30 y 10⁶ Hz, el rango de temperaturas empezó en -150°C, terminando 10°C justo antes de la fusión del polímero; la velocidad de calentamiento fue de 1°C/min. La geometría circular de las probetas daba un diámetro de 34 mm, mientras que los grosores fueron de 0.033 mm para la poliamida P6DMLT, 0.0535 mm para la poliamida P9DMLT, y 0.014 mm para la poliamida P12DMLT.

III.8.- ENSAYO DE TRACCION-DEFORMACION

Uno de los ensayos más importantes que se realizan sobre cualquier material es la resistencia que ofrece ante un esfuerzo. En el caso de los materiales viscoelásticos, como los polímeros, esta resistencia no suele ser lineal. La resistencia que ofrece suele medirse como la variación geométrica de sus medidas (una deformación). Un material puede aproximarse a la mezcla de dos sólidos ideales: el sólido de Hooke, que responde con una deformación lineal y recuperable ante un esfuerzo (Ley de Hooke, $F=kx$ ó $\sigma=E\gamma$), y el líquido de Newton, cuya deformación es lineal con el tiempo y es irre recuperable (Ley de Newton de la viscosidad, $\sigma=\eta(d\gamma/dt)$). Por tanto, todo material, y en particular los polímeros, posee una componente elástica y una componente viscosa, por eso se llaman viscoelásticos. Ante un esfuerzo, un material viscoelástico responde primero con su componente elástica y, a medida que aumentándose el esfuerzo, empieza a responder con su componente viscosa. Si se representa una gráfica con las parejas de datos esfuerzo-deformación se obtiene una curva que da una idea del comportamiento mecánico del material. El comportamiento mecánico del material depende del tiempo (Ley de Newton) por tanto el ensayo que se realiza sobre él debe realizarse a una velocidad conocida y las curvas tensión-deformación serán distintas si se realiza a una

velocidad o a otra. Controladas las variables de un experimento de esfuerzo-deformación, es interesante saber como se realiza este esfuerzo; este puede ser a tracción (el más corriente), a compresión, a flexión, a torsión, etc... Los equipos de tensión-deformación habituales suelen trabajar a una velocidad de deformación constante e ir midiendo la tensión que ofrece el material. Refs. (206, 213, 218-219).

Los ensayos mecánicos de tensión-deformación sobre algunas poliamidas sintetizadas fueron realizados a tracción. Las probetas fueron realizadas por troquelado de films obtenidos por evaporación del disolvente de disoluciones de cloroformo. Los ensayos a tracción se realizaron con un aparato Instron con registro analógico del Laboratoire d'Etudes des Materiaux Plastiques et des Biomateriaux de la Universidad Claude Bernard de Lyon (Francia), bajo la supervisión del Dr. J.M. Oraison y de la Dra. M.A. Romero. Se realizó sobre las poliamidas P6DMLT, P9DMLT y P12DMLT. La tensión inicial fue de 500 Newtons operando a temperatura ambiente, la velocidad de deformación de 2 mm/min. Las medidas útiles de las probetas fueron de (largo x ancho, mm) 20.0 x 4.0 mm, y con gruesos que variaban de 0.025 y 0.10 mm. Se realizaron, por lo menos, tres ensayos a tracción de cada poliamida.

III.9.- SOLUBILIDAD

Otro de los ensayos habituales que se realizan sobre los materiales plásticos es su resistencia a los agentes químicos. Esta resistencia puede ser frente a la degradación (con reacción química) o frente a un proceso de disolución (sin reacción química). La resistencia de los polímeros frente a los disolventes es lo que se conoce como pruebas de solubilidad y pretende conocer en que líquidos se produce un proceso de compatibilidad íntima entre el líquido y el polímero. Este proceso puede ser por disolución, por hinchamiento (las moléculas de disolvente penetran en el polímero pero no logran disolverlo) o sin ataque. La temperatura es un factor importante, por tanto estos análisis se realizan a alta y baja temperatura. En general la regla de Química

Orgánica "compuestos similares se disuelven en compuestos similares" es bastante válida. El estudio termodinámico de la solubilidad de polímeros ha quedado bien establecido por la teoría de Hildebrand y otros, que define los llamados parámetros de solubilidad de líquidos y polímeros como el factor principal que permite que haya una disolución. La cristalinidad es otro factor que afecta a la solubilidad, tanto es así que muchas veces no se consigue una disolución aunque la teoría lo haya predicho. El método más común de evaluar el ataque de disolventes a polímeros es mediante consideraciones cualitativas: soluble, atacado, no atacado, soluble a altas temperaturas, etc..., y debe determinarse para cada disolvente. Refs. (129, 188, 220-223, 228, 412a).

Los ensayos de solubilidad se realizaron modificando ligeramente la metodología descrita por Braun (188): Se deposita 1 mg de precipitado de polímero en un tubo de ensayo de 6 mm de diámetro x 40 mm de alto y se le añade sin remover alrededor de 0.5 cm³ de disolvente. Se deja reposar unos 15 minutos y luego se agita manualmente el tubo de ensayo observando si hay algún tipo de cambio en el índice de refracción del líquido; si es así es que hay disolución. Si no se detecta nada se concluye que no hay disolución a temperatura ambiente. Si se observa algún cambio en el aspecto del polímero se considera que ha habido algún tipo de ataque del disolvente al polímero. A aquellos tubos en donde no se ha detectado disolución se calientan a ebullición o hasta 100°C y se realizan las mismas observaciones.

III.10.- HIGROSCOPICIDAD

Otro dato de interés a nivel químico de los polímeros es la capacidad de éstos de adsorber moléculas pequeñas. Uno de los compuestos que más se estudia para ello es el agua, ya que, para polímeros polares, las propiedades pueden variar mucho, como por ejemplo una plastificación del material disminuyendo notablemente sus propiedades mecánicas y eléctricas. La higroscopicidad de un polímero puede evaluarse de dos maneras: Una sumergiendo una pieza de material en agua durante un cierto tiempo y

analizar, ya sea por diferencia de pesada o por un análisis de agua más preciso (por Karl Fischer o espectroscopía). El segundo método consiste en mantener el polímero durante un cierto tiempo en una atmósfera con una humedad relativa controlada y medir el vapor de agua retenido por procedimientos similares al anterior método. La cristalinidad y la temperatura también son factores muy importantes que afectan a la higroscopicidad, así como la geometría de la muestra. Refs. (223-226)

Los ensayos de absorción de humedad se realizaron siguiendo el método descrito por Mori (373) para una humedad relativa del 100% y con muestras procedentes de los precipitados de síntesis: Se secaron al vacío durante varios días cantidades de alrededor de 50 mg de polímero instaladas en recipientes de polietileno abiertos previamente tarados, tras los cuales se consideró que el polímero contenía muy poca proporción de agua. Después de volverlas a pesar con un precisión de 0.1 mg, las muestras se colocaron en un desecador parcialmente lleno de agua de manera que el líquido no tocara los recipientes. Se fueron pesando las muestras a intervalos de tiempo suficientemente grandes (4-8 horas) hasta obtener pesadas erráticas (alrededor de 48 horas), momento en el cual se asume que se ha llegado al equilibrio ya que la pesada en ambiente poco húmedo libera algo de agua. El aumento de peso se asumió como humedad absorbida. La higroscopicidad de las poliamidas sintetizadas se realizaron a temperatura ambiente ($\approx 20^{\circ}\text{C}$), en una atmósfera saturada de agua (100% de humedad relativa). La medición de la higroscopicidad se realizó en base a su aumento de peso.

III.11.- ROTACION OPTICA ESPECIFICA $[\alpha]$.

La luz polarizada es aquella que, considerándola una onda electromagnética, vibra siempre de la misma forma. Cuando los vectores del campo eléctrico (o magnético) están en un solo plano se dice que tenemos luz polarizada plana, cuando los vectores del campo eléctrico se mueven a lo largo de una hélice se dice que tenemos luz polarizada circularmente o elípticamente, según sea la sección de la hélice (Figura 25).

Una sustancia disimétrica es aquella que su imagen especular (la reflejada en un espejo) no coincide con la original. Cuando la luz polarizada plana atraviesa una sustancia disimétrica, ya sea en disolución o un cristal, sufre una rotación del plano de vibración debido a una diferencia de índice de refracción n_l que produce la sustancia disimétrica. Si esta luz atravesase una sustancia disimétrica que fuera la imagen especular de la anterior (su enantiómero), la rotación del plano de vibración se produce en la dirección contraria. Esto no pasaría con una sustancia no disimétrica o con una mezcla de las dos muestras especulares.

La medida de la rotación del plano de la luz polarizada debido a una sustancia quiral se llama rotación óptica, y consiste en hacer pasar un rayo de luz polarizada monocromática a través de una disolución de esta sustancia y detectar el cambio de orientación del plano que se ha producido, medido en grados (α).

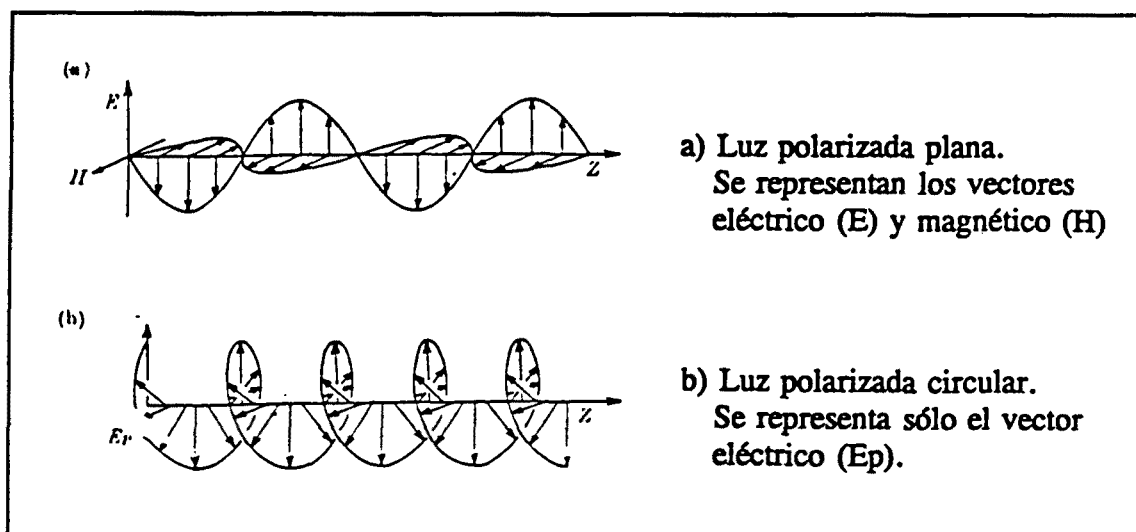


Figura 25. Tipos de luz polarizada.

La magnitud de la rotación óptica en estas condiciones depende de la longitud de onda, de la temperatura, del disolvente y, por supuesto, del compuesto ópticamente activo. Cuando la medida de estos ángulos se realiza a lo largo de una serie de longitudes de onda se obtiene un espectro de Dispersión Óptica Rotatoria (ORD). La rotación óptica específica o poder rotatorio es la rotación óptica dividida por la concentración del

compuesto y por el camino óptico que ha recorrido la luz ($[\alpha] = \alpha/cl$, c en g/cm^3 y l en dm). La rotación óptica específica es una medida de la pureza de un compuesto quiral. Refs (206, 227-229).

Los poderes rotatorios se midieron con un polarímetro Perkin-Elmer 141 a temperatura ambiente, utilizando una microcelda de 1 cm^3 de volumen y atravesando un paso óptico de 1 dm . Estos experimentos se realizaron en el Departament de Química Orgànica de la Universitat de Barcelona bajo la supervisión de la Dra. M.P. Navarro. Los disolventes utilizados y las concentraciones se detallan en los apartados de síntesis y caracterización. En todos los casos se empleó la raya D del sodio (589 nm) como radiación monocromática y operando a temperatura ambiente ($\approx 23^\circ\text{C}$).

III.12.- DICROISMO CIRCULAR (CD).

La técnica del dicroísmo circular mide la absorbancia A_i (o la absorptividad ϵ_i , también llamada coeficiente de absorción molar) de un compuesto quiral (elipticidad, θ) a lo largo de una barrido de longitudes de onda, en lugar del ángulo de rotación (relacionado con el índice de refracción), cuando interacciona con la luz polarizada circularmente: $\theta = A_- - A_+$. Es por tanto una técnica complementaria a la ORD y ambas están relacionadas por ciertas leyes de la Óptica. Los espectros de CD, de forma similar a la espectroscopía UV-V, dan absorciones en los grupos cromóforos de las moléculas quirales, especialmente en la zona del UV. El dicroísmo circular es una técnica más potente que el poder rotatorio, ya que permite conocer, generalmente de forma empírica, ciertas conformaciones que mantienen ciertas moléculas quirales en disolución según la posición, forma e intensidad de las absorciones. Está afectada por los mismos parámetros que la $[\alpha]$, pero además, y a veces de forma muy grande, por el lapsos de tiempo que se hay entre la preparación de la disolución y la medida. El valor que suele representarse frente a λ es elipticidad molar, es decir la elipticidad dividida por la molaridad y por el camino óptico ($[\theta]_M = 100\theta/Ml$, l en cm). Es más sensible que la

rotación óptica específica y necesita de concentraciones bajas y caminos ópticos más pequeños. Para medir absorciones en la zona del UV es necesario la utilización de disolventes que no enmascaren las absorciones a estudiar, los más corrientes son el agua, los alcoholes pequeños, el acetonitrilo y algunos alcoholes fluorados. Refs. (228, 230-232).

El Dicroísmo Circular (CD) se realizó con un aparato Jasco 720 informatizado del Servei d'Espectroscòpia de la Universitat de Barcelona. Los disolventes utilizados fueron trifluoroetanol (Merck, PS), ácido metanosulfónico (Merck, PS) y cloroformo (Scharlau, HPLC). El rango de longitudes de onda fue de 195-260 (camino óptico 1 mm) para los disolventes trifluoroetanol (TFE) y ácido metanosulfónico (MSA) y de 220-285 (camino óptico 0.2 mm) para el cloroformo. La concentración en TFE y MSA fue de 2 mmoles de grupos cromóforos por dm^3 , mientras que para el CHCl_3 fue de 20 mmoles por dm^3 . La adquisición de los espectros se hizo a temperatura ambiente ($\approx 23^\circ\text{C}$) y 24 horas después de realizar la disolución.

III.13.- OBSERVACION DE ESFERULITAS. MICROSCOPIA OPTICA DE POLARIZACION

La microscopía es una técnica que permite observar detalles pequeños de objetos que no son visibles a simple vista. El sistema más usual de ver estos detalles es por transmisión de una luz, es decir, el objeto a observar debe ser más o menos transparente, a través de él pasa la luz y, mediante un sistema de lentes que amplifica la imagen, llega al ocular donde se recoge la imagen, ya sea visualmente, fotográficamente o electrónicamente. En microscopía óptica el tipo de luz que se utiliza para interaccionar con el objeto es la visible. El parámetro más característico de la microscopía óptica es el número de aumentos, que indica el número de veces que se ha ampliado la imagen que se ve por el ocular y depende de la disposición, geometría y tipo de las lentes que se usan para aumentar la imagen. La microscopía óptica de

polarización utiliza luz polarizada plana en lugar de la normal. Para ello se disponen dos sistemas de polarización: Uno entre la fuente de luz y el objeto y otro, colocado de manera que el plano de polarización sea distinto del anterior, entre el objeto y el ocular. El ángulo entre los planos de polarización suele ser de 90° y este sistema se denomina también de polarizadores cruzados. Los objetos que poseen anisotropía óptica o birrefringencia (con distintos índices de refracción) giran el plano de la luz polarizada incidente hasta hacerla coincidir con el plano de polarización de la luz recibida y producen una imagen brillante en ciertos lugares (las que su índice de refracción es capaz de girar el plano de polarización hasta el del ocular) y oscura en otros (las que su índice de refracción no llega a girar suficientemente el plano de la luz polarizada). Este es el caso de las esferulitas de polímeros, que son birrefringentes, que dan imágenes brillantes en forma de cruz de malta, cuando se observan con microscopía óptica de polarización y que no producen ninguna imagen de interés cuando se ven por microscopía óptica normal (un campo brillante con algunos contrastes más oscuros en las zonas de contacto entre las esferulitas). La formación de esferulitas para ser observadas con un microscopio óptico de polarización puede realizarse por cristalización desde disoluciones de polímero o por cristalización del fundido. Refs. (242-244).

La cristalización de los polímeros y la observación de las esferulitas se realizó de la siguiente manera: Se disolvieron alrededor de 1 mg de polímero en 0.5 cm^3 de ácido fórmico y se colocó una gota de la disolución en un portaobjetos. La gota se tapó con un cubreobjetos para favorecer la evaporación lenta del disolvente y al cabo de 12 horas se examinó la muestra en un microscopio óptico de polarización marca Nikon Labophot a 10 ó 40 aumentos.

III.14.- FORMACION DE FILMS

Una de las características que poseen los polímeros referente a su posibilidad de transformarlos en piezas manipulables es su capacidad de formar films o películas. Un

film o película es un material que posee dos dimensiones muy grandes frente a una muy pequeña. La capacidad de que un polímero pueda formar films da una idea de la calidad de un polímero frente a moléculas más pequeñas. Los films pueden realizarse de dos maneras: Por fundido y por evaporación del líquido de una disolución ("casting"). Las medidas de espesor de los films se realizan con micrómetros especiales basados en variaciones de campos eléctricos o magnéticos, que dan precisiones hasta la décima de micra. Ref. (129).

La preparación de films se realizó con un extendedor fabricado por el Taller de Mecánica de la ETSEIB, según el diseño realizado por el autor de la memoria, o con cubetas de PTFE de varias profundidades para los films de pequeñas dimensiones. Los films realizados con las cubetas de PTFE se usaron para la adquisición de espectros de IR, mientras que los hechos con superficies de vidrio no acotadas y el extendedor se usaron para medidas de propiedades dieléctricas y mecánicas. La concentración de las disoluciones utilizadas con el extendedor fue de alrededor del 15% y su espesor varió entre 100 y 10 micras.

III.15.- FORMACION DE FIBRAS

Un filamento es un material que es muy grande en una dimensión y muy pequeño en las otras dos; si el filamento está hecho con un material polimérico estará constituido por un conjunto de fibras. Microestructuralmente, las fibras son ordenaciones de las cadenas de polímero a lo largo de una dirección. La capacidad de formación de fibras es otra de las características de los polímeros para ser fácilmente manipulables y transformables. Como los films, las fibras pueden realizarse por fundido (en seco) o por evaporación del disolvente de una disolución (en húmedo). También pueden realizarse por precipitación de la disolución viscosa hilada del polímero en un no-disolvente (coagulación). Ref. (129).

Las fibras que se realizaron con las poliamidas sintetizadas fueron hechas por evaporación rápida (en aire caliente) del disolvente de disoluciones apropiadas de polímero. Se utilizaron solamente como confirmación de la capacidad de formar fibras de cada poliamida.

III.16.- PESOS MOLECULARES DE POLIMEROS

Debido al carácter disperso de los pesos moleculares de los polímeros la medida de éstos debe realizarse en base a fundamentos estadísticos y a promedios. Los promedios de pesos moleculares más utilizados son el peso molecular promedio en número (M_n), el peso molecular promedio en peso (M_w) y el peso molecular promedio viscosimétrico (M_v). El M_n es el más pequeño de estos pesos promedio y el M_w es el mayor de ellos. La fracción de M_w/M_n es lo que se conoce como polidispersidad (PD) y da una idea de la amplitud de la curva de distribución de pesos moleculares. El peso molecular promedio viscosimétrico es el que encuentra por la técnica de viscosimetría y es parecido al M_w (aunque algo menor) y algunas veces pueden equipararse. La medida de los distintos tipos de pesos moleculares promedio implica la utilización de técnicas diferentes, aunque hay una que permite determinar el M_n , el M_w y la polidispersidad a la vez, es la cromatografía de permeabilidad en gel (GPC), que se explicará más adelante. Mediante la difusión de la luz (LS) puede determinarse el peso molecular promedio en peso y con la viscosimetría el peso molecular promedio viscosimétrico (M_v). Además con las técnicas de osmometría, de análisis químico o espectroscópico de grupos terminales o por crioscopía puede determinarse el M_n . La cromatografía de permeabilidad en gel y la viscosimetría son técnicas indirectas, es decir que necesitan de un calibrado previo o de ecuaciones empíricas que relacionen los resultados obtenidos con el peso molecular. Por el contrario, la difusión de la luz, la osmometría, el análisis de grupos terminales y la crioscopía pueden relacionarse con los pesos moleculares promedio mediante consideraciones teóricas, o sea son métodos directos. Refs. (206, 228, 233-235).

III.17- VISCOSIMETRIA $[\eta]$

Esta técnica consiste en medir la viscosidad (η) de disoluciones de polímeros que luego puede relacionarse con el peso molecular promedio viscosimétrico. En una disolución interesa saber como afecta el soluto a su viscosidad, entonces se define la razón de viscosidad o viscosidad específica (η_{sp}) como la división de la viscosidad de la disolución menos la del disolvente puro partido por la viscosidad del disolvente puro: $\eta_{sp} = (\eta - \eta_0)/\eta_0$. Para tener en cuenta el efecto de la concentración se divide la viscosidad específica por la concentración (índice de viscosidad o viscosidad reducida (η_{red})). El índice de viscosidad (η_{red}) está relacionado con la concentración (c) de una forma lineal (ecuación de Huggins) y en la ordenada en el origen de esta recta (o sea, el límite a concentración 0) se encuentra el índice de viscosidad límite o viscosidad intrínseca ($[\eta]$). La viscosidad intrínseca puede obtenerse también en el límite a concentración 0 de la recta formada por $(\ln(\eta_{sp} + 1))/c$ (índice de viscosidad logarítmico) y la concentración c (ecuación de Kraemer). La viscosidad intrínseca $[\eta]$ está relacionada con el peso molecular promedio viscosimétrico mediante la ecuación de Mark-Houwink-Kuhn-Sakurada $[\eta] = K \cdot (Mv)^a$, en la que K y a son constantes que deben determinarse experimentalmente y que son propias de cada polímero, cada disolvente y cada temperatura. Además mediante la viscosidad intrínseca pueden determinarse parámetros físico-químicos de la disolución como la distancia entre extremos de la macromolécula $\langle r^2 \rangle$: $[\eta] = \Phi \cdot (\langle r^2 \rangle^{3/2}/M)$ (una medida de la dimensión del polímero en la disolución) y su volumen hidrodinámico V_r : $V_r = [\eta] \cdot M$. El instrumento que se utiliza para medir viscosidades de disoluciones es el viscosímetro capilar, en el que un volumen dado de disolución tarda un cierto tiempo en atravesar un capilar, generalmente por gravedad. Este tiempo puede relacionarse con la viscosidad. La metodología experimental a seguir para evaluar la viscosidad intrínseca es medir los tiempos de caída de distintas concentraciones de polímero en un disolvente dado y a una temperatura rigurosamente fija. Se representa el índice de viscosidad (en unidades de c^{-1}) o el índice de viscosidad logarítmico (en unidades de c^{-1}) frente a la concentración y se extrapolan las rectas a concentración 0, donde se encuentra la

viscosidad intrínseca $[\eta]$. Si no se poseen los valores de K y a de la ecuación de Mark-Houwink-Kuhn-Sakurada para calcular el peso molecular deben determinarse experimentalmente. La determinación de K y a muchas veces no es posible (debido a que, por ejemplo, son polímeros nuevos) y el peso molecular no puede calcularse. Como aproximación para el cálculo del peso molecular pueden utilizarse valores de K y a de polímeros parecidos encontrados en las mismas condiciones. Refs. (206, 228, 233, 236-237).

La medida de la viscosidad de las disoluciones de polímeros se realizó con viscosímetros tipo Ubehloide, marca Cannon modelos 100 y 150, termostatzado a $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ en un baño de agua. El disolvente fue ácido dicloroacético (Merck, PS). Las concentraciones variaron entre 1 g/dL y 0.2 g/dL. Los tiempos de caída se midieron con precisión de hasta la centésima de segundo y se consideró buena la medida cuando se obtuvieron 3 tiempos consecutivos con dispersidades inferiores al 0.5%. Las rectas de extrapolación de Huggins y de Kraemer para obtener la viscosidad intrínseca se obtuvieron en todos los casos con un coeficiente de correlación superior a 0.99, siendo necesario muchas veces descartar los tiempos de las concentraciones más bajas debido al efecto polielectrolito se asume para las disoluciones ácidas de poliamidas.

III.18.- DIFUSION DE LA LUZ (LS).

Cuando la luz atraviesa un material transparente parte de la luz no es transmitida sino que se esparce en todas direcciones en forma de luz difusa (Figura 26). Una manera para medir la intensidad de la luz difusa es la llamada razón Rayleigh (R_θ). La razón Rayleigh puede relacionarse con el número de moléculas que hay en un líquido o un gas (o sea con el peso molecular). Si se quiere saber sólo la contribución del soluto se restar la razón Rayleigh del soluto $R_\theta(c)$ de la del disolvente $R_\theta(o)$, obteniendo una ecuación que relaciona este incremento de razones Rayleigh con el peso molecular del

soluto y con la concentración de la disolución $\Delta R_\theta(c) = KMc$. K es una constante que depende de otras constantes universales, de la longitud de onda de la radiación incidente, del índice de refracción del disolvente y de la relación del índice de refracción de la disolución con la concentración (dn/dc), que debe ser constante para un rango amplio de pesos moleculares.

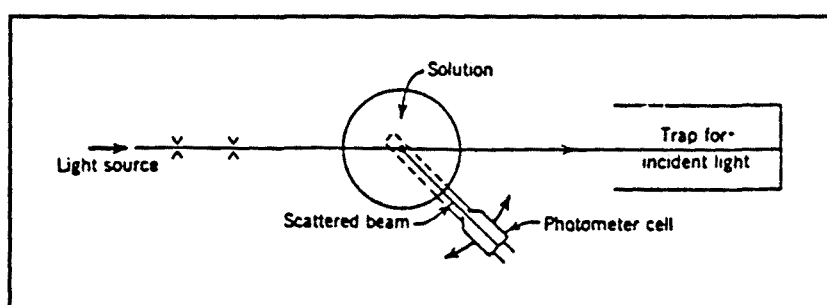


Figura 26. Difusión de la luz.

Como que las disoluciones de polímeros no son ideales esta ecuación se complica, entrando en ella diferentes factores y aproximaciones y obteniéndose al final otra ecuación en la que ΔR_θ depende de la concentración, del M_w , del ángulo de difusión, del segundo coeficiente del virial (A_2) y del radio de giro de la macromolécula en esta disolución $\langle s^2 \rangle$, así como de varias constantes:

$$Kc/\Delta R_\theta \approx (1/M_w + k\langle s^2 \rangle \sin^2(\theta/2))/M_w + 2A_2c + k\langle s^2 \rangle \sin^2(\theta/2)2A_2c$$

En el límite de concentración 0 ó de ángulo 0 se obtienen los valores de M_w , A_2 y $\langle s^2 \rangle$. Mediante la representación de estas dos extrapolaciones en un solo diagrama pueden obtenerse todos estos resultados en una sola gráfica (diagrama de Zimm). La experimentación de la difusión de la luz de disoluciones de polímeros exige primero medir todas las constantes con las que se va a trabajar (que son muchas). Los equipos de difusión de la luz actuales suele trabajar con radiación láser midiendo varios ángulos de difusión a la vez. La adquisición de datos y las operaciones de extrapolación se hacen informáticamente. Refs. (206, 228, 233, 238-241).

La medida de los pesos moleculares promedios en peso por difusión de la luz (LS) se realizaron con un equipo Dawn F de Wyatt Technologies con adquisición y operación digital de datos con los programas Skor y Aurora. Estos experimentos se realizaron en el Laboratoire d'Etudes des Materiaux Plastiques et des Biomateriaux de la Universidad Claude Bernard de Lyon (Francia), bajo la supervisión de los Drs. A. Domard y J.M. Lucas. Las medidas de LS de las poliamidas se realizaron utilizando radiación láser de 632.8 nm. Se encontró un (dn/dc) para las disoluciones de cloroformo de 0.08 obtenido con un detector de índice de refracción, mientras que las de ácido fórmico se asumió un valor de 0.157, dato tomado de las disoluciones de poliamida 66 en este disolvente. La concentración de las disoluciones variaron entre 0.2 y 1.5 g/dm³, mientras que los ángulos de detección de la luz difusa variaron entre 29° y 135°.

III.19.- CROMATOGRAFIA DE PERMEABILIDAD EN GEL (GPC ó SEC).

Siendo la Cromatografía de Permeabilidad en Gel (GPC) o Cromatografía de Exclusión por Tamaños (SEC) la técnica que más he trabajado, creo conveniente describirla, en sus aspectos teóricos y prácticos, con algo más de profundidad que los anteriores métodos.

III.19.1.- Fraccionamiento y GPC.

El carácter disperso de los pesos moleculares de los polímeros implica, como necesidad analítica añadida a la determinación de pesos moleculares promedio, la determinación de la polidispersidad. La polidispersidad ($PD = M_w/M_n$) puede calcularse tras una determinación del peso molecular promedio en número (M_n) y el peso molecular promedio en peso (M_w), aplicando las técnicas adecuadas para cada caso. Sin embargo, este dato no da ninguna información sobre la curva de distribución de los pesos moleculares, que puede ser gaussiana, binomial, multinodal,..., o cualquier otro tipo de curva más o menos complicada (**Figura 27**).

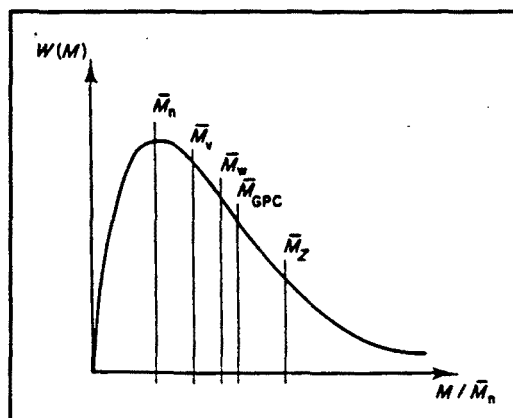


Figura 27. Curva de distribución de pesos moleculares.

El primer método que se desarrolló para la determinación de la curva de distribución de pesos moleculares de polímeros fue el fraccionamiento, que consiste en ir separando muestras monodispersas ($PD = 1$) de polímero a partir de un polímero polidisperso y calcular su peso molecular por cualquier método, como que $M_n \approx M_w$ puede considerarse que cada fracción es una muestra polimérica de peso molecular único. Representando la concentración (molar o másica) de cada fracción frente al peso molecular se encuentra la curva de distribución del polímero. Existen varios métodos para fraccionar polímeros pero los más importantes son por diferencia de solubilidad de pesos moleculares (precipitación, solubilización, turbidimetría...) y por cromatografía. Refs. (245, 246).

La cromatografía es el método más empleado actualmente y está basado en la diferencia de tamaños de las moléculas de polímero en disolución. Se conoce como cromatografía de permeabilidad en gel (GPC) o cromatografía de exclusión por tamaños (SEC). Consiste en hacer pasar una disolución de polímero o macromolécula a través de un gel, el cual posee unos poros en los que "caben" los distintos tamaños de moléculas según la dimensión del poro. Si los poros son muy grandes se retienen, según un sistema cromatográfico, las moléculas grandes y pequeñas, si los poros son pequeños sólo se retienen las pequeñas; por tanto los volúmenes de retención de las moléculas grandes

serán menores que las pequeñas y se producirá un proceso de separación por tamaños (Figuras 28 y 29).

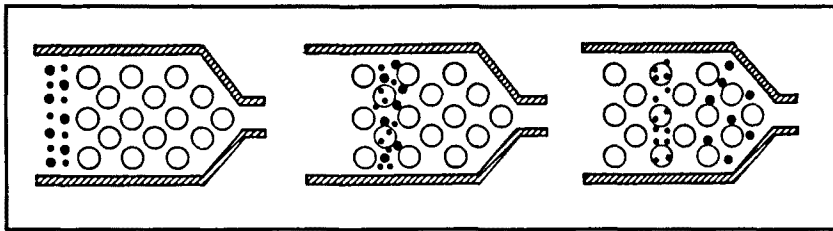


Figura 28. Separación por tamaños en una columna de GPC.

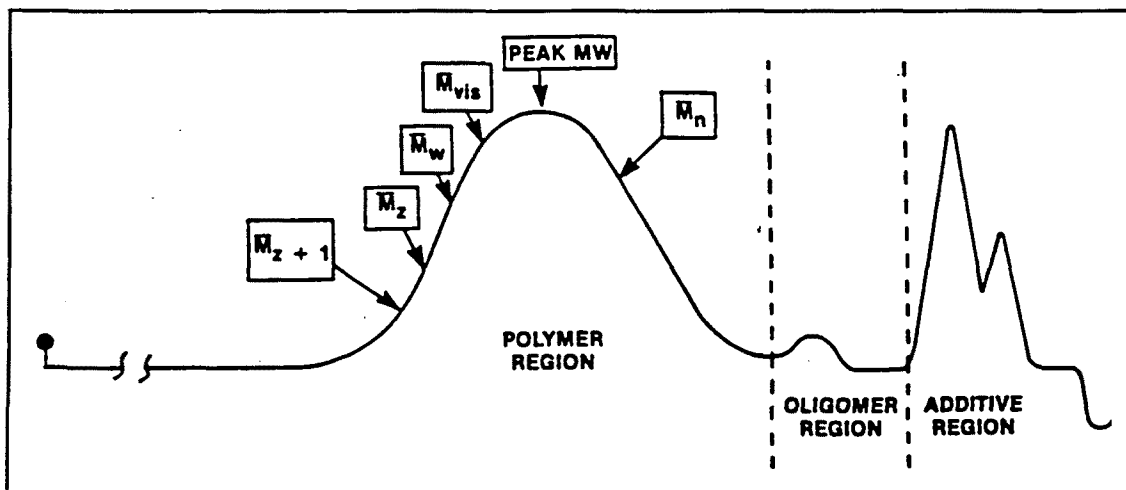


Figura 29. Cromatograma típico de GPC mostrando la posición de los pesos moleculares promedios según su magnitud.

Los primeros descubrimientos de procesos de GPC se encontraron para macromoléculas biológicas y en fase acuosa (247-252), pero el primer desarrollo reproducible fue el publicado por Poarth & Flodin (253) que consiguieron fabricar un gel de dextranos de distintos tipos de porosidad y, en consecuencia, capaz de separar biomoléculas según su peso molecular. La GPC aplicada a polímeros sintéticos suele necesitar de eluyentes no acuosos y su desarrollo se consiguió algo más tarde. Los primeros ensayos de Vaughan (254, 255) y Brewer (256-258) consiguieron algunos resultados que, por fin, fueron mejorados con el descubrimiento de los geles de poliestireno, desarrollados por

Moore (259, 260), los cuales podían fabricarse con distintos tamaños de poro según el rango de separación de pesos moleculares deseado. Desde entonces, muchas mejoras se han ido produciendo, como el desarrollo de nuevos geles y maquinaria de alta precisión (bombas, detectores,...), además del registro digital, que permiten realizar un análisis de pesos moleculares y su distribución en no más de 30 minutos y utilizando equipos de cromatografía HPLC.

III.19.2.- Teoría de la GPC.

En su aspecto teórico, la GPC se basa en la ecuación $V_r = V_o + k_{gpc} V_i$, en la que V_r es el volumen de retención (o de elución) de la muestra, parámetro afín a cualquier otra técnica cromatográfica, que es el volumen de disolvente necesario para que la muestra salga de todo el gel; V_o es el volumen de los huecos del gel (o sea el volumen del gel en el que la molécula no sufre ninguna interacción, no confundir con los poros) y V_i es el volumen de los poros (el volumen en el que la muestra sufre interacción por su tamaño). El valor k_{gpc} es un coeficiente de reparto que mide la parte de V_i accesible a la especie, su valor varía entre 0 y 1 y depende del tamaño molecular. Para que los distintos tamaños moleculares posean distintos volúmenes de retención es necesario que la distribución de diámetros de los poros sea la adecuada. Si los poros son muy estrechos muy pocas moléculas caben en ellos, no hay interacción por tamaño molecular y el volumen de elución es debido solamente al V_o ($k_{gpc}=0$): $V_r = V_o$; no hay distribución de tamaños y esta situación se llama de exclusión total. Si los poros son muy grandes entonces casi todas las moléculas caben en ellos y la interacción por tamaños es total, el volumen de retención es igual al volumen de los huecos más el de los poros ($k_{gpc}=1$): $V_r = V_o + V_i$. Tampoco en este caso hay distribución y la situación se denomina de permeabilidad total. Entre la exclusión y la permeabilidad totales es donde se produce el mecanismo de separación. Esto también es válido para un razonamiento a la inversa: Para una distribución de poros dada, los pesos moleculares más grandes excluirán totalmente y las más pequeñas permearán totalmente. Los mecanismos de separación de tamaños moleculares se dividen en las teorías

termodinámicas (261-273), que se basan en la existencia de un coeficiente de reparto entre las moléculas que entran en un poro y las que no entran, y las cinéticas basadas en coeficientes de difusión de las moléculas a lo largo del gel y de sus poros (261, 262, 274-279). Ninguno de los dos tipos de teorías ha podido explicar de una forma correcta el mecanismo de distribución, aunque en las discusiones que se han publicado sobre el tema (280-282) parecen decantarse por la teoría termodinámica. Siendo la más aceptada, procederé a comentarla brevemente. El incremento de energía de Gibbs del sistema molécula en el disolvente fuera del poro y molécula en el disolvente dentro del poro, considerando la disolución ideal, es $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ o también $\Delta G = -RT\ln K_r$, siendo K_r la constante de reparto entre la molécula fuera del poro y dentro del poro. Si consideramos que no ha habido cambios entálpicos (no hay interacciones no estéricas entre el relleno y la molécula), entonces el valor del ΔH es 0 y la K_r de reparto queda: $K_r = e^{(\Delta S/R)}$. Identificando K_r con K_{GPC} , se deduce que el proceso de separación es de origen termodinámico. Según lo expuesto, este proceso de separación debido a una GPC es independiente de la temperatura y sólo depende de los cambios conformacionales de las moléculas en el disolvente y poro. También es independiente del flujo. Se ha demostrado experimentalmente la bondad de esta teoría (283, 284), pero hay que tener en cuenta que la temperatura afecta a los cambios conformacionales y se han experimentado efectos viscosos (debidos a la concentración y al flujo) y entálpicos (debido a interacciones entre el soluto y el gel o a degradación debido al esfuerzo cortante), dando resultados algo distintos a los previstos.

La relación entre k_{GPC} (o V_r) y el peso molecular está basada en métodos empíricos o semiempíricos y entran parámetros hidrodinámicos como el radio de giro, el volumen hidrodinámico y otros. Las teorías termodinámicas y cinéticas han desarrollado algunas expresiones para evaluar algún parámetro molecular con el volumen de retención (261, 262, 274, 285-288). Sin embargo, debido a los numerosos factores que intervienen en la GPC, esta relación suele fallar y se debe solucionar este problema con un calibrado con muestras monodispersas de polímero inyectadas en el sistema. Esto implica que la técnica de GPC es indirecta, es decir, que el peso molecular debe calcularse a partir de

los datos de otros pesos moleculares y no por los resultados directos.

El calibrado de un gel de GPC con muestras de polímeros monodispersos da una recta que relaciona el logaritmo del peso molecular con el volumen de retención: $\text{Log}M = A - BV_r$. Las constantes A y B se obtienen en este calibrado y el signo negativo es debido a que los pesos moleculares mayores eluyen antes que los más pequeños. Esta recta sólo es válida para la zona que queda entre la exclusión total y la permeabilidad total, es decir, donde k_{GPC} toma valores entre 0 y 1 (Figura 30).

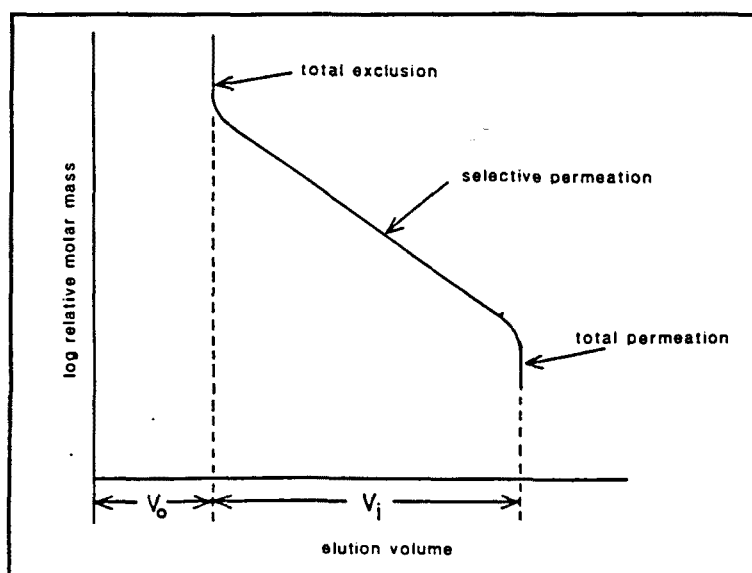


Figura 30. Curva de calibrado de GPC.

Una limitación del calibrado es que sólo es válido para polímeros de la misma constitución química que los usados para el calibrado, esto se ha demostrado experimentalmente y ha sido deducido por todas las teorías propuestas. Una solución para la aplicabilidad del calibrado con un polímero a otro distinto fue sugerida por Benoit (289) (Figura 31) y está basada en la constancia "universal" del radio de giro según la ecuación de Flory-Fox (290). Esta indica que el producto de la viscosidad intrínseca por su peso molecular, encontrados en un sistema dado, es proporcional al cubo del radio de giro de cualquier polímero, en conformación de ovillo estadístico.

Como que la GPC es una técnica que depende del tamaño molecular en disolución, puede construirse una relación como $\text{Log}(M[\eta]) = A - BV_r$ será válida para cualquier polímero en el mismo disolvente y a la misma temperatura a la que se ha determinado la $[\eta]$ (calibrado universal). En otras palabras, la relación entre el logaritmo del radio de giro frente al volumen de retención es la misma para todos los polímeros en este sistema. Si se conocen las constantes de Mark-Howink de dos polímeros distintos y se usa uno de ellos para calibrar un cromatógrafo de GPC, dando $\text{Log}M = A - BV_r$, podrá obtenerse un calibrado para el otro polímero: $\text{Log}M = A' - B'V_r$, siendo A' y B' constantes que dependen de A , B y los parámetros de Mark-Houwink de los dos polímeros. De esta forma pueden calibrarse muchos polímeros con sólo un tipo de estándares. Se han propuesto otros tipos de calibrados universales, el de Dawkins (291), por ejemplo, afirma que la recta universal se ajusta mejor si se emplea la distancia entre extremos de una macromolécula no perturbada como parámetro de calibración.

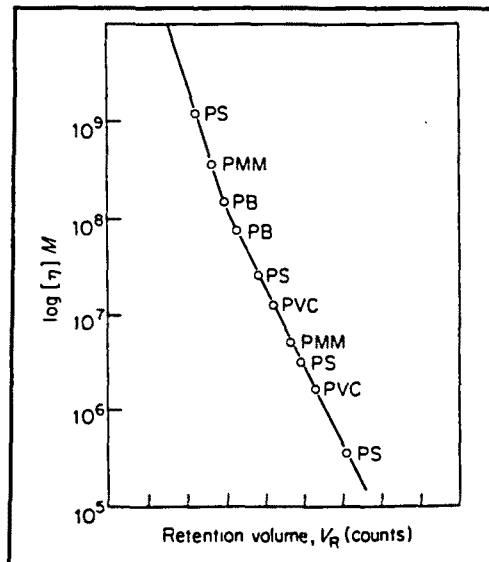


Figura 31. Curva de calibrado universal para varios polímeros.

Inicialmente se encontraron muchos polímeros que cumplían el calibrado universal, pero con los años se han descubierto sistemas que no lo cumplen, esto se ha explicado como la intervención de factores no estéricos en el proceso de GPC. Existen otros métodos

para calibrar un cromatógrafo, entre los que se encuentran el uso de polímeros polidispersos de distribución conocida o detectores que calculan directamente el peso molecular, por ejemplo por dispersión de la luz. Refs. (292-294).

El poder de separación de un gel de GPC se mide, análogamente a la cromatografía clásica, según el poder de resolución entre picos (o el número de platos de una columna). Se puede demostrar que el poder de resolución disminuye exponencialmente con el peso molecular, esto es, polímeros con muy alto peso molecular no son diferenciados por GPC. Esto está de acuerdo con la curva de calibrado empírica determinada para un sistema. Se han desarrollado teorías sobre el poder de resolución en GPC, en general, están de acuerdo con las propuestas para el mecanismo de separación, en particular las dinámicas, pero siguen sin ajustarse completamente a los resultados experimentales. Refs. (279, 288, 295).

III.19.3.- Equipamiento.

Los equipos actuales de GPC están compuestos por los mismos componentes que uno de HPLC. Sencillamente es una conducción de fluidos que pasa por las distintas partes del cromatógrafo (Figura 32). Un recipiente con el eluyente es empujado por una bomba de fluidos hacia el inyector (donde se introduce la muestra en la conducción), el eluyente con la muestra entra en el gel que está dentro de un recipiente (generalmente cilíndrico) denominado columna, que es donde se produce la separación. A la salida de la columna se sitúa un detector que capta por algún sistema las moléculas separadas que han eluido de la columna. Los resultados del detector se envían a un registro, que da el dibujo conocido como cromatograma.

Las partes mecánicas de los equipos (bombas e inyectores) han ido mejorando con los años y su mecanismo depende de la casa fabricante. Las bombas (la mayoría de las actuales son de pistones y válvulas) son capaces de mantener un flujo y una presión constantes durante todo el tiempo que se necesita para la adquisición del los

cromatogramas y los inyectores están diseñados de tal forma que no producen pérdida de flujo o presión en el sistema (equipos de doble conducción). Equipos automáticos o robotizados son hoy una realidad corriente y muchos de ellos están controlados mediante sistemas informáticos. Refs. (288, 296-298).

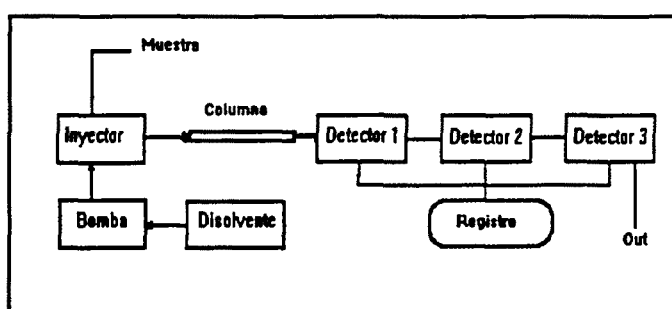


Figura 32. Esquema de un cromatógrafo de GPC.

Los geles desarrollados hasta ahora se podrían dividir en dos tipos: los utilizados en fase acuosa y los utilizados en fase orgánica. Un factor importante para que una GPC funcione correctamente es la compatibilidad del gel en el eluyente, esto es que el disolvente pueda penetrar bien dentro del gel "abriendo" los huecos dentro de los cuales están los poros; para polímeros reticulados es necesario un pequeño hinchamiento de la red para producir el gel; si no hay compatibilidad el proceso de exclusión estérico no se produce y sí otros de carácter cromatográfico, lo que llega a dar resultados tan erróneos como el cambio de pendiente de la recta de calibrado (los pesos moleculares mayores eluyen al final). La GPC con eluyentes orgánicos suele utilizar geles de polímero entrecruzado de estireno-divinilbenceno (S-DVB), los cuales existen en el mercado de distintos tamaños de poro adecuados para el rango de pesos moleculares que se quieran separar. Son compatibles en los disolventes orgánicos usuales de carácter poco polar, además de otros como la DMF, la NMP, fenoles o algunos alcoholes fluorados. También se han utilizado en fase orgánica geles de sílice derivatizados (algo así como en fase reversa) o incluso se han desarrollado columnas de vidrio poroso, aunque no han tenido mucha aceptación. La mayoría de las columnas de fase orgánica para GPC pueden trabajar a altas temperaturas (hasta 130°C), lo que permite el

cromatografiado de polímeros solubles sólo a estas temperaturas o utilizar solventes viscosos; se ha demostrado que la temperatura mejora la eficacia de las columnas (295). Los geles de fase acuosa se pueden diferenciar en geles rígidos y geles flexibles, la GPC en fase acuosa se utiliza habitualmente en la separación de macromoléculas biológicas. Los rígidos suelen ser de sílice, derivatizada o no según se deseen separar macromoléculas más o menos hidrofílicas, pero también hay de poliacrilamidas y de hidroxietilmetacrilato. Los geles flexibles de fase acuosa pueden ser de agarosa, acrilamidas o derivados de carbohidratos. Refs. (288, 296, 298, 299).

El detector es la parte del cromatógrafo a la que se le ha dedicado más atención, junto con los geles. La función del detector es captar cuando las moléculas salen de la columna. Para un adecuado tratamiento de datos posterior es imprescindible que la intensidad de señal de los detectores dependa de la concentración de la muestra eluida. Se podrían dividir los detectores en dos categorías: Aquellos que miden el cambio de alguna propiedad en la fase móvil y aquellos que detectan alguna característica específica del soluto. Entre los primeros se encuentra el detector de índice de refracción (RI) y el detector viscosimétrico (VD). A la segunda categoría pertenecen los detectores espectroscópicos de infrarrojo o de ultravioleta-visible (IR, UV), los detectores de masas (MD) y los de difusión de la luz (LS). Los detectores de difusión de la luz y los viscosimétricos son específicos para macromoléculas y, en combinación con otros detectores, permiten calcular los pesos moleculares sin el calibrado del equipo. Refs. (288, 297, 298, 300-302).

III.19.4.- Tratamiento de datos.

El cálculo de los pesos moleculares y de la polidispersidad tras haber obtenido un cromatograma de GPC debe hacerse tras considerar ciertas suposiciones. En primer lugar debe aceptarse un buen fraccionamiento del polímero, es decir que los pesos moleculares más grandes salgan bien separados de los pequeños. En segundo lugar que la respuesta del detector sea proporcional a la concentración y que la constante de

proporcionalidad sea la misma para todo el rango de pesos moleculares que quiera tratarse. Y en tercer lugar que el calibrado del equipo sea el correcto, usando los calibrados especiales ya discutidos si es necesario. El cromatograma de GPC suele aparecer, para un polímero polidisperso, como un pico muy ancho. Este cromatograma se sectoriza verticalmente en fracciones obteniendo una serie de intervalos de los cuales se calcula su área (se integra) (Figura 33).

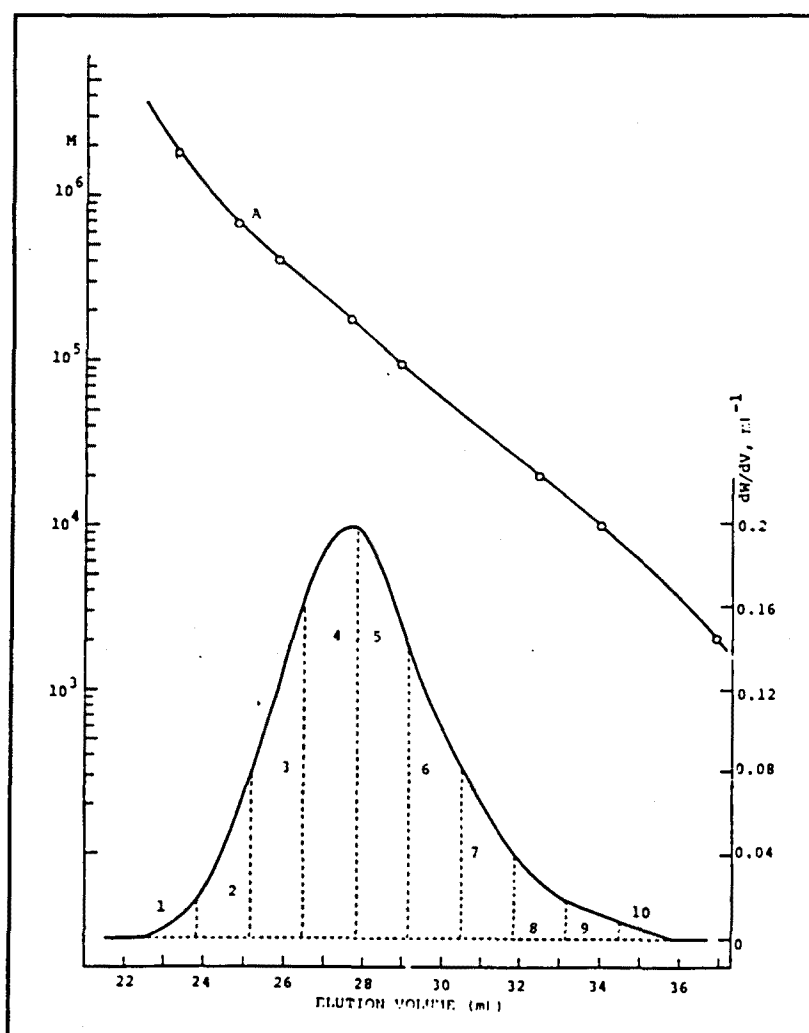


Figura 33. Sectorizado de un cromatograma de poliestireno. La curva superior representa la calibración para este polímero.

El área se considera proporcional a la concentración y con el calibrado se encuentra el

valor del peso molecular de cada sector según su volumen de elución. Con estos datos se considera cada sector como un polímero monodisperso con su correspondiente concentración y su peso molecular.

Aplicando las expresiones habituales para el cálculo de M_n y M_w , se encuentran estos valores, considerando el área de los sectores un valor de concentración:

$$M_n = \frac{\sum(a_i)}{\sum(a_i/M_i)} \quad M_w = \frac{\sum(a_i M_i)}{\sum(a_i)} \quad PD = M_w/M_n$$

Un análisis más preciso del cromatograma para obtener los pesos moleculares se detalla en la referencia (303). Actualmente, el proceso de cálculo de pesos moleculares por GPC está informatizado, incluso la aplicación del calibrado universal o la combinación de datos de dos o tres detectores puede realizarse con programas que suelen suministrarse con el equipo. Refs. (294, 296, 298, 300, 303)

III.19.5.- Otros aspectos de la GPC

De hecho para que la GPC funcionara perfectamente, el cromatograma que debería obtenerse no sería un pico ancho sino una colección de picos pequeños correspondientes a cada tamaño molecular. Para explicar esta observación se han descrito toda una serie de efectos secundarios. Algunos de ellos son puramente teóricos, como los efectos por mecanismos difusivos (296, 303-306) o los efectos por cambios entálpicos (307, 308), mientras que otros son experimentales o propios de la técnica (261, 294, 303, 308).

Afortunadamente la GPC no se utiliza tan solo para determinar pesos moleculares de polímeros. Existen también algunas aplicaciones de carácter teórico que permiten medir algunas magnitudes de las macromoléculas en disolución; como ejemplo más representativo citar la determinación del grado de ramificación de un polímero (g) (309, 310). Asimismo se han desarrollado algunas técnicas especiales que solucionan ciertas deficiencias de los equipos de GPC cuando se aplican a sistemas poliméricos

complicados (296, 311-317). También existen algunas técnicas cromatográficas de separación por tamaños pero que no operan según el mecanismo de la GPC (318-320).

La GPC es actualmente la técnica más empleada para la determinación de pesos moleculares de polímeros y su polidispersidad. El error admitido en GPC es de $\pm 10\%$ que para ensayos habituales o estandarizados es suficientemente válido. Una de las futuras necesidades de la GPC es la mejora teórica y aplicabilidad para disminuir este error, que cada vez se hace más pequeño debido a las nuevas columnas de alta eficacia que van apareciendo en el mercado. El desarrollo de nuevos detectores de alta fiabilidad, como los todavía esperados de FT-IR o de FT-NMR, promete un mejor tratamiento de datos que hoy se realiza digitalmente. La ya habitual combinación de detectores permite excluir el calibrado previo con lo que muchos problemas quedan parcialmente solucionados, en especial para polímeros de la última generación. Columnas de rellenos distintos al de estireno-divinilbenceno se están ya fabricando para aplicaciones especiales, en especial para polímeros muy polares o para disolventes demasiado agresivos. Existen muchas publicaciones, libros y revisiones sobre GPC que describen todos los detalles de la GPC, sus aplicaciones y novedades (228, 282, 288, 296, 300, 321-333). Por último, señalar que el término se está imponiendo para la separación cromatográfica de tamaños es el SEC (Size Exclusion Chromatography), y no GPC.

III.19.6.- Aplicación de la GPC a poliamidas.

El principal problema que se ha encontrado para el análisis de poliamidas por cromatografía de permeabilidad en gel es el pequeño rango de líquidos que son capaces de disolver las poliamidas. Esto es debido a dos características típicas de este tipo de polímeros: La fuerte interacción de puentes de hidrógeno intermolecular y la elevada cristalinidad. Todos los disolventes para poliamidas deben, por tanto, romper los puentes de hidrógeno y destruir la estructura cristalina de las poliamidas y, consecuentemente, serán todos muy polares. Los disolventes más habituales para

poliamidas son práticos y se podrían clasificar en tres grupos: los fenólicos (fenol, cresol, clorofenol,...), los alcoholes fluorados (trifluoroetanol, tetrafluoropropanol, hexafluoroisopropanol,...) y los ácidos (ácido fórmico, ácido sulfúrico,...)(334). Los disolventes fenólicos y los ácidos tienen el inconveniente añadido de ser muy viscosos a temperatura ambiente, lo que en las aplicaciones de GPC obliga a trabajar a altas temperaturas o con mezclas de disolventes. Además, son tóxicos y corrosivos, en particular los ácidos, con lo que su manipulación en cromatógrafos se hace muy difícil sino imposible. Otro problema adicional para el trabajo de la cromatografía de permeabilidad en gel con poliamidas con este tipo de disolventes, en especial los fenólicos, es la absorción que poseen en el UV-V, ya en la zona de los grupos cromóforos de las poliamidas, por tanto la aplicación de detectores de UV-V es muy limitada; además estos disolventes poseen índices de refracción altos, lo que obliga a trabajar con concentraciones altas cuando se usan detectores de índice de refracción. Por otra parte, algunas poliamidas son solubles en fluoroalcoholes y la mayoría de estos problemas quedarían solucionados si se usaran estos disolventes, pero son muy caros y algunos no son compatibles con el relleno estireno-divinilbenceno. Existen otros disolventes de poliamidas, como son las disoluciones de sales en alcoholes (metanol/CaCl₂, etanol/CaCl₂,...), los alcoholes de alto punto de ebullición (alcohol bencílico, etanodiol, glicerol,...) y algunos disolventes apróticos muy polares (HMPT, DMSO, DMF,...) para algunas poliamidas; en todos estos casos la disolución suele producirse a alta temperatura. Existe otra solución para cromatografiar poliamidas: es la derivatización de las muestras a polímeros solubles en disolventes orgánicos habituales en GPC, como el THF o el cloroformo; las derivatizaciones propuestas se han encaminado a destruir los puentes de hidrógeno responsables de la peculiar solubilidad de las poliamidas.

Las primeras noticias sobre GPC de poliamidas fueron reportadas en la segunda mitad de los años sesenta y utilizaron disolventes fenólicos. Los excelentes trabajos de Ede (337) y Walsh (344) en 1971 parece que fue la razón para que las casas comerciales recomendaran el uso del m-cresol (m-c) o del o-clorofenol (OCP) para cromatografiar

poliamidas, ya sea puro o mezclado con otros disolventes, posiblemente debido a la disponibilidad de columnas de estireno-divinilbenceno (S-DVB) y a la compatibilidad de estos disolventes con el relleno. La utilización de fluoroalcoholes como eluyentes fue descrita por Provder en 1971 (350) que utilizó trifluoroetanol (TFE) como disolvente. Patsuka evita las propiedades corrosivas de los fenoles utilizando alcohol bencílico a alta temperatura (345, 346) y Panaris (349) describe la utilización de la hexametilfosfortriamida, aunque ha quedado descartado debido al carácter cancerígeno de este líquido. Drott (354) describió la utilización del hexafluoroisopropanol (HFIP) como eluyente para GPC de poliamidas y Costa (358) analiza las propiedades de otros fluoroalcoholes para la cromatografía de poliamidas. El uso de estos disolventes queda limitado por el precio y por la poca compatibilidad con el relleno de S-DVB, además muchas veces deben añadirse sales para limitar el efecto polielectrolito (334) de las poliamidas. Un pequeño salto adelante se da con los trabajos de Schulz (359) con la derivatización por N-trifluoroacetilación de las poliamidas que permite cromatografiar con eluyentes normales y a temperatura ambiente, aunque luego algunos autores han descrito procesos degradativos o poco ajustados al mecanismo de GPC de estas poliamidas derivatizadas (325, 326, 328). Las poliamidas N-trifluoroacetiladas (N-TFA) se desacetilan en presencia del agua o de compuestos algo ácidos, lo que es una ventaja para recuperar el polímero no derivatizado y una desventaja si no se usan disolventes totalmente anhidros. Otras derivatizaciones descritas han sido las poliamidas N-metiladas (368) o N-propiladas (369), aunque éstas son irreversibles.

Sobre la calibración del cromatógrafo y sus correcciones se reporta la bondad del calibrado universal en la GPC en disolventes fenólicos (337, 339, 340) comparándolos con estándares de poliestireno, así como sus correcciones por efectos no termodinámicos. La curva de distribución se ha determinado también por medida previa de los pesos moleculares promedios de las muestras (344, 368). Himoto (343) calibra el cromatógrafo con polietilenglicoles. En HMPT y en alcohol bencílico se calibra con poliestireno (349) y se puede aplicar el calibrado universal (345). En trifluoroetanol, Provder (350) realiza un doble calibrado PS/PMMA en THF y PMMA/PA en TFE y

aplica el calibrado universal; Goedhart (341) calibra con PS en HFIP, así como Ogawa (357), que además aplica el calibrado universal; Veith (352) calibra con estándares de baja dispersidad de PMMA y aplica el calibrado universal. Para poliamidas trifluoroacetiladas se suele calibrar con poliestireno y la aplicabilidad del calibrado universal es discutida por algunos autores (363), mientras que para otros es válida (356, 361). La utilización de detectores de difusión de la luz (LALLS) evita la calibración del cromatógrafo y se ha aplicado en alcohol bencílico (346, 347), en HFIP (355) y en trifluoroetanol (351). En las tablas siguientes (Tablas 2-4) se resumen algunas aplicaciones seleccionadas de GPC de poliamidas.

Tabla 2. GPC de poliamidas en disolventes fenólicos y de altas temperaturas

PA	Disolvente	Temperatura	Detector	Gel	Observaciones	Ref.
PA6	m-cresol	100	RI	-	problemas	(336)
PA6	m-cresol	100	-	-	-	(338)
PA6	m-cresol	112	-	-	-	(339)
PA46	m-cresol	110	RI	sflice	-	(362)
PA66	m-cresol	110	-	S-DVB	-	(335)
PA66	m-cresol	130	-	-	a Mark-Howink = 1	(339)
PA	m-cresol	130	-	-	-	(340)
PA6	m-c/ClPh	43	RI	S-DVB	+ estabilizante	(337)
PA6	m-c/CH ₂ Cl ₂	-	RI	sflice	-	(341)
PA66	m-c/CHCl ₃	-	-	-	-	(342)
PA66	m-c/CHCl ₃	25	RI	S-DVB	sobre lamelas	(343)
PA6	OCP	100	RI	S-DVB	degradación	(344)
PA6	BzOH	100	RI	sflice	+ estabilizante	(346)
PA6	BzOH	130	RI	S-DVB	+ estabilizante	(347)
PA11	BzOH	130	RI	S-DVB	+ estabilizante	(347)
PA12	BzOH	100	RI	sflice	+ estabilizante	(345)
PA12	BzOH	130	RI	S-DVB	+ estabilizante	(347)
PA6	PhOH/PrOH	65	RI + LS	sflice	+ estabilizante	(346)
PA6	HMPT	100	RI	S-DVB	-	(347)
PA6	HMPT	85	RI	S-DVB	-	(349)
PA11	HMPT	100	RI	S-DVB	-	(347)
PA11	HMPT	-	-	-	-	(348)
PA11	HMPT	85	RI	S-DVB	-	(349)
PA12	HMPT	100	RI	S-DVB	-	(347)
PA12	HMPT	85	RI	S-DVB	-	(349)
Kevlar	H ₂ SO ₄	-	RI	sflice	-	(367)

Tabla 3. GPC de poliamidas en fluoroalcoholes.

PA	Disolvente	Temperatura	Detector	Gel	Observaciones	Ref.
PA6	TFE	50	RI	S-DVB	-	(350)
PA6	TFE	RT	RI+LS	S-DVB	señales anchas	(351)
PA6	TFE	30	RI+UV	sflice	-	(352)
PA66	TFE	RT	-	S-DVB	señales anchas	(335)
PA6	TFE + LiBr	RT	RI+LS	S-DVB	-	(351)
PA66	TFE + LiBr	RT	RI+LS	S-DVB	-	(351)
PA46	TFE + LiBr	RT	RI+LS	S-DVB	-	(351)
PA	TFE	-	-	S-DVB	Mw's <> LS	(353)
PA6	HFIP	RT	RI+UV	-	-	(354)
PA6	HFIP	25	RI+LS	sflice	señales anchas	(355)
PA6	HFIP + NaTFA	-	RI+LS	sflice	-	(341)
PA6	HFIP + NaTFA	25	RI+LS	sflice	-	(355)
PA12	HFIP + NaTFA	50	RI	S-DVB	semipreparativa	(356)
PA12	HFIP/Tol	50	RI	S-DVB	semipreparativa	(356)
PA12	HFIP/Tol	50	RI	S-DVB	-	(357)
PA	HFB	-	-	-	-	(358)

Tabla 4. GPC de poliamidas N-derivatizadas.

PA	Disolvente	Temperatura	Detector	Gel	Observaciones	Ref.
PA4	CH ₂ Cl ₂	-	RI+UV	S-DVB	N-TFA	(359)
PA6	CH ₂ Cl ₂	-	RI+UV	S-DVB	N-TFA	(359)
PA6	CH ₂ Cl ₂	-	UV	S-DVB	N-TFA, hay degrad.	(360)
PA6	THF	25	UV	S-DVB	N-TFA, Mw's altos	(361)
PA6	CH ₂ Cl ₂	25	UV	S-DVB	N-TFA, Mw's altos	(363)
PA8	CH ₂ Cl ₂	-	RI+UV	S-DVB	N-TFA	(359)
PA11	CH ₂ Cl ₂	-	RI+UV	S-DVB	N-TFA	(359)
PA12	CH ₂ Cl ₂	-	RI+UV	S-DVB	N-TFA	(359)
PA12	CH ₂ Cl ₂	30	RI+UV	S-DVB	N-TFA	(364)
PA46	CH ₂ Cl ₂	-	UV	S-DVB	N-TFA	(362)
PA66	CH ₂ Cl ₂	-	RI+UV	S-DVB	N-TFA	(359)
PA66	-	-	-	-	N-TFA	(365)
PA610	CH ₂ Cl ₂	-	RI+UV	S-DVB	N-TFA	(359)
Trogramid	CH ₂ Cl ₂	-	RI+UV	S-DVB	N-TFA	(359)
Trogramid	THF	25	UV	S-DVB	N-TFA, Mw's altos	(361)
PA11	CH ₂ Cl ₂	-	-	-	N-TFA	(366)
Aromática	DMF	-	Visc.	-	N-metilada	(368)
Aromática	THF	-	RI	S-DVB	N-propilada	(369)

Se han realizado también algunos experimentos de cromatografía de oligómeros de poliamidas ya sea por GPC o por HPLC (370-372).

La Cromatografía de Permeabilidad en Gel se realizó con un cromatógrafo Waters equipado con dos columnas PL de 10^4 y 10^3 Å de estireno-divinilbenceno (Polymer Laboratories) termostalizadas a 35°C , utilizando un detector de índice de refracción y a flujos de 1 ó $0.5\text{ cm}^3/\text{min}$. El registro se recogió digitalmente con el programa Maxima 820 de la casa Waters. El calibrado se efectuó con muestras de baja dispersidad de poliestireno (355K a 2.8K) de la misma firma. El eluyente fue cloroformo (Scharlau, HPLC) estabilizado con amileno. La concentración de las inyecciones fue de 0.1% para los estándares y 0.25% para las muestras polidispersas. El volumen de inyección fue de 50 microlitros. El tratamiento de datos se realizó con el programa Maxima 820 de la casa Waters. Las poliamidas que se sintetizaron fueron cromatografiadas por dos métodos: en cloroformo, para aquellas solubles en este disolvente, y en cloroformo trifluoroacetiladas. No se realizó ninguna corrección del cromatograma y tampoco se aplicó ningún calibrado universal.

III.19.7.- Preparación de N-trifluoroacetil derivados de las poliamidas PxDMLT para GPC.

A pesar de que la mayor parte de las poliamidas PxDMLT son solubles en cloroformo, debido a que los cromatogramas de los polímeros puros realizados en este disolvente dan resultados poco aceptables (muy altos pesos moleculares, alta polidispersidad, curvas multinodales,...), se procedió a una derivatización de las poliamidas que dio resultados más acordes a los esperado.

El método empleado es el publicado por Jacobi, Schuttemberg y Schulz (359) que describen la reacción de algunas poliamidas con el anhídrido trifluoroacético en medio anhidro, y su aplicación a la cromatografía de permeabilidad en gel. El resultado de la modificación son poliamidas N-trifluoroacetiladas, solubles en la mayoría de disolventes orgánicos empleados en GPC y con la capacidad de formar puentes de hidrógeno entre

sí claramente disminuida, aunque muy sensibles a la humedad (Figura 34).

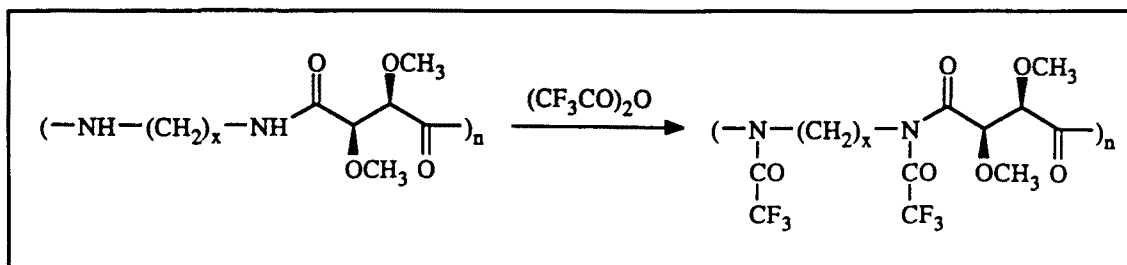


Figura 34. Trifluoroacetilación de las poliamidas PxDMLT.

El procedimiento de N-trifluoroacetilación se realizó como sigue: unos 5 mg de polímero se disolvieron o se dispersaron en 1 cm³ de cloroformo seco y se le añadió un exceso de anhídrido trifluoroacético (unos cinco moles de anhídrido por mol de NH) y se dejó agitando magnéticamente en atmósfera de N₂ durante 12 horas a temperatura ambiente. Se rotavaporó el disolvente en atmósfera de nitrógeno a 40°C mediante una bomba de aceite y luego se mantuvo al alto vacío a 70°C durante una hora. Por IR se advierte la ausencia de banda NH alrededor de 3300 cm⁻¹, aunque se recupera con cierta facilidad debido a la hidrólisis con la humedad ambiental, dando de nuevo la poliamida pura y ácido trifluoroacético. Para la preparación de las disoluciones para inyectarlas en el cromatógrafo de GPC se añadieron unos 10 cm³ de cloroformo seco (para conseguir una concentración 0.25% peso/volumen) en el mismo balón de reacción donde se encuentra el polímero derivatizado seco y rápidamente se inyectó en el equipo. El mismo procedimiento se realizó para dos muestras de poliamida 6 de pesos moleculares 35000 g/mol y 16000 g/mol.

RESULTADOS Y DISCUSION

IV. RESULTADOS Y DISCUSION

IV.1.- POLIAMIDAS PxDMLT Y PxDMDT.

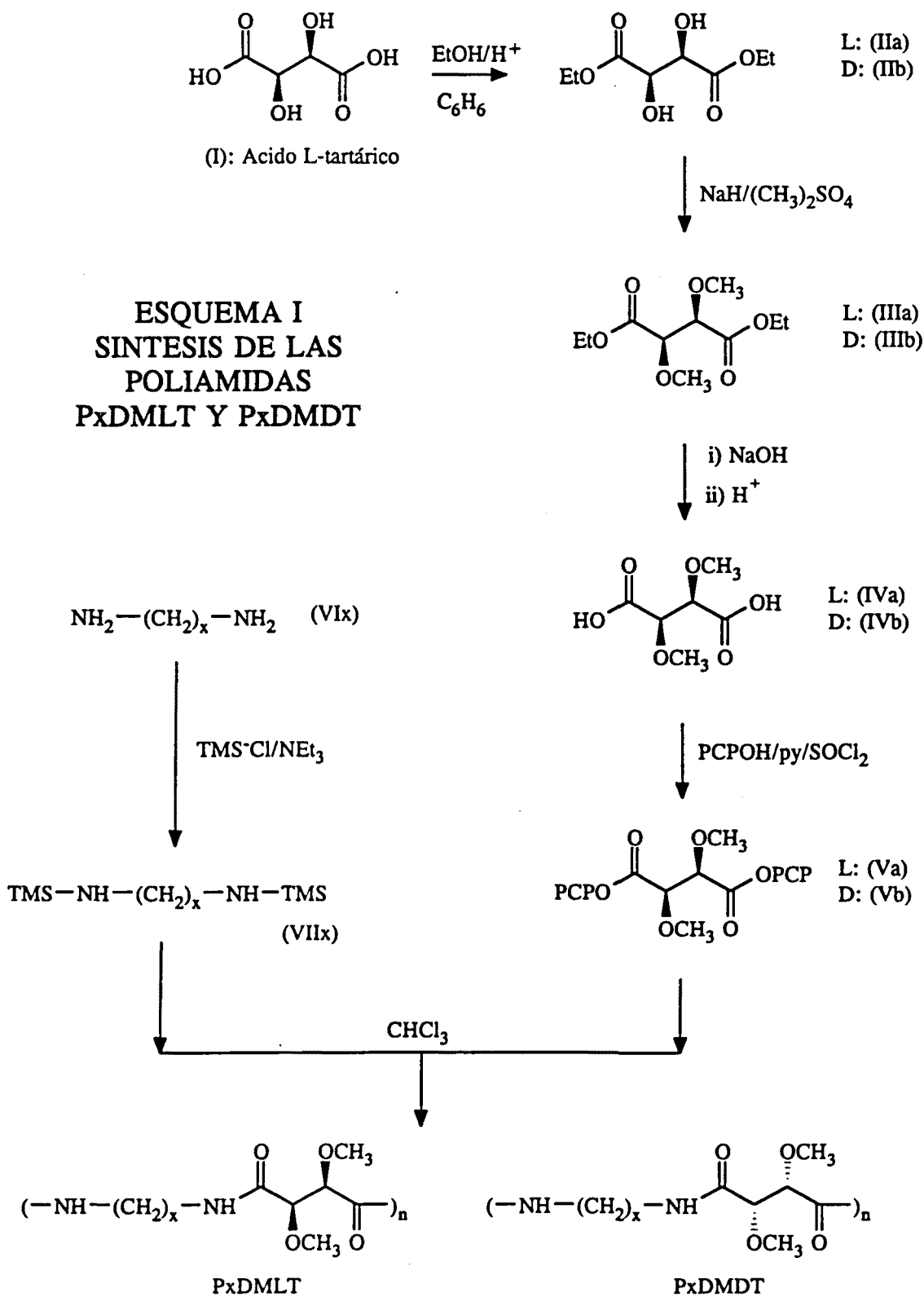
Las poliamidas PxDMLT se sintetizaron según el método de los ésteres activos y de la diaminas N-trimetilsililadas. Las diaminas que se emplearon como compuestos de partida para la síntesis de los monómeros fueron aquellas con un número de metilenos entre dos y nueve, además de doce. El éster activo del ácido di-O-metil-L-tartárico que fue escogido como monómero fue el di-O-metil-L-tartrato de bis(pentaclorofenilo).

Las poliamidas PxDMDT se sintetizaron siguiendo el mismo método que sus enantiómeras. El número de metilenos de la cadena diamínica que se seleccionó para estas poliamidas fue de seis, nueve y doce.

El árbol de síntesis de todas estas poliamidas se recoge en el Esquema I.

Los monómeros, los compuestos intermedios y las poliamidas PxDMLT y PxDMDT se caracterizaron según los métodos habituales de Química Orgánica (AE, IR, ^1H -RMN, ^{13}C -RMN, $[\alpha]$, DSC,...). Para los polímeros se efectuó además una evaluación más o menos exhaustiva de los pesos moleculares. También se estudiaron algunas propiedades en disolución (CD) y en estado sólido (transiciones térmicas, higroscopicidad, propiedades mecánicas,...) de ciertas poliamidas escogidas. Debido al carácter estereorregular previsible en estas poliamidas se examinó también la existencia de fases cristalinas de tipo esferulítico. Por fin, se evaluó su capacidad para formar films y fibras.

Con las poliamidas PxDMDT sintetizadas y sus enantiómeras se prepararon racematos por mezcla en un disolvente de cantidades equimoleculares de cada enantiómero. La mezcla se hizo con poliamidas de peso molecular similar.



IV.1.1.- Síntesis y caracterización de los monómeros (Esquema I).

IV.1.1.1.- Experimental

L-Tartrato de dietilo (IIa). Se disuelven a reflujo 150 g (1 mol) de ácido L-tartárico (I) en 360 cm³ (6 moles) de etanol absoluto, 280 cm³ de benceno y 9.8 g (0.1 mol) de H₂SO₄ en un balón de tres bocas de 1000 cm³. Dos horas más tarde se incorpora al montaje un aparato Dean-Stark y se deja reaccionando la mezcla durante 36 horas. Se rotavapora el benceno y el etanol sobrante y el líquido aceitoso que resta se disuelve en éter dietílico, añadiéndole 11 g (0.103 moles) de Na₂CO₃ para neutralizar el catalizador. Se filtran los precipitados, se rotavapora el éter y el aceite resultante se destila al vacío recogiendo 144 g del diéster (IIa) a 110-114°/0.1 mm Hg (Rdto. 70%). $n_d = 1.446$; $[\alpha]_D = +8.25^\circ$ (puro). Densidad = 1.205 g/cm³ (20°C). IR (cm⁻¹, película líquida): 3343, 2976, 1738, 1268, 1225, 1130, 1090, 1017. Lit: (190).

Di-O-metil-L-tartrato de dietilo (IIIa). Se monta un balón reactor vertical de 2000 cm³ equipado con agitación mecánica, refrigerante de baja temperatura, embudo de adición de presión compensada, entrada de gas N₂ y se protege de la humedad con una torre de secado de KOH (salida de N₂). En él se colocan 40 g (1 mol de NaH) de dispersión 60% de NaH y se suspenden en 1000 cm³ de éter dietílico anhidro con fuerte agitación mecánica y enfriando el balón en un baño de hielo. A continuación, y prosiguiendo el enfriamiento y la agitación energética, se gotea una disolución de 103 g (0.5 moles) de dietil L-tartrato (IIa) en 130 g (1.03 moles) de sulfato de metilo. La adición dura unas 3 horas y terminada ésta se deja agitando una hora más. El curso de la reacción puede seguirse por el cambio de color de las sales (gris al principio, blanco al final). Se filtran las sales al vacío y se lavan con éter. Se rotavapora el éter y el aceite resultante, ligeramente amarillento, se destila al vacío con ayuda de una pequeña columna de relleno. A 87-92°C/0.1 mm Hg se obtienen 100 g de un líquido transparente (Rdto. 85%) que se identifica como (IIIa). Análisis elemental: Calculado para C₁₀H₁₈O₆: C=51.27%, H=7.75%; encontrado: C=51.00%, H=7.79%. $[\alpha]_D = +78.5^\circ$ (c=0.547,

etanol) (Lit. (190, 191): $[\alpha]_D = +84^\circ$). $n_D = 1.4292$. IR (cm^{-1} , puro): 2976, 2827, 1753, 1727, 1267, 1188, 1144, 1108, 1029. $^1\text{H-RMN}$ (ppm, CDCl_3): 1.3 (t, 6H); 3.5 (s, 6H); 4.25 (s, 2H); 4.3 (q, 4H). $^{13}\text{C-RMN}$ (ppm, CDCl_3): 13.83, 59.20, 60.88, 80.71, 168.73. Lit: (190, 191, 374). Di-O-metil-D-tartrato de dietilo (IIIb). Partiendo de 103 g (0.5 mol) de dietil D-tartrato (IIb), 40 g (1 mol de NaH) de dispersión 60% de NaH y 130 g (1.03 moles) de sulfato de metilo, se obtuvieron 100 g de (IIIb) (rdto. 85%) a $100\text{-}105^\circ\text{C}/0.1$ mm Hg con un $[\alpha]_D = -82.6^\circ$ ($c=2.235$, etanol), con propiedades espectroscópicas idénticas a (IIIa).

Acido di-O-metil-L-tartárico (IVa). Se disuelven 46.8 g (0.2 moles) de dietil di-O-metil-L-tartrato (IIIa) en 200 cm^3 de etanol y se enfrían en un baño de hielo. Agitando magnéticamente, se le añaden 400 cm^3 de NaOH 1M (0.4 moles de NaOH) gota a gota, procurando que la temperatura no exceda de 15°C . La adición dura unas 3 horas. A continuación se deja que la mezcla alcance la temperatura ambiente y se deja agitando una hora más. Se le adiciona gota a gota 33.5 cm^3 de HCl 12M (0.402 moles de HCl) sin que la temperatura sobrepase los 15°C quedando el pH final entre 2 y 3. Se rotavaporan los disolventes a una temperatura inferior a 40°C hasta total sequedad. El residuo se dispersa en acetato de etilo (200 cm^3) y etanol (10 cm^3) y se vuelven a rotavaporar a sequedad. Esta última operación se repite de nuevo. Finalmente se dispersa todo en acetato de etilo (300 cm^3) llevándolo a ebullición y filtrando las sales en caliente. Se seca el filtrado tibio con sulfato sódico anhidro, se filtra y se rotavapora el disolvente justo hasta que empieza a cristalizar el diácido (IVa). Se lleva el balón a un congelador (-10°C) donde cristalizará toda la noche. Dependiendo de la cantidad de etanol y agua que reste en el disolvente se obtendrá más o menos producto. Tras filtrar el diácido cristalizado puede obtenerse más producto (pero algo impuro) por rotavaporación del acetato de etilo a sequedad y dispersando el producto en éter etílico a ebullición. El producto que no se disuelve es mayoritariamente el diácido (IVa). Tras secarlo todo al vacío se obtuvieron 26.1 g (rdto. 73%). CCF (EtOH/ H_2O / NH_3 conc.: 165/25/10) RF=0.27. Punto de fusión: $152\text{-}153^\circ\text{C}$ en capilar, 153.8°C en DSC. Análisis elemental: Calculado para $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_6$: C=40.45%, H=5.66%; encontrado:

C=40.37%, H=5.68%. $[\alpha]_D = +81.4^\circ$ (c=1.935, etanol) (Lit. (191) $[\alpha]_D = +84^\circ$). IR (cm^{-1}) past. KBr: 3045, 2986, 2833, 1720, 1688, 1446, 1413, 1234, 1188, 1149, 1112, 1048, 871, 664. $^1\text{H-RMN}$ (ppm, $\text{CDCl}_3 + \text{CD}_3\text{OD}$): 3.5 (s, 6H), 4.3 (s, 2H), 7.1 (s, 2H). $^{13}\text{C-RMN}$ (ppm, $\text{CDCl}_3 + \text{CD}_3\text{OD}$): 59.8, 80.3, 171.6. Lit: (191). Acido di-O-metil-D-tartárico (IVb). La hidrólisis de 23.4 g (0.1 mol) de (IIIb) en 150 cm^3 de etanol y con 200 cm^3 de NaOH 1M primero y 17 cm^3 de HCl 12M después conduce a 12 g de (IVb) (rdto. 67 %) con un punto de fusión en capilar de $152^\circ\text{-}154^\circ\text{C}$ y con un $[\alpha]_D = -81.8^\circ$ (c=2.095, etanol).

Di-O-metil-L-tartrato de bis(pentaclorofenilo) (Va). Se mezclan 17.8 g del diácido (IVa) (0.1 moles), 53.27 g de pentaclorofenol (PCPOH) (0.2 moles) y 31.6 g de piridina anhidra (py) (0.4 moles) y 400 cm^3 de clorobenceno en un balón de 1000 cm^3 agitando magnéticamente. Se enfría a 0°C en un baño de agua y hielo y se gotea una disolución de 23.8 g de SOCl_2 recién destilado (0.2 moles) en 100 cm^3 de clorobenceno, con ayuda de un embudo de presión compensada y protegiendo de la humedad con un tubo de cloruro cálcico. En los primeros momentos de la adición se forma una masa oscura y viscosa que luego se fluidifica. Terminada la adición se deja agitando a 0°C durante 0.5 horas y luego a 60°C durante 5 horas. Se forman dos fases, la inferior solidifica al dejar reposar a temperatura ambiente durante una noche. Se filtra el sólido formado a la trompa de agua y se descarta. El filtrado se rotavapora a sequedad y el sólido que resta se dispersa en éter dietílico y se agita bien durante 30 minutos. Se filtra, se lava con éter y se seca en un desecador de vacío sobre sílica-gel. Pesa 48.7 g (Rdto. 72%). El diéster (Va) puede recristalizarse fácilmente de cloroformo, AcOEt o mejor de tetraclorometano. CCF (hexano/AcOEt: 9/1) RF=0.47. Punto de fusión: $177\text{-}179^\circ\text{C}$ en capilar, 179.5°C en DSC. Análisis elemental: Calculado para $\text{C}_{18}\text{H}_8\text{Cl}_{10}\text{O}_6$: C=32.04%, H=1.19%, Cl=52.54%; encontrado: C=32.00%, H=1.18%, Cl=52.93%. $[\alpha]_D = -38.25^\circ$ (c=2.08, CHCl_3). IR (cm^{-1} , past. KBr): 3000, 2949, 2921, 2882, 2830, 1801, 1443, 1382, 1356, 1277, 1109, 1087, 1017, 719. IR (cm^{-1} , disolución CCl_4): 1800, 1771, 1380, 1358, 1103, 1093, 1016. $^1\text{H-RMN}$ (ppm, CDCl_3):

3.7 (s, 6H), 4.8 (s, 2H). ^{13}C -RMN (ppm, CDCl_3): 59.9, 80.4, 127.4, 132.2, 132.4, 143.5, 164.8. No se ha encontrado descrito este producto en la literatura. Referencia para síntesis (155). Di-O-metil-D-tartrato de bis(pentaclorofenilo) (Vb). La esterificación de 8.9 g (0.05 moles) de (Vb) con 26.65 g (0.1 mol) de pentaclorofenol, 15.8 g (0.2 moles) de piridina en 200 cm^3 de clorobenceno y adicionando 11.9 g de cloruro de tionilo (0.1 mol) disueltos en 50 cm^3 de clorobenceno da, después de recrystalizar de 250 cm^3 de CCl_4 , 21 g de (Vb) (rdto. 62 %) con propiedades espectroscópicas idénticas a (Va), con un punto de fusión de 177°-179°C y con un $[\alpha]_{\text{D}} = +38.7^\circ$ (c=2.09, CHCl_3).

Diaminas N,N' bis(trimetilsililadas) (VIIx). Para todos casos se procedió de manera similar siguiendo el método descrito por Pierce (375) partiendo de aproximadamente 0.1 moles de diamina. En un balón de 500 cm^3 , equipado con agitación magnética y un refrigerante de reflujo provisto de un tubo de cloruro cálcico, se disolvieron 0.1 moles de diamina alifática (VIx) en 200 cm^3 del disolvente anhidro correspondiente y se le añadieron 22.0 g (0.202 moles) de cloruro de trimetilsilil (CITMS). Tras dejarlo agitar 1 hora se le añadió 20.1 g (0.202 moles) de NEt_3 con fuerte agitación magnética y se deja agitando durante 3 horas. A continuación se calienta a reflujo la mezcla de reacción durante 1 hora, se deja enfriar y se filtra en la trompa en atmósfera de N_2 . Se rotavapora el disolvente del filtrado y el líquido restante se destila al vacío, obteniéndose la correspondiente diamina trimetilsililada (VIIx). Los resultados se detallan en la **Tabla 5**:

Tabla 5. Caracterización de las N,N'bis(trimetilsilil)- α,ω -alcanodiaminas (VIIx)

Producto	N,N'bis(TMS) Diaminoetano (VII2)	N,N'bis(TMS) Diaminopropano (VII3)	N,N'bis(TMS) Diaminobutano (VII4)	N,N'bis(TMS) Diaminopentano (VII5)	N,N'bis(TMS) Diaminohexano (VII6)	N,N'bis(TMS) Diaminoheptano (VII7)	N,N'bis(TMS) Diaminooctano (VII8)	N,N'bis(TMS) Diaminonano (VII9)	N,N'bis(TMS) Diaminododecano (VII12)
Disolvente	Dietil éter	Benceno	THF	Benceno	Tolueno	Tolueno	Tolueno	Tolueno	Tolueno
Rdto. (%)	53.2	54.0	52.2	58.6	69.0	40.7	58.6	65.0	65.8
Punto ebullición	53-57°C 1 mm Hg	74-80°C 1 mm Hg	114-117°C 1 mm Hg	68-71°C 0.1 mm Hg	77-80°C 0.1 mm Hg	85-90°C 0.1 mm Hg	102-105°C 0.1 mm Hg	105-110°C 0.1 mm Hg	120-130°C 0.1 mm Hg
nd	1.4280	1.4333	1.4347	1.4375	1.4384	1.4391	1.4410	1.4438	1.4467
Bandas IR (cm ⁻¹ , peli- cula líquida)	3394, 2944 2831, 1449 1388, 1245 1126, 936 833, 745	3398, 2944 2843, 1459 1388, 1245 1112, 872 834, 744	3402, 2948 2845, 1434 1394, 1246 1107, 872 835, 745	3399, 2943 2841, 1433 1393, 1244 1109, 875 835, 744	3402, 2919 2847, 1432 1393, 1245 1108, 876 835, 745	3397, 2914 2844, 1458 1392, 1244 1107, 874 835, 744	3401, 2904 2848, 1433 1391, 1242 1107, 880 835, 744	3401, 2918 2846, 1460 1393, 1245 1107, 873 835, 745	3399, 2913 2846, 1460 1393, 1244 1105, 874 835, 744
Literatura	(168)	(376)	(168, 376)	(168)	(171)	(16)	(171)	(16)	(171, 16)

IV.1.1.2.- Discusión

Para la síntesis de los productos intermedios en la preparación de los monómeros se han seguido recetas descritas en la literatura con pequeñas modificaciones. Sólo los ésteres activos (Va) y (Vb) no están descritos (Esquema I).

El rendimiento final de la síntesis de (V) es del 31 % en cuatro pasos y si no se cuenta el primer paso de obtención del éster dietílico, que en la estandarización del proceso se adquirió comercialmente, el rendimiento final resulta del 45 % en tres pasos. La síntesis del monómero D se realizó igual que la de su enantiómero, pero en este caso se partió siempre del D-tartrato de dietilo comercial.

En la síntesis del di-O-metil-tartrato de dietilo (IIIa y IIIb) se realizó una pequeña modificación sobre la descrita en la literatura, consistente en no eliminar del medio de reacción el aceite mineral de la dispersión de hidruro sódico. Esto fue porque se advirtió que en el proceso de purificación del producto, el aceite mineral restaba en el balón de destilación. El compuesto (III) se obtenía con trazas de este aceite en forma de pequeñas gotitas aceitosas en la superficie del líquido. El diácido (IV) no se recrystalizó debido a que los resultados analíticos fueron lo suficiente buenos para continuar la síntesis y a que el último producto, el diéster activo (V), se recrystalizaba muy bien en tetraclorometano o cloroformo para dar cristales regulares de gran tamaño.

Se consideró que en la preparación del di-O-metil-tartrato de bis(pentaclorofenilo), (Va) y (Vb), podría ocurrir epimerización debido al uso de la piridina en el medio de reacción. Para asegurar que no hubo isomerización se procedió a la síntesis de (Va) por el método de la dicitclohexilcarbodiimida (DCCI), práctica habitual para la síntesis de ésteres activos en química de péptidos y de reconocida eficacia en lo referente a la ausencia de epimerizaciones (151). El resultado, aunque de rendimiento muy bajo debido a la obtención de una mezcla que hubo de resolverse por recrystalización en CCl_4 (el monoéster, el pentaclorofenol y el diácido son muy poco solubles en este

disolvente), fue un producto idéntico al realizado mediante cloruro de tionilo y piridina, método descrito por Katsarava (155). Por otra parte, los resultados de resonancia magnética nuclear de ^1H y ^{13}C muestran señales únicas para los átomos C e H, lo que confirma la ausencia de epimerizaciones en todos los productos descritos, pero en especial en los (Va) y (Vb), ya que el cambio de configuración en uno de los carbonos 2 ó 3 se mostraría como una señal en desplazamientos químicos distintos del original.

Se considera importante remarcar la eficacia de la síntesis de ésteres activos según Katsarava (155), que evita el paso previo de formación del cloruro de ácido, así como la utilización de piridina como disolvente, tal como está descrito en numerosos libros de prácticas de síntesis orgánica para la preparación de ésteres.

Otra ventaja significativa del diéster activo (V) es la alta pureza con que puede obtenerse por recristalización, dado que la policondensación de comonomeros AA + BB impuros conduce a polímeros de bajo peso molecular (382).

Las diaminas bis(trimetilsililadas) se obtienen con rendimientos más bajos que los obtenidos en la otra parte del árbol de síntesis (Esquema D), alrededor del 50 %. Los métodos de síntesis descritos en la literatura para la preparación de aminas trimetilsililadas, a menudo, usan otro tipo de reactivos en lugar del par trietilamina/clorotrimetilsilano, como son el hexametildisilazano $(\text{CH}_3)_3\text{-Si-NH-Si-(CH}_3)_3$ (383) o dietilaminotrimetilsilano (171). Sin embargo, debido a que en nuestro departamento se utiliza habitualmente este método de formación de N-trimetilsilil derivados (35, 384), se utilizó este sistema cuyos resultados no difieren mucho de los descritos (el rendimiento descrito por West (383) es del 70 % para la preparación del compuesto VII2 y el de Korshak (171) del 68 % para el compuesto VII2). El bajo rendimiento puede deberse a dos razones: Primero la competencia de equilibrio entre la formación del clorhidrato de trietilamonio y la formación de sales de amonio cuaternarias en las diaminas que desactivan el nitrógeno. Segundo la facilidad de descomposición de estos productos con la humedad, que en el proceso de separación

se hidrolizan y en la destilación, que debe realizarse con cuidado puesto que debe obtenerse un producto muy puro, han de descartarse cantidades apreciables de destilado y de destilante recogiendo la fracción central de la destilación. Estos productos no se han analizado totalmente (no se realizó ni RMN ni AE) debido a su labilidad, pero su pureza debe confirmarse por los buenos resultados obtenidos en las policondensaciones.

Los monómeros (V) y (VIIx) para llevar a cabo las policondensaciones poseen ciertas propiedades que los hacen especialmente aptos para las polimerizaciones.

En primer lugar cabe destacar su reactividad intrínseca. Katsarava (157) ha estudiado varios tipos de ésteres activos en la policondensación con diaminas y demuestra por varios métodos la alta reactividad de los ésteres pentaclorofenlicos frente a nucleófilos como las aminas. Por otra parte, Oishi (161) también describe la mejorada reactividad de las aminas trimetilsililadas sobre las libres.

En segundo lugar es de resaltar la facilidad de purificación de los monómeros, en especial del éster pentaclorofenlico (V). Aunque las diaminas trimetilsililadas (VIIx) son algo más difíciles de purificar, por destilación se llega a evitar cualquier contacto con el agua.

Otra propiedad importante es el elevado peso molecular de los monómeros. El éster (V) pesa alrededor de 675 g/mol y las diaminas trimetilsililadas (VIIx) entre 204 g/mol y 344 g/mol. Esto conduce que, al realizar una pesada, las posibilidades de errar en las cantidades estequiométricas se minimizan ya que deben medirse cantidades relativamente grandes. La polimerización entre comonómeros AA y BB en cantidades algo alejadas de la equimolaridad lleva a polímeros de bajo peso molecular (382), por lo que es importante que la exactitud del balance estequiométrico sea grande.

Otra ventaja que poseen las diaminas trimetilsililadas (VIIx) es el aumento de su solubilidad en disolventes orgánicos poco polares, lo que puede ser útil para otro tipo

de polimerizaciones. Por contra, los ésteres pentaclorofenólicos son poco solubles incluso en disolventes muy polares y apróticos como la DMF, la NMP o el DMSO, lo que limita su uso a unos pocos líquidos halogenados.

Existen algunos inconvenientes como son: La toxicidad del pentaclorofenol, la necesidad de usar un paso más de síntesis para la preparación de los compuestos (VIIx), la labilidad de las diaminas (VIIx) y la poca solubilidad del éster activo (V).

IV.1.2.- Síntesis y caracterización de las poliamidas PxDMLT y PxDMDT.

La síntesis de las poliamidas PxDMLT y PxDMDT por policondensación de los monómeros (Va) o (Vb) y (VIIx) dio, en casi todos los casos, polímeros de medio o alto peso molecular y con buen rendimiento. La caracterización química confirmó las estructuras esperadas y no se detectaron reacciones de epimerización de los centros quirales. Las poliamidas PxDMLT ($x = 2-9, 12$) poseen unas propiedades que, en líneas generales, siguen un cierto orden de acuerdo con el tamaño de la unidad repetitiva.

IV.1.2.1.- Policondensaciones

Las policondensaciones se realizaron en cloroformo a temperatura ambiente, con un tiempo de reacción de tres días. Los polímeros se aislaron del medio de reacción por precipitación en etanol o éter dietílico y se secaron al vacío durante varios días a temperatura ambiente.

IV.1.2.1.1.- Experimental

El método de policondensación se basa en el descrito por Katsarava (18) para la obtención de poliamidas derivadas de la lisina y ácidos dicarboxílicos.

Se probaron inicialmente varios disolventes y condiciones para la policondensación del diéster (V) con la N,N'-bis(trimetilsilil)-1,6-hexanodiamina (VII6). Las mejores condiciones resultaron ser las que se describen a continuación.

Se disuelven en un balón de 25 cm³ 4 mmoles de diamina trimetilsililada (VII) en 8 cm³ de cloroformo seco bajo atmósfera de nitrógeno, se tapa el balón y se enfría en un baño de hielo. Se añaden 4 mmoles de diéster activo (V) recién recristalizado en pequeñas porciones durante unos 20 minutos, mientras se agita magnéticamente. Se deja que la reacción alcance la temperatura ambiente y luego se deja polimerizando durante 3 días, durante los cuales se colapsa la agitación en todos los casos. Posteriormente se calienta a 60°C durante 1 hora siendo necesaria la adición de 2 ó 3 cm³ de cloroformo seco para ayudar a disolver el polímero formado (PxDMLT). El polímero formado se precipita vertiéndolo sobre 150 cm³ de etanol a ebullición con fuerte agitación magnética y luego dejándolo enfriar (también puede precipitarse en acetona, acetato de etilo o éter dietílico, aunque en la mayoría de los casos el precipitado es más grueso). El precipitado se separa por centrifugación y se lava con etanol. Esta operación se repite dos o tres veces más y luego se sustituye el etanol por el éter dietílico, repitiendo el centrifugado y lavado con éter dos veces más. Se decanta el éter, se extrae el polímero y se seca al vacío durante varios días. Se obtiene un polvo cuyo color varía entre el blanco y el amarillo más o menos oscuro y que en algunos casos resulta higroscópico.

Los resultados de las policondensaciones se detallan en la **Tabla 6**.

Tabla 6. Resultados de las policondensaciones para la obtención de poliamidas PxDMLT y PxDMDT.

Poliamida	Tiempo reacción (h)	Disolvente	Rdto. (%)	$[\eta]^{(1)}$ dL/g	Rango $[\eta]^{(1)}$ dL/g
P2DMLT	72	CHCl ₃ ⁽²⁾	95	0.63	-
P3DMLT	72	CHCl ₃ ⁽²⁾	67 ⁽³⁾	0.69	-
P4DMLT	72	CHCl ₃ ⁽²⁾	100	0.75	0.62-0.75
P5DMLT	72	CHCl ₃	91	0.75	0.52-0.75
P6DMLT	72	CHCl ₃	92	0.85	0.55-1.60
P6DMDT	72	CHCl ₃	92	0.87	-
P7DMLT	72	CHCl ₃	98	0.65	-
P8DMLT	72	CHCl ₃	100	2.30	1.30-2.30
P9DMLT	72	CHCl ₃	96	1.08	1.08-2.00
P9DMDT	72	CHCl ₃	91	1.18	-
P12DMLT	72	CHCl ₃	96	1.72	1.60-1.72
P12DMDT	72	CHCl ₃	94	1.90	-

(1) Viscosidades intrínsecas medidas en ácido dicloroacético a 25°C.

(2) Estos polímeros no son solubles en cloroformo y el medio reaccionante gelifica muy pronto.

(3) Aislamiento del polímero muy dificultoso. Precipitado en dietil éter.

IV.1.2.1.2.- Discusión de las polimerizaciones y mecanismo de reacción

Tal como se ha comentado en la parte introductoria, la síntesis de poliamidas vía ésteres activos y diaminas trimetilsililadas tiene la ventaja sobre los otros métodos de no utilizar medios reaccionantes fuertes ni requerir temperaturas elevadas.

Es de resaltar que en los primeros instantes de la polimerización se produce un desprendimiento calorífico lo que obliga al enfriamiento del medio de reacción. Posteriormente, al haber un número menor de grupos reactivos, puede permitirse un aumento de la temperatura, que en nuestro caso llega hasta los 62°C (ebullición del cloroformo). Este último calentamiento procede con una adición extra de disolvente y tiene como finalidad una mejora de los pesos moleculares de los polímeros, al permitir una mayor movilidad de las moléculas en el medio.

Los resultados son coherentes con lo esperado teóricamente para la policondensación (382) (rendimientos altos implican pesos moleculares elevados) y si los rendimientos no son totales es debido a la pérdida involucrada en el proceso de purificación de los polímeros. La poliamida P3DMLT no se obtuvo con un rendimiento similar a las otras debido a su solubilidad en etanol, líquido que se utilizó como medio precipitante en los demás casos; la poliamida P3DMLT se precipitó en éter etílico y su reprecipitación desde disoluciones de ácido fórmico con éter etílico no fueron todo lo eficaces que sería de desear.

Las viscosidades intrínsecas encontradas son razonablemente altas para los polímeros solubles en cloroformo (P5DMLT-P12DMLT), mientras que para las no solubles en este disolvente caen algo (P2DMLT-P4DMLT), lo que ratifica la mayor parte de los trabajos descritos que indican que los mejores pesos moleculares se consiguen en disolución, más que en medios heterogéneos (382).

Se realizaron algunas pruebas realizando polimerizaciones con N,N' bis(trimetilsilil)

diaminohexano (VII6) con di-O-metil-L-tartrato de bis(pentaclorofenilo) (Va) en otros disolventes (DMSO, HMPT) pero los resultados fueron muy pobres ($[\eta]_{\max} = 0.4 \text{ dL/g}$) seguramente debido a la poca solubilidad del diéster activo (V) y del polímero en estos disolventes.

Otra razón para explicar las altas viscosidades intrínsecas obtenidas (o sea pesos moleculares elevados) es la no formación de succinimidas en la polimerización. La existencia de imidas en los extremos de la cadena de poliamidas derivadas del ácido succínico o ftálico es la causa que se ha considerado corrientemente para explicar los bajos pesos moleculares de poliftalamidas, polisuccinamidas o incluso politartramidas obtenidas por otros métodos (18, 156, 385-388) (Figura 35).

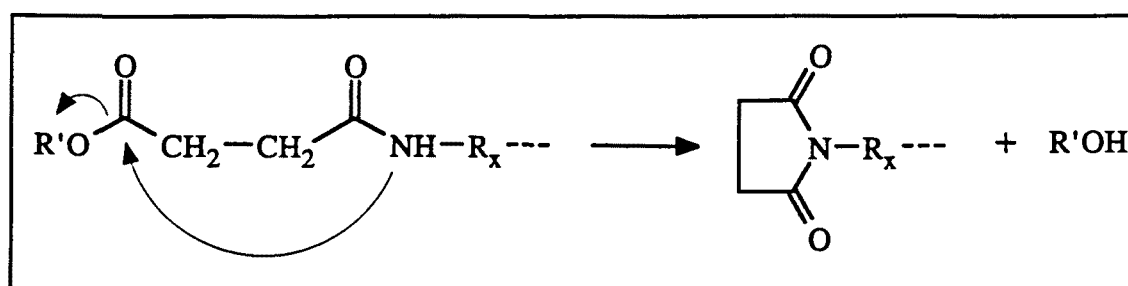


Figura 35. Limitación del peso molecular en poliamidas derivadas del ácido succínico por la formación de anillos succinimida terminales.

Esta reacción no deseable está obviamente minimizada al aumentar la reactividad de la diamina con la trimetilsililación y solamente puede producirse en el calentamiento final del proceso de síntesis.

Según Oishi, Kakimoto e Imai (161), el grupo trimetilsililo interviene de una forma activa en el mecanismo de la condensación. Aseguran que se forma un intermedio tetraédrico O-trimetilsililado que posteriormente sufre una eliminación del grupo trimetilsililo junto con el grupo saliente (en su caso un cloruro y en el nuestro un alcohol activo). Es un mecanismo similar a la condensación de aminas con derivados de ácido (Figura 36).

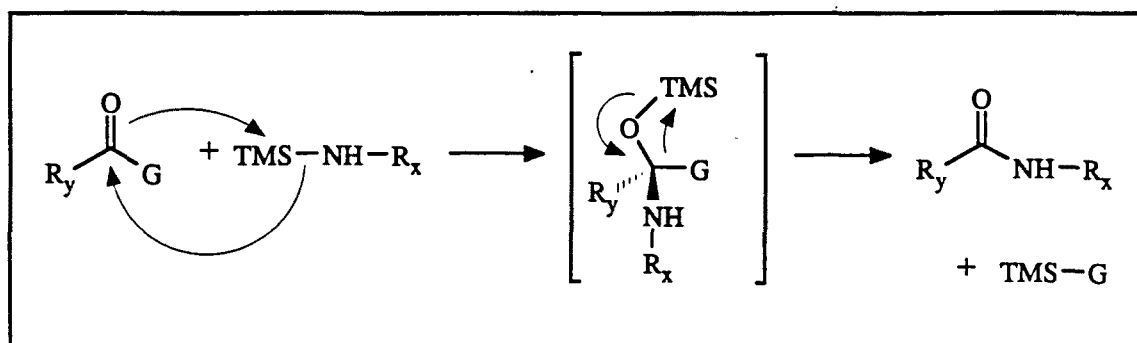


Figura 36. Mecanismo de reacción de la formación del enlace amida a partir de N-trimetilsilil (TMS) aminas y derivados de ácido con un buen grupo saliente (G), según Oishi.

Otro aspecto que mejora la eficacia de la policondensación es el modo de adición de los monómeros al medio reaccionante. Como se ha comentado en la parte experimental, el éster activo se adiciona sobre la disolución de la diamina bis(trimetilsililada) en pequeñas porciones.

Esto proporciona que, tras la primera adición se produzca una reacción entre dos moléculas de diamina con una de diéster activo que está en defecto, formándose una nueva especie que contiene dos grupos bis(trimetilsililamino) terminales y dos grupos amida centrales producto de la reacción. Este tipo de molécula se ha bautizado como "sesquiómero" (un mero y medio), por analogía con los sesquiterpenos (un terpeno y medio) o los sesquióxidos (M_2O_3). El sesquiómero formado reacciona luego con otra molécula de éster activo, procedente de la segunda adición, obteniéndose un "disesquiómero", y así sucesivamente (Figura 37).

Obviamente sólo se ha descrito el caso ideal y los efectos estadísticos afectan notablemente el curso de la reacción, o sea, que no reaccione completamente el éster activo en cualquiera de las adiciones. El mecanismo de la reacción es, por tanto, algo distinto a la de las policondensaciones normales (mecanismo de polimerización por etapas) que suponen la existencia de todas las especies con iguales reactividades y de todos los tamaños a lo largo de toda la reacción (382).

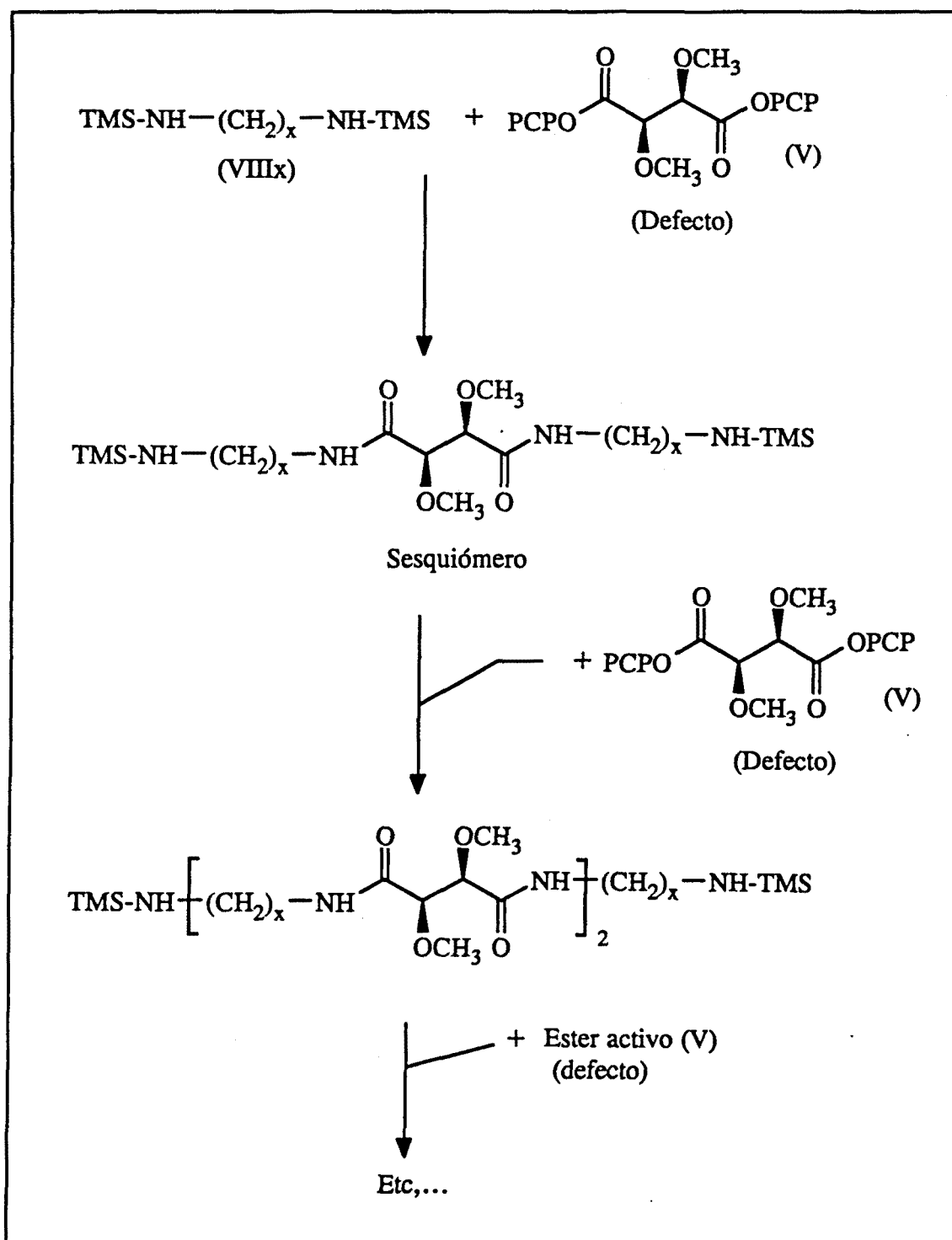


Figura 37. Mecanismo ideal de la policondensación por adición porcional del diéster activo sobre la diamina.

Este sistema se pensó para evitar al máximo la formación de anillos succinimida, ya que durante toda la reacción la concentración de grupos ésteres activos, responsables de la ciclación, es baja. Si además consideramos su preferencia reactiva con las aminas, la probabilidad de reaccionar con una amina es muy superior a la de una amida.

Este tipo de reacción puede ser parecido a la que se produce en la fabricación industrial del polietilentereftalato ("poliéster"). El monómero es el sesquímero bis(2-hidroxiethyl) tereftalato, tras una reacción de transesterificación se produce etanodiol que se separa por destilación, existiendo siempre dos grupos hidroxilos terminales en el polímero (389). La reacción se para cuando la viscosidad del polímero fundido es la deseada.

En algunas polimerizaciones de diaminas cortas (VII2, VII3 y VII4) se observó que la gelificación se producía muy pronto. Como consecuencia, quedaba algo de diéster activo por reaccionar o bien que no se pudo adicionar todo el diéster activo antes de producirse la gelificación. Esto puede ser debido a que con polímeros cortos pronto se producía una falta de solubilización en el medio y el diéster activo no podía llegar a los grupos amino terminales. Con el calentamiento final se disolvieron los restos de diéster activo y seguramente se procedió a un aumento del peso molecular.

IV.1.2.2.- Análisis elementales

Los análisis elementales teóricos y experimentales de las poliamidas PxDMLT y PxDMDT se detallan en la Tabla 7.

Los análisis elementales teóricos se han calculado en base a la unidad repetitiva sin tener en cuenta los grupos terminales. Es de señalar cierta falta de concordancia de los resultados experimentales con los teóricos en los polímeros de menor número de metilenos en la cadena diamínica. Una de las causas posibles de esta falta de bondad puede ser la higroscopicidad de estas poliamidas, notablemente más altas de las demás.

Tabla 7. Análisis elementales de las poliamidas PxDMLT y PxDMMDT.

Poliamida	Fórmula empírica	Peso mol. u.r.	% Teóricos			% Encontrados		
			C	H	N	C	H	N
P2DMLT	$(C_8H_{14}O_4N_2)_n$	202.210	47.52	6.98	13.85	45.00	7.00	12.63
P3DMLT	$(C_9H_{16}O_4N_2)_n$	216.237	49.99	7.46	12.96	47.10	7.47	11.80
P4DMLT	$(C_{10}H_{18}O_4N_2)_n$	230.264	52.16	7.88	12.17	49.38	7.70	11.12
P5DMLT	$(C_{11}H_{20}O_4N_2)_n$	244.291	54.08	8.25	11.47	52.27	7.95	10.89
P6DMLT	$(C_{12}H_{22}O_4N_2)_n$	258.318	55.80	8.58	10.84	55.23	8.62	10.64
P6DMMDT	$(C_{12}H_{22}O_4N_2)_n$	258.318	55.80	8.58	10.84	54.62	8.38	10.35
P7DMLT	$(C_{13}H_{24}O_4N_2)_n$	272.345	57.33	8.88	10.29	57.05	8.81	10.19
P8DMLT	$(C_{14}H_{26}O_4N_2)_n$	286.372	58.72	9.15	9.78	57.68	9.03	9.42
P9DMLT	$(C_{16}H_{28}O_4N_2)_n$	300.399	59.98	9.40	9.33	59.36	9.38	9.18
P9DMMDT	$(C_{16}H_{28}O_4N_2)_n$	300.399	59.98	9.40	9.33	59.43	9.06	9.01
P12DMLT	$(C_{18}H_{34}O_4N_2)_n$	342.477	63.13	10.01	8.18	62.47	10.08	8.01
P12DMMDT	$(C_{18}H_{34}O_4N_2)_n$	342.477	63.13	10.01	8.18	62.43	9.70	7.95

Así, si se incorpora entre 0.5 a 0.75 moléculas de agua en las poliamidas P2DMLT, P3DMLT, P4DMLT y P5DMLT se comprobará la concordancia con los datos experimentales. La presencia de agua en estos polímeros se detecta también en algunos espectros de resonancia magnética nuclear.

Esta falta de concordancia también podría ser debida a moléculas de disolventes (sobre todo cloroformo) o de pentaclorofenol que hayan quedado atrapadas en el precipitado del polímero. Si fuera pentaclorofenol podría pensarse en la intervención de los grupos terminales en el análisis elemental, esto es poco probable ya que el porcentaje de hidrógeno bajaría bastante y eso no ocurre.

IV.1.2.3.- Espectroscopía Infrarroja

Los espectros de infrarrojo de estas poliamidas se realizaron con films realizados a partir de disoluciones de cloroformo (PxDMDT, PxDMLT: $x=5-9, 12$) o de trifluoroetanol (PxDMLT, $x=2-4$). Las asignaciones son coherentes con las tablas publicadas (390) y la denominación de las bandas se ha realizado de acuerdo con los nombres comúnmente aceptados para poliamidas, péptidos, proteínas y compuestos similares (391).

En la **Tabla 8** se detallan los números de onda de las absorciones más características de estas poliamidas. La banda de Amida A corresponde a un enlace N-H asociado por puente de hidrógeno. La banda de Amida B, debida a un sobretono de la Amida II, es muy pequeña y en ciertos casos aparece como un hombro de las bandas del enlace carbono-hidrógeno de la zona de $2950-2800\text{ cm}^{-1}$. La banda de Amida I es la vibración de tensión del carbonilo y la banda de Amida II a la deformación del enlace N-H, acoplada con la vibración del enlace C-N. Todas ellas, junto a la del enlace C-O de éter, son intensas. Aparecen también otras bandas asignables como las de tensión de C-H ya comentadas, las de flexión de C-H alrededor de 1450 y 1350 cm^{-1} .

Tabla 8. Asignación de las principales absorciones de los espectros de IR de las poliamidas PxDMLT y PxDMDT.

Poliamida	Bandas principales (cm ⁻¹)				
	Amida A	Amida B	Amida I	Amida II	C-O
P2DMLT ⁽¹⁾	3292	3059	1654	1524	1092
P3DMLT ⁽¹⁾	3286	3057	1649	1524	1092
P4DMLT ⁽¹⁾	3273	3061	1654	1525	1093
P5DMLT	3287	3060	1655	1543	1090
P6DMLT	3276	3047	1651	1526	1095
P6DMDT ⁽²⁾	3284	3067	1658	1537	1097
P7DMLT	3284	3058	1654	1525	1094
P8DMLT	3273	3057	1656	1524	1098
P9DMLT	3276	3053	1651	1526	1094
P9DMDT ⁽²⁾	3286	3068	1655	1539	1098
P12DMLT	3276	3055	1651	1527	1094
P12DMDT ⁽²⁾	3288	3067	1659	1537	1094

(1) Muestras obtenidas por evaporación del líquido de disoluciones de trifluoroetanol; las restantes fueron obtenidas por evaporación del líquido de disoluciones de cloroformo.

(2) Espectros realizados en un espectrofotómetro FT-IR; los restantes se realizaron en uno de barrido.

No se detectan bandas debidas a ésteres activos o grupos trimetilsililo, cuyas señales más características aparecerían alrededor de 1800 cm^{-1} y a 1240 cm^{-1} respectivamente.

Los espectros obtenidos quedan reproducidos en el Anexo 1 y, como ejemplo representativo se ilustra en la Figura 38 el correspondiente a la P5DMLT.

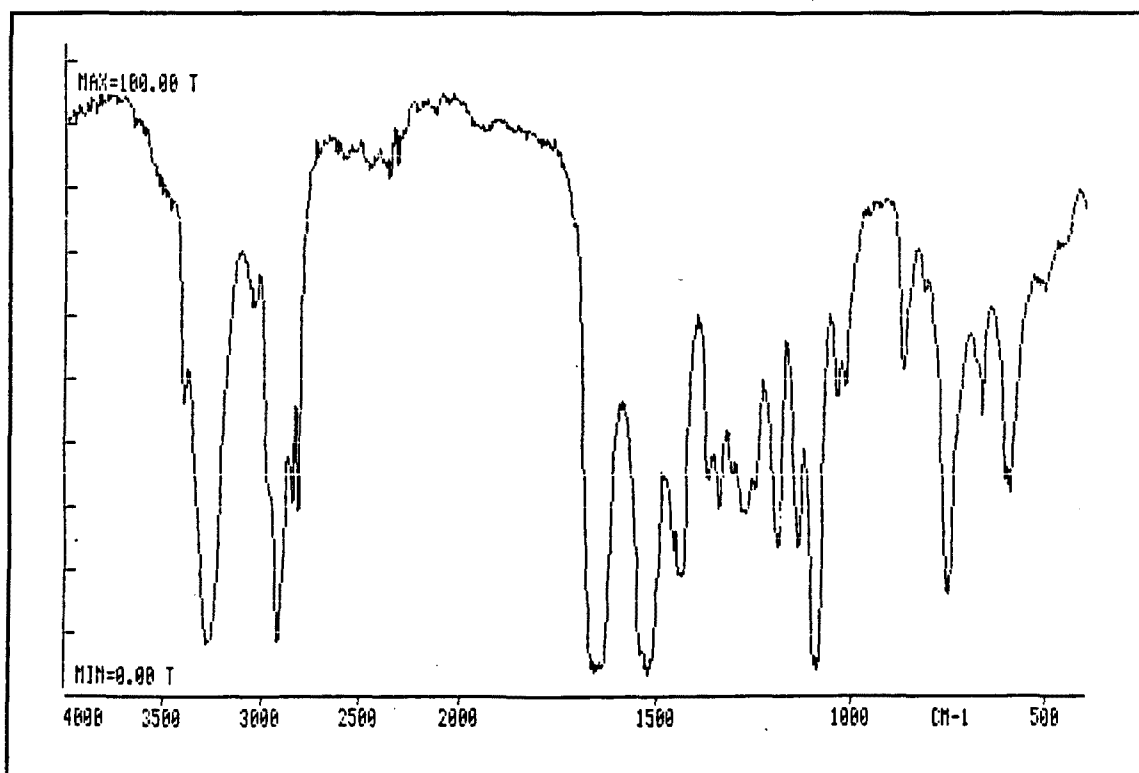


Figura 38. Espectro de IR de barrido de la poliamida P5DMLT.

Como rasgos especiales se detecta, en casi todos los casos, una absorción muy débil alrededor de 1720 cm^{-1} (Figura 39). Esta banda se catalogó inicialmente como la debida a los carbonilos de anillos succinimida o grupos ácidos en los extremos de la cadena. Sin embargo, no se ha encontrado una relación clara entre el peso molecular y la aparición de esta banda, sino que se detecta erráticamente en polímeros de alto y bajo peso molecular. Una primera hipótesis que se barajó para la explicación de esta banda es un efecto conformacional y/o cristalino de la cadena polimérica, tal como aparecen en ciertos polipéptidos (392-395).

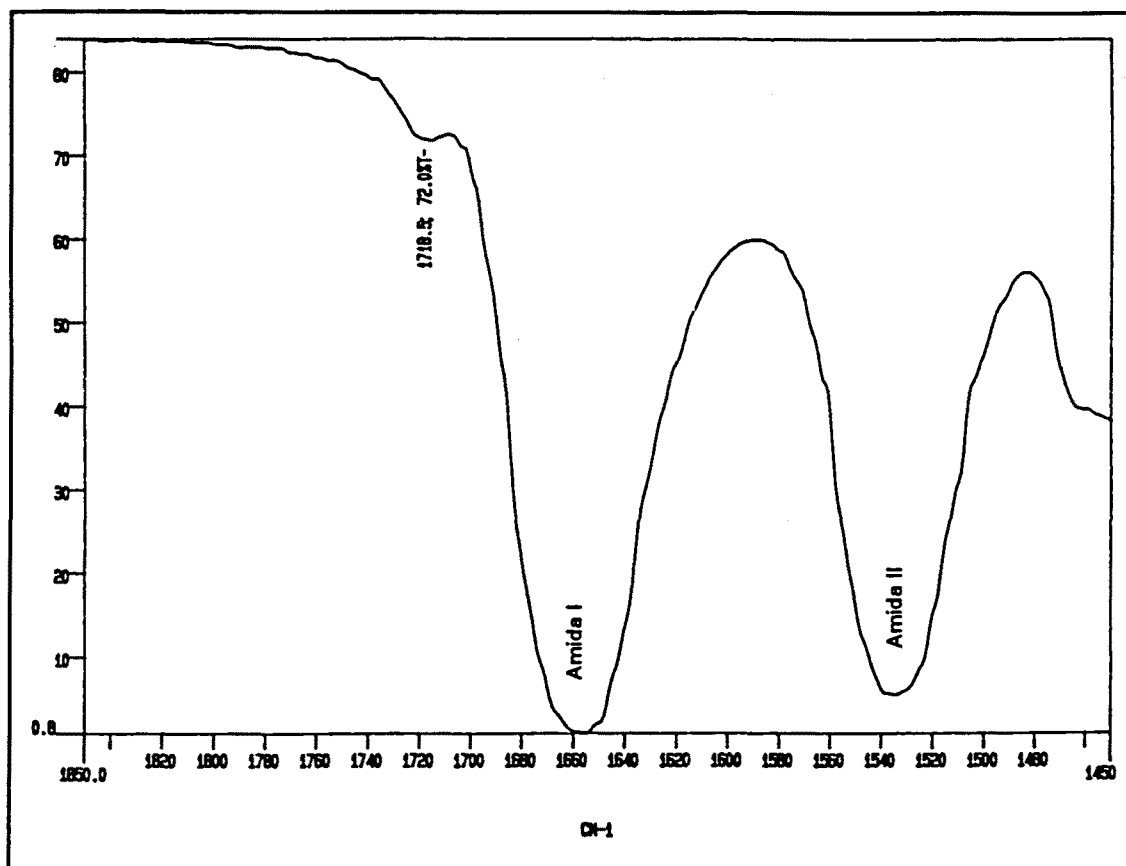


Fig. 39. Espectro de IR típico de las poliamidas PxDMLT en la zona de los carbonilos.

Una causa que se considera más plausible es la coexistencia de grupos carbonílicos asociados por puentes de hidrógenos y de no asociados. Según Paik-Sung (396) la banda de carbonilo de los grupos uretanos puede llegar a desplazarse hasta 40 cm^{-1} a frecuencias superiores cuando no está asociado por puentes de hidrógeno. Otros datos parecidos referentes a carbonilos no asociados en poliuretanos se encuentran en las referencias (397) y (398). Algunos datos publicados con referencias a carbonilos no asociados en poliamidas indican desplazamientos más pequeños; así, en poliamidas aromáticas se detectan dos absorciones separadas por 20 cm^{-1} . En algunos espectros reproducidos en varios estudios de IR de poliamidas (400-403) se aprecia un hombro en la banda de Amida I no discutido por los autores.

En la zona del enlace N-H ($\approx 3300\text{ cm}^{-1}$) se observa otra señal anómala. Se trata de una

banda aguda a $\approx 3420 \text{ cm}^{-1}$ que, a veces, se solapa con la banda de Amida A (Figura 40).

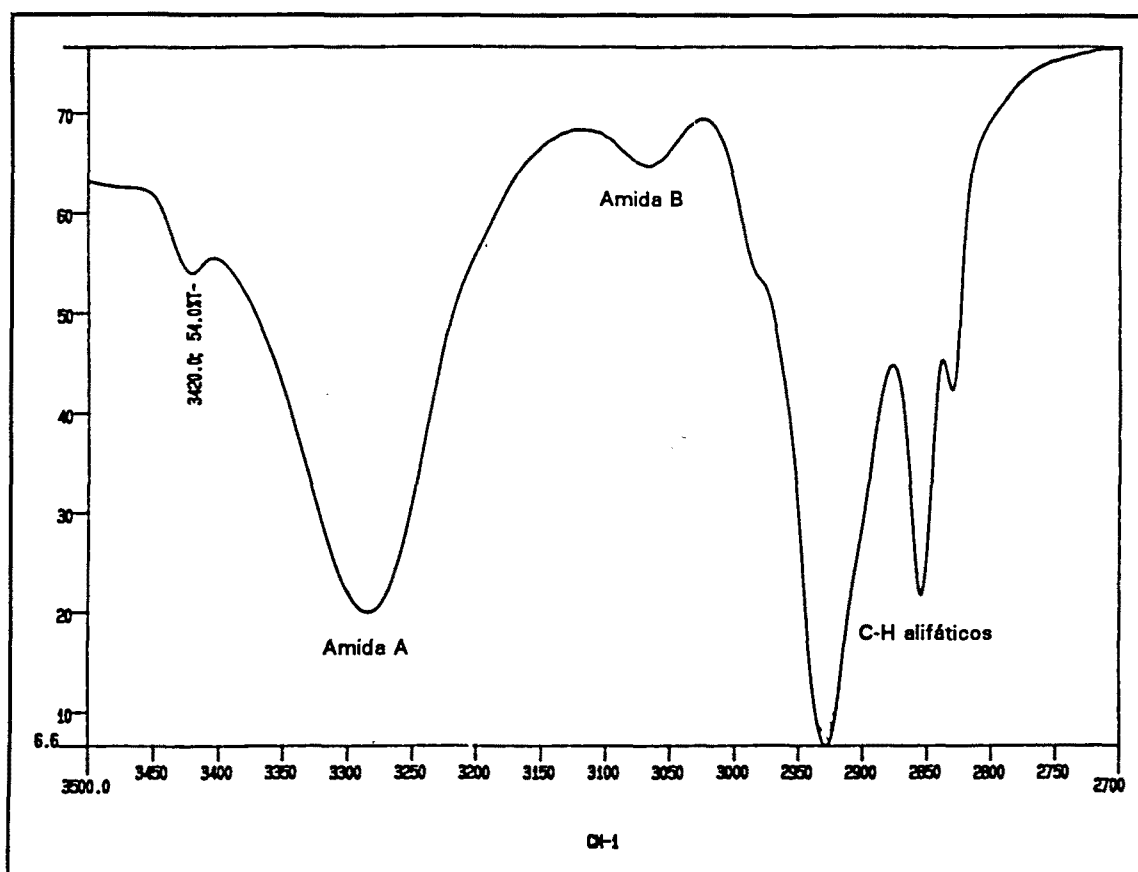


Fig. 40. Espectro IR típico de las poliamidas PxDMLT en la región $2700\text{-}3500 \text{ cm}^{-1}$.

Esta absorción aparece en todas las poliamidas PxDMLT y PxDMDT, excepto en la P2DMLT. Bandas similares explicarse como la presencia de zonas amorfas en donde los hidrógenos amídicos no forman puentes de hidrógeno (N-H libres) y se sitúan entre 3440 y 3460 cm^{-1} (399, 402, 404-406). Algunos autores, como Marraud (405), indican que las señales que se aprecian a 3420 cm^{-1} son debidas a enlaces N-H asociados.

Una explicación más acorde con la estructura de las poliamidas PxDMLT y PxDMDT podría ser la existencia de puentes de hidrógeno adicionales con los oxígenos de éter de los grupos metóxidos. Esta absorción se ha encontrado e identificado como tal en

algunas moléculas pequeñas (2-metoxiacetamidas) a 3409 cm^{-1} (404). En poliamidas con enlaces éter (polieteramidas) no parece detectarse ninguna banda a $3400\text{-}3420\text{ cm}^{-1}$ (407, 408), aunque sí en algunas poli(O,O'-metilen-L-tartridas) (16, 409). Los enlaces tipo puente de hidrógeno en poliamidas son muy importantes, son los principales responsables de las propiedades de estos polímeros y de muchos otros. Una buena revisión aplicada a polímeros sobre los puentes de hidrógeno podría ser la de la referencia (410).

Alguna de las bandas de baja frecuencia de los espectros podrían asignarse como la Amida V. Esta absorción tiene una cierta importancia porque se la ha relacionado con la estructura de la poliamida (400, 411). Así, las poliamidas con una estructura tipo γ , muy habitual en nylons que contienen un número de metilenos alto, poseen una banda de Amida V cerca de 715 cm^{-1} . Las poliamidas alifáticas con estructura α (conformación plana y todo-trans en los metilenos) muestran una banda de amida V alrededor de 690 cm^{-1} . Esta banda siempre ha tenido una asignación discutible en poliamidas, ya que puede confundirse o solaparse con la absorción de balanceo de los metilenos (720 cm^{-1}).

Una banda más o menos intensa que se aprecia alrededor de 750 cm^{-1} en algunos espectros se debe a restos de cloroformo que no se ha evaporado totalmente del film de polímero.

IV.1.2.4.- Espectroscopía ^1H -RMN

Los espectros de ^1H -RMN se realizaron en cloroformo deuterado para las poliamidas con un número de metilenos en la cadena diamínica superior o igual a 5, mientras que para las poliamidas P2DMLT, P3DMLT y P4DMLT se utilizó ácido trifluoroacético deuterado. La referencia fue tetrametilsilano y los resultados son consistentes con la estructura propuesta. Las tablas consultadas se encuentran en la referencia (390). En la

Tabla 9 se detallan los picos observados, su multiplicidad e integración relativa de todas las poliamidas PxDMLT y PxDMDT sintetizadas. La identificación de cada señal puede verse en la **Figura 41** y los espectros de todas las poliamidas PxDMLT y PxDMDT se reproducen en el **Anexo 2**. A título representativo se ilustra en la **Figura 42** el espectro de ^1H -RMN de la poliamida PSDMLT.

Todas la señales principales que aparecen en los espectros son asignables a los protones de las unidades repetitivas de los polímeros.

En algunos casos en que se realizaron los espectros en cloroformo deuterado se aprecia una banda más o menos ancha alrededor de 2 ppm que es asignable al agua absorbida por el polímero. En los espectros realizados en ácido trifluoroacético la señal del agua debe quedar a campos muy bajos por intercambio de protones con el hidrógeno ácido del disolvente. Un efecto similar pasaría con los hidrógenos enlazados con el nitrógeno del enlace amida.

Es de destacar que la señal correspondiente a los protones b (hidrógeno unido al centro quiral del ácido tartárico) es única, lo que indica que no existe epimerización de este carbono. Las señales correspondientes a los metilenos unidos al nitrógeno (d) son más o menos complicadas, apreciándose de vez en cuando una multiplicidad de triplete, aunque podría ser mayor debido a que los dos protones de este grupo son diastereotópicos.

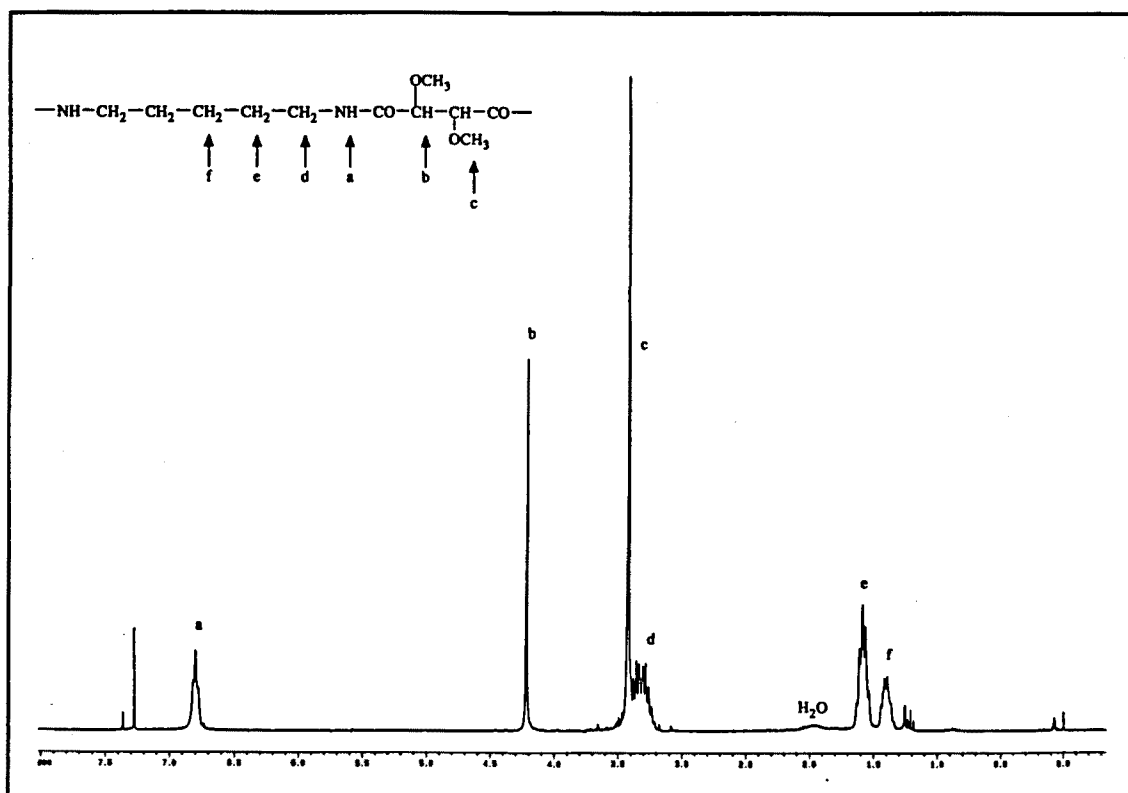


Figura 42. Espectro de ¹H-RMN de la poliamida PSDMLT en CDCl₃ (300 MHz).

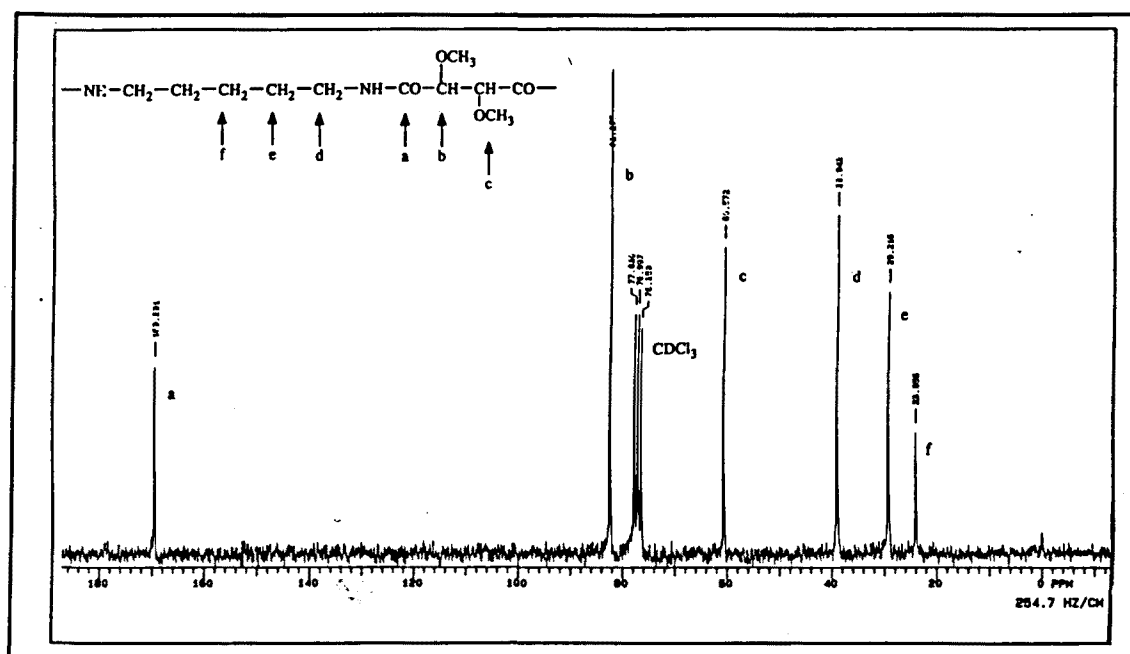


Figura 43. Espectro de ¹³C-RMN de la poliamida PSDMLT en CDCl₃ (50 MHz).

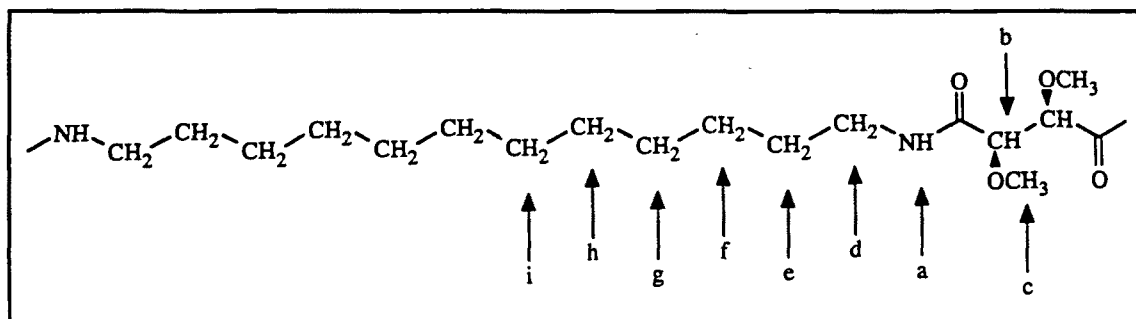


Figura 41. Identificación de los protones de las poliamidas PxDMLT y PxDMDT para ^1H -RMN.

Tabla 9. Asignación de las señales de los espectros de ^1H -RMN de las poliamidas PxDMLT y PxDMDT.

Poliamida	Señales									
	a	b	c	d	e	f	g	h	i	
P2DMLT										
ppm	11.6	4.52	3.59	3.75	/	/	/	/	/	
mult.	s	s	s	hombro en c	/	/	/	/	/	
n° H	-	2H	10H	1	/	/	/	/	/	
P3DMLT										
ppm	11.65	4.54	3.65	3.65	2.03	/	/	/	/	
mult.	s	s	s	hombro en c	s ⁽¹⁾	/	/	/	/	
n° H	-	2H	10H	1	2H	/	/	/	/	
P4DMLT										
ppm	-	4.44	3.60	3.50	1.76	/	/	/	/	
mult.	-	s	s	hombro en c	s ⁽¹⁾	/	/	/	/	
n° H	-	2H	10H	1	4H	/	/	/	/	
P5DMLT										
ppm	6.80	4.21	3.42	3.32	1.59	1.42	/	/	/	
mult.	t	s	s	m	m	m	/	/	/	
n° H	2H	2H	6H	4H	4H	2H	/	/	/	

...

Poliamida	Señales								
	a	b	c	d	e	f	g	h	i
P6DMLT									
ppm	6.72	4.21	3.42	3.31	1.54	1.37	/	/	/
mult.	t	s	s	m	m ⁽¹⁾	s ⁽¹⁾	/	/	/
n° H	2H	2H	6H	4H	4H	4H	/	/	/
P6DMDT									
ppm	6.8	4.21	3.42	3.30	1.53	1.37	/	/	/
mult.	t	s	s	m	m ⁽¹⁾	m ⁽¹⁾	/	/	/
n° H	2H	2H	6H	4H	4H	4H	/	/	/
P7DMLT									
ppm	6.74	4.22	3.42	3.31	1.53	┌1.34┐	/	/	
mult.	t	s	s	m	m ⁽¹⁾	└s ⁽¹⁾ ┘	/	/	
n° H	2H	2H	6H	4H	4H	└6H┘	/	/	
P8DMLT									
ppm	6.73	4.22	3.43	3.31	1.53	┌1.31┐	/	/	
mult.	t	s	s	m	m	└s ⁽¹⁾ ┘	/	/	
n° H	2H	2H	6H	4H	4H	└8H┘	/	/	
P9DMLT									
ppm	6.74	4.22	3.43	3.31	1.53	┌└1.29┘┐	/	/	
mult.	t	s	s	m	m	└└s ⁽¹⁾ ┘┘	/	/	
n° H	2H	2H	6H	4H	4H	└└10H┘┘	/	/	
P9DMDT									
ppm	6.75	4.21	3.42	3.30	1.52	┌└1.36┘┐	/	/	
mult.	t	s	s	m	m ⁽¹⁾	└└s ⁽¹⁾ ┘┘	/	/	
n° H	2H	2H	6H	4H	4H	└└10H┘┘	/	/	
P12DMLT									
ppm	6.73	4.23	3.43	3.32	1.53	┌└└1.26┘┘┐	/	/	
mult.	t	s	s	m	m	└└└s ⁽¹⁾ ┘┘┘	/	/	
n° H	2H	2H	6H	4H	4H	└└└16H┘┘┘	/	/	
P12DMDT									
ppm	6.73	4.22	3.43	3.30	1.51	┌└└1.25┘┘┐	/	/	
mult.	t	s	s	m	m	└└└m ⁽¹⁾ ┘┘┘	/	/	
n° H	2H	2H	6H	4H	4H	└└└16H┘┘┘	/	/	

(1) Señales anchas

IV.1.2.5.- Espectroscopía de ^{13}C -RMN

Las condiciones de los espectros de ^{13}C -RMN fueron las mismas que para los espectros de ^1H -RMN. Los espectros se adquirieron totalmente desacoplados y las asignaciones de las señales se realizaron mediante las aproximaciones de la regla de la aditividad (390). En la **Tabla 10** se detallan los desplazamientos químicos de los carbonos que son identificados en la **Figura 44**.

Al igual que para los espectros de protón todas las señales son asignables a los carbonos de la unidad repetitiva de los polímeros y no se aprecian absorciones no atribuibles o correspondientes a grupos terminales de las poliamidas.

Como confirmación de la ausencia de epimerización de los centros quirales, la señal del carbono asimétrico (b) es única, además las señales de los restantes núcleos también son simples, lo que confirma la elevada estereorregularidad de las poliamidas.

Como ejemplo representativo, se ilustra en la **Figura 43** el espectro de ^{13}C -RMN de la poliamida P5DMLT.

Los espectros de ^{13}C -RMN de todas las poliamidas PxDMLT y PxDMDT se reproducen en el **Anexo 3**.

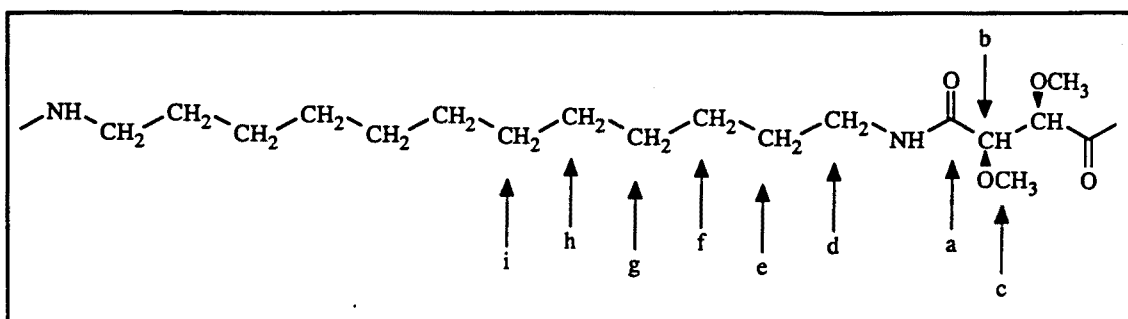


Figura 44. Identificación de los carbonos de las poliamidas PxDMLT y PxDMdT para ^{13}C -RMN.

Tabla 10. Asignación de las señales de los espectros de ^{13}C -RMN de las poliamidas PxDMLT y PxDMdT.

Poliamida	Señales								
	a	b	c	d	e	f	g	h	i
P2DMLT	174.42	82.45	61.90	40.77	/	/	/	/	/
P3DMLT	174.15	82.33	61.91	38.67	29.10	/	/	/	/
P4DMLT	174.14	81.78	62.19	41.60	26.91	/	/	/	/
P5DMLT	169.39	82.28	60.57	38.94	29.22	23.96	/	/	/
P6DMLT	169.29	82.21	60.55	38.98	29.46	26.36	/	/	/
P6DMdT	169.30	82.20	60.60	39.00	29.50	26.4	/	/	/
P7DMLT	169.28	82.25	60.57	39.09	29.51	26.70	28.82	/	/
P8DMLT	169.29	82.29	60.60	39.15	29.54	26.74	29.13	/	/
P9DMLT	169.24	82.21	60.55	39.10	29.48	26.68	29.08	29.32	/
P9DMdT	169.20	82.20	60.60	39.10	29.50	26.70	29.10	29.40	/
P12DMLT	169.30	82.21	60.51	39.11	29.45	26.78	29.16	29.45	/
P12DMdT	169.30	82.20	60.60	39.20	29.50	26.80	29.20	29.50	/

IV.1.2.6.- Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

En los termogramas de las poliamidas sintetizadas se aprecian tres tipos de señales: Los máximos, identificables como transiciones endotérmicas, correspondientes a fusiones; los mínimos, elucidables como transiciones exotérmicas, que pueden ser cristalizaciones de los polímeros; y las inflexiones que son transiciones de segundo orden, de las que la más importante es la temperatura de transición vítrea (T_g). También se aprecian los cambios térmicos asociados a descomposiciones y degradaciones poliméricas como señales erráticas a temperaturas altas.

Los experimentos de DSC se efectuaron sobre las poliamidas PxDMLT según el siguiente proceso: En primer lugar, un calentamiento sobre los precipitados de polimerización, a continuación un enfriamiento muy rápido y luego un segundo recalentamiento. Las poliamidas PxDMDT sólo se calentaron una vez como confirmación de los datos obtenidos por sus enantiómeras. Los resultados de estos experimentos se detallan en la **Tabla 11** y como ejemplo representativo se ilustra en la **Figura 45** los termogramas de la poliamida P7DMLT.

Tomando como base el máximo endotérmico de mayor temperatura de los experimentos de DSC, se representan en la **Figura 46** los puntos de fusión de cada polímero frente al número de metilenos de la cadena diamínica. Los puntos de fusión de estos polímeros siguen la clásica gráfica de diente de sierra habitual en las poliamidas: Los nylons "pares" tienen puntos de fusión más altos que los "impares" (115, 174, 412). También se ilustra en la **Figura 46** el valor de la temperatura de transición vítrea frente al tamaño de la unidad repetitiva.

La existencia de varias fusiones puede explicarse como la presencia de distintas formaciones cristalinas o como la fusión de distintos tamaños de morfologías cristalinas. Un trabajo más detallado en este aspecto podría dilucidar los verdaderos puntos de fusión de los polímeros.

Tabla 11. Transiciones térmicas detectadas en los termogramas de DSC de las poliamidas PxDMLT y PxDMDT.

Poliamida	<u>1er. barrido (°C)</u>		<u>2o. barrido (°C)</u>		Tg
	Endo	Exo	Endo	Exo	
P2DMLT	255.6, 311.5 ⁽¹⁾⁽²⁾	-	-	-	-
P3DMLT ⁽³⁾⁽⁴⁾	254.2	205.8	-	-	123
P4DMLT	266.1	-	237.0 ⁽¹⁾ , 247.2	-	100
P5DMLT ⁽³⁾	217.0	182.1	216.3	179.0	113
P6DMLT	199.4, 230.2 ⁽¹⁾	-	228.5	-	106
P6DMDT	234.1	-	-	-	-
P7DMLT	184.9 ⁽¹⁾ 197.0, 209.0	-	187.3 206.6 ⁽¹⁾	142.8 ⁽¹⁾ 164.1	87
P8DMLT	191.3 ⁽¹⁾ , 204.1	-	208.1	-	89
P9DMLT	188.5 ⁽¹⁾ 197.7, 204.7	-	193.6 ⁽¹⁾ 203.1	164.0	84
P9DMDT	189.4 ⁽¹⁾ 197.6, 205.5	-	-	-	-
P12DMLT	185.2	-	185.5	167.3	84
P12DMDT	185.7	-	-	-	-

(1) Transición de mayor importancia

(2) Descomposición

(3) Polímero precipitado en éter dietílico

(4) Transición de 2º orden detectable a 135°C en el primer barrido.

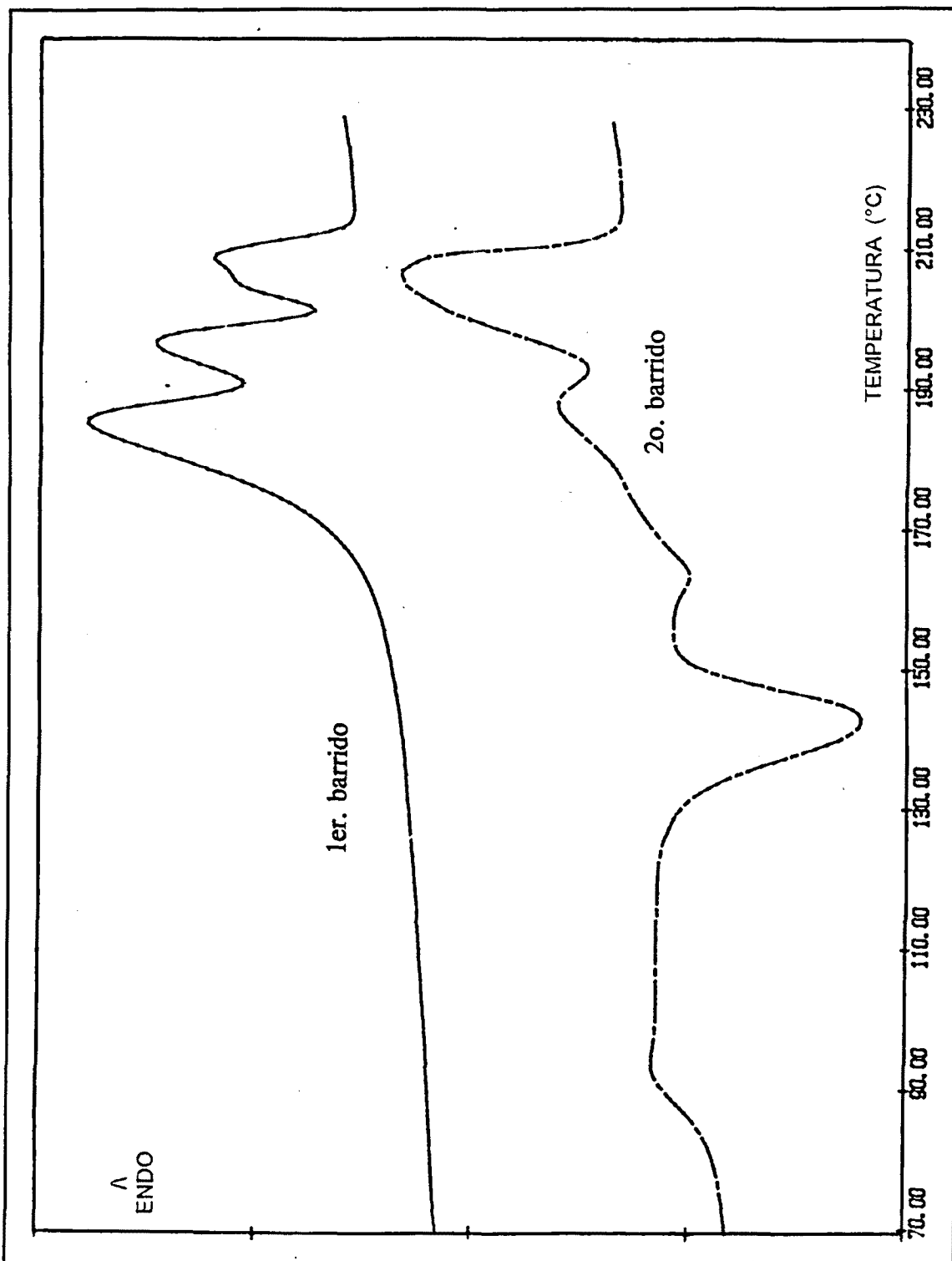


Figura 45. Termogramas de los dos barridos efectuados sobre el precipitado de síntesis de la poliamida P7DMLT mostrando las distintas transiciones térmicas.

La poliamida P3DMLT presenta fusión en el primer barrido pero no en el segundo, lo que podría indicar una muy baja cristalinidad del polímero solidificado. Esta poliamida fue precipitada en éter dietílico en lugar de etanol, esto puede favorecer la existencia de fase amorfa en este polímero, además, y como se verá más adelante, la poliamida P3DMLT presenta otras particularidades como es su solubilidad en agua.

La poliamida P2DMLT descompone antes de fundir, una propiedad previsible dada la alta densidad de puentes de hidrógeno en la unidad repetitiva.

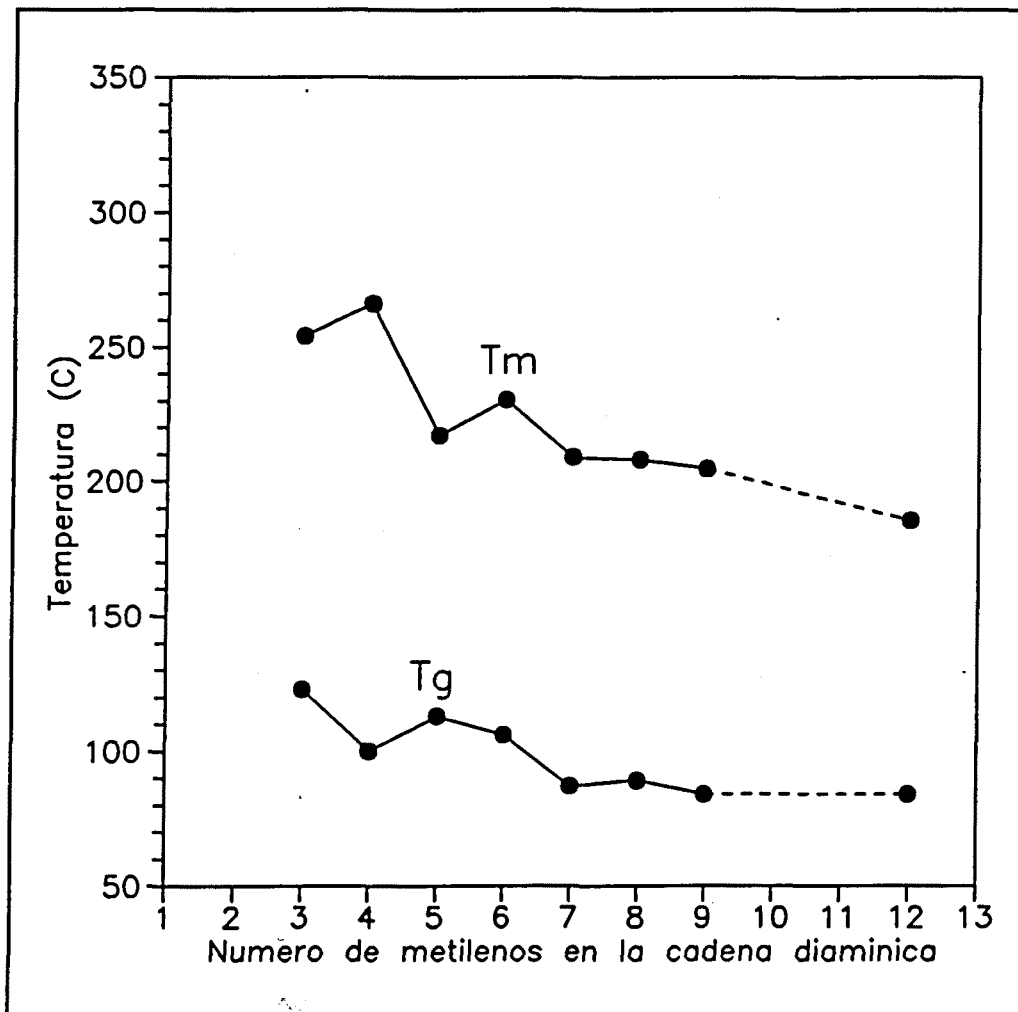


Fig. 46. Gráfica de los puntos de fusión y las temperaturas de transición vítrea según el tamaño de la unidad repetitiva de las poliamidas PxDMLT.

Las poliamidas P3DMLT, P4DMLT, P5DMLT y P6DMLT descomponen a temperaturas ligeramente superiores al punto de fusión.

Las transiciones de segundo orden que se aprecian en el segundo barrido se han asignado a la transición vítrea. Su valor es decreciente según el tamaño de la unidad repetitiva (Figura 46) y sólo la poliamida P4DMLT se aleja ligeramente del orden lógico esperado.

Los resultados de la división de la Tg por la Tm en unidades Kelvin son coherentes con las reglas de Boyer y otros ($T_g/T_m = 0.5 - 0.8$) (413-416). Los valores de Tg/Tm encontrados por Champetier (417) para varias poliamidas son alrededor de 0.67, que aumenta claramente al N-metilarlas (disminución de la formación de puentes de hidrógeno intramoleculares). De todas formas, esta regla empírica está todavía en discusión por diversos autores (413, 415, 416).

En la Tabla 12 se detallan los resultados de la operación indicada tomando los puntos de fusión más altos. Adviértase que el valor más usual ronda 0.75, algo alto para ser polímeros estereorregulares, ya que según se ha comprobado los polímeros no simétricos tienden a valores de Boyer superiores que los simétricos (413).

Los termogramas de todas las poliamidas PxDMLT y PxDMDT se reproducen en el Anexo 4.

Tabla 12. Valor de la fracción T_g/T_m en kelvins para las poliamidas PxDMLT, según Boyer.

Poliamida	T_m (K) ⁽¹⁾	T_g (K) ⁽²⁾	T_g/T_m
P2DMLT	-	-	-
P3DMLT	527.35	396.15	0.751
P4DMLT	539.25	373.15	0.692
P5DMLT	490.15	386.15	0.788
P6DMLT	503.35	379.15	0.753
P7DMLT	482.15	360.15	0.747
P8DMLT	481.25	362.15	0.753
P9DMLT	477.85	357.15	0.747
P12DMLT	458.65	357.15	0.779

(1) Valores más altos del primero o segundo barrido.

(2) Valores del segundo barrido.

IV.1.2.7.- Pesos moleculares

Tres métodos se emplearon para la evaluación de los pesos moleculares: a) viscosimetría en ácido dicloroacético, tomando como base la ecuación de la poliamida 66 ($[\eta]' = 0.5 + 0.352 \cdot M^{0.551}$; $[\eta]' = [\eta] \cdot 100$ (421)); b) GPC utilizando cloroformo como fase móvil y calibrando el cromatógrafo con estándares monodispersos de poliestireno, ya sea de muestras puras o trifluoroacetiladas según Jacobi, Schuttemberg y Schulz (359); c) por difusión de la luz (LS) en ácido fórmico y en cloroformo, considerando la (dn/dc) en fórmico de 0.157 y 0.08 para el cloroformo.

Debe considerarse que, para todos los casos, los resultados son orientativos, ya que los métodos aplicados son indirectos, es decir que debería haberse determinado por algún otro método el peso molecular exacto de los polímeros. Este podría ser el caso de la difusión de la luz, pero los (dn/dc) asumidos no han sido medidos con precisión y esto es muy importante para la determinación de pesos moleculares promedios en peso por difusión de la luz.

El estudio de los pesos moleculares se realizó a las poliamidas PxDMLT. Todas ellas se estudiaron por viscosimetría y GPC. Las medidas por difusión de la luz se limitaron a la poliamida P8DMLT.

Los resultados obtenidos de las medidas realizadas por los tres métodos se detallan en la **Tabla 13**.

También se realizaron, a título comparativo, el análisis viscosimétrico y por GPC de muestras trifluoroacetiladas de dos poliamidas 6 de pesos moleculares conocidos según los datos aportados por la casa suministradora (N6-35, $M = 35000$ y N6-16, $M = 16000$).

Tabla 13. Pesos moleculares de las poliamidas PxDMLT (g/mol).

	P2DMLT	P3DMLT	P4DMLT	P4DMLT	P5DMLT	P6DMLT	P6DMLT	P7DMLT	P8DMLT	P9DMLT	P12DMLT	N6-35	N6-16
$[\eta]^{(1)}$ (dL/g)	0.63	0.69	0.61	0.75	0.75	1.55	0.55	0.65	2.30	1.08	1.73	1.18	0.81
$M_v^{(2)}/10^3$	12.0	14.3	11.4	16.6	16.6	62.5	9.4	12.8	128.1	32.3	76.3	38.0	19.1
$M_n^{(3)}/10^3$	-	-	-	-	3.4	9.4	2.4	3.9	30.7	7.9	12.8	-	-
$M_w^{(3)}/10^3$	-	-	-	-	32.3	58.8	17.5	30.1	287.0	33.8	105.0	-	-
PD ⁽³⁾	-	-	-	-	9.49	6.25	7.23	7.69	9.36	4.27	8.21	-	-
$M_n^{(4)}/10^3$	7.7	14.9	3.7	10.2	18.3	15.7	5.6	12.8	37.5	14.6	37.9	67.2	41.1
$M_w^{(4)}/10^3$	10.8	22.1	6.4	22.1	26.5	35.3	6.9	23.9	65.0	26.6	61.6	118.1	71.5
PD ⁽⁴⁾	1.41	1.48	1.75	2.16	1.45	2.24	1.24	1.92	1.74	1.82	1.62	1.76	1.74
$M_w^{(5)}/10^3$	-	-	-	-	-	-	-	-	156.0	-	-	-	-
$M_w^{(6)}/10^3$	-	-	-	-	-	-	-	-	71.0	-	-	-	-

(1) Viscosidades medidas en ácido dicloroacético a 25.0°C. (2) Pesos moleculares viscosimétricos calculados en base a la ecuación de la poliamida 66. (3) Medidas de GPC en CHCl₃ de muestras no derivatizadas. (4) Medidas de GPC de muestras N-trifluoroacetiladas. (5) LS en CHCl₃. (6) LS en ácido fórmico.

IV.1.2.7.1.- Viscosimetría

La viscosimetría en ácido dicloroacético no es muy común en poliamidas alifáticas. Suelen usarse otros disolventes como el ácido fórmico o los cresoles. Sin embargo es muy habitual realizar medidas viscosimétricas en este disolvente a poliamidas tipo polipéptidos, en especial aquellas que suelen tomar conformaciones rígidas en disoluciones con otros disolventes (158). La razón que comúnmente se ha dado para no realizar viscosimetrías de poliamidas en ácidos fuertes (el ácido dicloroacético posee un pKa de 1.5) es el efecto polielectrolito que se produce a concentraciones bajas que suele explicarse como la protonación del enlace amida (334). En la gráfica de la viscosidad reducida o inherente frente a la concentración esto se refleja como la pérdida de la linealidad de los puntos experimentales a concentraciones bajas. La explicación del efecto polielectrolito (y el efecto polielectrolito en sí) está en discusión debido a que en disolventes menos ácidos (como son los fluoroalcoholes ($pK_a \approx 13$, (352)) también se aprecia este efecto. En las poliamidas PxDMLT también se detectó este efecto y para la determinación de la viscosidad intrínseca se descartaron los puntos de bajas concentraciones que se alejaban excesivamente de la rectitud esperada. Como ejemplo representativo de este suceso, se reproduce en la **Figura 47** los puntos experimentales y las rectas de regresión obtenidas para la poliamida P4DMLT de viscosidad 0.75 dL/g.

La utilización de la ecuación de Kuhn-Mark-Houwink-Sakurada de la poliamida 66 para la estimación de pesos moleculares es muy discutible puesto que no se trata de los mismos polímeros. La referencia (421) indica que la ecuación es válida hasta pesos moleculares del orden de 50000 g/mol ($[\eta] \approx 1.4$ dL/g) por lo que en aquellos casos que se obtuvieron resultados superiores podrían cometerse errores aun mayores. Choca especialmente el peso molecular obtenido para una de las poliamidas P8DMLT (128000 g/mol), peso molecular que para un polímero de condensación AA-BB es poco probable. El resto de las estimaciones están dentro de los márgenes esperados para poliamidas, por lo que puede considerarse una buena aproximación a los promedios viscosimétricos de estas poliamidas.

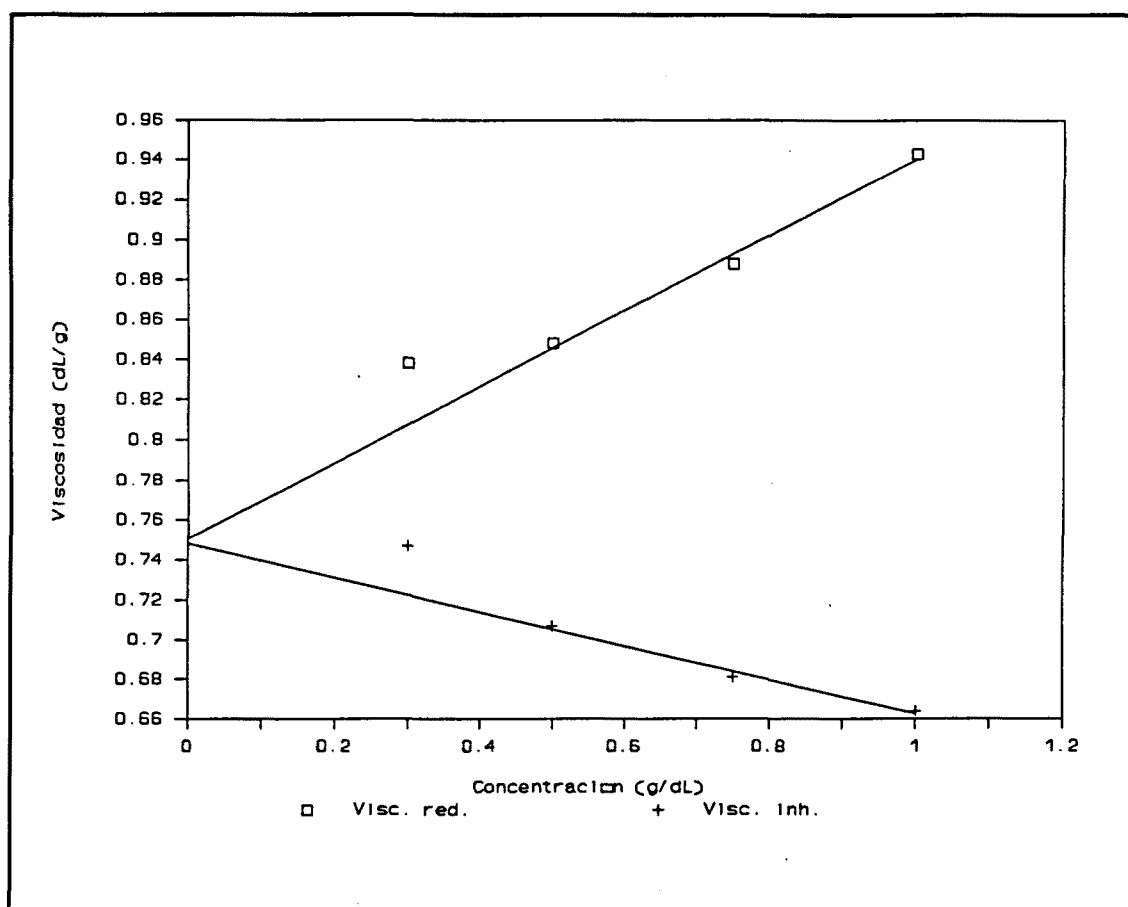


Fig. 47. Rectas de Huggins y Kraemer de la poliamida P4DMLT ($[\eta] = 0.75 \text{ dL/g}$), en las que se aprecia la desviación de la linealidad por efecto polielectrolito.

Las viscosidades intrínsecas de las poliamidas PxDMDT sintetizadas son similares a algunas de las obtenidas para las poliamidas PxDMLT (Tabla 14). Esto permitirá más adelante preparar mezclas racémicas de homogeneidad razonable.

Tabla 14. Viscosidades intrínsecas (en dL/g) de las poliamidas enantiómeras.

	P6DMLT	P6DMDT	P9DMLT	P9DMDT	P12DMLT	P12DMDT
$[\eta]$	0.85	0.87	1.08	1.18	1.65	1.90

IV.1.2.7.2.- Cromatografía de permeabilidad en gel (GPC).

La solubilidad de estas poliamidas en cloroformo permite en principio la determinación de pesos moleculares y de sus distribuciones por GPC sin necesidad de recurrir a disolventes agresivos o a las altas temperaturas habituales en poliamidas.

Sin embargo, los cromatogramas obtenidos daban curvas anchas, algunas multinodales y otras apenas perceptibles. Por tanto se interpretó que estas poliamidas deberían estar agregadas este disolvente. Para solucionar este problema se propuso la derivatización de los polímeros como N-trifluoroacetil poliamidas.

La N-trifluoroacetilación se confirmó por espectroscopía IR. Se determinó que la destrifluoroacetilación, por hidrólisis con la humedad ambiental, era muy apreciable al cabo de cinco minutos. Para ello se observó como la banda de amida A (3300 cm^{-1}) crecía con el tiempo de exposición al aire húmedo. Por la misma razón las poliamidas no solubles en cloroformo N-trifluoroacetiladas precipitaban en este disolvente tras varios días de haberse realizado la reacción de derivatización.

A pesar de los inconvenientes de N-trifluoroacetilación (hidrólisis, degradación,...) (359-365) los resultados obtenidos de cromatogramas adquiridos siguen una cierta tendencia coherente con los datos viscosimétricos. Además los resultados de la polidispersidad son los esperados teóricamente (382), con valores que varían entre 1.24 y 2.24 siendo la esperada de valores cercanos a 2. No se realizó ningún tipo de corrección cromatográfica ni calibrado universal debido a la dificultad de manejo de las poliamidas trifluoroacetiladas.

En la **Figura 48** se ilustran los cromatogramas de dos muestras de la poliamida P6DMLT N-trifluoroacetilada, cuyas viscosidades intrínsecas obtenidas sin trifluoroacetilar dieron los valores de 1.55 y 0.55 dL/g. En ellos se aprecian los distintos volúmenes de retención según el tamaño molecular de cada muestra cromatografiada.

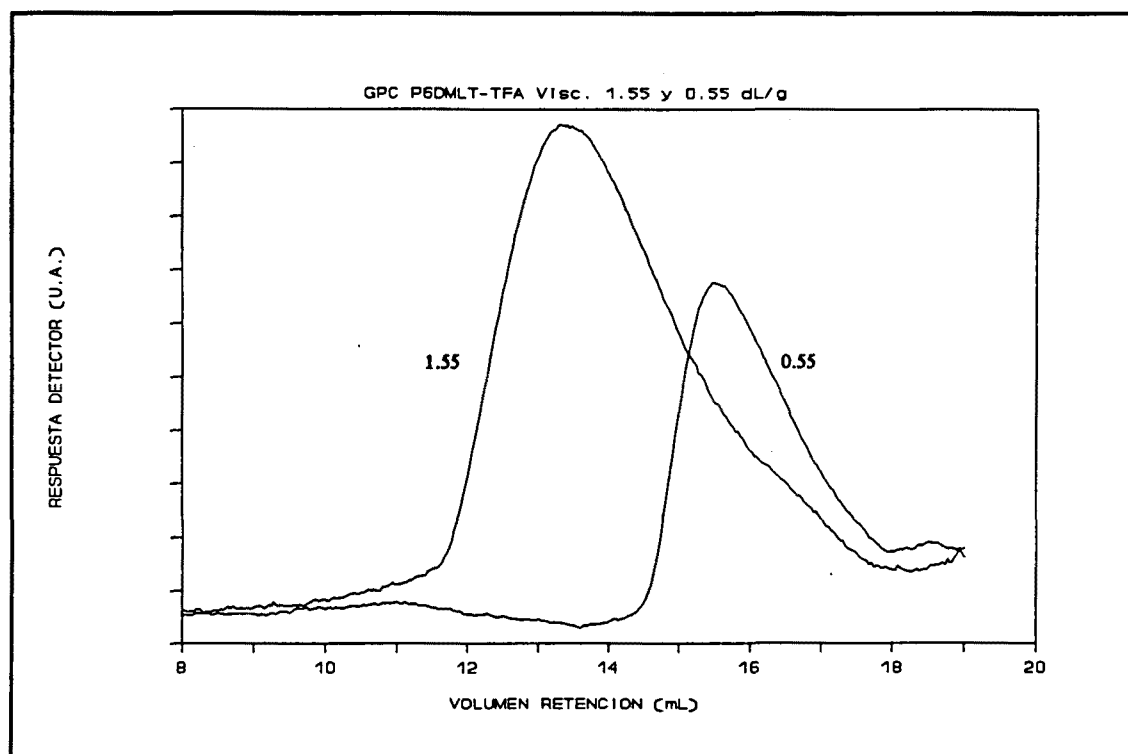


Figura 48. Cromatogramas de dos poliamidas P6DMLT N-trifluoroacetiladas con viscosidades intrínsecas de 1.55 dL/g y 0.55 dL/g.

Como se ha comentado anteriormente, las poliamidas solubles en cloroformo (P χ DMLT, $\chi=5-9, 12$) fueron cromatografiadas puras utilizando CHCl₃ como fase móvil. Sin embargo los resultados no fueron aceptables puesto que las polidispersidades y los pesos moleculares dieron valores excesivamente grandes y en algunos casos cromatogramas multinodales.

Como ilustración de estos resultados véanse las Figuras 49-51. En líneas generales se observa que las poliamidas con mayor número de metilenos en la unidad repetitiva (Figuras 50, 51) dan cromatogramas mejores que las poliamidas cortas o con un número de metilenos pequeño (Figura 49). Esto puede tener cierta lógica, ya que las poliamidas con mayor número de metilenos son "más" solubles en cloroformo (véase el apartado de solubilidad). En cambio, las poliamidas con menor número de metilenos en la unidad repetitiva estarían mal disueltas y podrían formar fácilmente agregados o conformaciones preferentes.

Otra opción para explicar estas diferencias es que los cromatogramas obtenidos de las muestras puras son los "buenos". Es decir, las distribuciones que se resuelven por GPC son las que realmente se obtienen en la policondensación. En cambio, los obtenidos en las poliamidas N-trifluoroacetiladas serían cromatogramas de polímeros degradados que, casualmente, llegan hasta polidispersidades parecidas a las teóricas. De todas formas, esta hipótesis me parece la menos buena.

Los cromatogramas obtenidos para las poliamidas PxDMLT trifluoroacetiladas y sin trifluoroacetilar se reproducen en el Anexo 5.

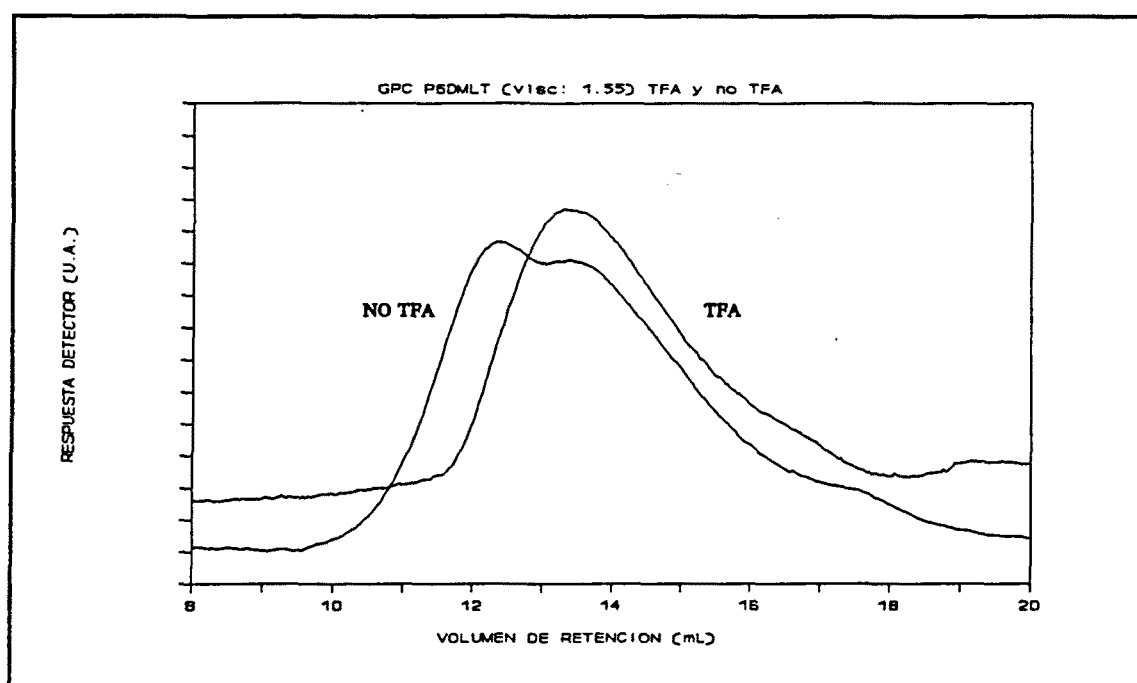


Figura 49. Cromatogramas de la poliamida P6DMLT ($[\eta] = 1.55$ dL/g) N-trifluoroacetilada y sin trifluoroacetilar.

IV.1.2.7.3.- Difusión de la luz

Finalmente se realizaron algunos experimentos de difusión de la luz en cloroformo. Los diagramas de Zimm obtenidos en este disolvente resultaron poco apropiados para el cálculo de los parámetros que se consiguen con esta técnica.

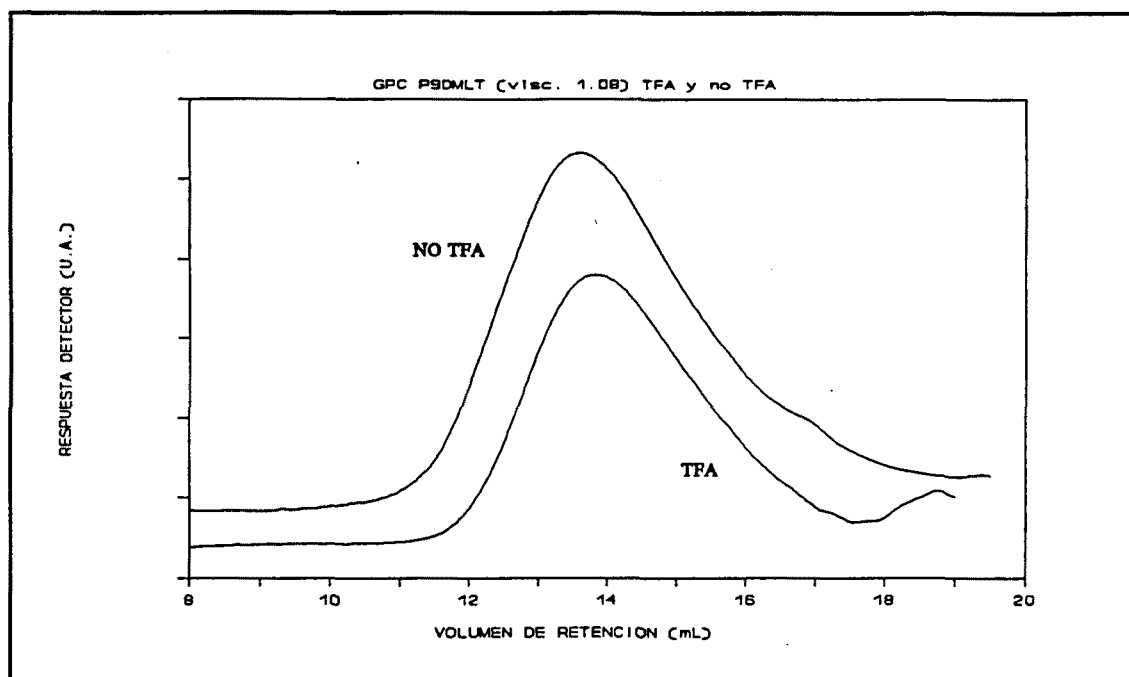


Figura 50. Cromatogramas de la poliamida P9DMLT ($[\eta] = 1.08$) N-trifluoroacetilada y sin trifluoroacetilar.

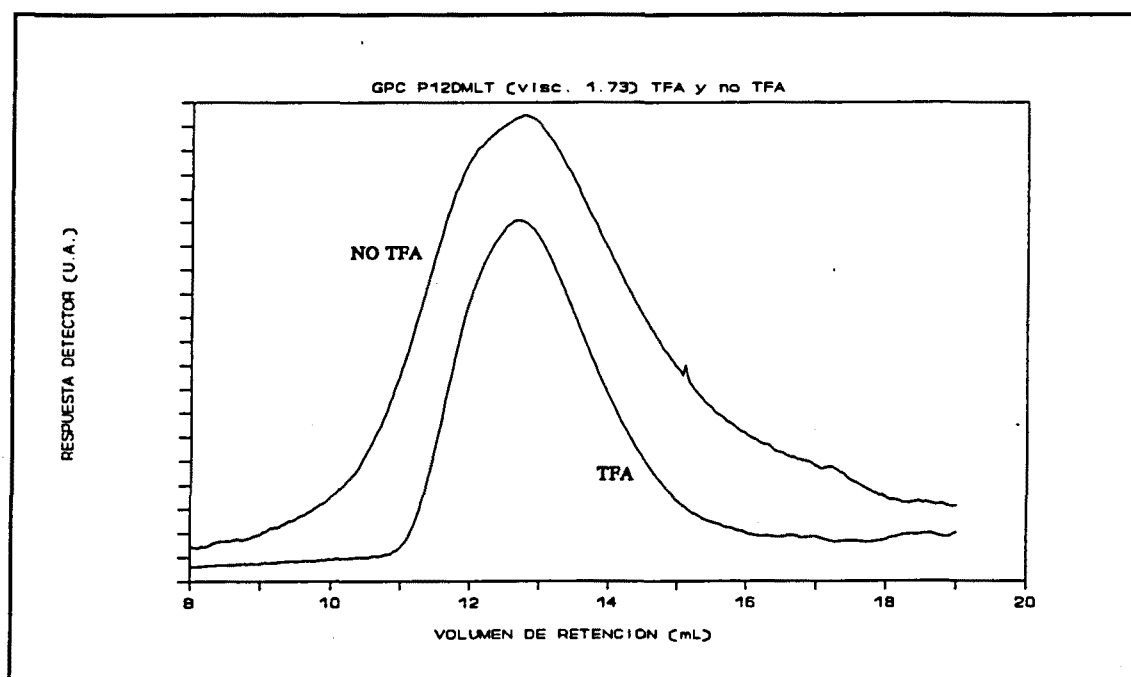


Figura 51. Cromatogramas de la poliamida P12DMLT ($[\eta] = 1.73$ dL/g) N-trifluoroacetiladas y sin trifluoroacetilar.

Muchas veces se obtuvieron coeficientes del virial negativos o muy pequeños y rectas de Zimm no extrapolables; los radios de giro dieron resultados muy altos (alrededor de 20 nm). Otras veces, como el que se representa en la **Figura 52** (radio de giro 19 nm, $A_2 = 1.5 \cdot 10^{-4}$, $M_w = 156000$ g/mol con un $(dn/dc) = 0.080$), la extrapolación tuvo que hacerse polinómicamente. Los coeficientes del virial negativos se explican, a veces, como la formación de agregados en la disolución de un polímeros, mientras que los radios de giro grandes están relacionados con conformaciones rígidas tipo varillas (422).

Debido a que la difusión de la luz es una técnica que da buenos resultados para polímeros de pesos moleculares medios o altos, se realizó un experimento con la poliamida P8DMLT en ácido fórmico. Una muestra de esta poliamida dio una viscosidad intrínseca de 2.30 dL/g, con lo que es de esperar un tamaño adecuado para la utilización de esta técnica. El diagrama de Zimm obtenido se ilustra en la **Figura 53**. Los resultados fueron un coeficiente del virial de alrededor de $5 \cdot 10^{-3}$ y un radio de giro de 11 nm. El peso molecular, calculado en base a un (dn/dc) de 0.157 tomado de las disoluciones de la poliamida 66 (421), fue de 71000 g/mol. Estos resultados parecen más acertados y se acercan más a lo esperado para esta poliamida.

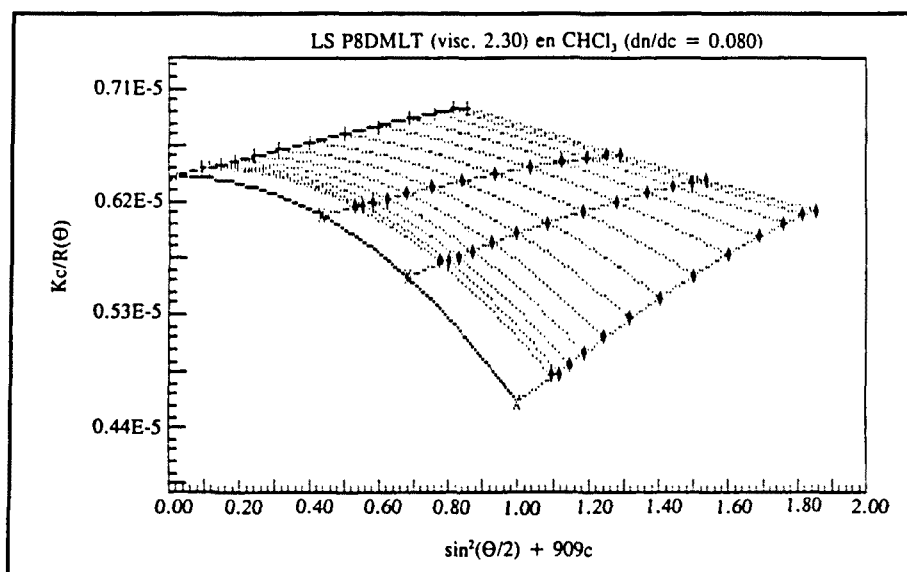


Figura 52. Diagrama de Zimm de la poliamida P8DMLT en $CHCl_3$.

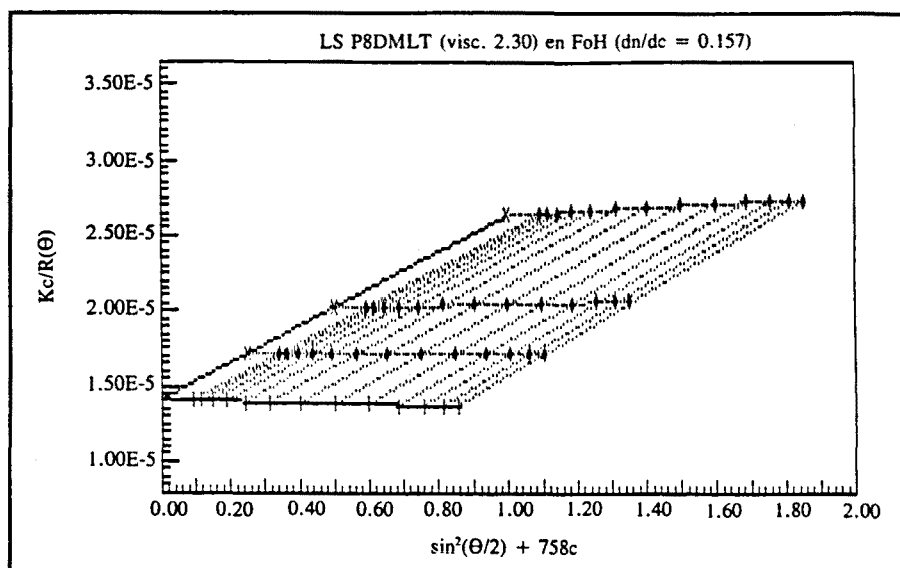


Fig. 53. Diagrama de Zimm de la poliamida P8DMLT en ác. fórmico.

IV.1.2.8.- Propiedades quiroópticas

Puesto que las poliamidas PxDMLT y PxDMDT son sustancias quirales, el estudio de las propiedades quiroópticas será un aspecto importante de su caracterización. Se han empleado dos métodos para analizar estos aspectos: La rotación óptica específica ($[\alpha]$) y el dicroísmo circular (CD).

IV.1.2.8.1.- Rotación óptica específica.

Dado el tipo de mecanismo de la reacción de polimerización y al ser realizada a baja temperatura y en ausencia de bases fuertes, se puede razonablemente descartar reacciones de epimerización. El análisis de los poderes ópticos rotatorios muestra rotaciones ópticas específicas elevadas en favor de esta presunción. En la **Tabla 15** se dan los poderes ópticos rotatorios de los polímeros obtenidos que se realizaron en disoluciones de cloroformo y ácido fórmico a temperatura ambiente. A título comparativo puede indicarse que la di-O-metil-L-tartramida posee una rotación óptica específica de $+95.6^\circ$ ($c: 0.425$, H_2O), en la N,N'-dimetil-di-O-metil-L-tartramida es

de $+132.8^\circ$ (c: 2.000, H₂O) y en la N,N'-dietil-di-O-metil-L-tartramida este valor es de $+110.0^\circ$ (c: 2000, H₂O) (Refs. 190, 423).

Como era de esperar, los poderes ópticos rotatorios decrecen con la longitud de la unidad repetitiva. Además, los datos son similares a los de las diamidas del ácido di-O-metil-L-tartárico. En las Figuras 54-55 se representan los valores de la rotación óptica específica frente al n° de metilenos, según en que disolvente se hayan obtenido los datos. Los valores encontrados en cloroformo son algo más pequeños que en ácido fórmico. La disminución de los poderes ópticos rotatorios entre los dos disolventes no es significativa como para indicar cambios conformacionales del polímero.

Los valores de las rotaciones ópticas específicas de las poliamidas PxDMDT son muy similares, aunque de signo contrario, a los de sus enantiómeras. Las diferencias existentes entran dentro del margen de error experimental esperado.

El producto de la rotación óptica específica, $[\alpha]$, por el peso molecular de la unidad repetitiva dividido por 100 se conoce como rotación específica molar, $[m]$. En la Tabla 15 se detallan estos valores.

En general, $[m]$ no es lineal con la "concentración" de centros quirales de una sustancia, ya que depende de efectos electrónicos de los compuestos ópticamente activos al interaccionar con la luz (de hecho, se trata de un tipo de espectroscopía en la zona del visible y dependería por tanto de alguna clase de concentración electrónica). Sin embargo, para centros quirales similares con el mismo tipo de sustituyentes (grupos homólogos, por ejemplo) puede asumirse una cierta linealidad debido a que todos los sustituyentes aportan electrones de la misma calidad.

Los datos de las poliamidas PxDMLT obtenidos en ácido fórmico dan (Figura 54) linealidad para aquellas que poseen una cadena diamínica superior a cinco metilenos, pero se desvía por debajo este valor.

Tabla 15. Rotación óptica específica, $[\alpha]$, y rotación óptica molar, $[m]$, de las poliamidas PxDMMLT y PxDMMDT.

POLIAMIDA	$[\alpha]_D^{25}$ (°)	c, CHCl ₃ (g/100 cm ³)	$[\alpha]_D^{25}$ (°)	c, FoH (g/100 cm ³)	P.M.U.R. (g/mol)	$[m]_{CHCl_3}$ (°)	$[m]_{FoH}$ (°)
P2DMLT	-	-	+175.2	0.485	202.21	-	+354.27
P3DMLT	-	-	+147.2	0.492	216.24	-	+318.31
P4DMLT	-	-	+121.0	0.520	230.26	-	+278.61
P5DMLT	+102.6	0.500	+111.6	0.547	244.29	+250.64	+272.63
P6DMLT	+90.4	0.506	+104.4	0.520	258.32	+233.52	+269.69
P6DMDT	-92.5	0.560	-106.9	0.430	258.32	-238.95	-276.14
P7DMLT	+81.9	0.507	+92.6	0.492	272.34	+223.05	+252.19
P8DMLT	+83.7	0.507	+92.4	0.485	286.37	+239.69	+264.61
P9DMLT	+72.1	0.340	+87.0	0.540	300.40	+216.59	+261.35
P9DMDT	-79.1	0.505	-89.4	0.495	300.40	-237.61	-268.56
P12DMLT	+68.6	0.446	+76.2	0.592	342.48	+234.94	+260.97
P12DMDT	-68.5	0.500	-73.8	0.500	342.48	-234.60	-252.75

Para poliamidas con unidades repetitivas grandes, esto puede explicarse como el poco peso específico de la cadena metilénica en la interacción de la luz con los grupos cromóforos, por tanto la "calidad" de la interacción es similar para cada unidad repetitiva. En cambio, en las poliamidas con unidades repetitivas cortas, la interacción de la luz está afectada por los grupos cromóforos de una unidad repetitiva y los de sus vecinas, o sea, la "calidad" de la interacción varía.

En cloroformo estos valores son más erráticos (Figura 55), aunque también siguen una tendencia a linealizarse a unidades repetitivas grandes.

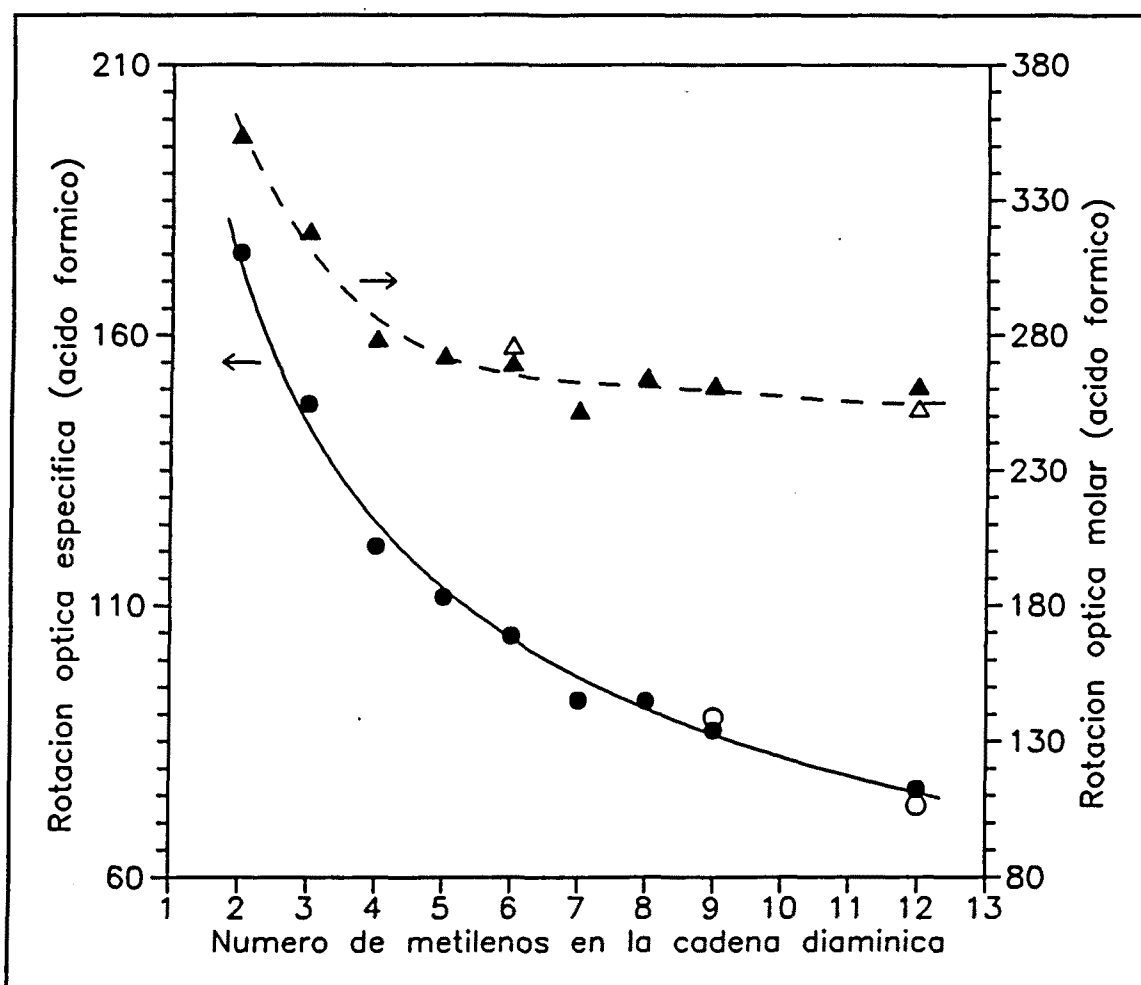


Figura 54. Relación entre la rotación óptica específica (●,○) y la rotación óptica molar (▲,△) con el tamaño de la unidad repetitiva de las poliamidas PxDMLT (●,▲) y PxDMDT (○,△ en valor absoluto), disueltas en ácido fórmico.

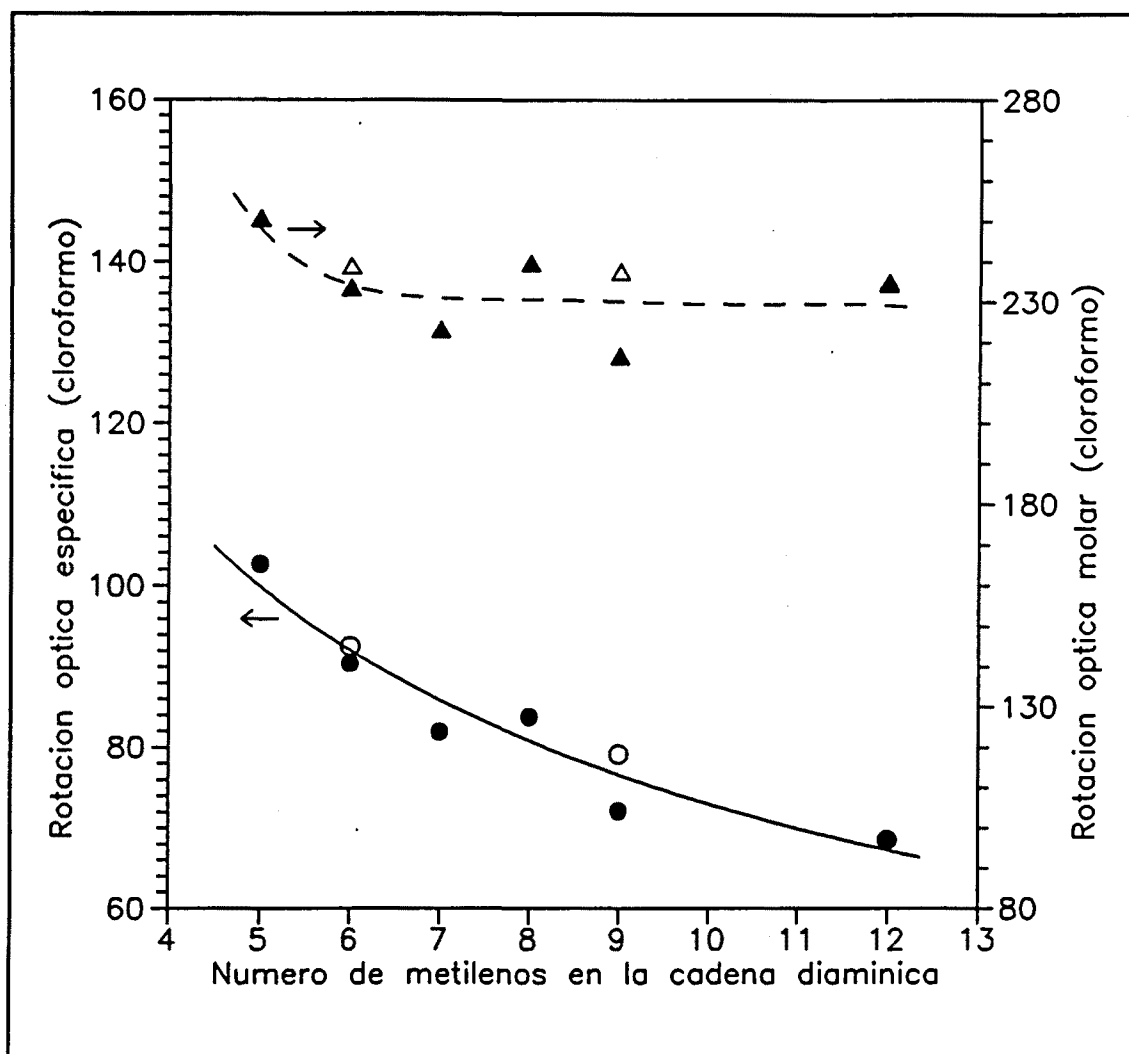


Figura 55. Relación entre la rotación óptica específica (●,○) y la rotación óptica molar (▲,△) con el tamaño de la unidad repetitiva de las poliamidas PxDMLT (●,▲) y PxDMDT (○,△ en valor absoluto), disueltas en cloroformo.

IV.1.2.8.2.- Dicroísmo circular

Para evaluar si existe algún tipo de conformación preferente de estas poliamidas se realizaron algunos experimentos exploratorios de dicroísmo circular. El disolvente escogido fue el trifluoroetanol debido a su transparencia en la zona ultravioleta del espectro. También se realizaron espectros en ácido metanosulfónico y en cloroformo,

aunque éste sólo hasta 220 nm. La discusión de este apartado se realizará por comparación de espectros de CD de compuestos y conformaciones conocidas.

Los modelos a comparar fueron los polipéptidos y proteínas, de los que conocen muy bien sus espectros de CD (424-426). En la Figura 56 se representa las tres curvas de CD principales de los polipéptidos, correspondientes a la conformaciones helicoidal (h), plegada (β) y a la estadística (R), registrados en la región 250-180 nm.

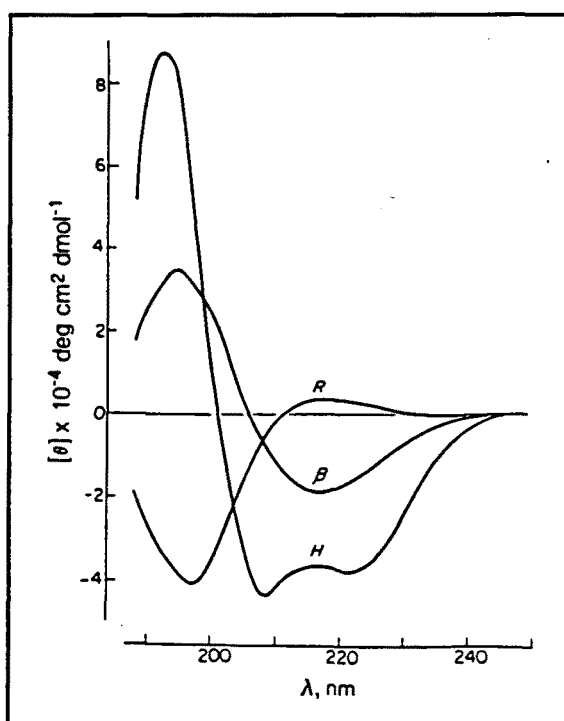


Figura 56. Las tres curvas de CD típicas de los polipéptidos.

Los espectros de dicroísmo circular obtenidos para la poliamida P6DMLT (Figuras 58-60) son representativos de todos los demás polímeros. Todas las curvas de CD realizadas en trifluoroetanol tienen la misma forma. En ácido metanosulfónico (con el que adquirieron espectros de las poliamidas P2DMLT y P6DMLT) también son muy similares. Con CHCl_3 sólo se adquirió el espectro de la poliamida P6DMLT hasta 220 nm, a longitudes de onda menores el cloroformo no es transparente.

Los espectros de CD de las poliamidas PxDMDT se realizaron en trifluoroetanol. Como rasgo más significativo señalar la casi perfecta simetría de sus curvas frente a las de sus enantiómeros.

En la Figura 57 se representan las curvas de CD de la poliamida P6DMLT realizadas en estos tres disolventes, además de la de la poliamida P6DMDT en trifluoroetanol.

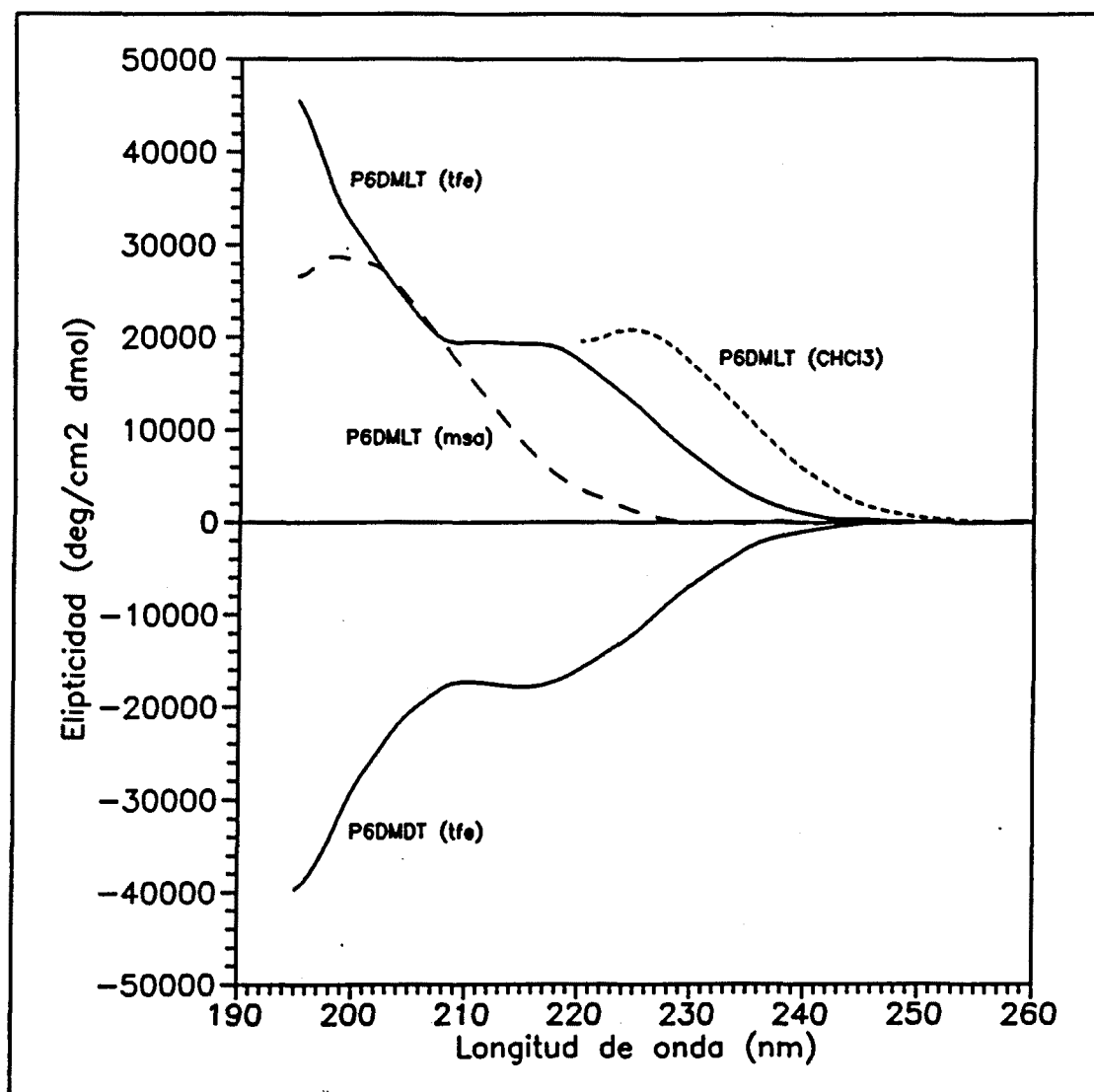


Figura 57. Espectros de dicroísmo circular de las poliamidas P6DMLT y P6DMDT en distintos disolventes.

En el espectro obtenido en ácido metanosulfónico (Figura 58) se aprecia un sólo máximo alrededor de 195 nm y que es muy parecido al espectro de conformación estadística de los polipéptidos, pero al revés. Este resultado es el esperado ya que es conocida la conformación de ovillo desordenado de las poliamidas en medio ácido (334).

El espectro obtenido en trifluoroetanol (Figura 59) no se parece a ninguno de los tres clásicos de los péptidos. Parece como si fuera la combinación entre la curva de la conformación en ovillo estadístico y alguna de las dos conformaciones ordenadas. Comparándola con alguna de las muchas curvas de dicroísmo circular de poliamidas publicadas (427-431), se advierte que la mayoría son similares a las de las conformaciones plegada o desordenada, pero ninguna de las reproducidas se parece a las adquiridas para las poliamidas PxDMLT.

El espectro de la poliamida P6DMLT en cloroformo (Figura 60) posee cierta similitud con los espectros en conformación helicoidal de los polipéptidos. En particular, el máximo a 225 nm coincide con el primer mínimo de los polipéptidos. Quadrifoglio y Urry (432) realizaron un estudio de CD del poli- γ -metil-L-glutamato en varios disolventes, siendo uno de ellos el cloroformo. A pesar del corte en el UV del cloroformo, encontraron el mismo mínimo a ≈ 225 nm que en el espectro realizado en trifluoroetanol, concluyen que la conformación de este polímero es la misma que en ambos disolventes. Si bien el espectro de la poliamida P6DMLT en TFE es diferente del obtenido en cloroformo, la posición del máximo en CHCl_3 sugiere que existe una cierta conformación ordenada tipo hélice en este disolvente.

Las curvas de dicroísmo circular obtenidas de las poliamidas PxDMLT y PxDMDT se reproducen en el Anexo 6.

Figura 58. CD P6DMLT en ácido metanosulfónico.

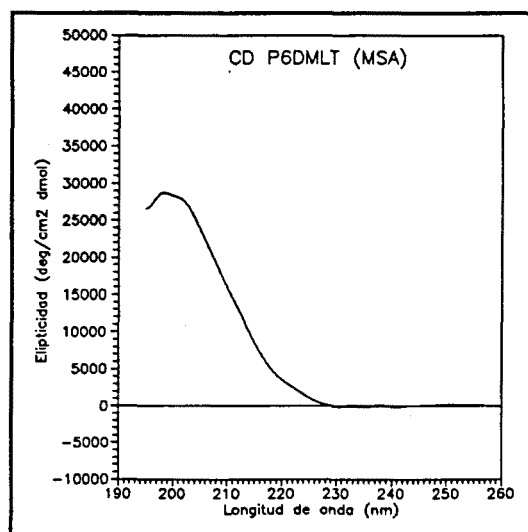


Figura 59. CD P6DMLT en trifluoroetanol.

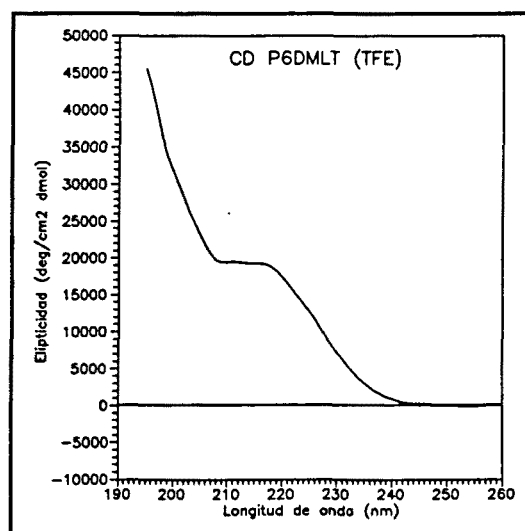
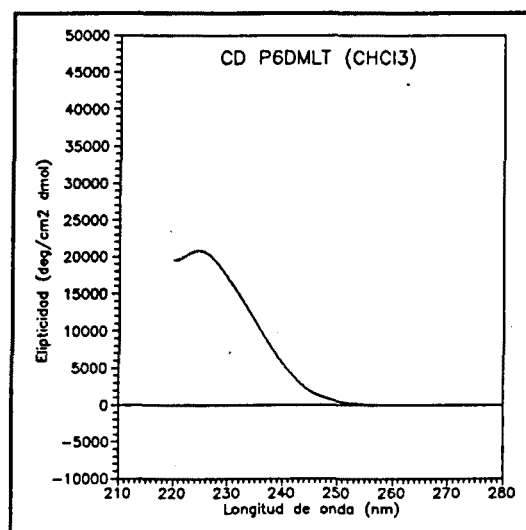


Figura 60. CD P6DMLT en cloroformo.



IV.1.2.9- Propiedades Químicas

IV.1.2.9.1.- Solubilidad

Las pruebas de solubilidad se realizaron sobre los precipitados de polimerización según el método descrito por Braun (188). Los ensayos completos se efectuaron únicamente para las poliamidas PxDMLT. Para las poliamidas PxDMDT sólo se realizaron unas pocas pruebas que indicaron las mismas propiedades que las de sus enantiómeras.

En la **Tabla 16** se detallan los resultados de los ensayos de solubilidad reflejados en forma cualitativa según las observaciones realizadas.

Todas las poliamidas son además solubles en trifluoroetanol y, a altas temperaturas en ciertos alcoholes de alto punto de ebullición (etanodiol, glicerol,...). Estos resultados no se contemplan en la tabla ya que no se realizaron según el método estandarizado.

La inesperada solubilidad de las poliamidas P3DMLT y P5DMLT en agua puede explicarse como una mayor fracción de fase amorfa en estos polímeros, ya que las pruebas de solubilidad de estas poliamidas se realizaron sobre muestras de síntesis precipitadas en éter dietílico. Sin embargo, esto no puede ser la única razón, ya que por DSC se encuentran ciertas particularidades en la poliamida P3DMLT, como es su no fusión en el segundo barrido. Puede que alguna característica estructural la diferencie más de lo normal de las demás poliamidas de la serie.

Sorprende especialmente la solubilidad de las poliamidas PxDMLT ($x \geq 5$) en cloroformo, hecho muy poco habitual en poliamidas. Es interesante también considerar la poca solubilidad de estas poliamidas en líquidos que usualmente se utilizan para disolver polímeros polares; como la dimetilformamida, el dimetilsulfóxido o la N-metil pirrolidona.

Tabla 16. Solubilidad de las poliamidas PxDMLT.

PxDMLT	2	3	4	5	6	7	8	9	12
Agua	-	++	-	+	-	-	-	-	-
Acetona	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Eter	-	-	-	-	-	-	-	-	-
AcOEt	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Etanol	-	+	-	-	-	-	-	-	-
Cloroformo	-	±	±	++	++	++	++	++	++
DMSO	±	++	±	±	±	+	±	±	±
DMF	-	+	-	-	-	-	-	-	-
NMP	-	±	-	±	-	-	-	±	±
A. Fórmico	++	++	++	++	++	++	++	++	++

(-) Insoluble, (±) Ligeramente atacado a temperatura ambiente o en caliente, (+) Soluble en caliente, (++) Soluble a temperatura ambiente.

Por otra parte, tal como lo hacen las poliamidas alifáticas con relación n° de CH_2/n° de CONH mediana o pequeña, estas poliamidas son solubles en trifluoroetanol, en ácido fórmico y en otros ácidos fuertes.

El estudio de los parámetros de solubilidad (δ) de estas poliamidas puede darnos alguna información sobre sus propiedades en disolución. Es conocida la aproximación de las constantes de atracción molar (cálculo de Small) para la determinación de los parámetros de solubilidad de la ecuación de Hildebrand en polímeros. Métodos más modernos asumen que el parámetro de solubilidad (δ) es la contribución de tres parámetros parciales relacionados con las fuerzas de cohesión intermoleculares: δ_d (fuerzas apolares o dispersivas), δ_p (fuerzas polares) y δ_h (fuerzas debidas a los puentes de hidrógeno). La ecuación más aceptada que relaciona estos parámetros parciales con el parámetro total es la ecuación de Hansen: $\delta^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2$. Los tres parámetros parciales pueden determinarse experimentalmente para líquidos y de forma aproximada para sólidos, en base a constantes de atracción molares parciales según varios autores (413). Para la existencia de solubilidad los parámetros parciales del disolvente y del soluto (δ_d , δ_p y δ_h) deben ser parecidos. Se han publicado algunas tablas de los parámetros parciales de solubilidad de disolventes (412a). La aplicación del método de Hoy (413), para la determinación de los parámetros de solubilidad parciales de las poliamidas sintetizadas, da contribuciones dispersivas (δ_d) de alrededor de 17 en todos los casos. A medida que aumenta el número de metilenos en la unidad repetitiva, las contribuciones polares (δ_p) caen de 16.3 a 11.5 y las de puente de hidrógeno (δ_h) disminuyen de 14.3 a 9.3. Según la tabla de Hoy (412a) la δ_p y la δ_h del cloroformo son de 13.7 y 6.3 respectivamente, lo que indica, cualitativamente, que puede haber disolución en este disolvente en las poliamidas con un número de metilenos alto. Para el éter dietílico (un no-disolvente para las PxDMLT) se indican valores de $\delta_p = 5.3$ y de $\delta_h = 5.6$, y para el ácido fórmico $\delta_p = 15.0$ y $\delta_h = 21.0$ (puede haber disolución).

En la Figura 61 se representan los parámetros de solubilidad parciales polares contra los de puentes de hidrógeno de los disolventes empleados para los ensayos de

solubilidad y los estimados para las poliamidas PxDMLT, según la aproximación de Hoy. De dicha presentación puede concluirse que la solubilidad total o parcial de estas poliamidas se sitúa en un δ_p entre 10 y 20 y un δ_h entre 10 y 25. Por tanto disolventes polares con formación de puentes de hidrógeno medianamente fuertes atacarán a estos polímeros.

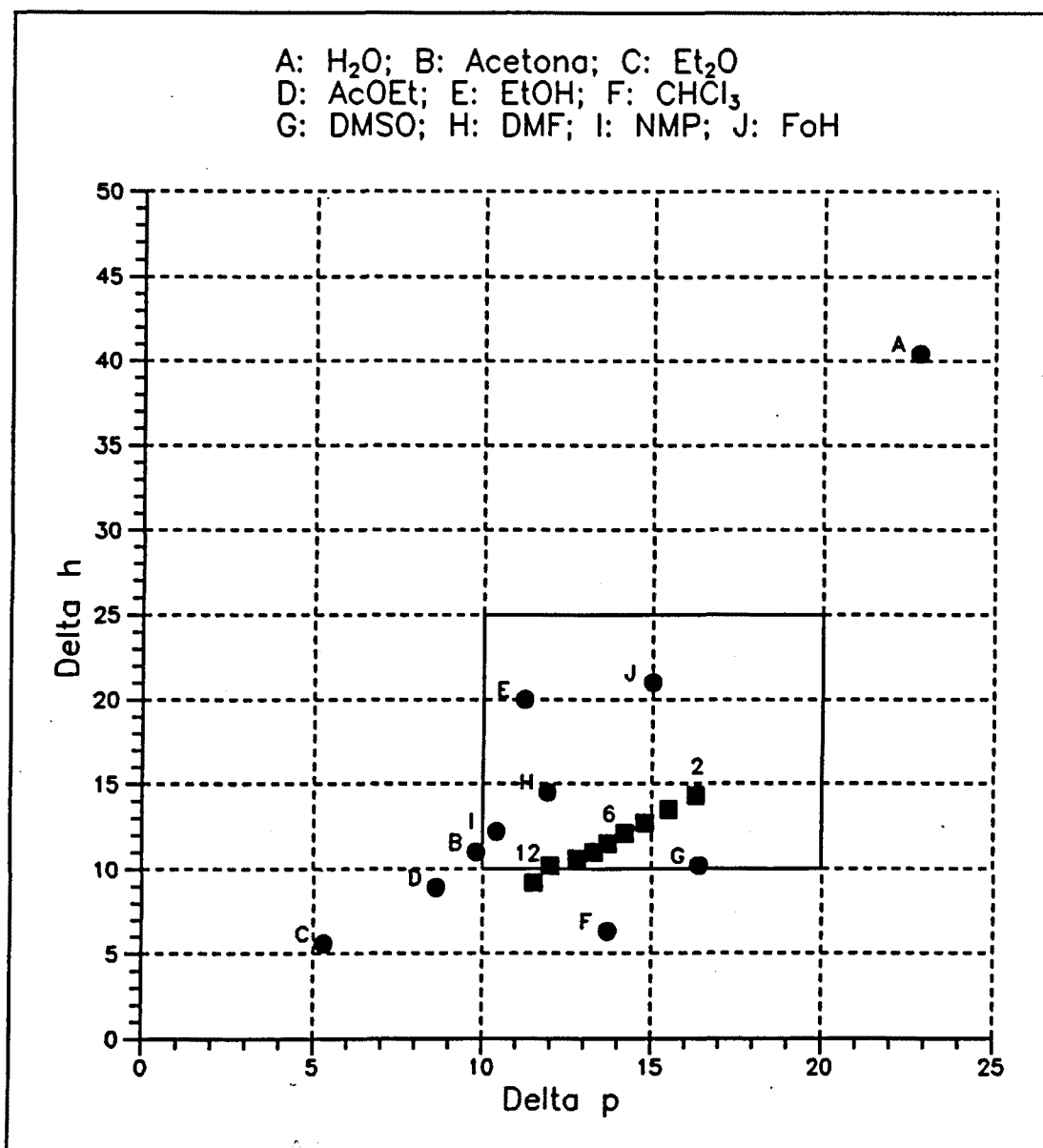


Figura 61. Zona de solubilidad de las poliamidas PxDMLT, según los parámetros de solubilidad parciales Hansen δ_p y δ_h , y la aproximación de Hoy.

IV.1.2.9.2.- Higroscopicidad

El vapor de agua absorbido se midió como el aumento de peso detectado para cada poliamida con una precisión de 0.1 mg. El resultado se da en % de humedad absorbida (HS) según la fórmula siguiente (225, 373):

$$\frac{W_t - W_{t_0}}{W_{t_0} - W_r} * 100 = \% HS$$

siendo W_r el peso del recipiente vacío, W_{t_0} el peso del recipiente con el polímero inicial ($t = 0$) y W_t el peso del recipiente con el polímero a un tiempo t . Los resultados obtenidos se describen en la siguiente tabla (Tabla 17) para algunos intervalos y se representan en la Figura 62.

En líneas generales, y de acuerdo con lo esperado, se observa una disminución de la avidéz de vapor de agua con el aumento del número de metilenos en la unidad repetitiva.

En algunos casos se observa una disminución de la higroscopicidad en las últimas horas del ensayo. Esto se explica como la llegada al equilibrio vapor-vapor absorbido, que al pesar el recipiente en un ambiente menos húmedo pierde algo de agua.

De forma similar a los resultados alcanzados en las pruebas de solubilidad, las poliamidas P3DMLT y P5DMLT resultan ser las más higroscópicas, seguramente debido a que son mucho menos cristalinas que las demás.

La poliamida P2DMLT es más higroscópica que la P4DMLT en las primeras horas del ensayo y menos higroscópica en el equilibrio. Esto puede explicarse como la existencia de una alta fracción cristalina interna en la poliamida P2DMLT, mientras que la estructura superficial de este polímero debe poseer un porcentaje similar de cristalinidad a las otras poliamidas.

Tabla 17. Aumento de peso de las poliamidas PxDMLT (en %) debido a la absorción de vapor de agua.

Poliamida	Tiempo (horas)				
	8	16	24	32	48
P2DMLT	8.78	13.37	14.17	15.16	15.76
P3DMLT	18.89	36.55	44.14	50.30	52.15
P4DMLT	7.03	12.07	14.70	16.79	17.34
P5DMLT	8.95	16.82	21.75	26.23	24.22
P6DMLT	4.14	7.40	8.86	9.65	10.05
P7DMLT	4.13	5.96	7.80	8.41	9.33
P8DMLT	1.23	2.05	4.10	4.71	6.35
P9DMLT	1.08	1.52	2.82	3.26	4.77
P12DMLT	0.74	0.74	1.23	1.23	3.21

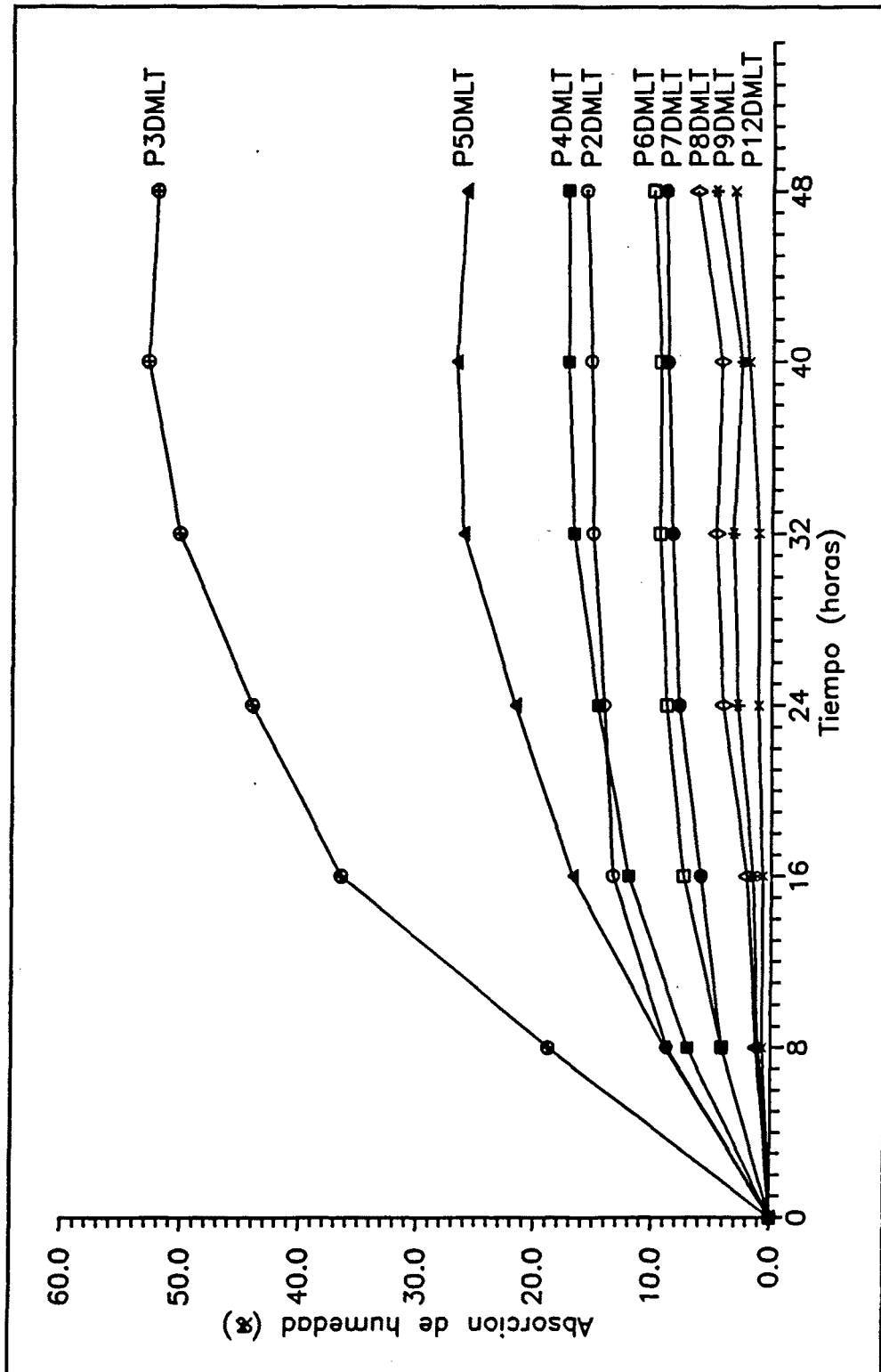


Figura 62. Curvas de higroscopicidad de las poliamidas PxDMLT frente al tiempo.

IV.1.2.10.- Propiedades mecánicas y dieléctricas de algunas poliamidas PxDMLT.

Las poliamidas P6DMLT, P9DMLT y P12DMLT se seleccionaron por su facilidad de manejo y su tamaño molecular para la realización de algunos ensayos mecánicos (DMTA, curvas tracción-deformación) y dieléctricos (DETA). Para ello se sintetizaron cantidades medianas de cada polímero (alrededor de 10 gramos) con las cuales pudieron prepararse las probetas adecuadas para cada experimento. Dichas poliamidas dieron las siguientes viscosidades intrínsecas: P6DMLT: $[\eta] = 0.85$ dL/g, P9DMLT: $[\eta] = 1.08$ dL/g y P12DMLT: $[\eta] = 1.65$ dL/g.

IV.1.2.10.1.- Análisis térmico dinamomecánico (DMTA)

Como se ha comentado en la parte teórica, el DMTA puede aplicarse para la detección de transiciones térmicas de segundo orden. Pueden realizarse distintas gráficas según el parámetro que se represente en ordenadas, deduciéndose distintas conclusiones. La representación más común es la de la tangente de delta frente a la temperatura, lo que permite detectar como máximos las distintas relajaciones. Un resultado similar se obtiene de la gráfica del módulo de pérdida frente a la temperatura. Representando al el módulo total en ordenadas puede evaluarse cualitativamente la cristalinidad de los polímeros por medida del salto que se produce en la Tg (212). Finalmente, la representación del desplazamiento frente a la temperatura da la misma gráfica que se obtendría de un análisis termomecánico.

En principio, deberían esperarse cuatro tipo de relajaciones para estas poliamidas. En primer lugar, la relajación del movimiento de metilenos (relajación γ) de la cadena que procede de la diamina. En poliamidas alifáticas esta transición suele verse alrededor de -120°C (215, 217). La segunda relajación (β) es debida a los puentes de hidrógeno entre grupos amida, que se detecta alrededor de -40° ; esta transición varía de temperatura y de magnitud cuando existen puentes de hidrógeno con agua absorbida (215, 217). Una tercera relajación (α) es la propia de movimientos moleculares

generales en la fase amorfa y que suele identificarse con la T_g ; en poliamidas alifáticas esta temperatura varía entre 30 y 70°C. En estas poliamidas debe verse además la transición debida a los movimientos de los metilos de éter unidos al ácido tartárico. Como que no se ha encontrado ninguna poliamida con esta característica se ha asumido que esta transición (generalmente las relajaciones de ramificaciones cortas se identifican con la letra δ) debe aparecer en temperaturas parecidas a las del polimetacrilato de metilo o polipropileno (418). En el polimetacrilato de metilo esta relajación se detecta a -250°C para el metilo de éster y a alrededor de -170°C para el metilo unido a la cadena. En el polipropileno el movimiento del grupo metilo se aprecia cerca de -220°C. En otros compuestos con grupos metilo colgantes (policarbonatos, polióxidos de fenileno, poliacetato de vinilo,...) estas transiciones también aparecen a temperaturas muy bajas (418).

En las gráficas de las Figuras 63-64 se representan las funciones de la $\tan \delta$ y del módulo de pérdida de las poliamidas P6DMLT, P9DMLT y P12DMLT a 3 hercios, de las que pueden deducirse las transiciones de estos polímeros.

En las gráficas de la $\tan \delta$ se ve bien la relajación α (T_g) y menos bien las otras transiciones. La transición β apenas se aprecia alrededor de -20°C, lo que indica que hay una muy poca cantidad de agua formando puentes de hidrógeno. Se detecta también la transición γ alrededor de -100°C, más fácilmente visible en las poliamidas P9DMLT y P12DMLT, lo cual es lógico ya que poseen un mayor n° de metilenos. Finalmente se aprecia sobre unos -140°C o menos otra transición que podría identificarse con el movimiento de los grupos metilo, a pesar de estar a temperaturas algo elevadas. Esto podría pensarse que es razonablemente cierto si los grupos metilo se encontraran parcialmente impedidos estéricamente y su movimiento estaría algo restringido necesitando temperaturas superiores para dar una transición. La transición de -95°C que se aprecia en la poliamida P6DMLT puede ser una intersección de las transiciones δ y γ . En la figura de la poliamida P6DMLT se aprecia también una "transición" a 50°C muy clara que no es tal sino un pequeñísimo desplazamiento de la probeta en la mordaza (419).

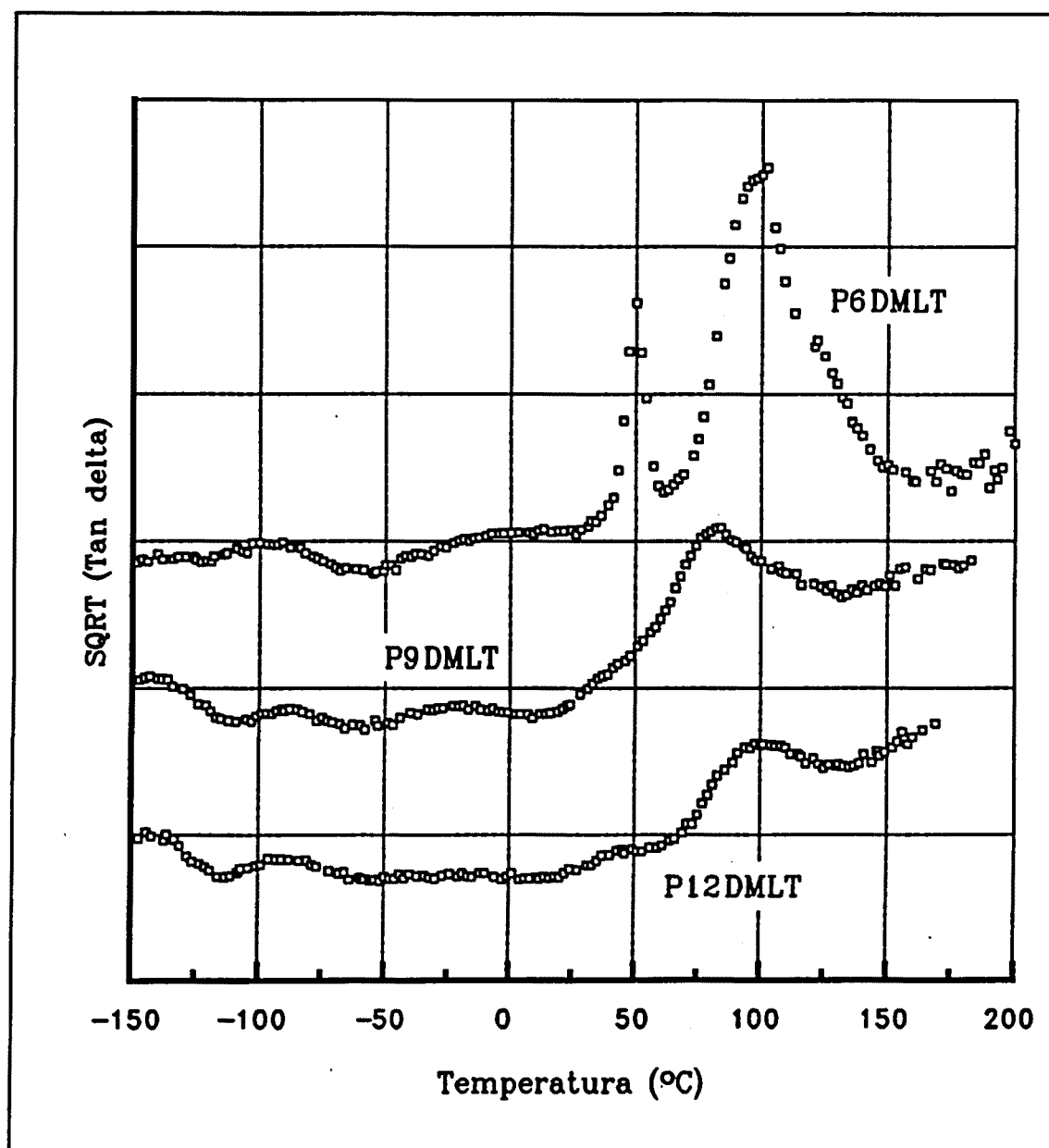


Figura 63. Funciones de la $Tan \delta$ frente a la temperatura, en la frecuencia de 3 Hz, de las poliamidas P6DMLT, P9DMLT y P12DMLT, según las experiencias de DMTA.

En las gráficas del módulo de pérdida se aprecian mejor las transiciones discutidas y además se detecta una nueva transición por encima de la T_g . Estas transiciones suelen identificarse como movimientos lamelares (418) y algunas veces vienen acompañados por cristalizaciones o reordenaciones de las cadenas del material. La gráfica en la que se aprecia mejor es en la de la poliamida P6DMLT, que como se verá más adelante sufre un proceso de recristalización tras la T_g .

En la **Figura 65** se representa la gráfica del módulo total frente a la temperatura a la frecuencia de 3 Hz. Como se ha señalado anteriormente, la magnitud del salto de disminución de módulo total que se produce en la T_g puede relacionarse con la cristalinidad del polímero (212). Se aprecia el mayor salto en la poliamida P6DMLT, en la que se muestra un mínimo procedente de una recristalización. En la poliamida P9DMLT el salto es menor y éste apenas se aprecia para la P12DMLT. Puede concluirse, por tanto que, en las condiciones que se prepararon los films, la poliamida P6DMLT es la menos cristalina, aunque su movilidad molecular le permite realizar un proceso de recristalización. La más cristalina es la P12DMLT. Con los datos numéricos de estas gráficas puede determinarse el módulo de las poliamidas a temperatura ambiente (o a cualquier temperatura).

Los resultados de los termomecanogramas para la frecuencia de 3 Hz se detallan en la **Tabla 18**.

Las gráficas completas de cada polímero a todas las frecuencias a que se realizaron los experimentos se reproducen en el **Anexo 7**. En él se incluyen, además de las comentadas, las del desplazamiento frente a la temperatura (que da información similar a un análisis termomecánico (TMA)) y las superficies tridimensionales temperatura-tan δ -frecuencia obtenidas por simulación matemática, en las que aprecia el ligero desplazamiento de los picos con la frecuencia, que según todos los autores siguen ecuaciones tipo WLF (212, 215).

Tabla 18. Resultados de los termomecanogramas de DMTA de las poliamidas P6DMLT, P9DMLT y P12DMLT a 3 Hz.

	P6DMLT	P9DMLT	P12DMLT
δ (°C)	} -95 ⁽¹⁾	-140	-140
γ (°C)		-88	-88
β (°C)	-20	-19	-20
α (Tg, °C)	106	84	98
Otras ⁽²⁾ (°C)	120	110	-
Módulo a 25°C (MPa)	1686	1527	2103
Cristalinidad	menor	media	mayor
Observac.	deslizamiento de la probeta a 50°C.	-	-

(1) Intersección de las transiciones δ y γ .

(2) Movimientos lamelares.

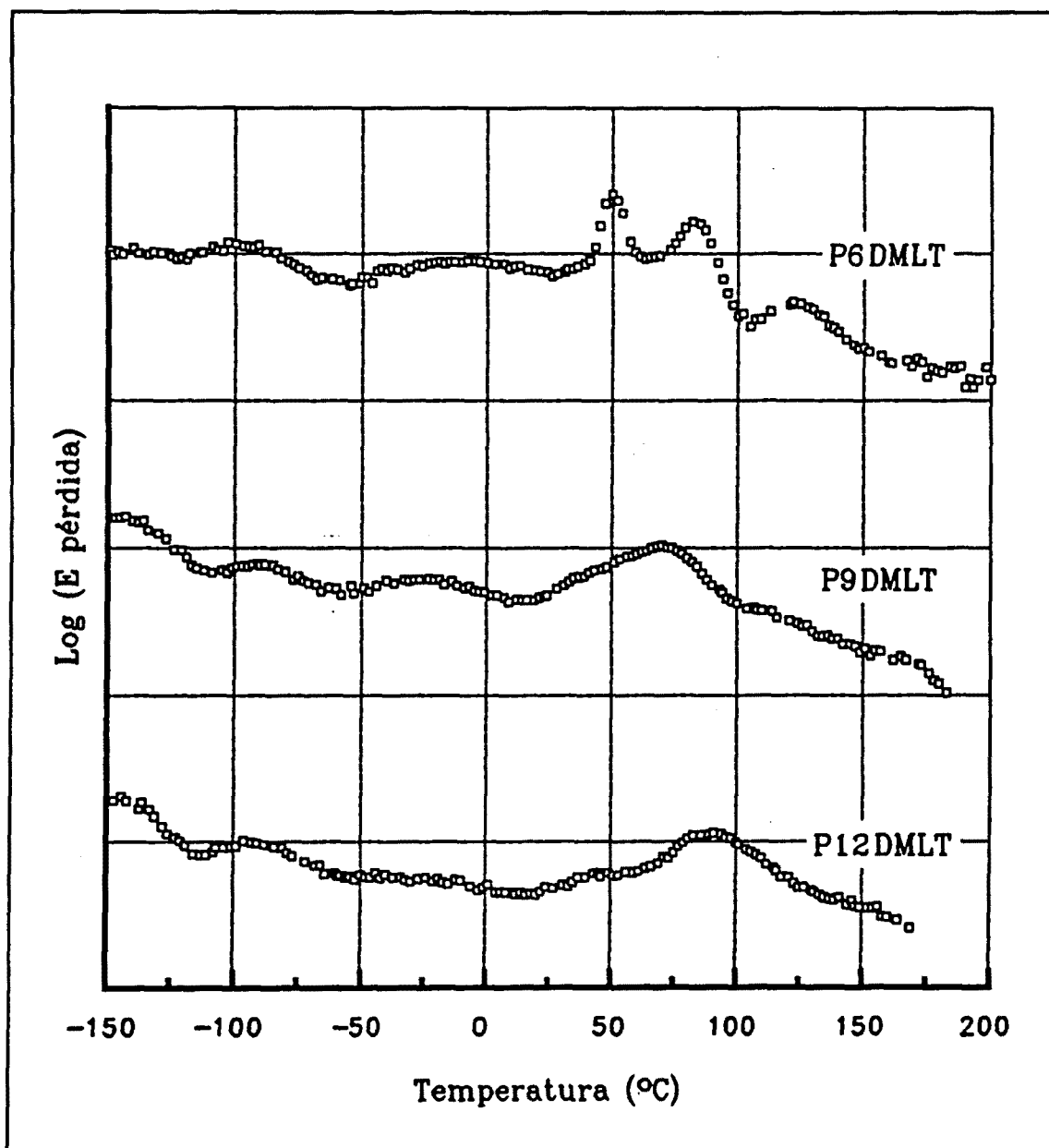


Figura 64. Funciones del módulo de pérdida frente a la temperatura, a 3 Hz, de las poliamidas P6DMLT, P9DMLT y P12DMLT, según las experiencias de DMTA.

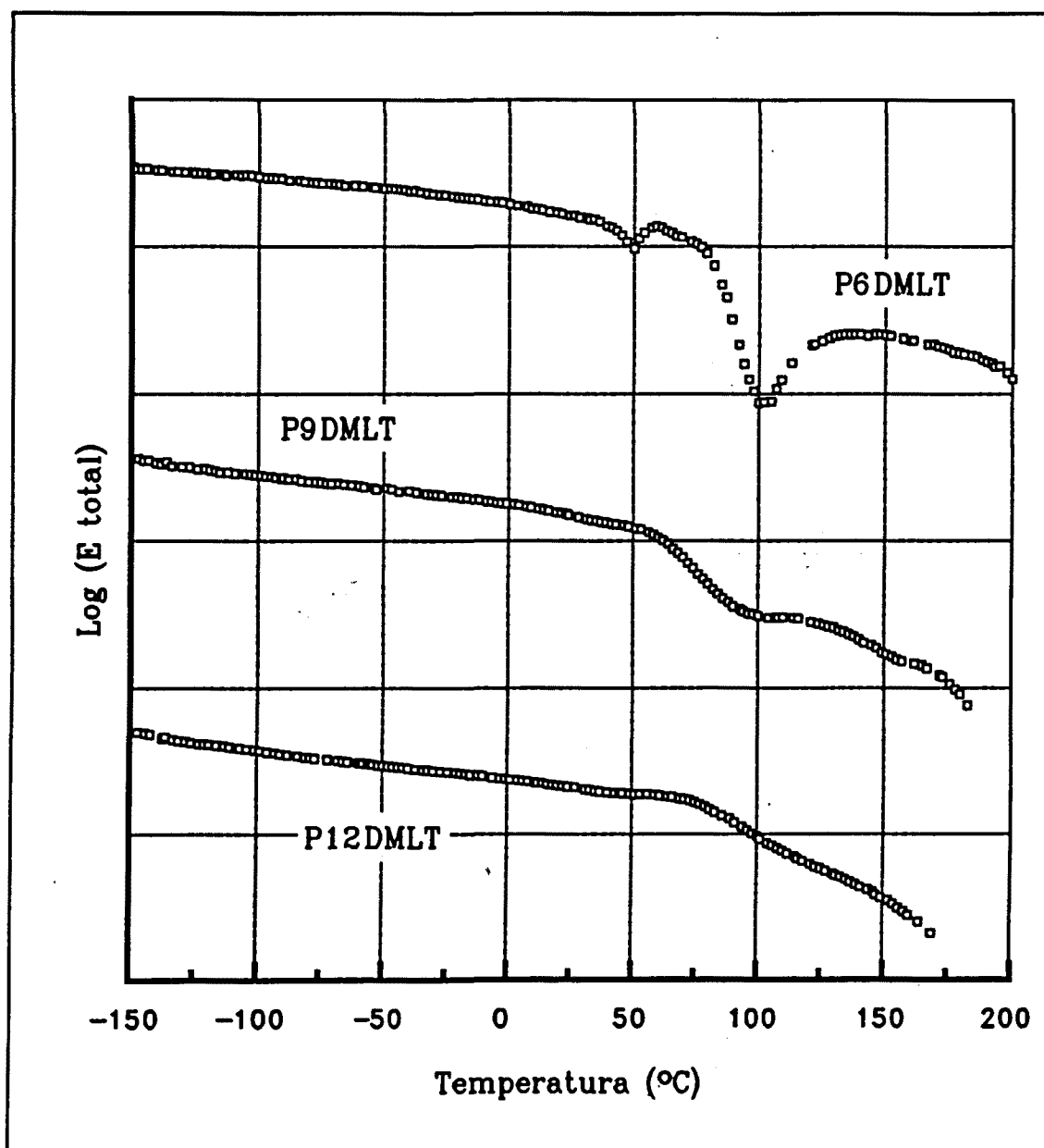


Figura 65. Funciones del módulo total frente a la temperatura, a 3 Hz, de las poliamidas P6DMLT, P9DMLT y P12DMLT, según las experiencias de DMTA.

IV.1.2.10.2.- Análisis termodieléctrico (DETA).

El análisis termodieléctrico detecta las transiciones fruto de los cambios de polaridad en los grupos funcionales de los polímeros. Así, en poliamidas alifáticas se detectan las transiciones γ (movimiento de metilenos), β (puentes de hidrógeno) y α (T_g). Se aprecia además una banda fuerte de conducción (C) fruto de la polarización del grupo amida (215, 217, 420).

En las politartramidas son de esperar, por tanto, estas cuatro transiciones. El movimiento de los grupos metilo en polímeros como el polimetacrilato de metilo no se ve debido a que no varía la dirección del dipolo. Es por tanto incierto si en estas poliamidas se apreciará. Por otra parte, debido a que el DETA no funciona muy bien a frecuencias bajas o altas, las transiciones observables asignables en estas condiciones deberían darse con prudencia. Los diferentes autores suelen dar la asignación de las transiciones en base a la frecuencia y no se extrapola a frecuencias bajas para obtener la temperatura auténtica de la relajación (215).

En la Figura 66 se representan los termodielectrogramas de las poliamidas P6DMLT, P9DMLT y P12DMLT a una frecuencia de campo de 1000 Hz. Se aprecian las cuatro transiciones citadas, la más fuerte es la banda de conducción que posee un hombro que coincide bastante bien con la T_g (relajación α) obtenida por DMTA y por DSC. A temperaturas inferiores se detectan las transiciones β y γ . En la poliamida P6DMLT parece detectarse alrededor de 35°C otra transición de cuya asignación no ha sido posible.

Las funciones de las tangentes de delta de varias frecuencias frente a la temperatura de las tres poliamidas quedan reproducidas en el Anexo 8. En ellas se aprecia muy bien el desplazamiento de la banda de conducción con la frecuencia y a medida que aumenta el número de ciclos se separa mejor el pico de la T_g . Por el contrario, a medida que la frecuencia toma valores superiores las transiciones β y γ dejan de apreciarse,

mientras que a frecuencias muy bajas la señal de estas relajaciones es muy distinta de la demás.

También se reproducen el Anexo 8 las superficies simuladas de $\log \tan \delta$ -temperatura-log frecuencia, en las que puede apreciarse la disposición de las distintas relajaciones y su desplazamiento con la frecuencia.

En la Tabla 19 se detallan los resultados deducibles (a 1000 Hz) de las gráficas obtenidas que son muy parecidos a los obtenidos por DMTA.

Tabla 19. Resultados de los termodielectrogramas de DETA de las poliamidas P6DMLT, P9DMLT y P12DMLT a 1000 Hz.

	P6DMLT	P9DMLT	P12DMLT
γ (°C)	-	-100	-105
β (°C)	-35	-35	-30
α (Tg, °C)	110	90	100
Conducción (°C)	180	160	150
Observac.	posible transición a 35 °C	-	-

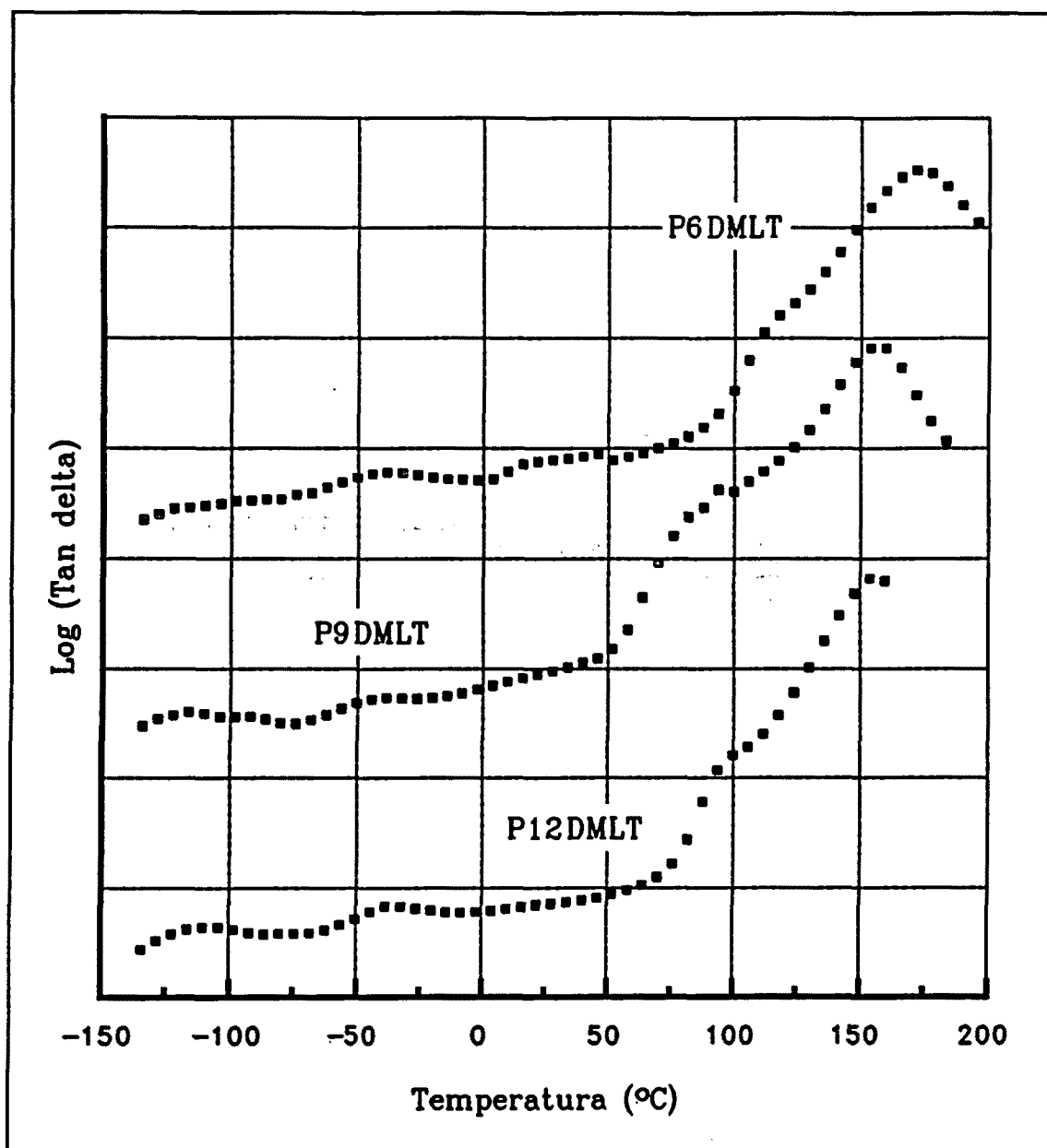


Figura 66. Funciones de la $\text{Tan } \delta$ frente a la temperatura, a 1000 Hz, de las poliamidas P6DMLT, P9DMLT y P12DMLT, según las experiencias de DETA.