

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

IV.4.2.7.- Estereorregularidad de la poliamida PELYTA

La espectroscopía de ^{13}C -RMN podría utilizarse para determinar qué tipo de estereoquímica posee esta poliamida. En la Figura 117 se ilustran como se incorporaría la siguiente diamina sobre las unidades repetitivas anteriores en lo que se ha denominado sesquifadas (por analogía con sesquióxidos, sesquiterpenos o sesquiómeros). Las funciones amidas se definen como α o ϵ , atendiendo a qué nitrógeno de la lisina ha reaccionado con el éster activo.

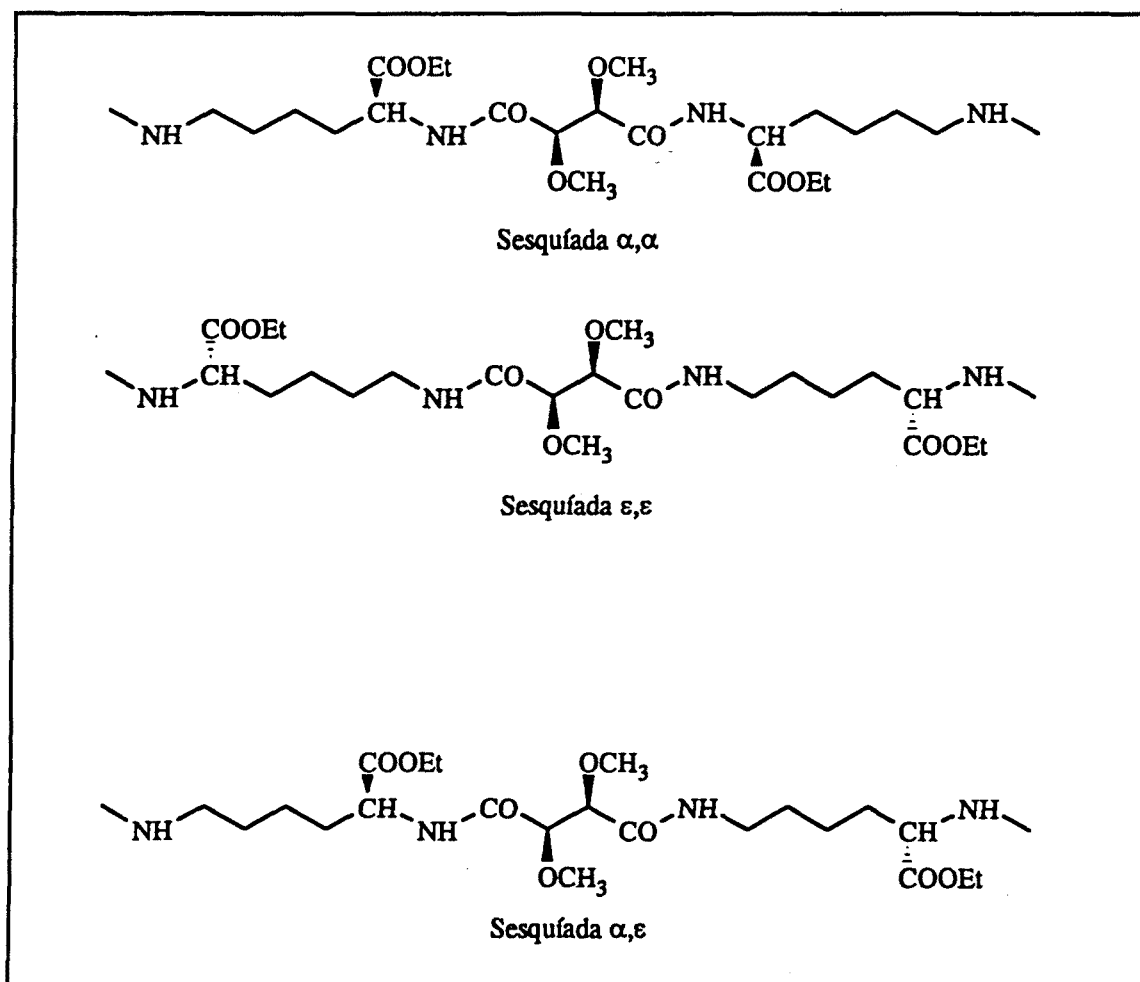


Figura 117. Estereoquímica de la poliamida PELYTA.

Si el polímero estuviera formado por sólo por las sesquiadas $\alpha\alpha$ y $\epsilon\epsilon$ obtendríamos una poliamida estereorregular. En el espectro de ^{13}C -RMN aparecerían serían dos señales carbonílicas (a), dos señales de los metinos del ácido tartárico (b) y dos señales de los metóxidos (c). También obtendríamos una poliamida estereorregular si el polímero estuviera formado sólo por sesquiadas $\alpha\epsilon$. Esta poliamida daría igualmente dos señales carbonílicas (a), dos señales de los metinos del ácido tartárico (b) y dos señales en los metóxidos (c); aunque distintas a distintos desplazamientos químicos que las anteriores.

IV.4.2.7.1.- Compuestos modelo.

Para determinar exactamente el desplazamiento químico de los carbonos del ácido di-O-metil L-tartárico en la poliamida PELYTA, se sintetizaron tres compuestos modelo muy parecidos a las sesquiadas $\alpha\alpha$, $\epsilon\epsilon$ y $\alpha\epsilon$. Estos compuestos modelo se prepararon considerando que los desplazamientos químicos en ^{13}C -RMN de los carbonos de la parte diacídica fueran muy parecidos a los de las tres sesquiadas posibles en el polímero. Esto permitirá, además, estimar la cantidad de sesquiadas $\alpha\alpha$ y $\epsilon\epsilon$ contra las $\alpha\epsilon$ y cuantizar la regiorregularidad del polímero.

Para ello se partió del éster etílico de la L-norleucina (ácido (S)-2-aminocaproico) y del éster etílico del ácido 6-aminocaproico, ambos en forma de clorhidrato, e imponiendo unas condiciones de reacción de manera fueran sus grupos funcionales amina los que reaccionen con el éster activo del ácido di-O-metil-L-tartárico.

La reacción de dos moles del éster etílico de la L-norleucina con un mol de bis(pentaclorofenil)-di-O-metil-L-tartrato dará el compuesto modelo $\alpha\alpha$ (Figura 118). Por otra parte, combinando dos moles de 6-aminocaproato de etilo con un mol del éster activo anterior se obtendrá el compuesto modelo $\epsilon\epsilon$ (Figura 118).

Eligiendo una relación adecuada de norleucina y aminocaproico, para dar un total de

dos moles de grupos amina, que reaccione con un mol del éster activo producirá una mezcla de compuestos modelo: $\alpha\alpha$, $\epsilon\epsilon$ y $\alpha\epsilon$ (Figura 118).

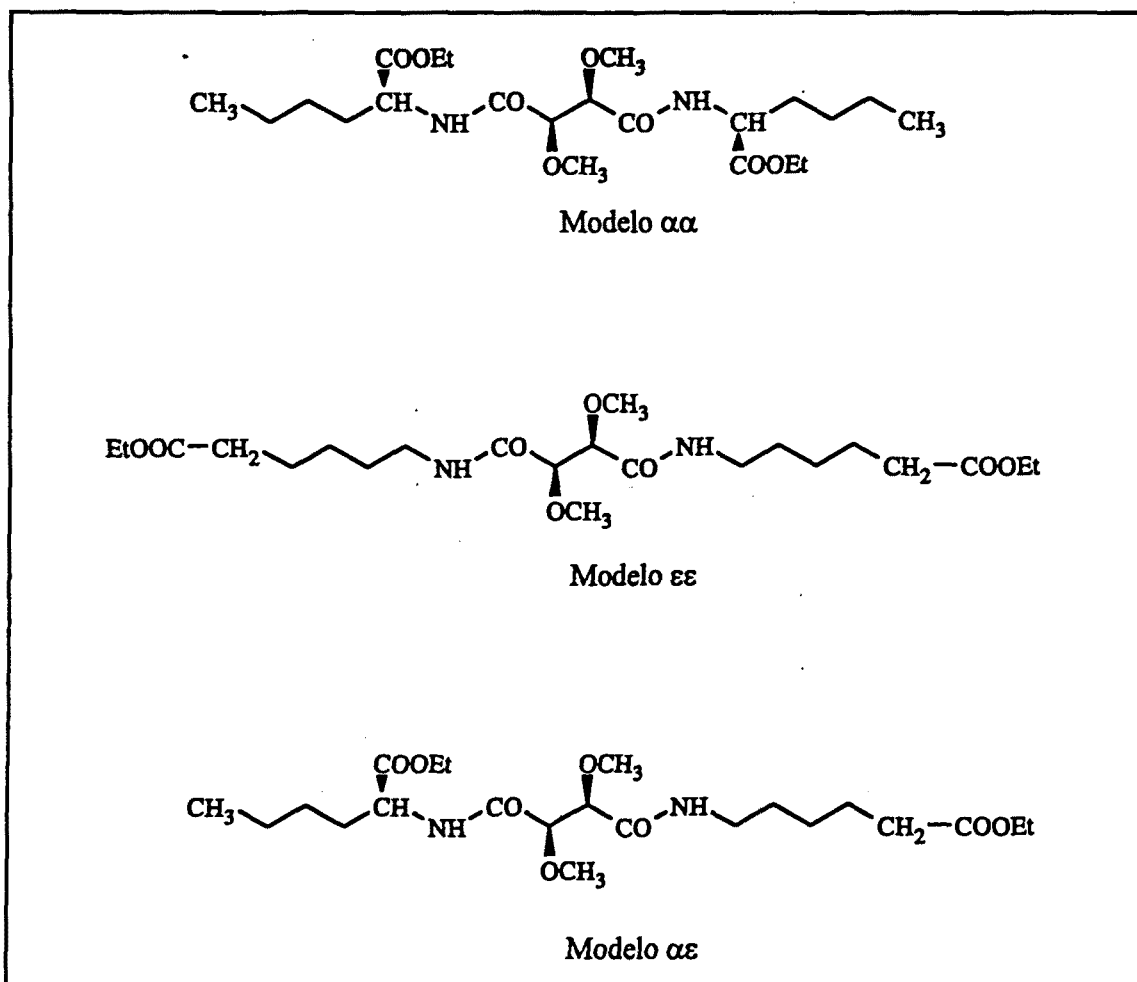
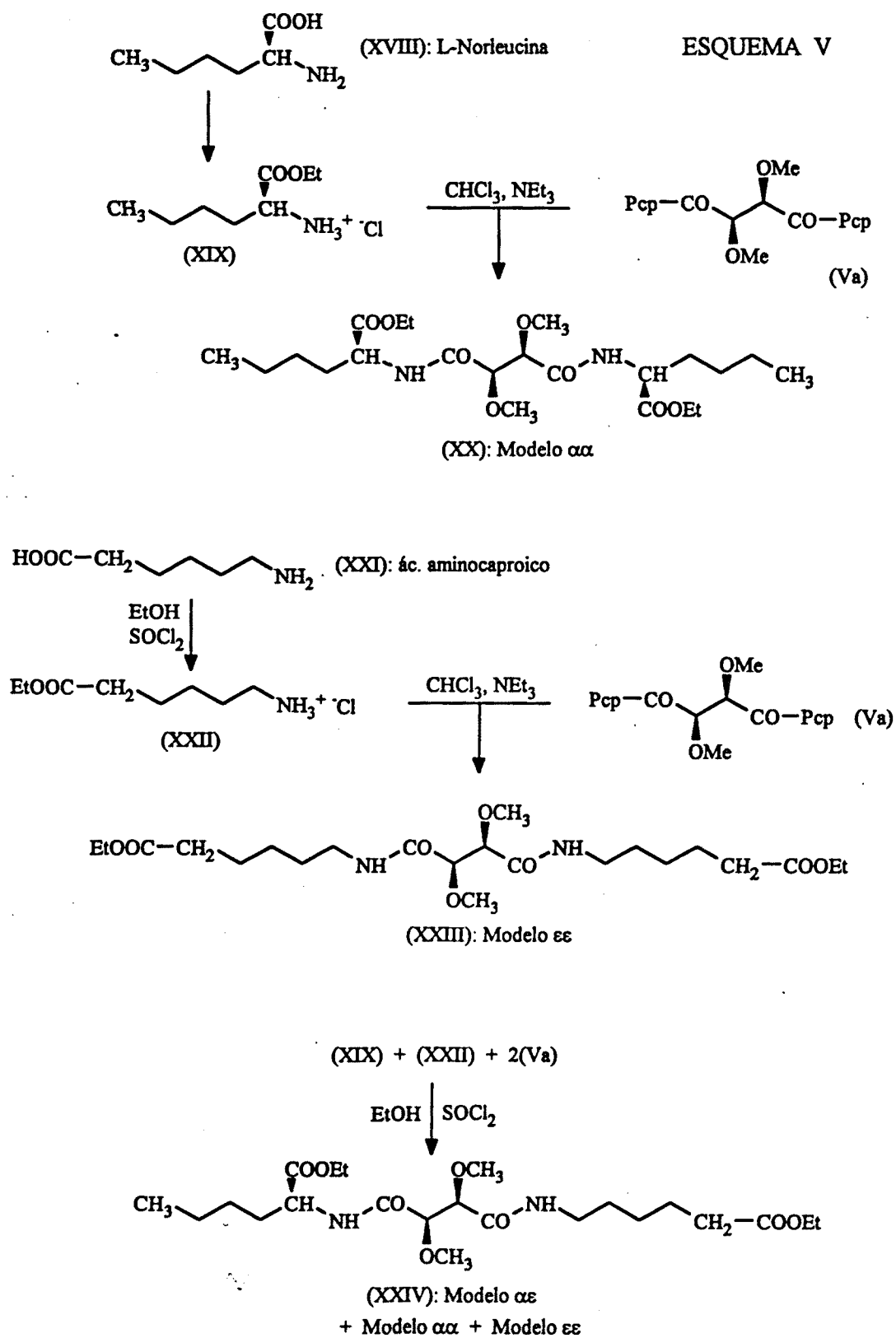


Figura 118. Compuesto modelo $\alpha\alpha$, $\epsilon\epsilon$ y $\alpha\epsilon$.

Puesto que los desplazamientos químicos de los compuestos modelos puros ($\alpha\alpha$ y $\epsilon\epsilon$) se conocerán con exactitud por haberlos sintetizado anteriormente, estos se encontrarán en la mezcla de compuestos modelo. Las señales que no pertenezcan a los modelos puros corresponderán al modelo $\alpha\epsilon$.

La síntesis de los compuestos modelo se resume en el Esquema V.



IV.4.2.7.1.1.- Síntesis de los compuestos modelo (Esquema V)

Clorhidrato del L-norleucinato de etilo (Clorhidrato del (2S)-2-aminohexanoato de etilo) (XIX). En un balón de 25 cm³ equipado con agitación magnética y protegido de la humedad mediante un tubo de cloruro cálcico anhidro, se colocan 10 cm³ de etanol absoluto y se enfría a -10°C con un baño de hielo y cloruro sódico. Se gotean 0.47 g de cloruro de tionilo (3.95 mmoles), tras lo cual se deja que alcance la temperatura ambiente. Se añaden 0.5 g de L-norleucina (XVIII) (3.82 mmoles) y agitando magnéticamente se lleva al reflujo durante 4 horas. Se rotavapora el disolvente hasta sequedad y el precipitado blanco restante se dispersa en éter dietílico con la ayuda de la agitación magnética durante 1 hora. Se filtra el sólido obtenido, se lava con éter y se seca al vacío en un desecador. Pesa 0.64 g (Rdto. 85%). Punto de fusión: 128-131°C (Lit. (439): 131-132°C). IR, cm⁻¹ (KBr): 3000-2500, 1740, 1482, 1231, 1212. ¹H-RMN, ppm (DMSO-d₆): 8.74 (s, 3H), 4.2 (dq, 2H), 3.91 (t, 1H), 1.81 (m, 2H), 1.4-1.2 (m+t, 7H), 0.87 (t, 3H). ¹³C-RMN, ppm (DMSO-d₆): 169.4, 61.5, 51.7, 29.5, 26.1, 21.5, 13.9, 13.5. Esta práctica se repitió en las mismas condiciones obteniendo resultados idénticos.

Clorhidrato de 6-aminocaproato de etilo (Clorhidrato de 6-aminohexanoato de etilo) (XXII). En un balón de 100 cm³ equipado con agitación magnética y protegido de la humedad con un tubo de cloruro cálcico, se colocan 50 cm³ de etanol absoluto y se enfría con un baño de hielo y cloruro sódico hasta -10°C. Se gotean 2.7 cm³ de cloruro de tionilo (4.1 g, 34.3 mmoles), tras lo cual se deja que alcance la temperatura ambiente. Se añaden 4.5 g de ácido 6-aminocaproico (XXI) (34.3 mmoles) y agitando magnéticamente se lleva al reflujo durante 3.5 horas. Se rotavapora el disolvente hasta un aceite incoloro sobre el cual se le añade 70 cm³ de éter dietílico, precipitando un sólido blanco que se filtra y se lava con éter. Tras secarlo al vacío se obtienen 6.15 g (Rdto. 91%) del producto buscado. Punto de fusión: 104-105°C (Lit. (443): 54-58°C). IR, cm⁻¹ (KBr): 3050-2500, 1730, 1570, 1250. ¹H-RMN, ppm (DMSO-d₆): 8.08 (s, 3H), 4.00 (q, 2H), 2.67 (t, 2H), 2.22 (t, 2H), 1.46 (m, 4H), 1.27 (m, 2H), 1.12 (t,

3H). ^{13}C -RMN, ppm (DMSO- d_6): 172.9, 59.9, 38.6, 33.4, 26.7, 25.5, 24.08, 14.3.

Compuesto modelo $\alpha\alpha$ (N,N'-bis((1S)-1-etoxicarbonil-pentil)-di-O-metil-L-tartramida) (XX). En un balón de 25 cm³ se disuelven 0.489 g de clorhidrato de L-norleucinato de etilo (XIX) (2.5 mmoles) y 0.844 g de di-O-metil-L-tartrato de bis(pentaclorofenilo) (Va) (1.25 mmoles) en 10 cm³ de cloroformo, agitando magnéticamente. Se añaden 0.265 g de trietilamina (2.62 mmoles) y se deja agitando durante 24 horas. Se rotavapora el disolvente y la mezcla de aceites y sólidos resultante se dispersa en éter dietílico. Se filtran los sólidos precipitados y se descartan. El espectro de IR y la cromatografía en capa fina (AcOEt/Hexano, 1:1 v/v) de la disolución etérea muestra la presencia del compuesto modelo a un RF=0.65, además de pentaclorofenol (RF=0.70) y pentaclorofenolato de trietilamonio (RF=0.05). La eliminación de los compuestos pentaclorofenílicos puede realizarse parcialmente tras rotavaporación del éter, disolución del sólido restante en tolueno y adición cuidadosa de cierta cantidad de hexano. En estas condiciones llegan a precipitar o cristalizar estos productos; el proceso de separación debe repetirse varias veces y recurrir al frío de la nevera si es necesario. La purificación del compuesto modelo es muy difícil y no llegó a obtenerse totalmente puro, aunque las impurezas que quedaron no interfirieron en el intervalo de ^{13}C -RMN que interesa. Tras rotavaporación de los disolventes queda un sólido que mayoritariamente es el compuesto (XX). IR, cm⁻¹ (film): 3402, 3267 (amida A), 2900, 1744, 1633 (amida I), 1528 (amida II), 1424 (PcpOH), 1376 (PcpOH), 1193, 1096. ^1H -RMN, ppm (DMSO- d_6): 8.1 (m, 2H), 4.24 (m, 2H), 4.10 (dq, 4H), 4.01 (s, 2H), 3.28 (s, 6H), 1.73 (m, 4H), 1.4-1.2 (m+t, 14H), 0.85 (t, 6H); además: 7.2 (m, PcpOH ó $^+\text{HNEt}_3$), 3.1 (q, NEt_3), 1.2 (t, NEt_3). ^{13}C -RMN, ppm (DMSO- d_6): 171.6, 169.1, 81.5, 60.4, 58.9, 51.8, 30.2, 27.4, 21.6, 14.0, 13.7; además: 128.8, 128.1, 125.2, 121.5 (PcpOH) y 45.6, 8.5 (NEt_3).

Compuesto modelo $\epsilon\epsilon$ (N,N'-bis(6-etoxicarbonil-pentil)-di-O-metil-L-tartramida) (XXIII). En un balón de 25 cm³ se disuelven 0.489 g de clorhidrato de 6-aminocaproato de etilo (XXII) (2.5 mmoles) y 0.844 g de di-O-metil-L-tartrato de bis(pentaclorofenilo)

(Va) (1.25 mmoles) en 10 cm³ de cloroformo, agitando magnéticamente. Se añaden 0.265 g de trietilamina (2.62 mmoles) y se deja agitando durante 12 horas. Se rotavapora el disolvente y los sólidos resultantes se dispersan en éter dietílico. Se filtran los precipitados y se descartan. El espectro de IR y la cromatografía en capa fina (AcOEt/Hexano, 1:1 v/v) de la disolución etérea muestra la presencia de del compuesto modelo a un RF = 0.10, además de pentaclorofenol (RF = 0.70) y pentaclorofenolato de trietilamonio (RF = 0.05). Tras rotavaporar el éter, puede eliminarse el pentaclorofenol dispersando el aceite resultante en agua y separando los sólidos con la ayuda de un filtro tipo Millipore de 0.22 micras. La eliminación del pentaclorofenolato de trietilamonio puede realizarse parcialmente tras rotavaporación exhaustiva del agua, disolución del sólido restante en tolueno y adición cuidadosa de cierta cantidad de hexano. En estas condiciones llega a cristalizar esta sal en la nevera; este proceso de separación debe repetirse varias veces. Este compuesto modelo se obtuvo como un aceite ligeramente coloreado y algo impurificado con pentaclorofenolato de trietilamonio, aunque menos que el compuesto modelo $\alpha\alpha$, tal como se deduce de los resultados espectroscópicos. IR, cm⁻¹ (film): 3421, 3287 (amida A), 3066 (amida B), 1736, 1656 (amida D), 1532 (amida II), 1263, 1191, 1098. ¹H-RMN, ppm (DMSO-d₆): 7.84 (t, 2H), 4.04 (q, 4H), 3.90 (s, 2H), 3.24 (s, 6H), 3.1 (m, 4H), 2.26 (t, 4H), 1.52 (m, 4H), 1.43 (m, 4H), 1.26 (m, 4H), 1.19 (t, 6H); además: 3.15 (q, NEt₃) y 1.2 (t, NEt₃). ¹³C-RMN, ppm (DMSO-d₆): 172.7, 168.8, 82.2, 59.6, 59.3, 38.0, 33.4, 28.6, 25.6, 24.1, 14.0; además 45.6 y 8.6 (NEt₃).

Mezcla de compuestos modelo $\alpha\alpha$ (XX), $\epsilon\epsilon$ (XXIII) y $\alpha\epsilon$ (XXIV). La idea para la preparación de la mezcla de compuestos modelo fue que uno de ellos estuviera en una concentración claramente distinta de los otros dos. Para ello la cantidad de moles de los dos reactivos amínicos (L-norleucinato de etilo (XIX) y 6-aminocaproato de etilo (XXII)) no debería ser la misma y la suma de los dos doblemente molar a la del éster activo. Además, pueden forzarse las condiciones de reacción permitiendo que primero reaccione el minoritario, que en el peor de los casos sólo daría la monoamida o la diamida en su totalidad, aunque lo más probable sea que se forme una mezcla de

monoamida y diamida (puesto que hay un exceso de grupos ésteres activos). Posteriormente se añadiría el reactivo amínico mayoritario, con lo que daría una concentración más elevada de compuestos modelo derivados de este reactivo.

En un balón de 25 cm³ equipado con agitación magnética se disuelven 0.844 g de di-O-metil-L-tartrato de bis(pentaclorofenilo) (Va) (1.25 mmoles) en 10 cm³ de cloroformo y 0.265 g de trietilamina (2.5 mmoles). Se añaden 0.182 g de clorhidrato de L-norleucinato de etilo (XIX) (0.75·1.25 mmoles = 0.938 mmoles, reactivo amínico minoritario) y se deja reaccionando 18 horas a temperatura ambiente, agitando magnéticamente. Luego se añaden 0.302 g de clorhidrato de 6-aminohexanoato de etilo (XXII) (1.25·1.25 mmoles = 1.562 mmoles, reactivo amínico mayoritario) y 0.265 g de trietilamina (2.5 mmoles) y se deja agitando 6 horas más a temperatura ambiente. Se rotavaporan los disolventes y la mezcla de sólidos y aceites se dispersan en éter. Se filtran los sólidos y se descartan. La cromatografía en capa fina (AcOEt/Hexano, 1:1 v/v) del filtrado muestra la existencia de los tres compuestos modelo ($\alpha\alpha$: RF=0.65, $\epsilon\epsilon$: RF=0.10 y $\alpha\epsilon$: RF=0.32), advirtiéndose una concentración baja en el modelo $\alpha\alpha$, mientras que los otros dos están presentes en concentraciones similares. La cromatografía muestra también la presencia de compuestos pentaclorofenólicos. Se sigue un proceso de purificación parecido al efectuado para el modelo $\alpha\alpha$. Finalmente se obtiene una mezcla de sólidos y aceites que contienen pentaclorofenol y pentaclorofenolato de trietilamonio. Los espectros de ¹H-RMN y de ¹³C-RMN en DMSO-d₆, ambos muy complicados, revelan la presencia de los tres compuestos modelo y de las impurezas.

IV.4.2.7.2.- Análisis de las señales de espectroscopía de ¹³C-RMN de los compuestos modelo y comparación con las de la poliamida PELYTA.

En la **Tabla 54** se detallan las señales carbonílicas de amida, de los metilos y de los metinos del ácido di-O-metil-L-tartárico obtenidas para los compuestos modelo y para la poliamida PELYTA.

En las Figuras 119, 120 y 121 se reproducen las ampliaciones de las zonas carbonílica, del metino y de los metóxidos del ácido di-O-metil-L-tartárico de la mezcla de modelos $\alpha\alpha$, $\epsilon\epsilon$ y $\alpha\epsilon$. Puede apreciarse la baja concentración de $\alpha\alpha$ en la mezcla, confirmando los datos cromatográficos.

Tabla 54. Desplazamientos químicos (ppm) de ^{13}C -RMN de los compuestos modelo $\alpha\alpha$, $\epsilon\epsilon$ y $\alpha\epsilon$ y de la poliamida PELYTA en DMSO-d_6 .

	<u>C=O</u>	<u>CH</u>	<u>CH₃</u>
Modelo $\alpha\alpha$	169.15	81.51	58.95
Modelo $\epsilon\epsilon$	168.80	82.21	59.33
Mezcla de modelos	169.33 ($\alpha\epsilon$)	82.22 ($\epsilon\epsilon$)	59.34 ($\epsilon\epsilon$)
	169.15 ($\alpha\alpha$) ⁽¹⁾	82.08 ($\alpha\epsilon$)	59.27 ($\alpha\epsilon$)
	168.81 ($\epsilon\epsilon$)	81.71 ($\alpha\epsilon$)	59.08 ($\alpha\epsilon$)
	168.64 ($\alpha\epsilon$)	81.51 ($\alpha\alpha$) ⁽¹⁾	58.95 ($\alpha\alpha$) ⁽¹⁾
PELYTA	169.48 ($\alpha\epsilon$) ⁽²⁾	82.18 ($\epsilon\epsilon$)	59.38 ($\epsilon\epsilon$)
	169.41 ($\alpha\alpha$)	81.97 ($\alpha\epsilon$) ⁽²⁾	59.32 ($\alpha\epsilon$) ⁽²⁾
	168.88 ($\epsilon\epsilon$)	81.66 ($\alpha\epsilon$) ⁽²⁾	59.24 ($\alpha\epsilon$) ⁽²⁾
	168.80 ($\alpha\epsilon$) ⁽²⁾	81.42 ($\alpha\alpha$)	59.17 ($\alpha\alpha$)

(1) Señales poco intensas, indicativas de una baja concentración de este modelo.

(2) Señales poco intensas, indicativas de una baja concentración de esta sesquifada.

Las señales que se aprecian en la mezcla de compuestos modelo $\alpha\alpha$, $\epsilon\epsilon$ y $\alpha\epsilon$ indican que uno de ellos está en concentración menor a los otros dos; tal como se encontró por cromatografía en capa fina, este debería ser el modelo $\alpha\alpha$. Los desplazamientos químicos de las señales de los modelos $\alpha\alpha$ y $\epsilon\epsilon$ obtenidos por separado prácticamente coinciden con algunas de las de la mezcla de modelos, con lo que estas absorciones pueden asignarse a estos modelos. El resto de las señales que se aprecian en la mezcla de compuestos modelo, en las zonas que se estudian, deben pertenecer al modelo $\alpha\epsilon$.

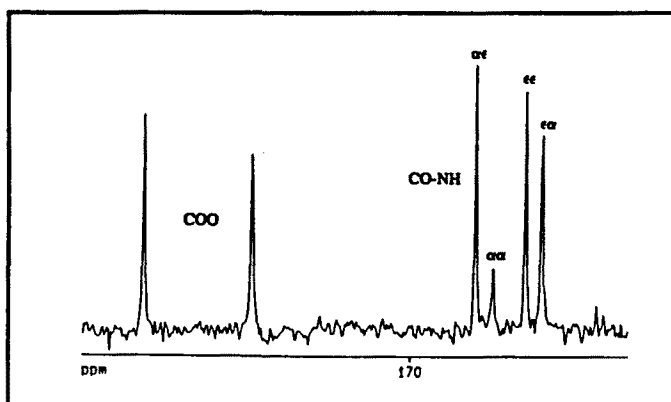


Figura 119. Espectro de ^{13}C -RMN (DMSO-d_6) de la mezcla de modelos en la zona carbonílica.

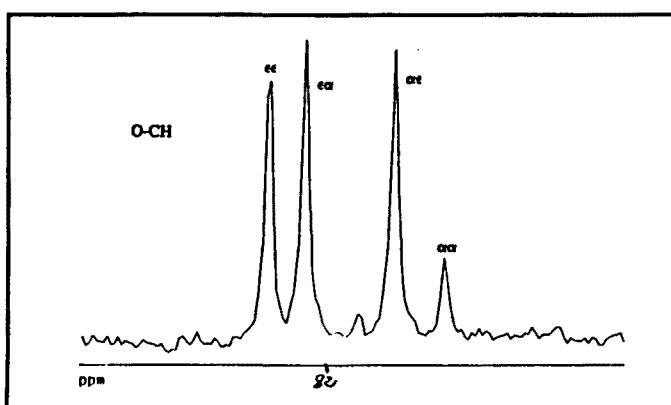


Figura 120. Espectro de ^{13}C -RMN (DMSO-d_6) de la mezcla de modelos en la zona de los metinos.

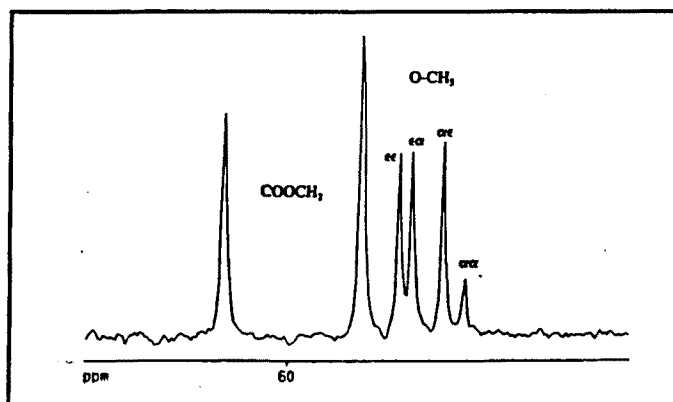


Figura 121. Espectro de ^{13}C -RMN (DMSO-d_6) de la mezcla de modelos en la zona de los metóxidos.

Examinando cada zona de señales en su conjunto puede apreciarse en que orden se manifiestan. Así en la zona carbonílica las absorciones del modelo $\alpha\epsilon$ se encuentran en primer y cuarto lugar, mientras que las de los modelos simétricos en el centro (3^a: $\alpha\alpha$ y 4^a: $\epsilon\epsilon$). Esta situación se invierte en la zona de los metóxidos: A mayores desplazamientos químicos está la señal $\epsilon\epsilon$; en el centro se sitúan las señales del modelo $\alpha\epsilon$ y en último lugar la $\alpha\alpha$. El orden en las señales del metino del ácido tartárico es idéntico al de las señales metílicas.

Para el estudio de la regiorregularidad de la poliamida PELYTA debe considerarse que parece lógico que el grupo amino ϵ de la lisina sea más reactivo que el α . Por lo tanto, en primeros instantes de la policondensación se producirán más favorablemente sesquiómeros $\epsilon\epsilon$. Estos sesquiómeros podrán reaccionar con otro diéster activo por sus grupos amino $\alpha\alpha$. En un caso extremo, esto daría un polímero estereorregular que correspondería a las sesquifadas $\epsilon\epsilon$ y $\alpha\alpha$. Aún siendo éste el caso más favorable, esto no quita que puedan producirse el otro tipo de sesquifadas ($\alpha\epsilon$). El resultado global es una poliamida no estereorregular como la obtenida.

Suponiendo entonces que las sesquifadas $\alpha\epsilon$ están presentes en menor concentración, las señales menos intensas del espectro de ¹³C-RMN corresponderán a estas sesquifadas y las de mayor intensidad a las $\alpha\alpha$ y $\epsilon\epsilon$.

Se pueden extrapolar el orden de las asignaciones de las señales de la mezcla, a las señales que se aprecian en la poliamida PELYTA. En la zona carbonílica de la mezcla de modelos se aprecia que las señales $\alpha\epsilon$ se encuentran en primer y cuarto lugar. Por lo tanto, puede suponerse que en la poliamida PELYTA las señales de las sesquifadas $\alpha\epsilon$ se situarán también en este orden, mientras que las $\alpha\alpha$ y $\epsilon\epsilon$ se manifiestan en segundo y tercer lugar. El mismo razonamiento puede realizarse para las señales de los metóxidos y de los metinos, sólo que en este caso el orden de las señales es el inverso: En medio están las señales de las sesquifadas $\alpha\epsilon$ y en los extremos las $\alpha\alpha$ y $\epsilon\epsilon$. En cualquier caso la intensidad de las señales asignadas a las sesquifadas $\alpha\epsilon$ son siempre las

menos intensas.

Este resultado confirma la hipótesis de que se forman predominantemente las sesquiadas simétricas ($\alpha\alpha$ y $\epsilon\epsilon$), o sea, que el carbono ϵ de lisina es más reactivo que el α .

A pesar de que la espectroscopía de ^{13}C -RMN no es totalmente cuantitativa en la integración de sus absorciones, puede considerarse que para un mismo tipo de señales muy parecidas (como es en este caso) pueda realizarse esta operación con ciertas garantías. En la **Tabla 55** se detallan las áreas (en unidades arbitrarias) de cada señal en cada zona considerada.

Tabla 55. Areas de las señales de ^{13}C -RMN de la poliamida PELYTA.

Zona de señales	δ (ppm)	Asignación	Area
C=O	169.48	($\alpha\epsilon$)	0.53
	169.41	($\alpha\alpha$)	1
	168.88	($\epsilon\epsilon$)	1
	168.80	($\alpha\epsilon$)	0.63
CH	82.18	($\epsilon\epsilon$)	1
	81.97	($\alpha\epsilon$)	0.58
	81.66	($\alpha\epsilon$)	0.49
	81.42	($\alpha\alpha$)	1
CH ₃	59.38	($\epsilon\epsilon$)	1
	59.32	($\alpha\epsilon$)	0.52
	59.24	($\alpha\epsilon$)	0.59
	59.17	($\alpha\alpha$)	0.94

El promedio de las áreas de las señales $\alpha\alpha$ y $\epsilon\epsilon$ es de 0.99, mientras que el de las señales $\alpha\epsilon$ es de 0.56. En otras palabras, aproximadamente por cada dos sesquiadas simétricas existe una no simétrica (relación cercana al 2:1). Operando según la

ecuación:

$$\% \text{ Estereorregularidad} = \frac{[\alpha, \alpha + \epsilon, \epsilon] - [\alpha, \epsilon]}{[\alpha, \alpha + \epsilon, \epsilon] + [\alpha, \epsilon]} * 100$$

se encuentra que el porcentaje de estereorregularidad de la PELYTA es del 28 %.

IV.4.2.8.- Propiedades térmicas. DSC.

Por su carácter no estereorregular sería de prever que este polímero sea amorfo y no se detectara ninguna fusión en el termograma de DSC. En los termogramas realizados se aprecia únicamente una señal endotérmica ancha alrededor de 100°C en el primer barrido, de origen desconocido. En el segundo barrido se detecta una transición de segundo orden a 82°C que correspondería a la Tg. La descomposición de esta poliamida se detecta alrededor de 200°C. Los termogramas se reproducen en la Figura 122.

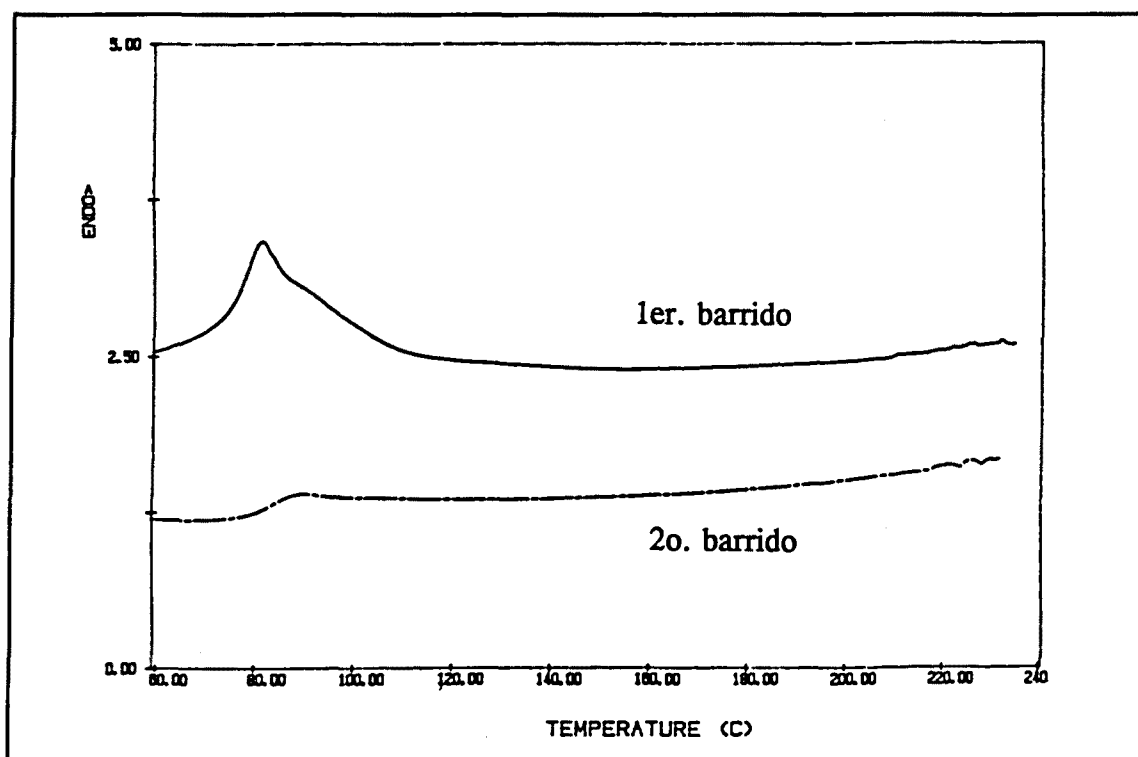


Figura 122. Termogramas de la poliamida PELYTA.

IV.4.2.9.- Pesos moleculares

Se midió una viscosidad intrínseca de 0.39 dL/g en ácido dicloroacético, que corresponde a un peso molecular medio viscosimétrico de 5000 g/mol (calculado con los parámetros de Mark-Houwink de la poliamida 66 (421)). La cromatografía de permeabilidad en gel (GPC) se realizó sin derivatizar el polímero y utilizando cloroformo como fase móvil. Mediante un calibrado previo con patrones de poliestireno, se obtuvieron unos pesos moleculares promedio de 3100 en número y 6000 en peso, lo que da una polidispersidad de 1.9. El relativamente bajo peso molecular obtenido permite apreciar en la Figura 123 la existencia de una pequeña cantidad de oligómeros diferenciados de la señal principal de la curva de elución.

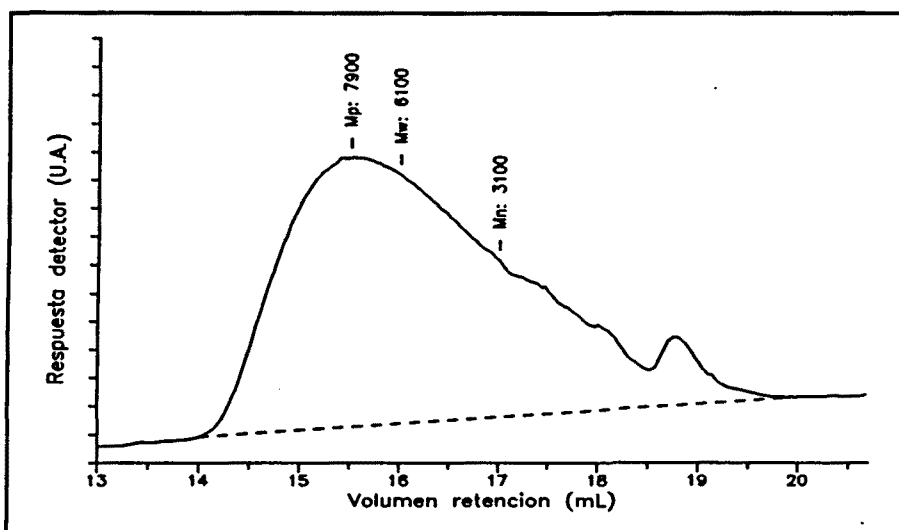


Fig. 123. GPC de la poliamida PELYTA ($[\eta] = 0.39$ dL/g).

IV.4.2.10.- Solubilidad

Este polímero es soluble en una amplia variedad de disolventes y es higroscópico, esto ratifica las anteriores hipótesis de que las poliamidas amorfas son muy fácilmente atacadas por los solventes, especialmente los polares. Esta poliamida no es soluble en

éter, es ligeramente atacada por el acetato de etilo y es fácilmente disuelta por el cloroformo, etanol, dimetilformamida, dimetilsulfóxido, N-metilpirrolidona y ácido fórmico; se disuelve en agua caliente de donde no precipita al enfriar.

IV.4.2.11.- Propiedades quiroópticas. Rotación óptica específica y dicroísmo circular.

El poder rotatorio medido para la poliamida PELYTA es de $[\alpha]_D = +71.9$ ($c=0.487$, CHCl_3). Es un valor elevado, lo que puede indicar una cierta estereorregularidad del polímero obtenido.

El espectro de dicroísmo circular (Figura 124), adquirido en trifluoroetanol, es bastante parecido a los obtenidos con otras poliamidas conteniendo la unidad di-O-metil-tartramida (PxDMLT, PxDMdT, PALL y PALD).

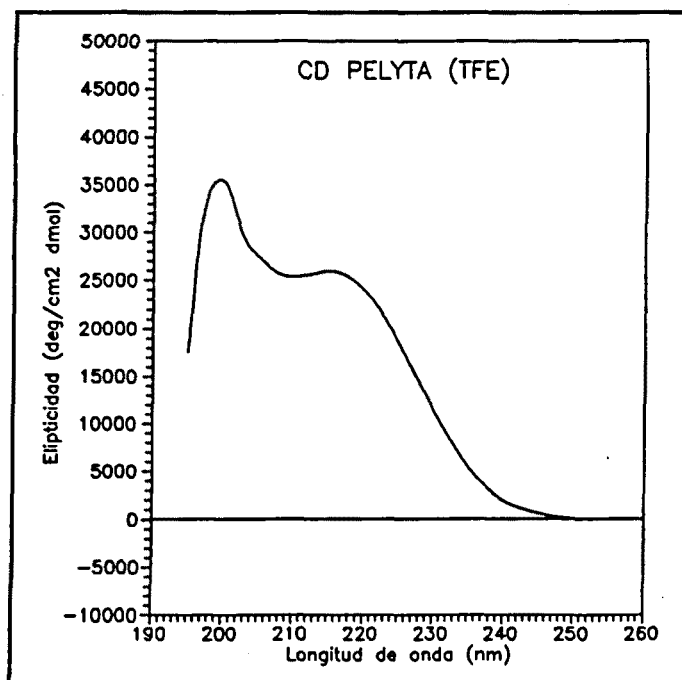


Figura 124. CD de la poliamida PELYTA.

Esto podría indicar que las conformaciones de estas poliamidas están regidas por una conformación más o menos definida de la parte diacídica del polímero. Eso también ocurre en la PELYTA que, aunque sea predominantemente no estereorregular, muestra una curva de absorción similar a las demás debido a la existencia de los cromóforos de la agrupación di-O-metil-L-tartramida.

IV.4.2.12.- Formación de films y fibras

Pueden realizarse films desde disoluciones de cloroformo pero son de muy mala calidad: Frágiles e higroscópicos. Sin embargo, al llegar a una disolución suficientemente viscosa se pueden conseguir fibras por estirado, aunque rápidamente se rompen.

No se detectaron esferulitas en el microscopio óptico de polarización, ni por fundido ni por evaporación del disolvente de una disolución de ácido fórmico.

CONCLUSIONES

V. CONCLUSIONES

I) Se han preparado las poliamidas PxDMLT ($x = 2-9, 12$) y PxDMDT ($x = 6, 9, 12$), derivadas de diaminas alifáticas y de los ácidos di-O-metil-L-tartárico y di-O-metil-D-tartárico, respectivamente. Su caracterización química y espectroscópica indica que son estereorregulares. Los puntos de fusión de estas poliamidas varían entre 270 y 185°C y sus temperaturas de transición vítrea entre 123 y 84°C. Estas poliamidas se han obtenido con pesos moleculares comprendidos entre 10800 y 65000 g/mol, según los resultados obtenidos por GPC de muestras trifluoroacetiladas. Son ópticamente activas mostrando valores de rotación óptica específica entre +175 y +76° para las PxDMLT y -107 y -74° para las PxDMDT; sus curvas de dicroísmo circular sugieren la adopción de conformaciones ordenadas en trifluoroetanol y cloroformo. Al igual que las poliamidas alifáticas, son solubles en ácido fórmico, pero además, las que poseen un número de metilenos alto en su cadena diamínica, lo son en cloroformo. Son higroscópicas, llegando a absorber más del 50% de su peso como vapor de agua. Las propiedades viscoelásticas de algunas de las poliamidas PxDMLT indican que poseen propiedades mecánicas similares a las poliamidas alifáticas habituales. En casi todas ellas se detectan estructuras esferulíticas.

II) Se han estudiado las mezclas racémicas (PxDMRT, $x = 6, 9, 12$) de las poliamidas PxDMLT y PxDMDT. Estos racematos poseen propiedades similares a las de sus enantiómeros puros; a excepción de la P6DMRT de la que se han encontrado indicios de la formación de estereocomplejos. Estas mezclas racémicas también dan esferulitas.

III) Se ha preparado las poliamidas PDMLBy ($y = 4-6, 8, 10, 12$), derivadas de la (2*S*,3*S*)-2,3-dimetoxi-1,4-butanodiamina y de diácidos alifáticos. La diamina se ha sintetizado partiendo del ácido tartárico. Por caracterización química y espectroscópica se deduce que son estereorregulares. Los puntos de fusión de estas poliamidas varían entre 187 y 148°C y sus temperaturas de transición vítrea entre 80 y 34°C. Son

solubles en ácido fórmico y etanol, algunas de ellas en agua y se solubilizan con dificultad en cloroformo. Su poderes rotatorios están comprendidos entre -14 y -9° y sus curvas de dicroísmo circular indican que su conformación en disoluciones de trifluoroetanol es desordenada. En todas ellas se aprecian esferulitas.

IV) Se han preparado las poliamidas "todo quiral" PALL y PALD, derivadas de la (2*S*,3*S*)-2,3-dimetoxi-1,4-butanodiamina y de los ácidos di-O-metil-L-tartárico y di-O-metil-D-tartárico, respectivamente. Al igual que las anteriores poliamidas son estereorregulares. Sólo la PALD muestra fusión a 176°C , aunque en ambas se aprecian sus temperaturas de transición vítrea (93°C para la PALL y 81°C para la PALD). Son solubles en una amplia variedad de disolventes, que comprende desde el cloroformo hasta el ácido fórmico pasando por el agua y los disolventes apróticos muy polares. La rotación óptica específica de estas poliamidas es de $+74^\circ$ para la PALL y -119° para la PALD. Las curvas de dicroísmo circular son similares a las obtenidas para las poliamidas PxDMLT y PxDMDT, aunque se aprecian ligeras diferencias entre las adquiridas para la PALL y la PALD. Se han detectado esferulitas sólo en la PALD.

V) Se ha preparado la poliamida PELYTA a partir de derivados de dos productos naturales, el éster etílico de la L-lisina y el ácido di-O-metil-L-tartárico. Esta poliamida no es estereorregular, deduciéndose una relación de aproximadamente 2 a 1 de incorporaciones simétricas ($\alpha\alpha$ o $\epsilon\epsilon$) contra las no simétricas ($\alpha\epsilon$), apoyándose en los resultados espectroscópicos de compuestos modelo derivados de la L-norleucina y del ácido aminocaproico. La temperatura de transición vítrea es de 82°C y no se aprecia la temperatura de fusión. Su peso molecular alcanza los 6000 g/mol (GPC) y es soluble en muchos disolventes. Su poder rotatorio es de $+72^\circ$ y el espectro de dicroísmo circular es similar al de otras poliamidas que contienen la unidad di-O-metil-L-tartárico.

VI) Todas las poliamidas preparadas han sido sintetizadas por un mismo método: La policondensación de derivados activados de diácido y de diamina; estos son diésteres bis(pentaclorofenlicos) y diaminas N,N'-bis(trimetilsililadas), respectivamente. Por este

método, la policondensación, que se realiza en disoluciones de cloroformo, transcurre en condiciones suaves y la formación de anillos succinimida terminales (habitual en poliamidas derivadas del ácido butanodioico) queda minimizada. Así, las poliamidas obtenidas poseen pesos moleculares altos y son estereorregulares.

VII) Las poliamidas PxDMLT, PxDMDT, PDMLBy y PALD muestran puntos de fusión, lo que indica la existencia de agrupaciones cristalinas, además se detectan esferulitas por microscopía óptica, lo que confirma la estereorregularidad de los polímeros preparados. La poliamida PALL es también estereorregular, a pesar de que no se aprecie su punto de fusión ni esferulitas.

VIII) Las poliamidas PxDMLT y PxDMDT con un número de metilenos alto son solubles en cloroformo. También lo son las PALL, PALD y PELYTA, así como algunas PDMLBy. Además, todas son solubles en ácido fórmico y trifluoroetanol. El agua ataca a muchas de ellas, especialmente a aquellas que poseen una alta concentración de grupos polares.

IX) Las poliamidas PxDMLT, PxDMDT, PALL, PALD y PELYTA muestran espectros de dicroísmo circular parecidos. Esto parece indicar que la unidad diacídica de estos polímeros toma una conformación preferente desconocida que determina la conformación de las poliamidas, aunque éstas no sean estereorregulares.

X) Ya sea por los ensayos cuantitativos de higroscopicidad o por los resultados cualitativos de análisis elemental y espectroscopía, se aprecia que todas estas poliamidas son higroscópicas. Hecho lógico si se considera la presencia de muchos grupos polares en la constitución química de estos polímeros.

XI) Se ha apreciado que el GPC de las poliamidas PxDMLT con fase estacionaria de estireno-divinilbenceno y fase móvil de cloroformo no transcurre por un mecanismo de separación puramente estérico. Se supone que las poliamidas PxDMLT forman

agregados o conformaciones preferenciales en este sistema. En cambio, los cromatogramas obtenidos por GPC de las poliamidas PxDMLT N-trifluoroacetiladas dan una curva de elución normal y los resultados obtenidos de ellos siguen una tendencia coherente con los datos viscosimétricos con polidispersidades cercanas a la esperada.

XII) Todas las poliamidas descritas forman fácilmente films por evaporación del líquido de disoluciones de cloroformo o trifluoroetanol. Las películas que se han realizado con poliamidas de pesos moleculares altos y no higroscópicas se manipulan con facilidad.

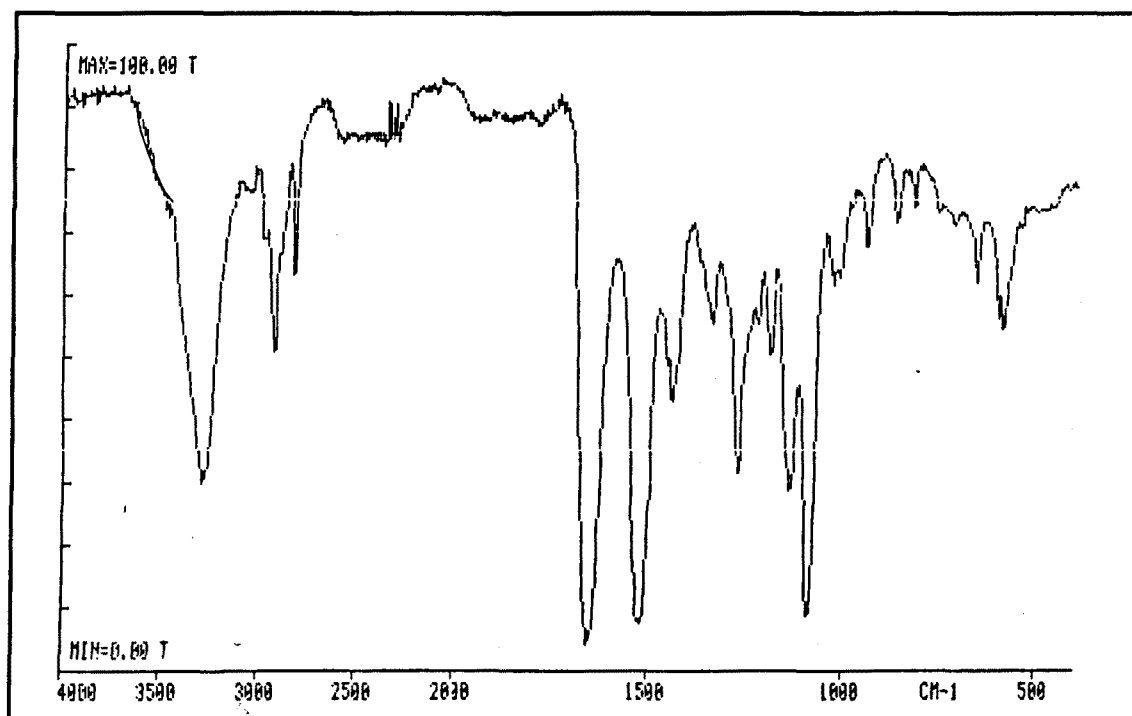
ANEXOS

VI. ANEXOS

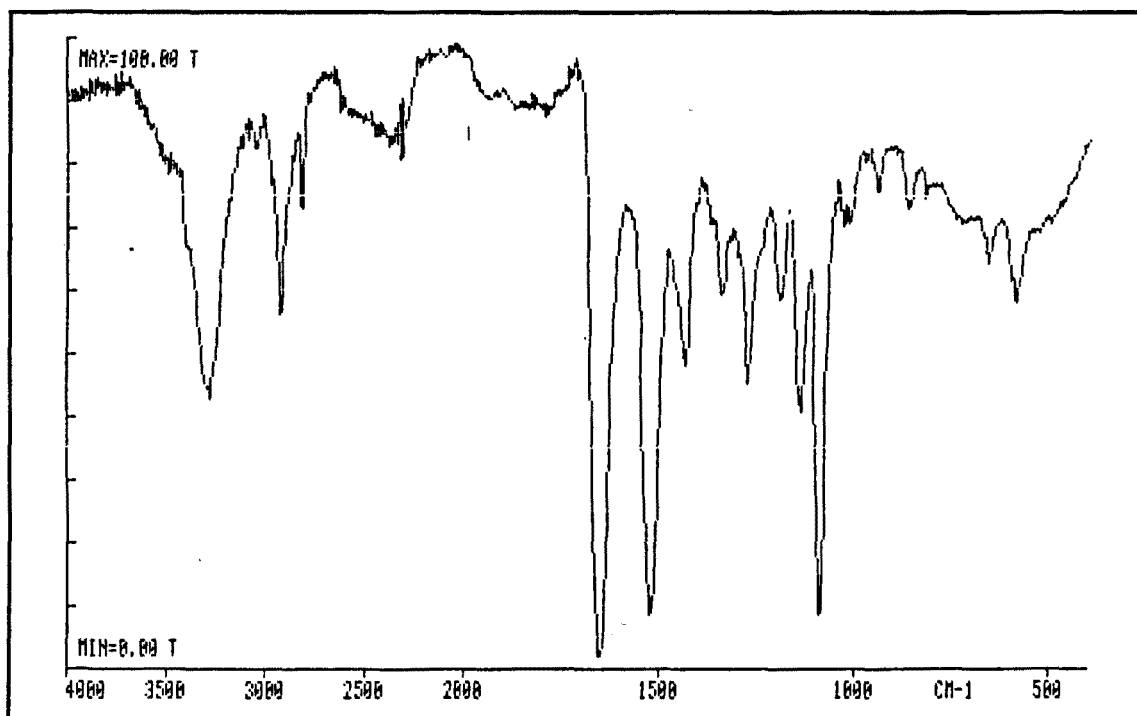
ANEXO 1.

ESPECTROS DE INFRARROJO (IR).

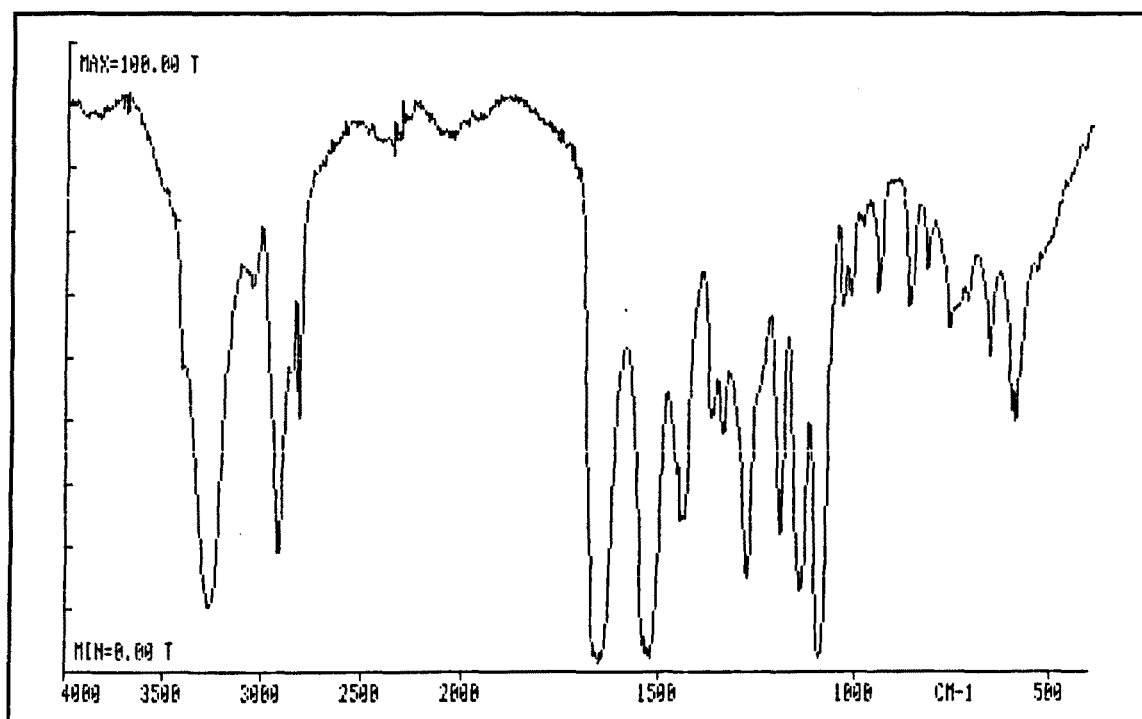
(Poliamidas PxDMLT, PxDMDT, PxDMRT y PDMLBy)



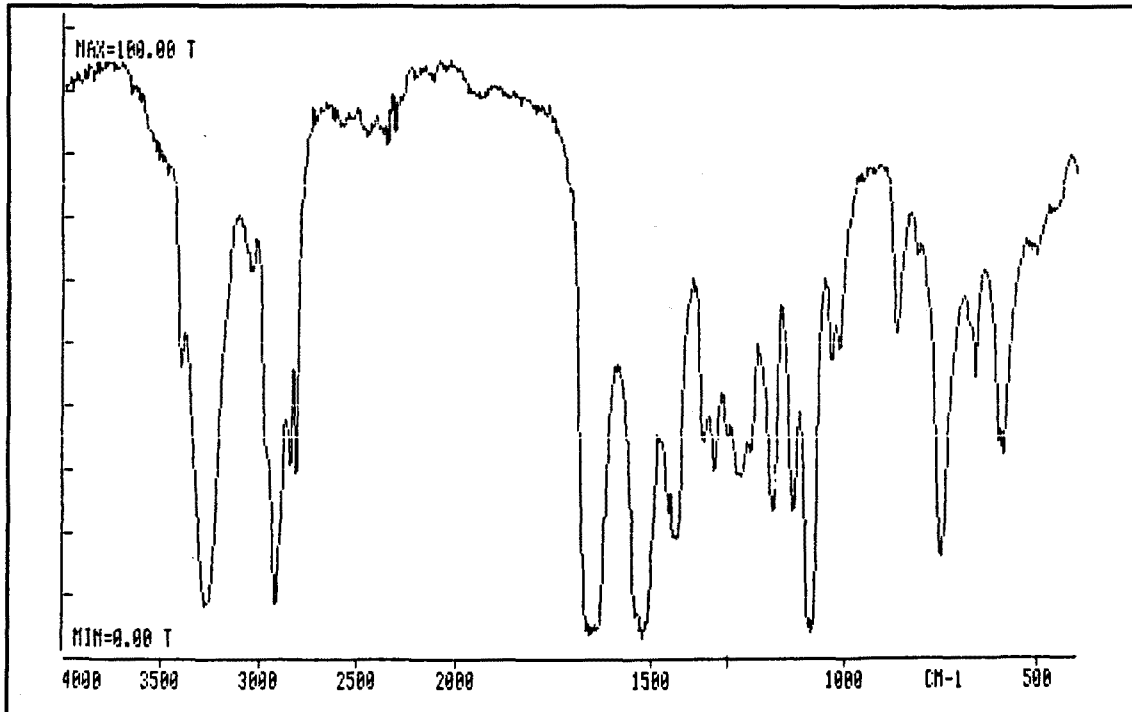
IR barrido P2DMLT (film desde trifluoroetanol).



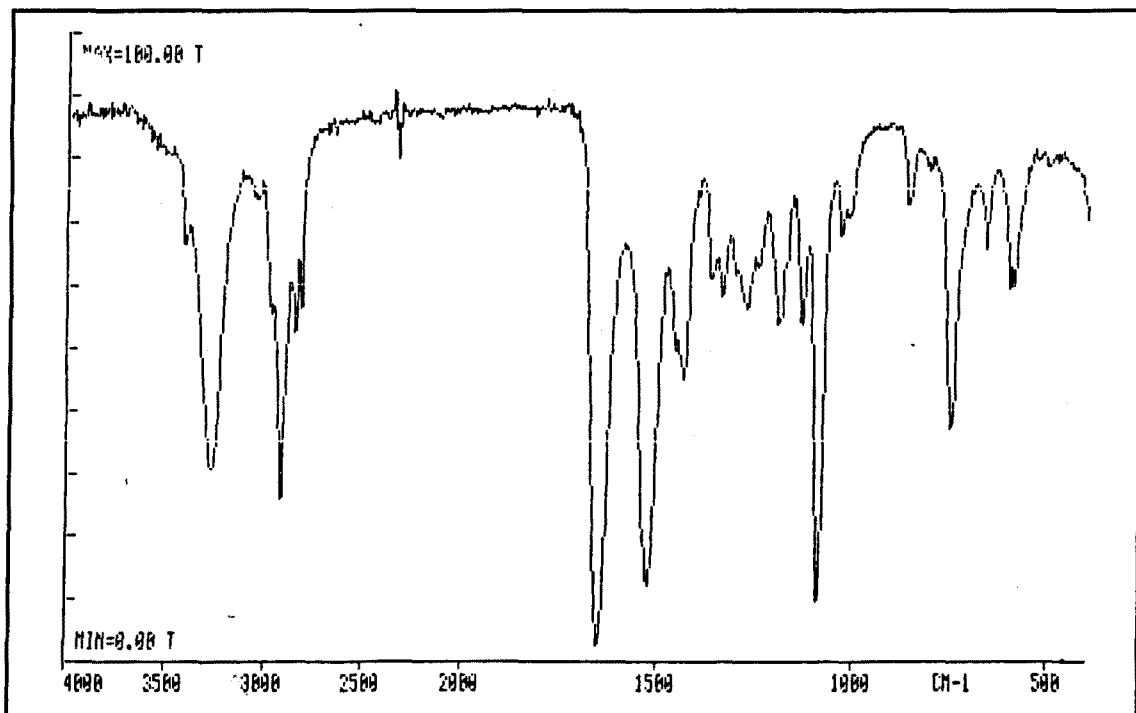
IR barrido P3DMLT (film desde trifluoroetanol).



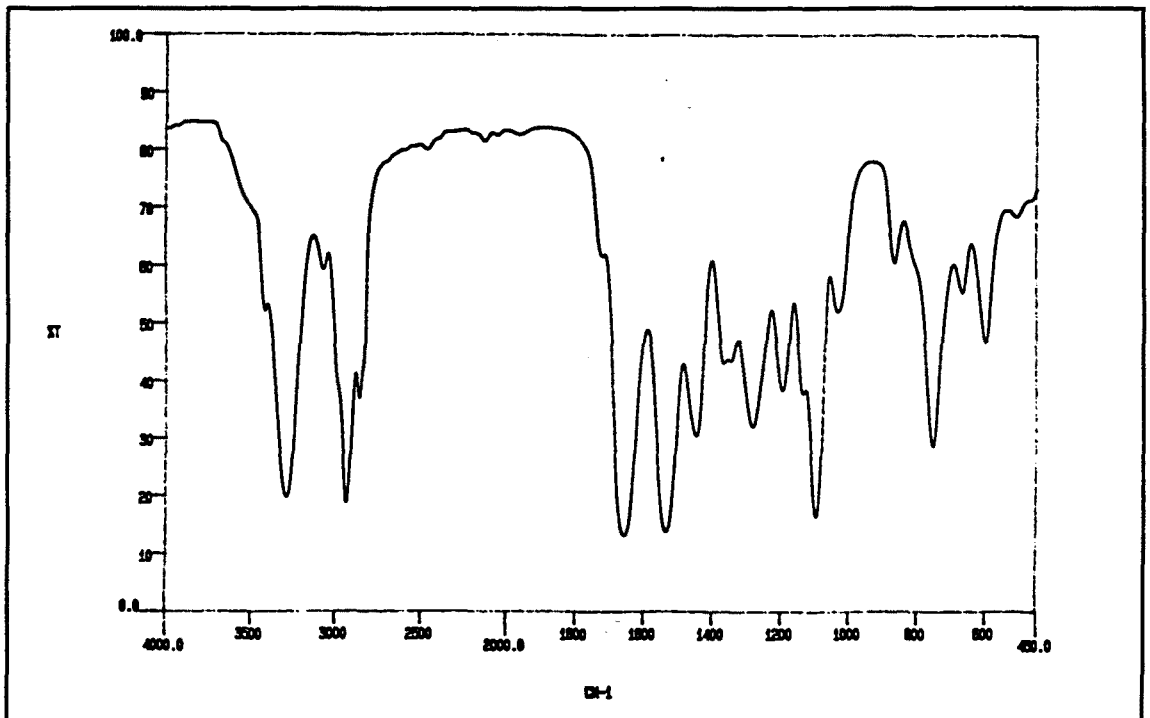
IR barrido P4DMLT (film desde trifluoroetanol).



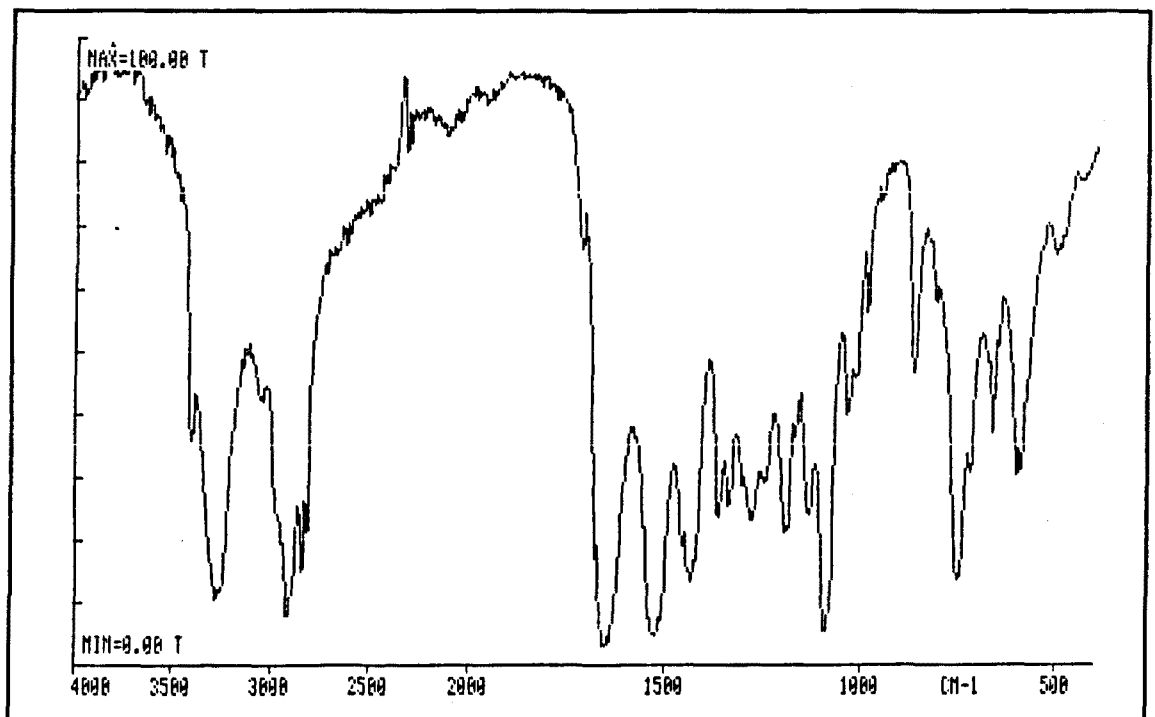
IR barrido P5DMLT (film desde CHCl_3).



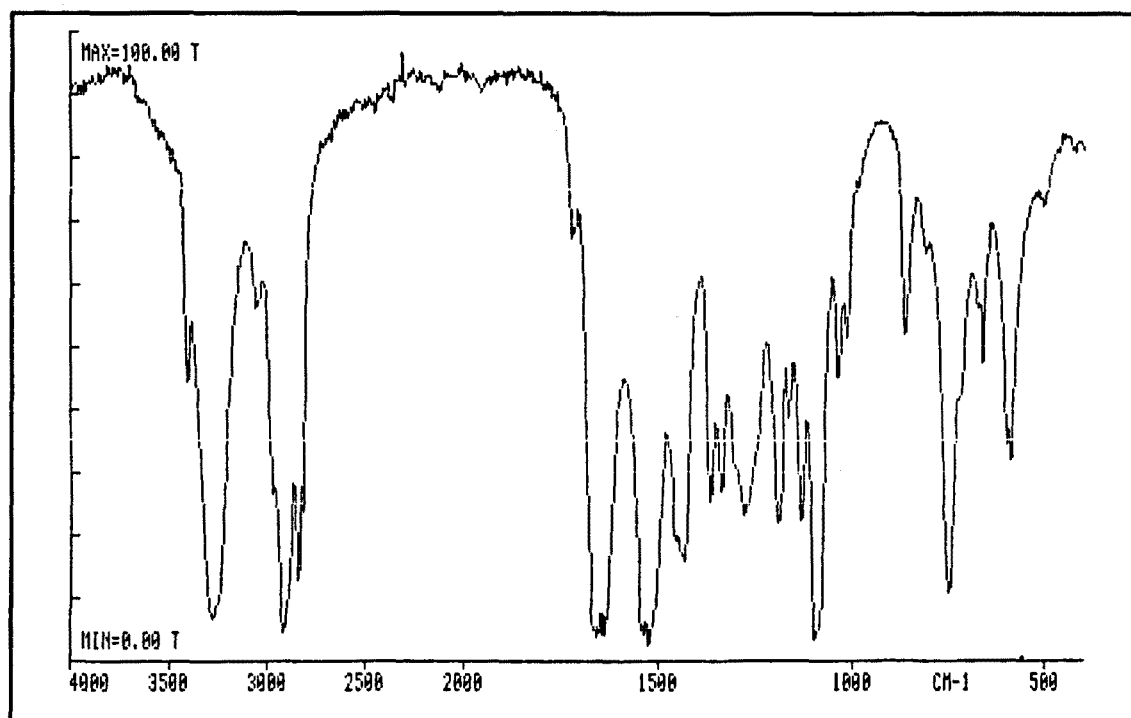
IR barrido P6DMLT (film desde CHCl_3).



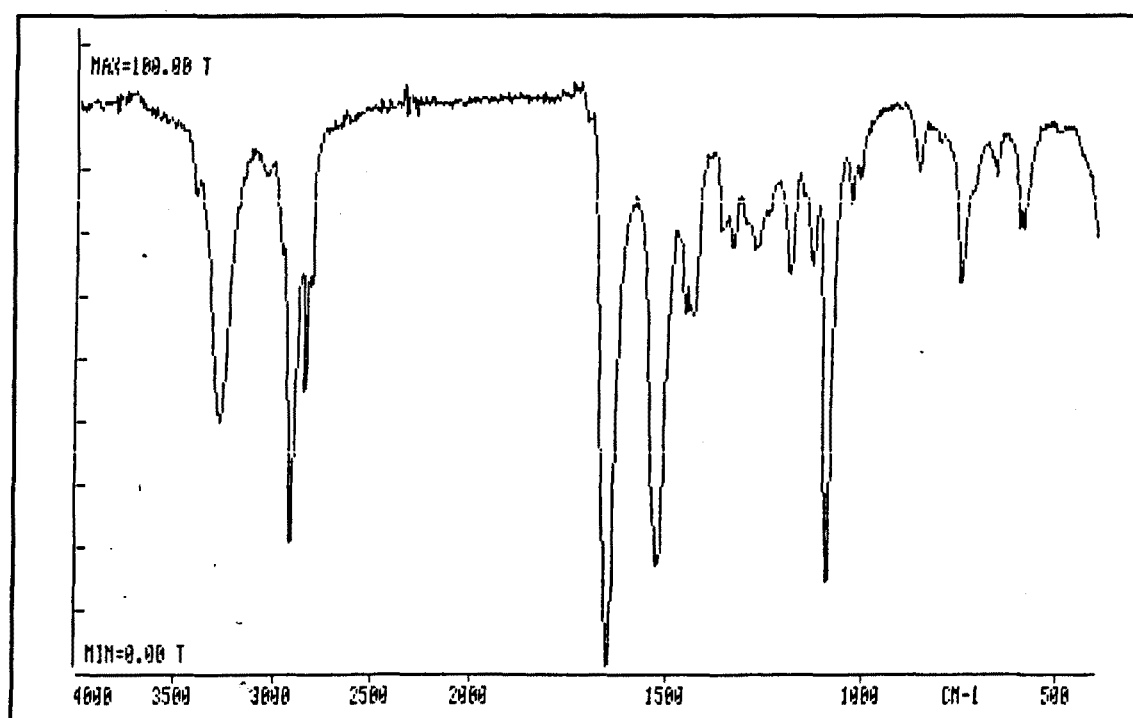
IR FT P6DMDT (film desde CHCl_3).



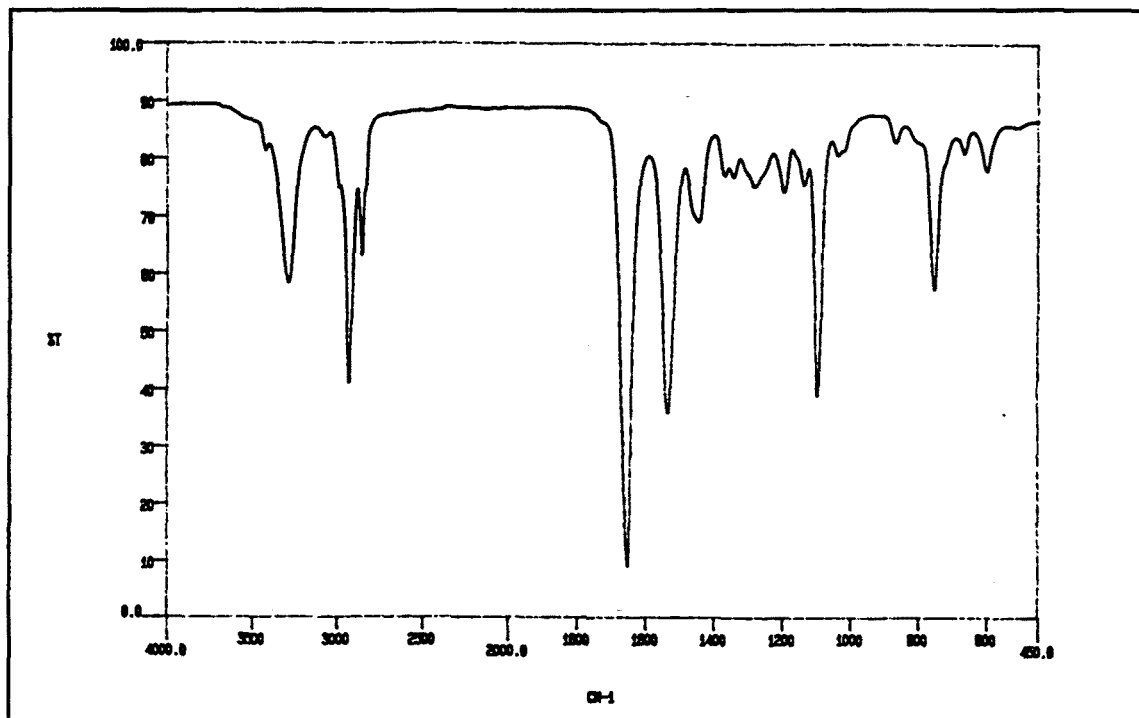
IR barrido P7DMLT (film desde CHCl_3).



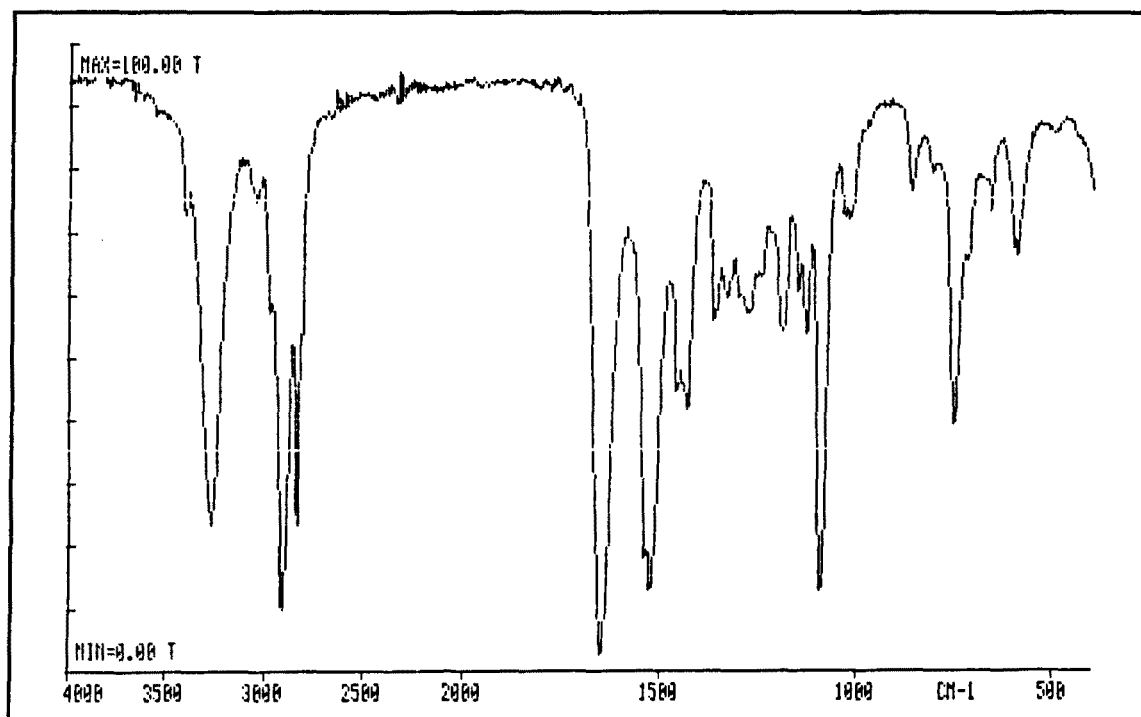
IR barrido P8DMLT (film desde CHCl₃).



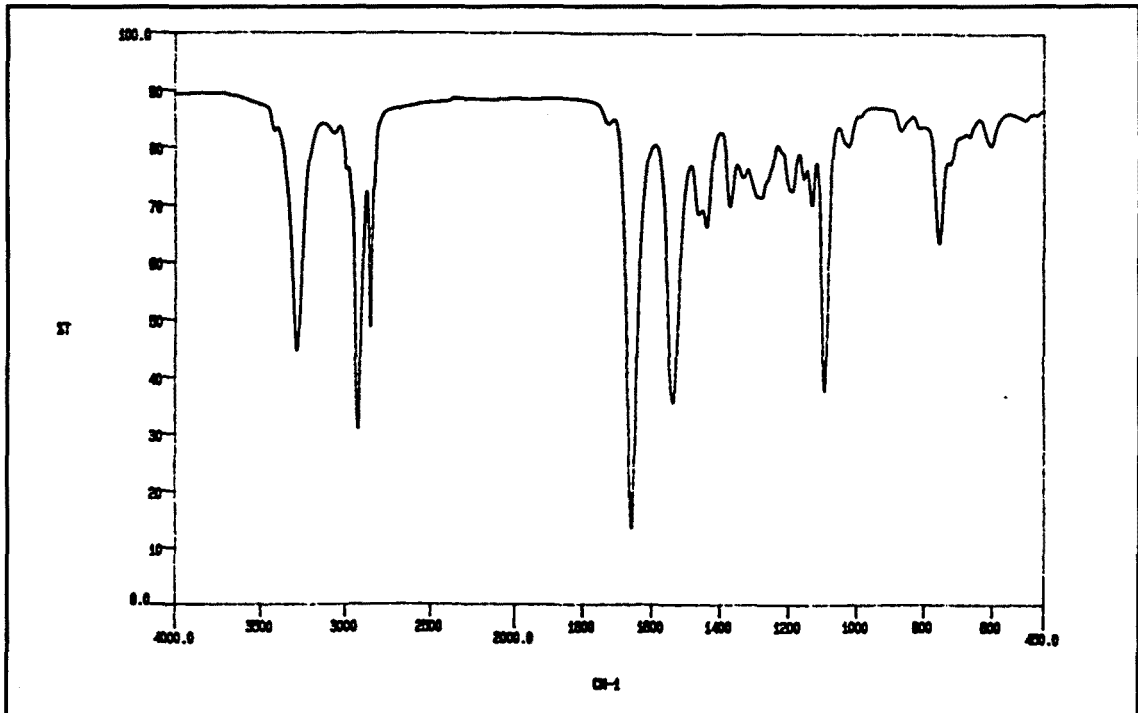
IR barrido P9DMLT (film desde CHCl₃).



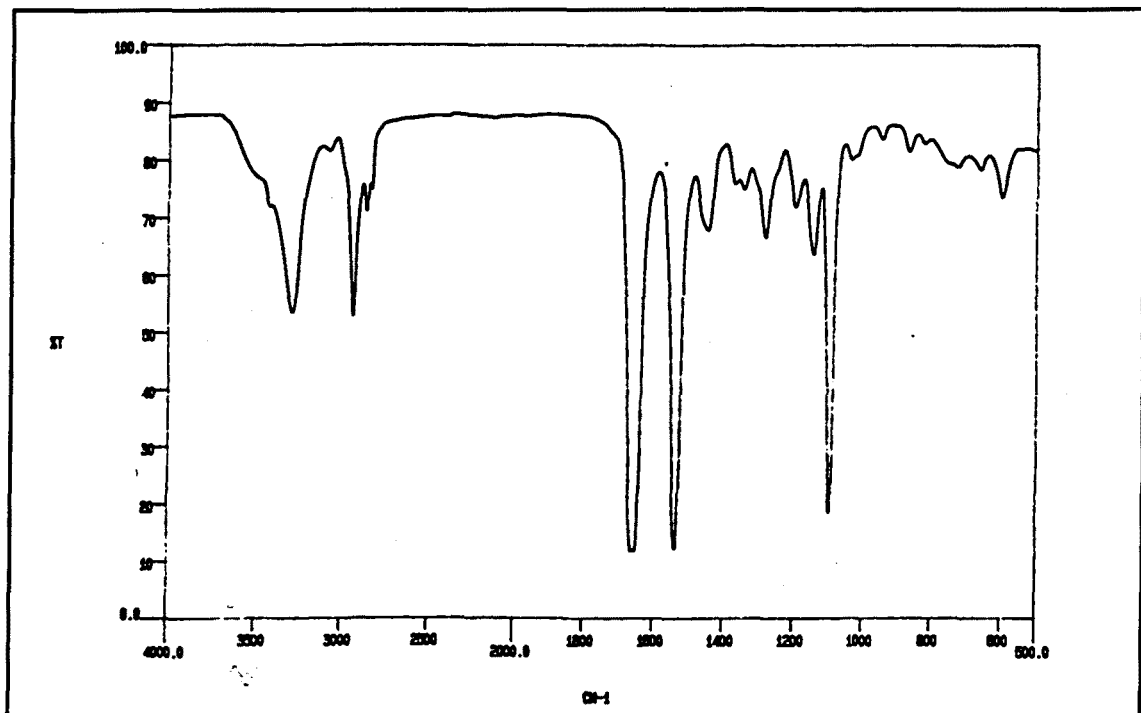
IR FT P9DMDT (film desde CHCl₃).



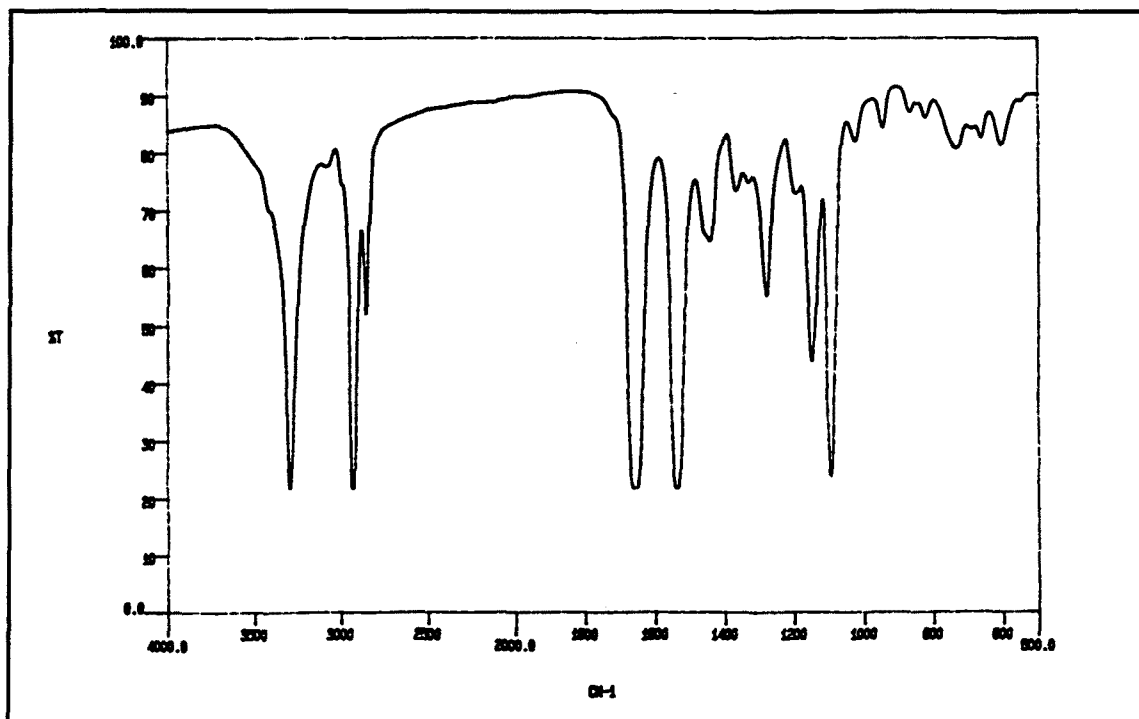
IR barrido P12DMLT (film desde CHCl₃).



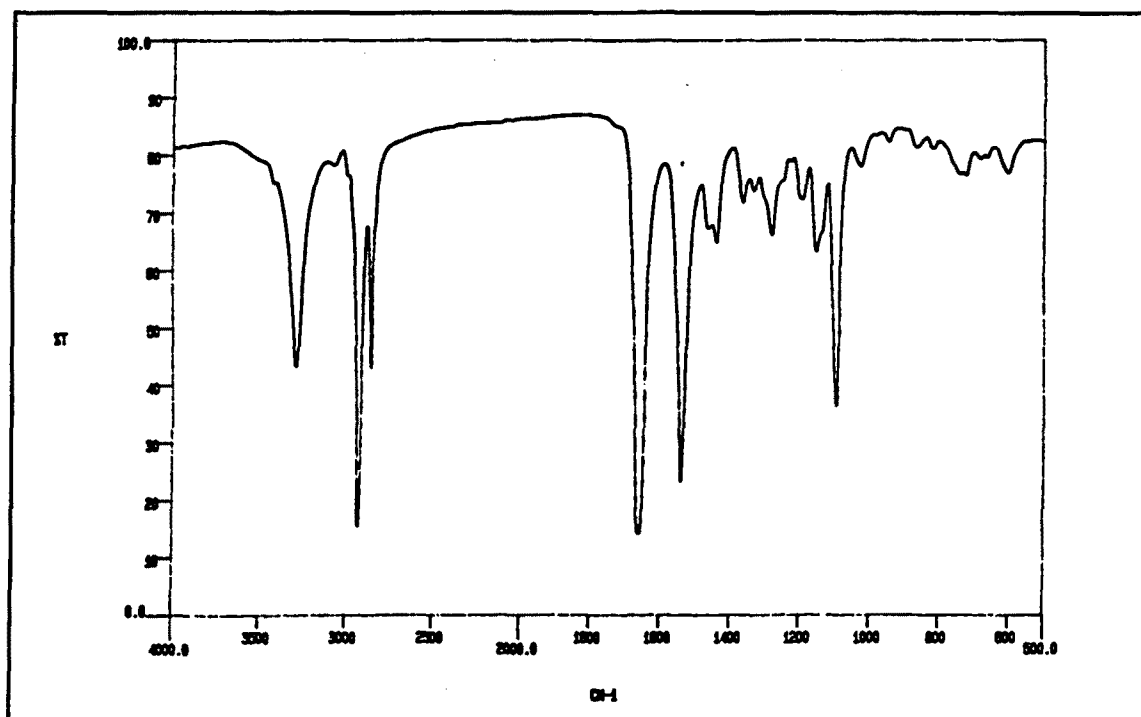
IR FT P12DMDT (film desde CHCl₃).



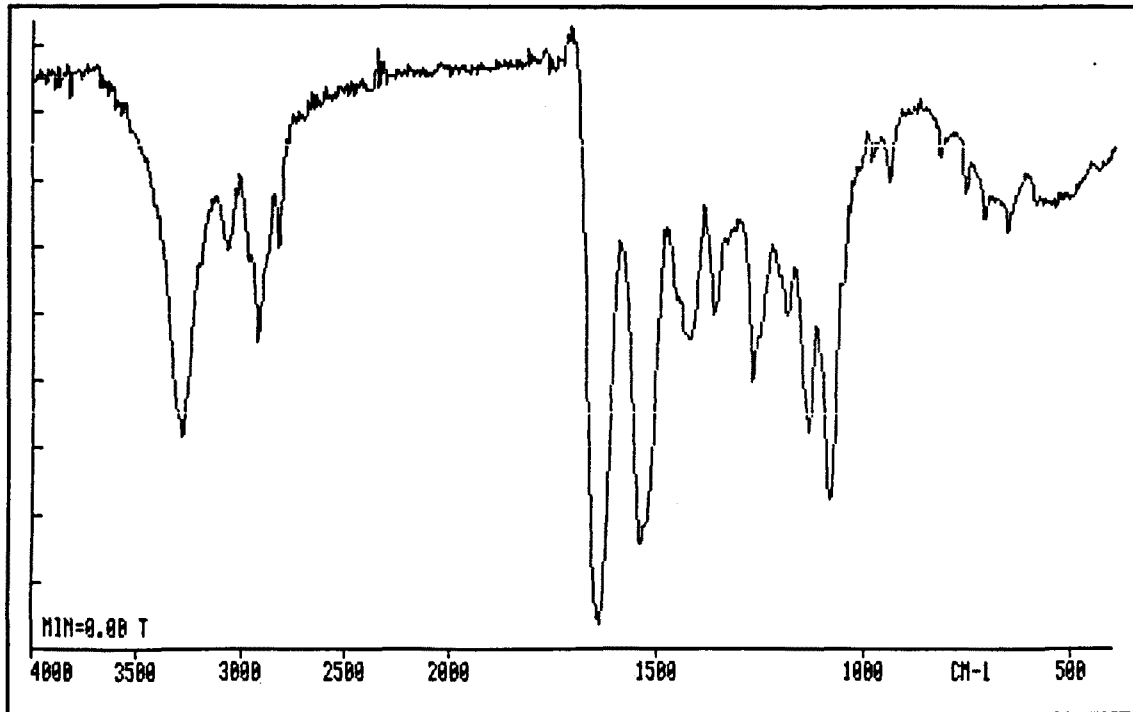
IR FT P6DMRT (film desde trifluoroetanol-CHCl₃).



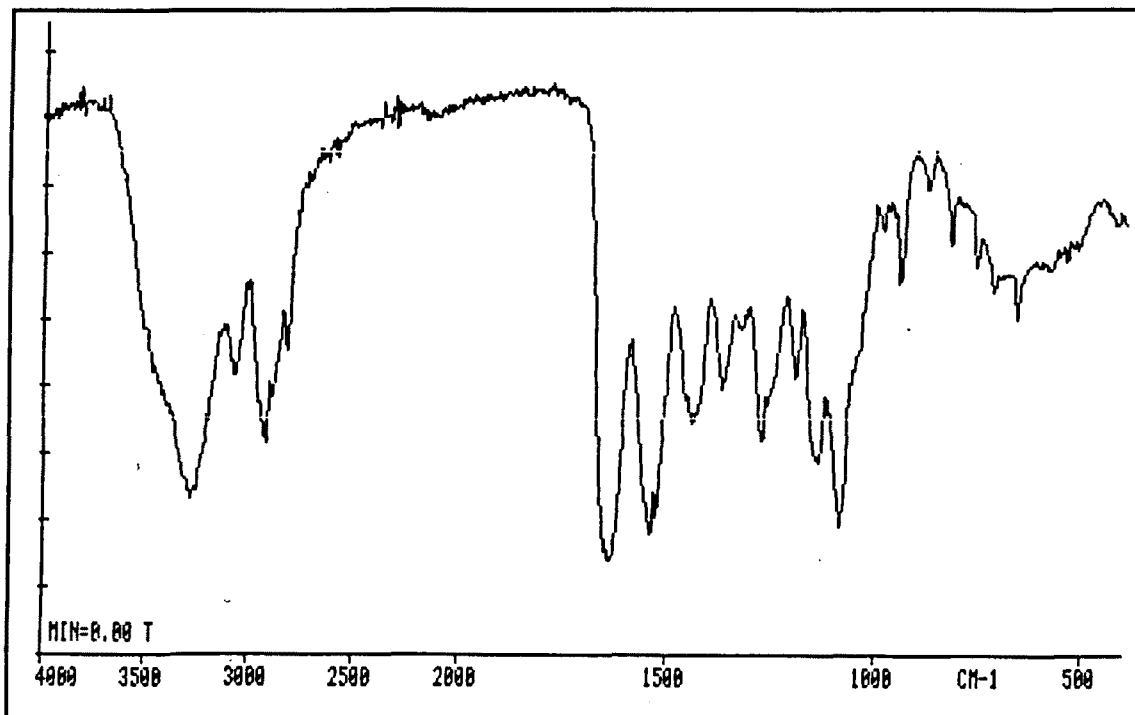
IR FT P9DMRT (film desde trifluoroetanol-CHCl₃).



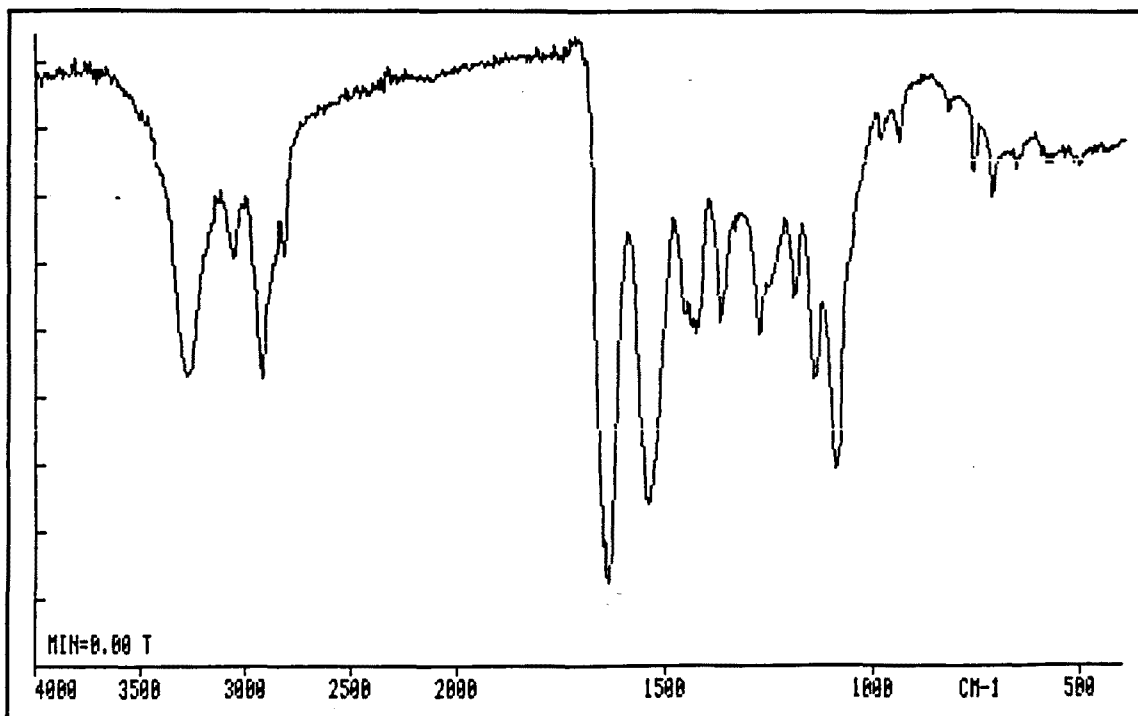
IR FT P12DMRT (film desde trifluoroetanol-CHCl₃).



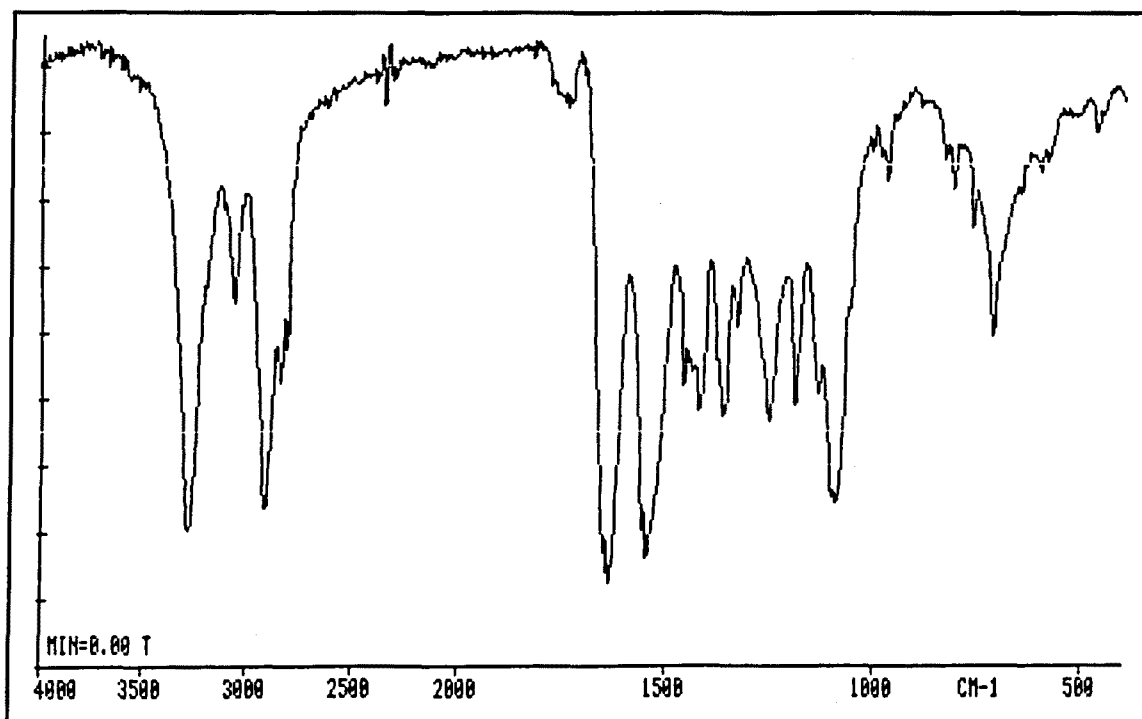
IR barrido PDMLB4 (film desde trifluoroetanol).



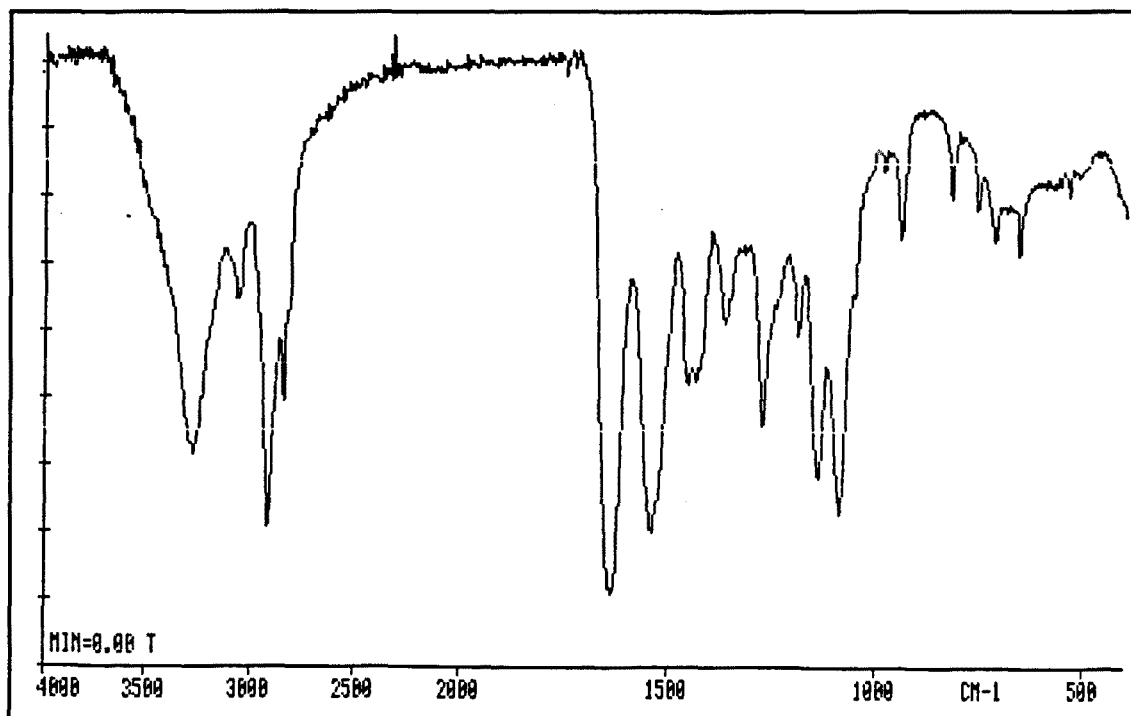
IR barrido PDMLB5 (film desde trifluoroetanol).



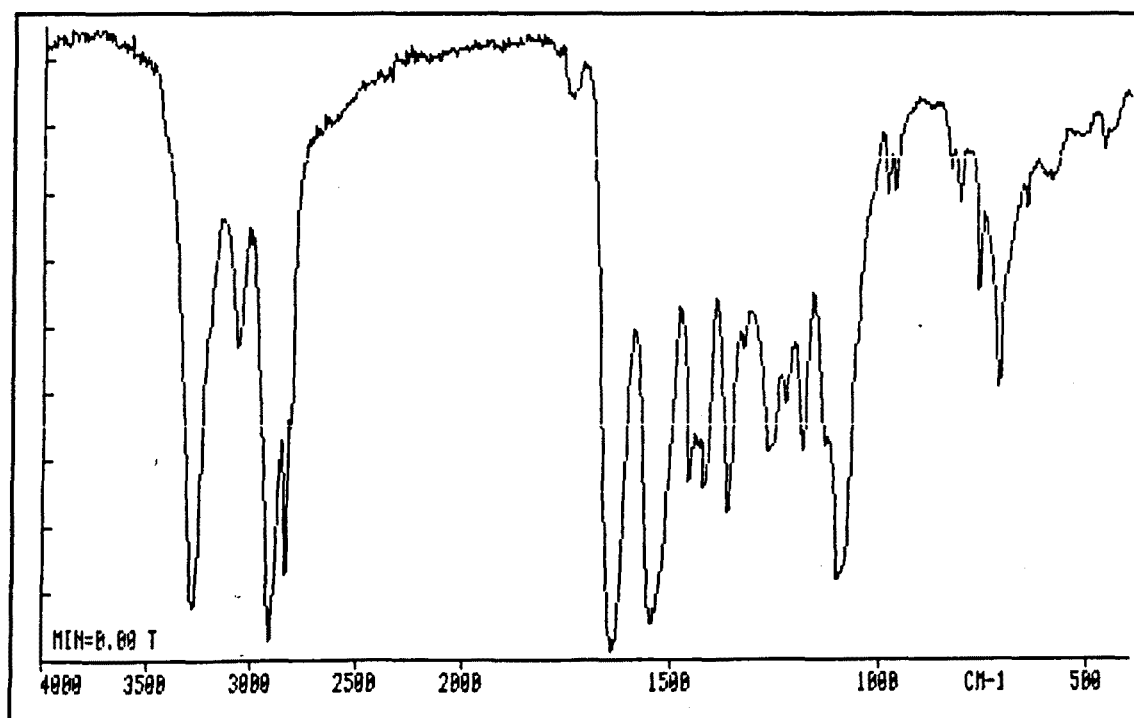
IR barrido PDMLB6 (film desde trifluoroetanol).



IR barrido PDMLB8 (film desde trifluoroetanol).



IR barrido PDMLB10 (film desde trifluoroetanol).

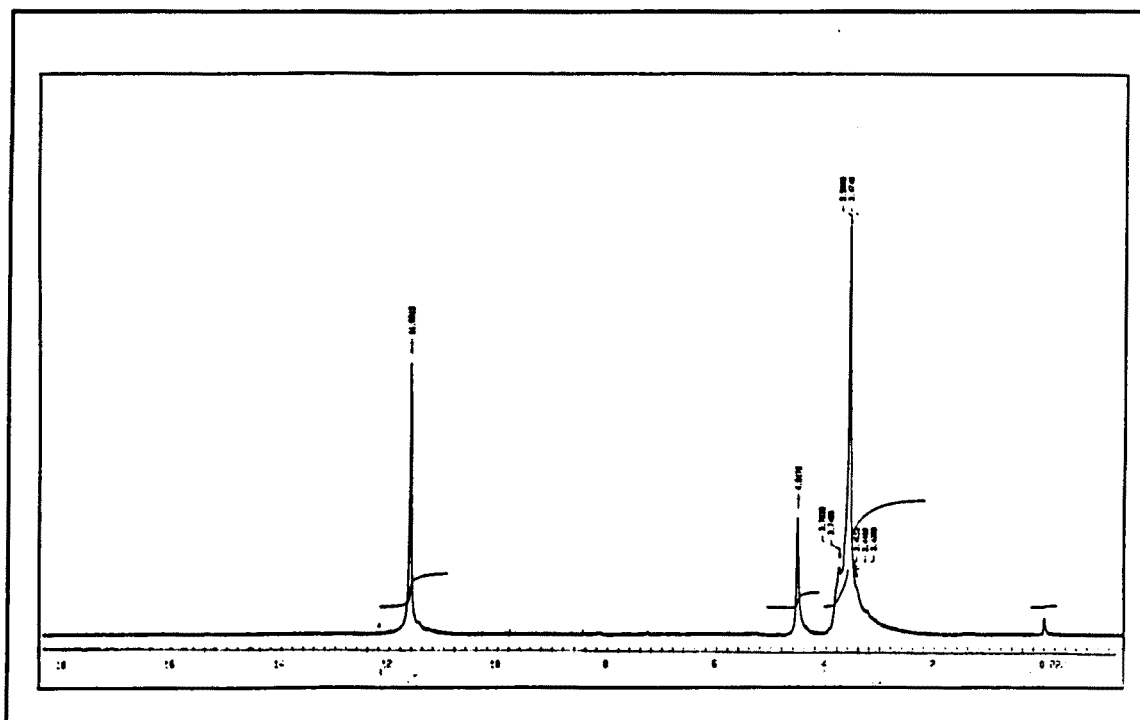


IR barrido PDMLB12 (film desde trifluoroetanol).

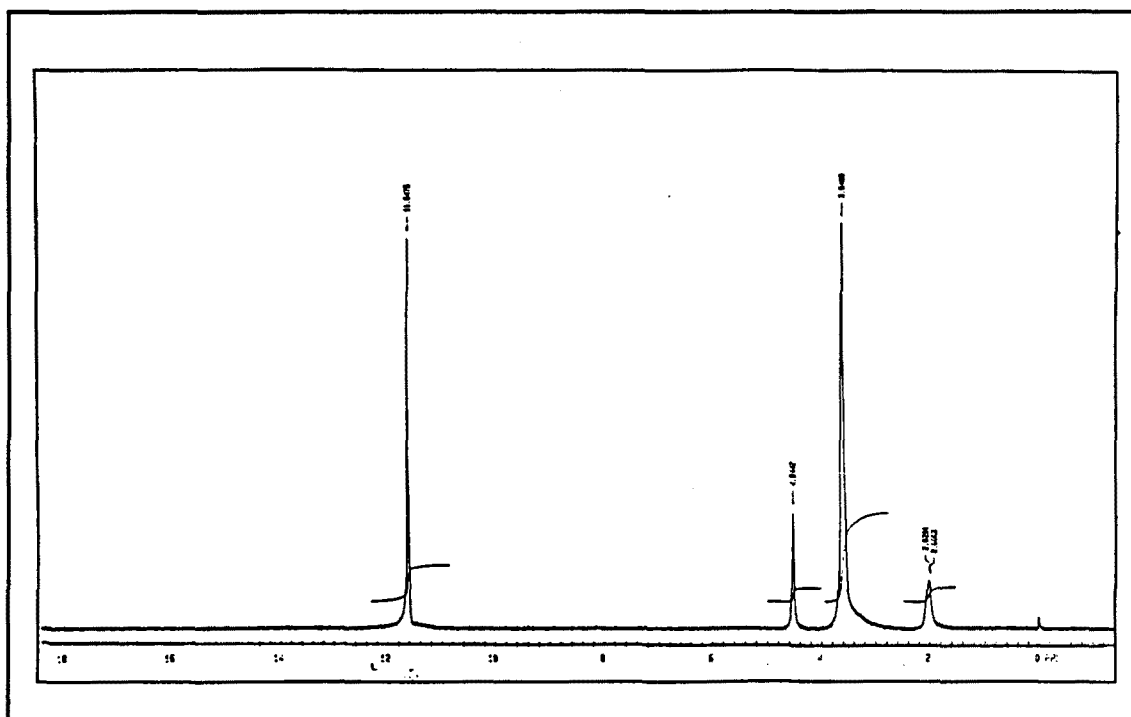
ANEXO 2.

ESPECTROS DE RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR DE ^1H (^1H -RMN).

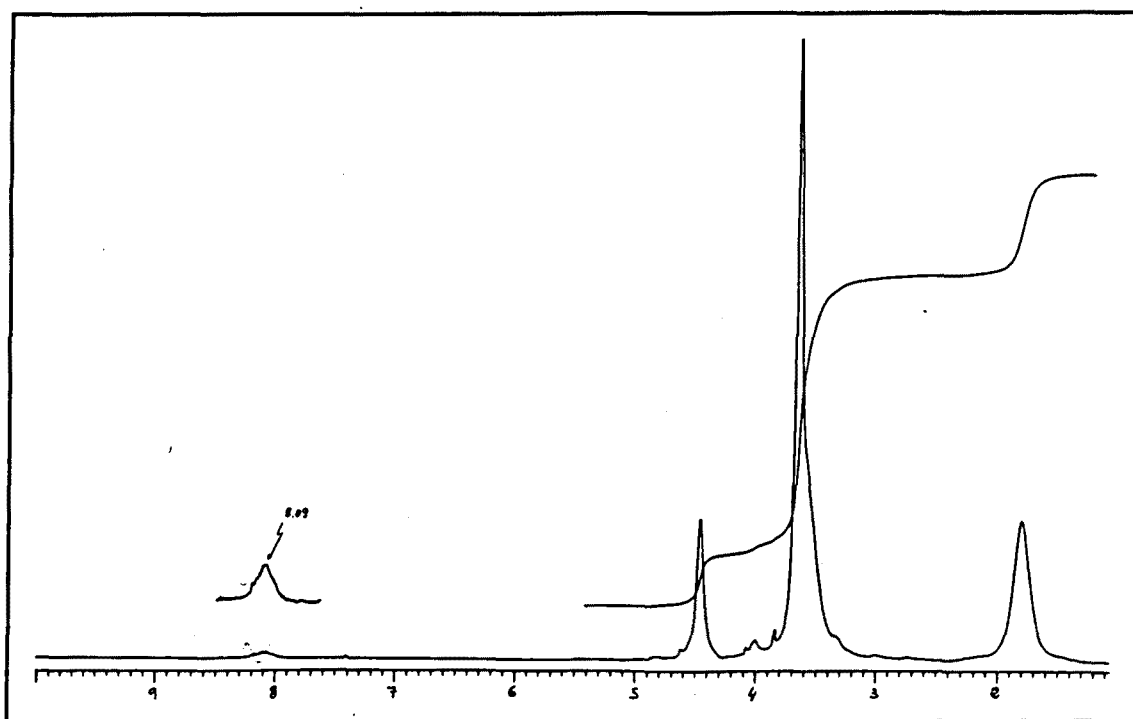
(Poliamidas PxDMLT, PxDMDT, PxDMRT y PDMLBy)



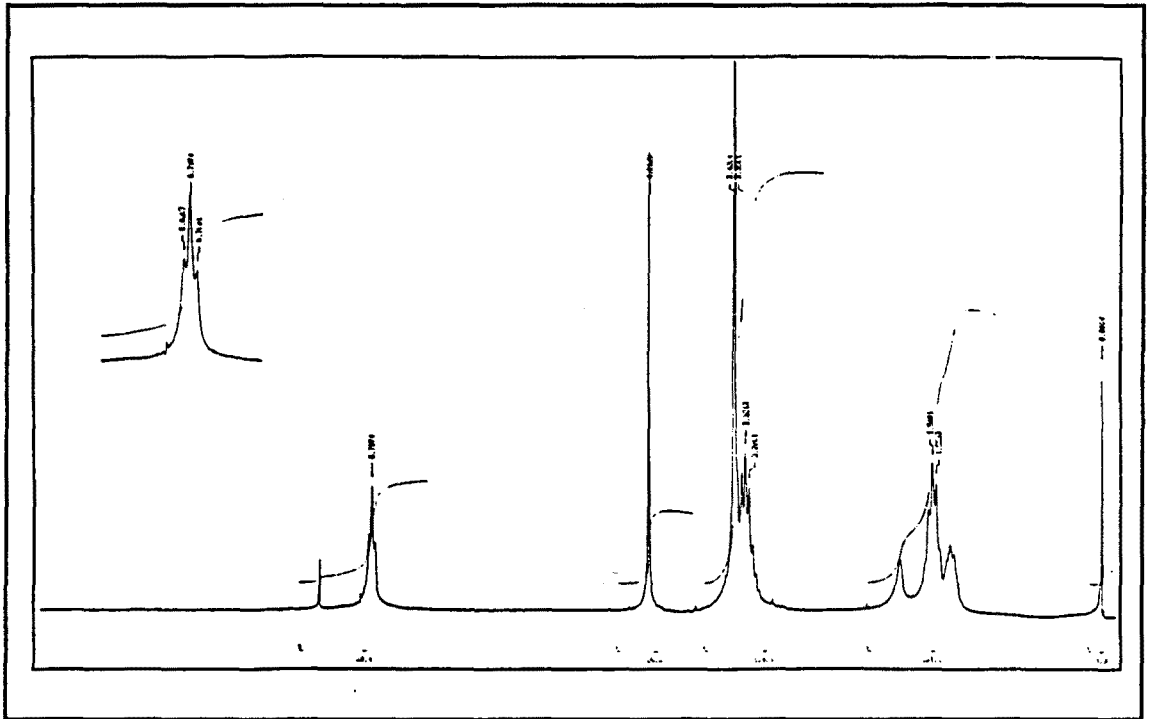
^1H -RMN P2DMLT (ácido trifluoroacético-d, 200 MHz).



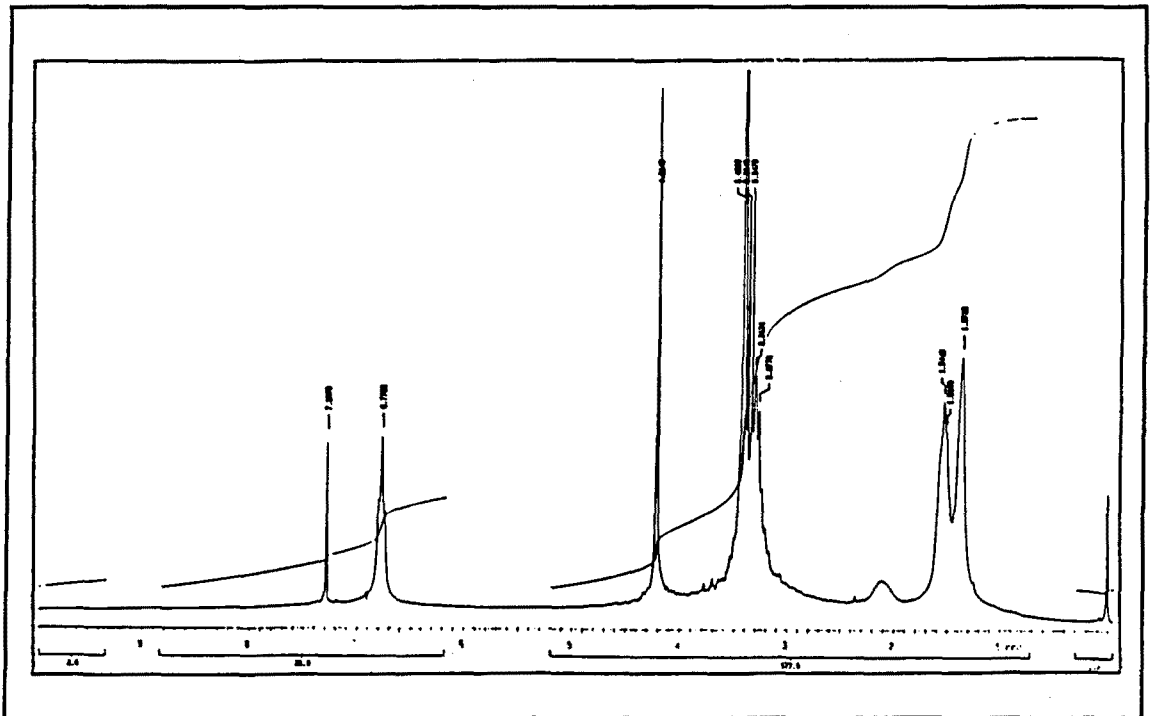
^1H -RMN P3DMLT (ácido trifluoroacético- d , 200 MHz).



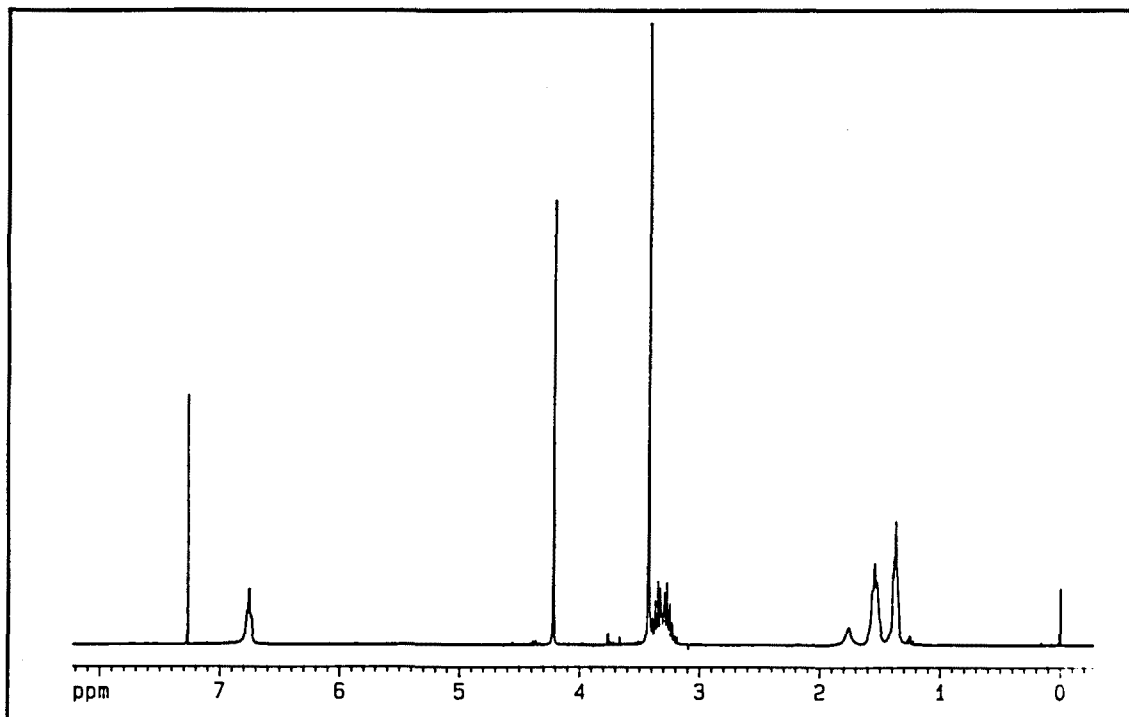
^1H -RMN P4DMLT (ácido trifluoroacético- d , 80 MHz).



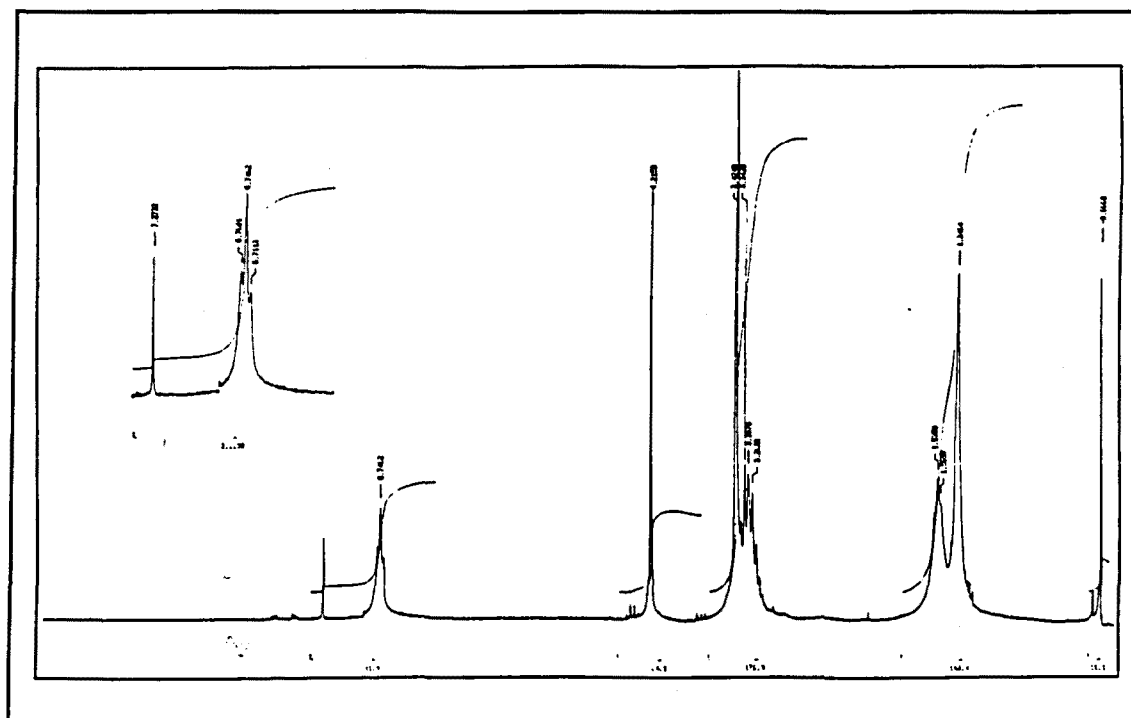
$^1\text{H-RMN P5DMLT (CDCl}_3, 200 \text{ MHz)}$.



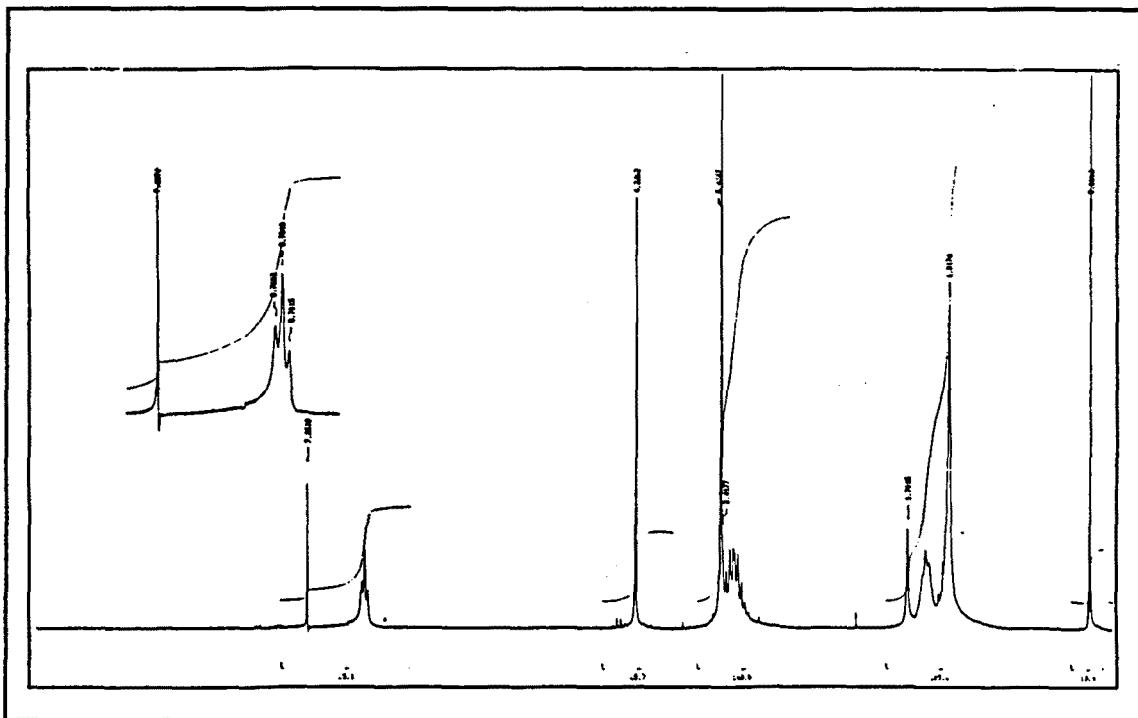
$^1\text{H-RMN P6DMLT (CDCl}_3, 200 \text{ MHz)}$.



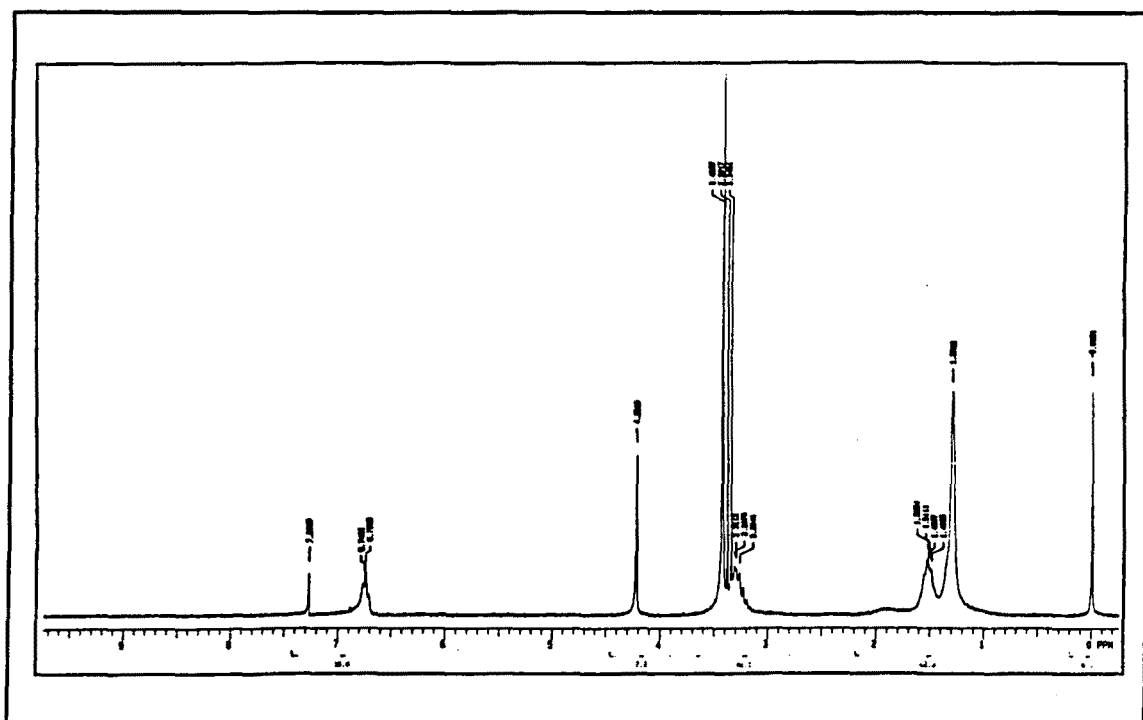
¹H-RMN P6DMDT (CDCl₃, 300 MHz).



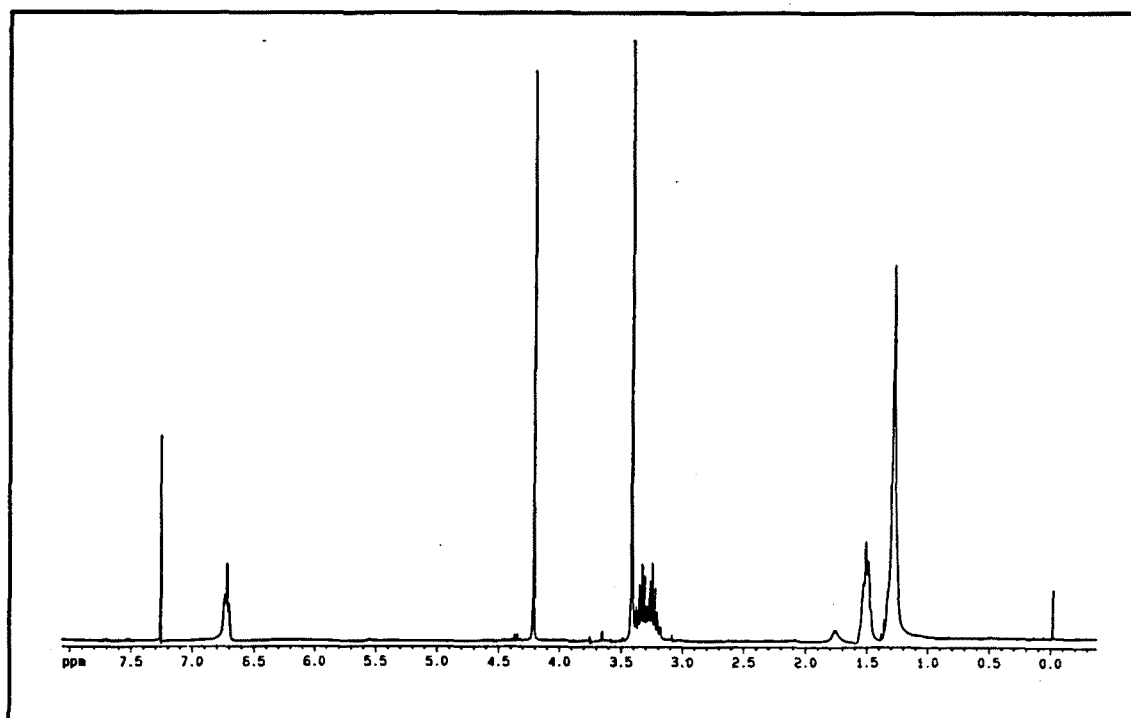
¹H-RMN P7DMLT (CDCl₃, 200 MHz).



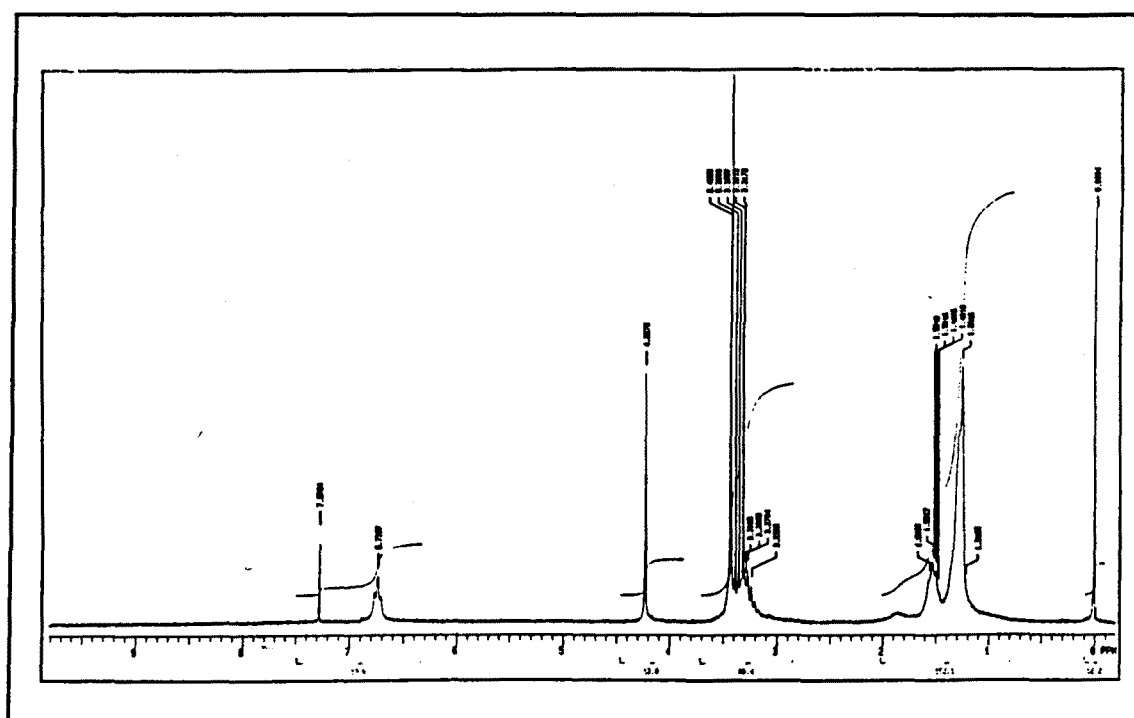
¹H-RMN P8DMLT (CDCl₃, 200 MHz).



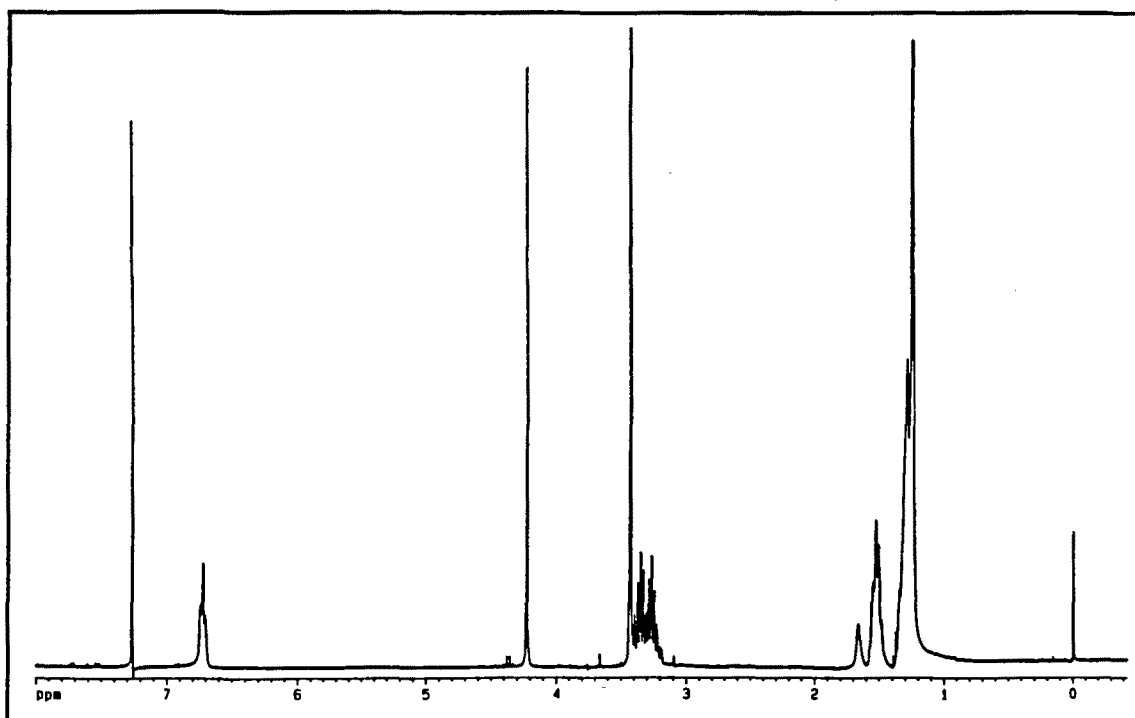
¹H-RMN P9DMLT (CDCl₃, 200 MHz).



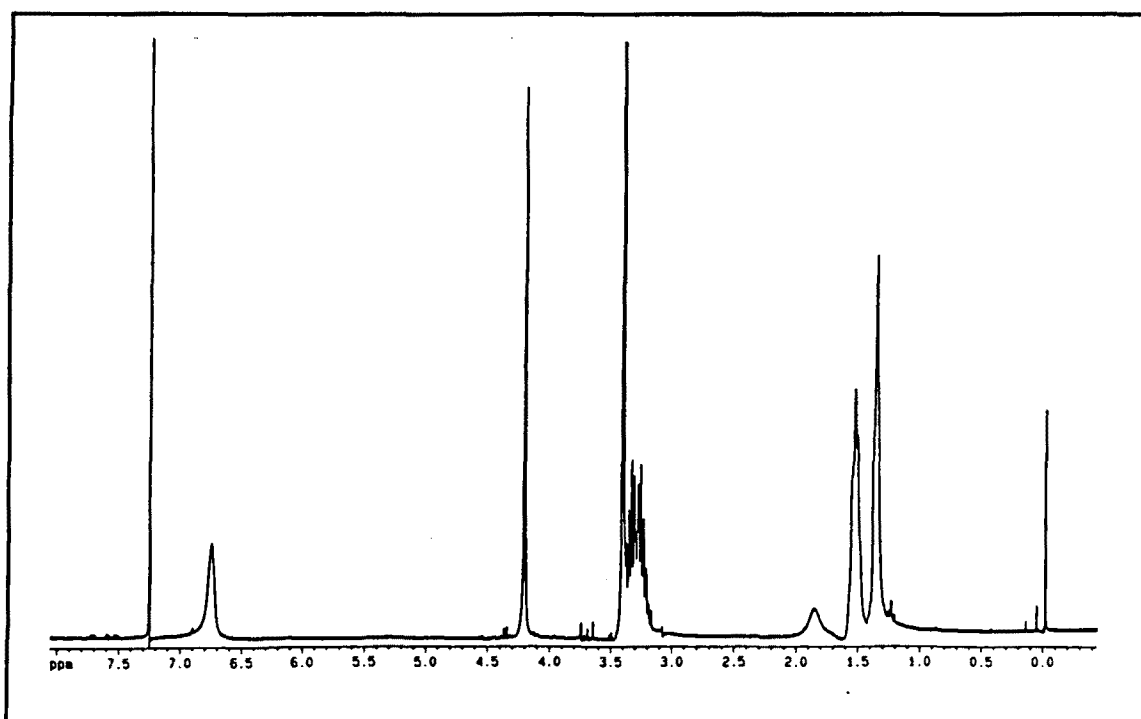
¹H-RMN P9DMDT (CDCl₃, 300 MHz).



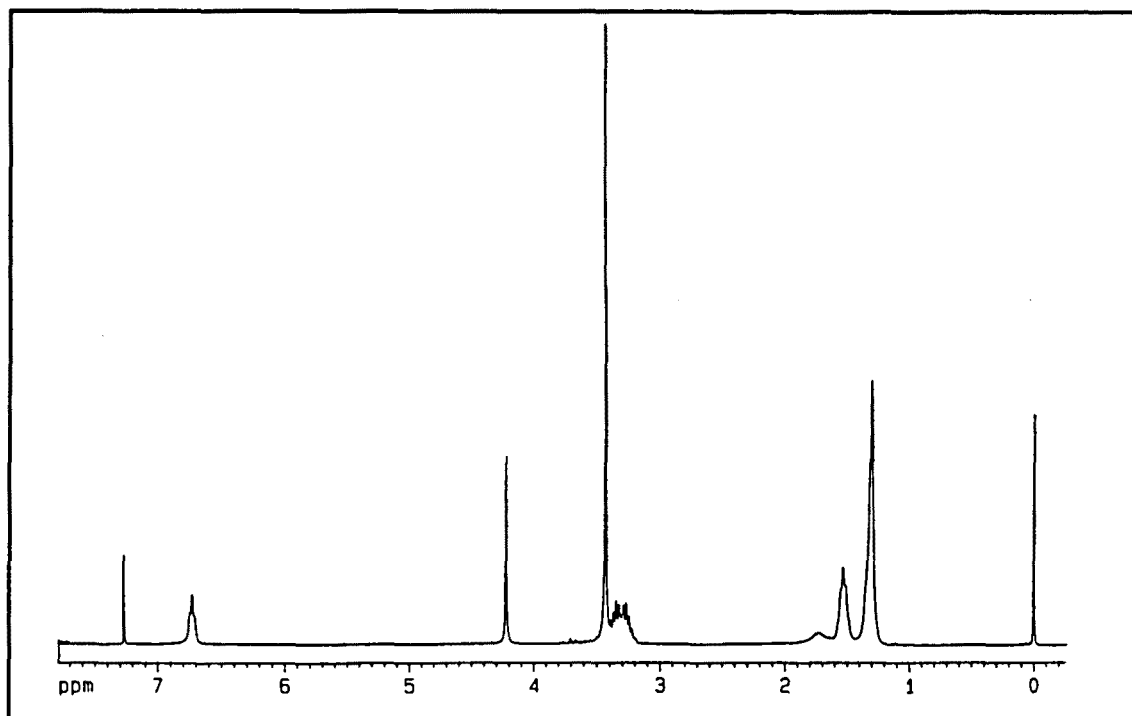
¹H-RMN P12DMLT (CDCl₃, 200 MHz).



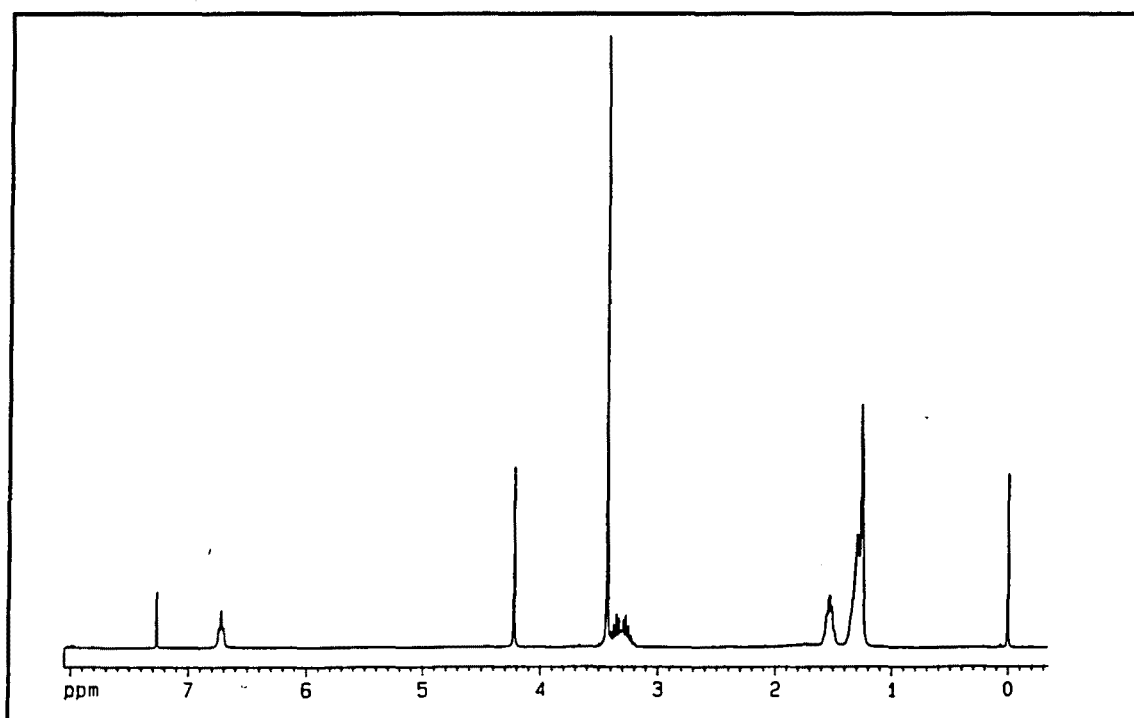
¹H-RMN P12DMDT (CDCl₃, 300 MHz).



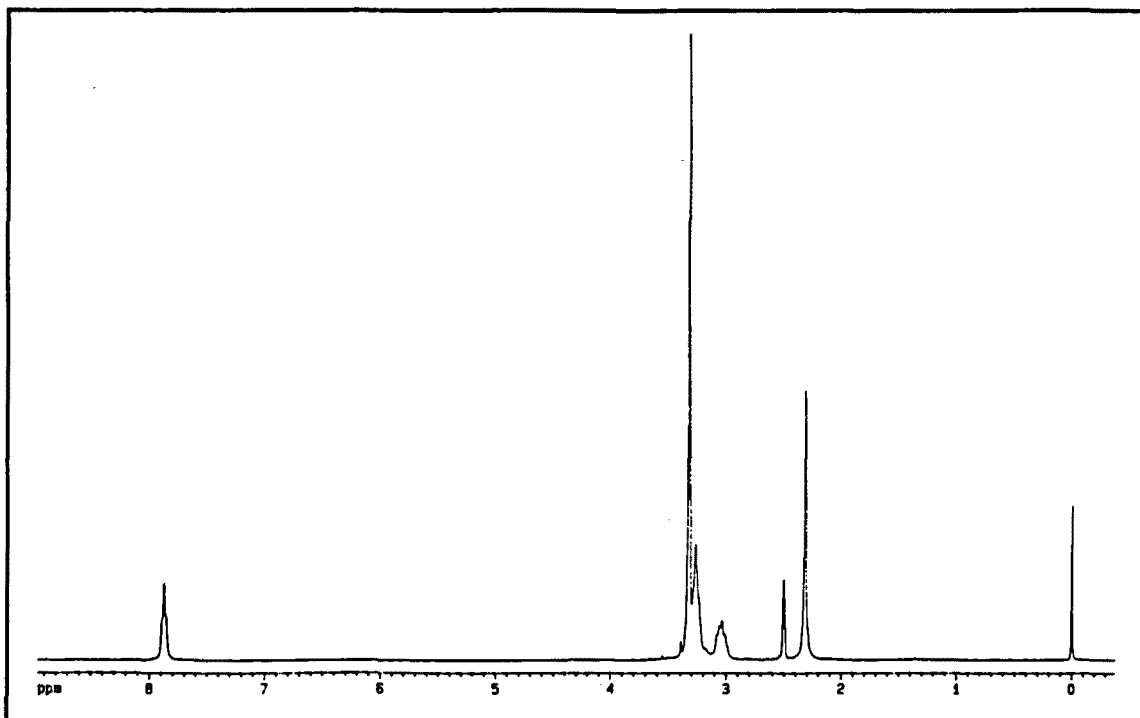
¹H-RMN P6DMRT (CDCl₃, 300 MHz).



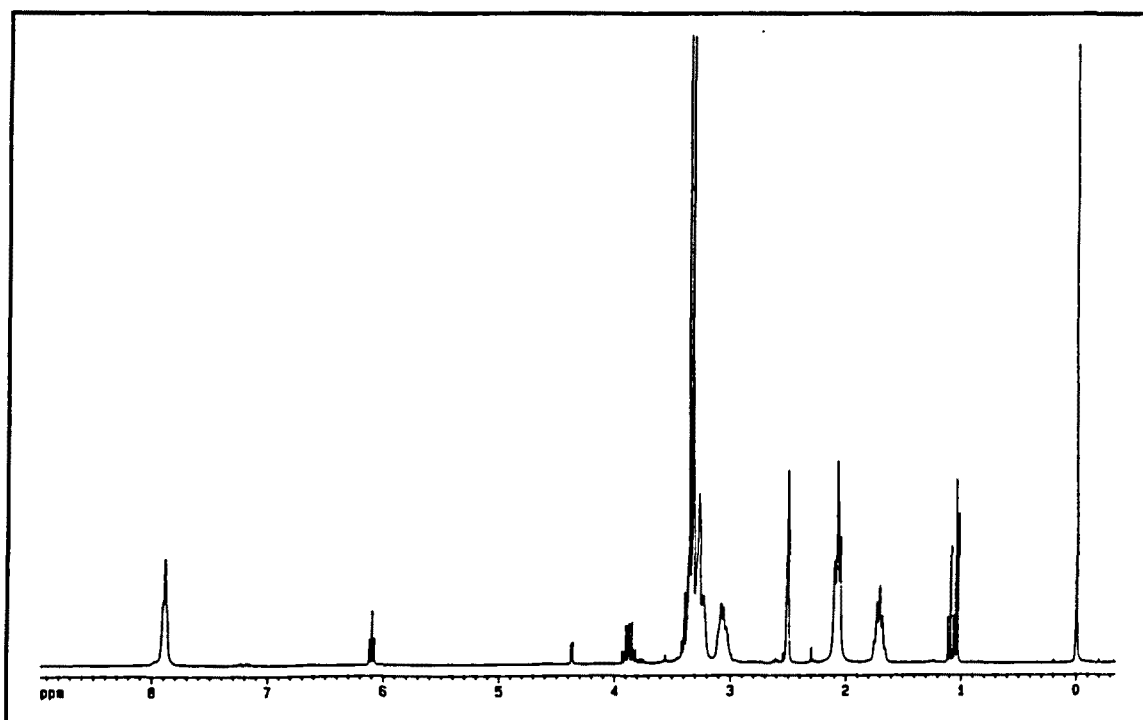
¹H-RMN P9DMRT (CDCl₃, 300 MHz).



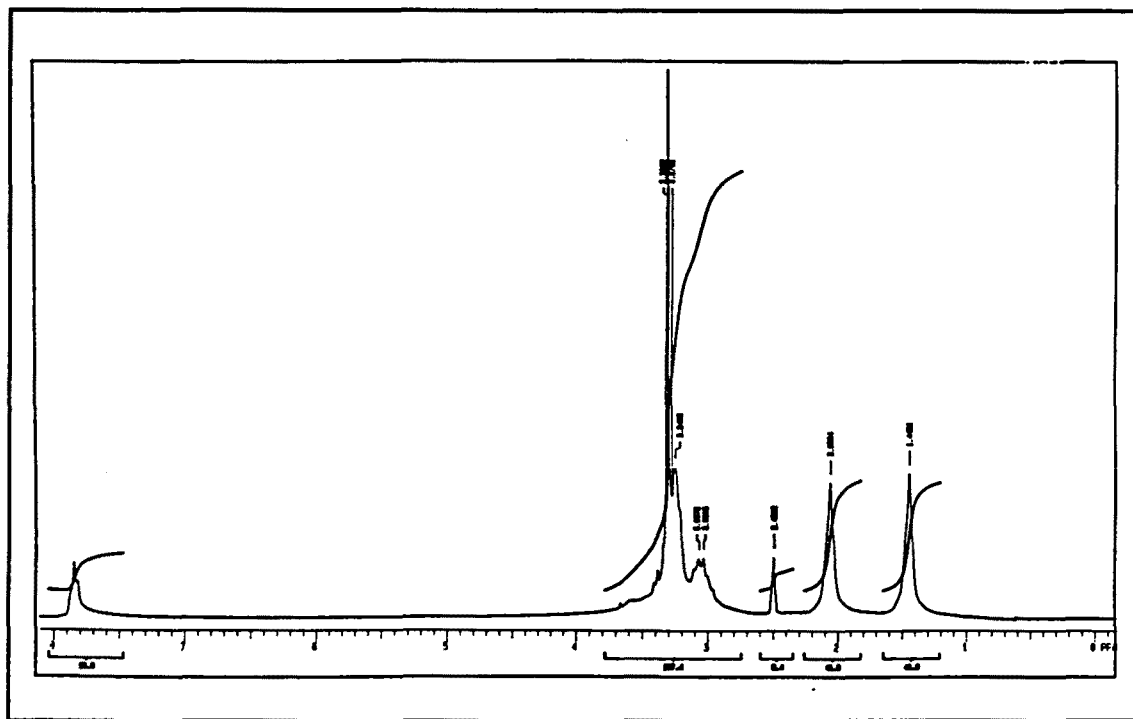
¹H-RMN P12DMRT (CDCl₃, 300 MHz).



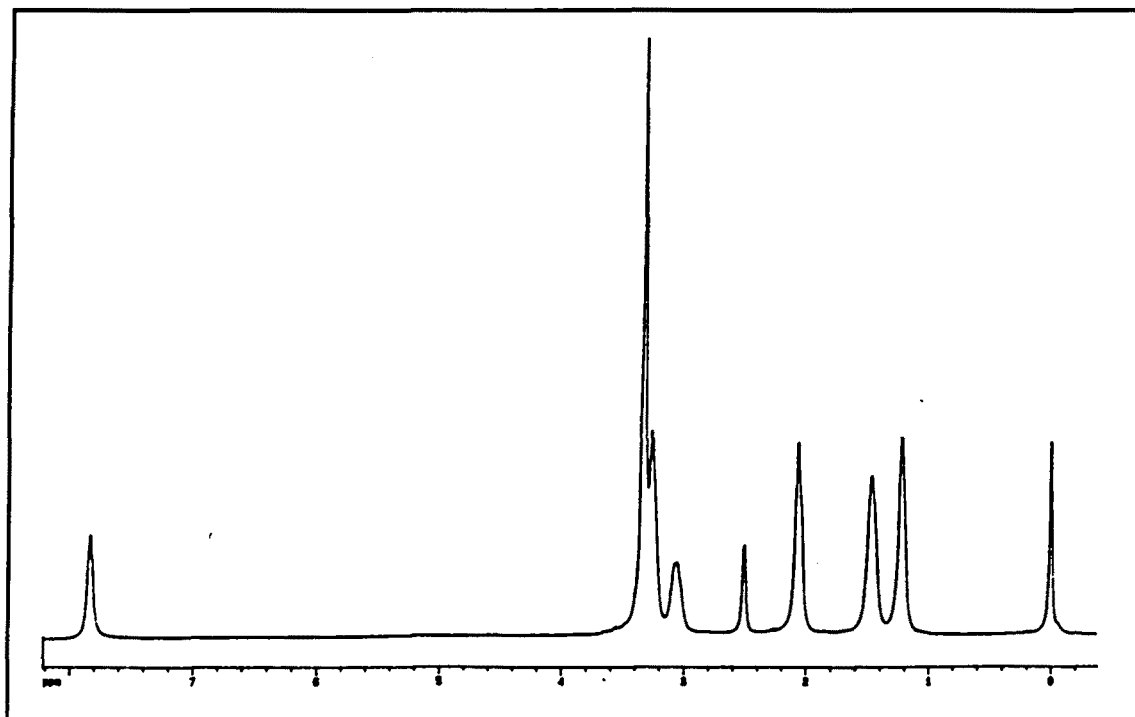
¹H-RMN PDMLB4 (DMSO-d₆, 300 MHz).



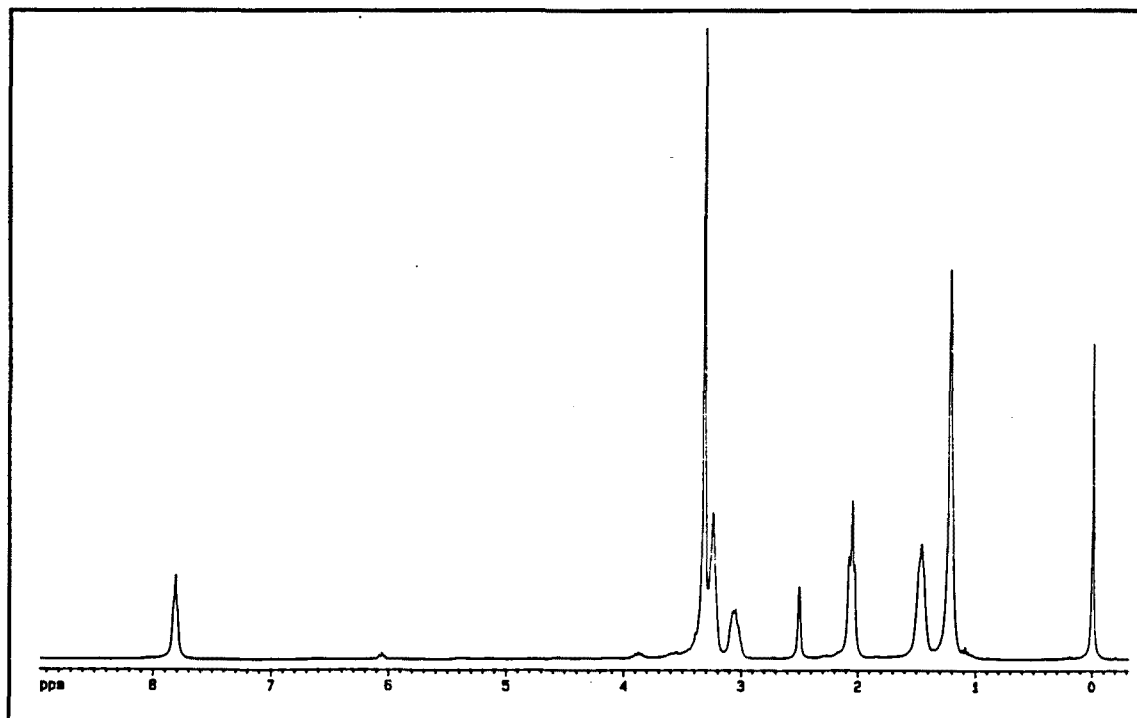
¹H-RMN PDMLB5 (DMSO-d₆, 300 MHz).



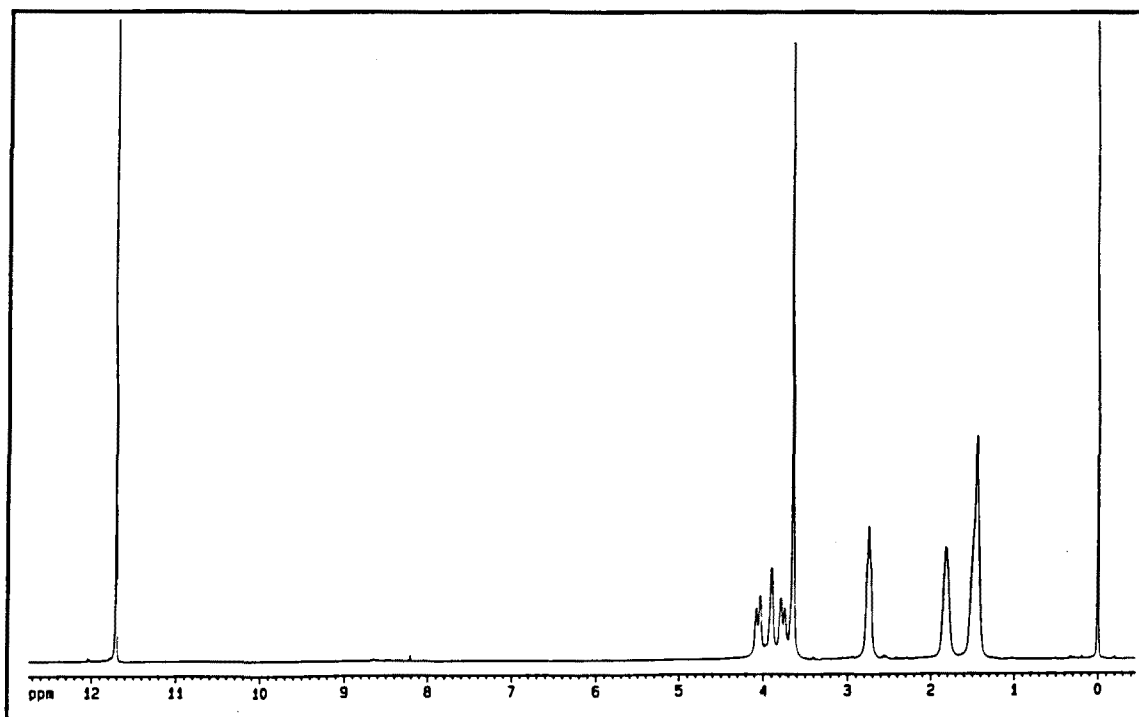
^1H -RMN PDMLB6 (DMSO-d_6 , 200 MHz).



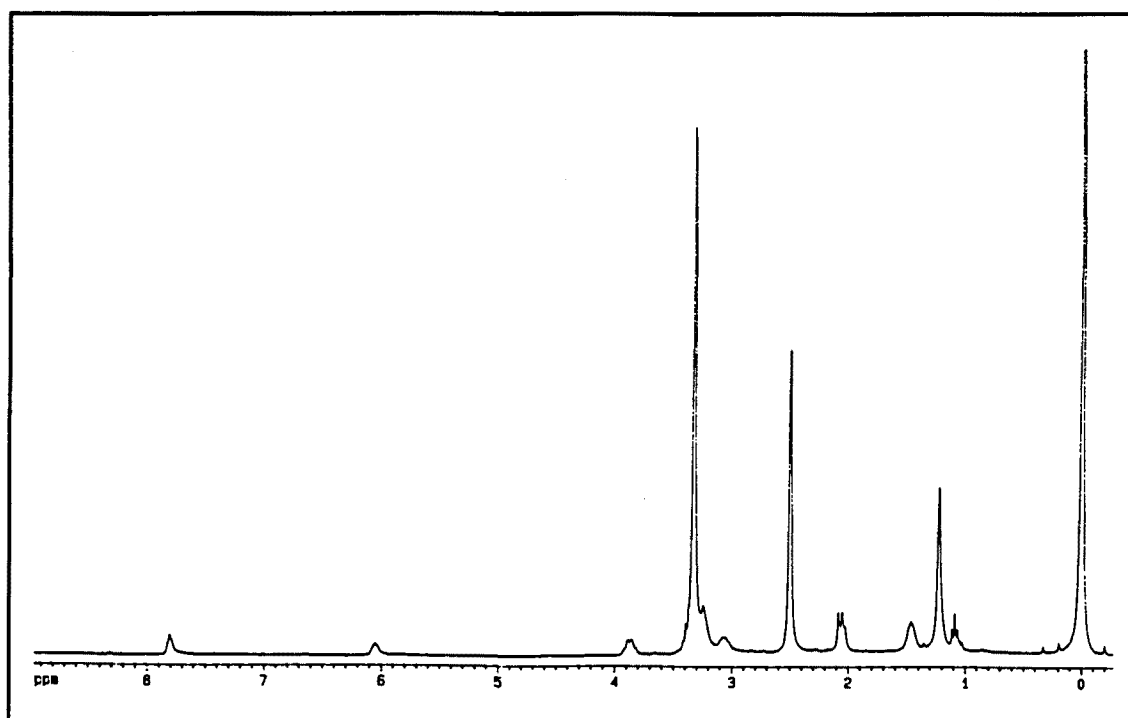
^1H -RMN PDMLB8 (DMSO-d_6 , 300 MHz).



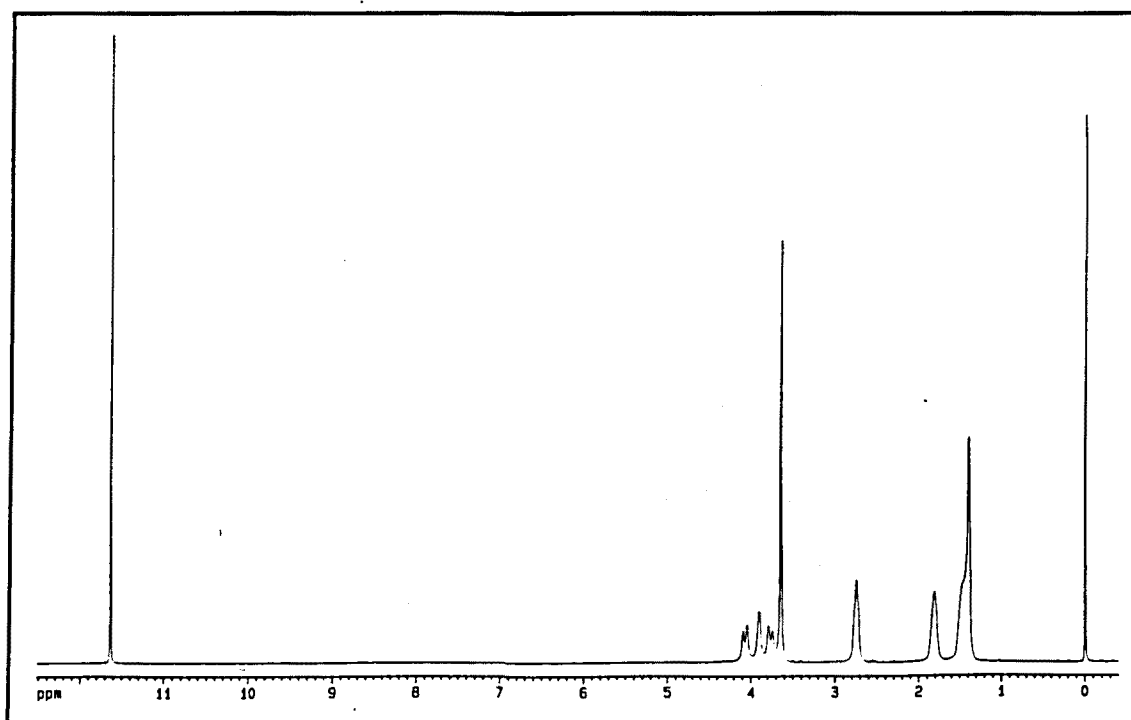
$^1\text{H-NMR}$ PDMLB10 (DMSO-d_6 , 300 MHz).



$^1\text{H-NMR}$ PDMLB10 ($\text{ácido trifluoroacético-d}$, 300 MHz).



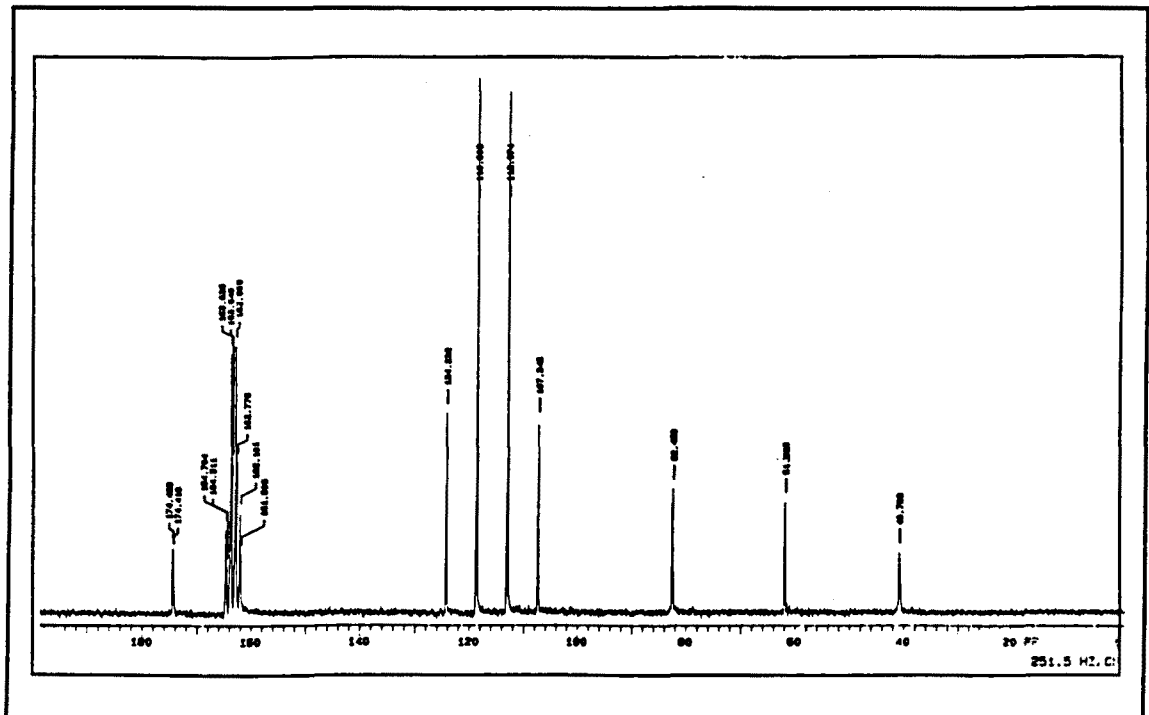
¹H-RMN PDMLB12 (DMSO-d₆, 300 MHz).



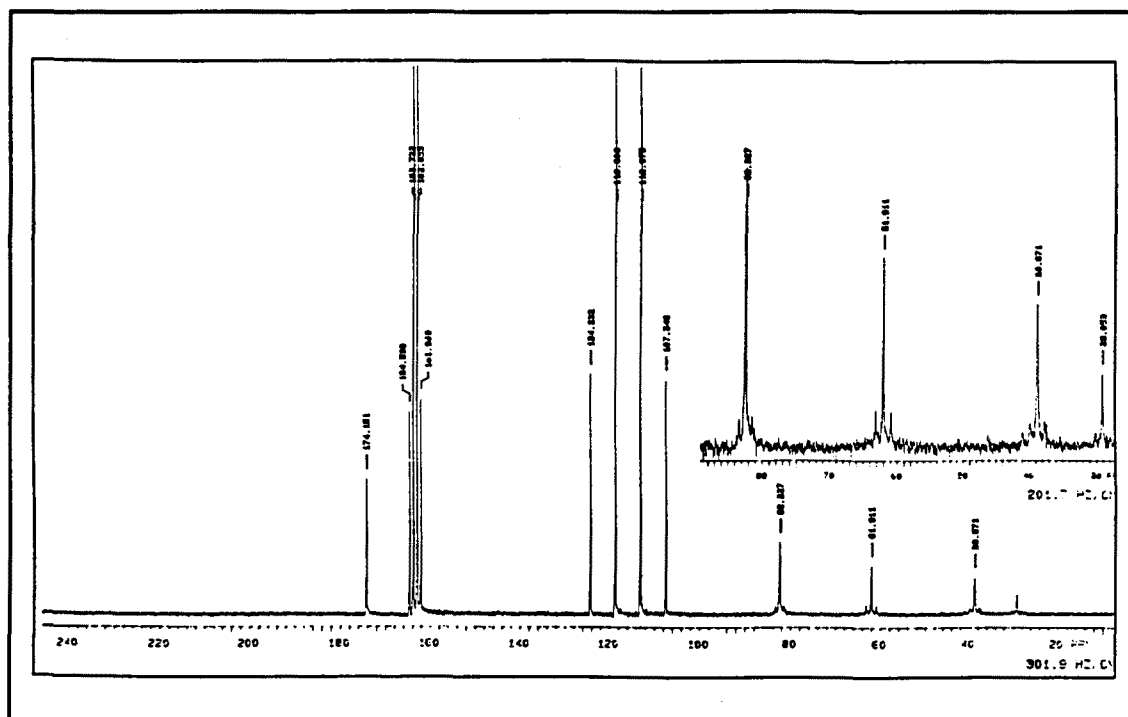
¹H-RMN PDMLB12 (ácido trifluoroacético-d, 300 MHz).

ANEXO 3.

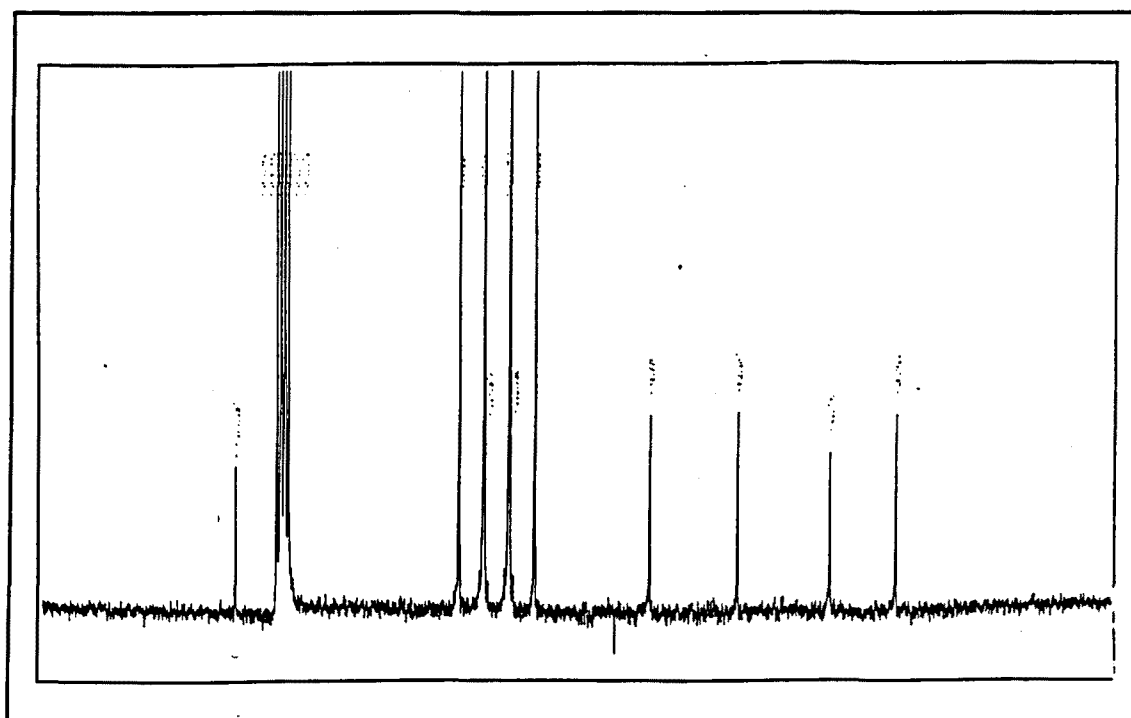
ESPECTROS DE RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR DE ^{13}C (^{13}C -RMN).
(Poliamidas PxDMLT, PxDMDT, PxDMRT y PDMLBy)



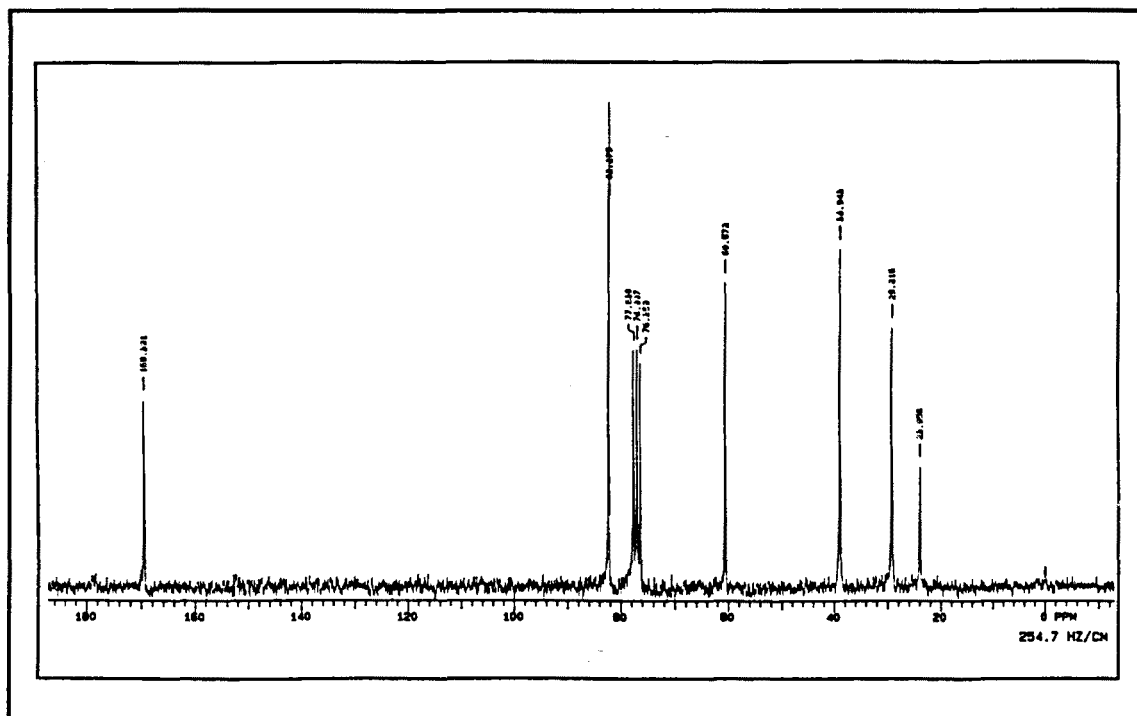
^{13}C -RMN P2DMLT (ácido trifluoroacético- d_3 , 50 MHz).



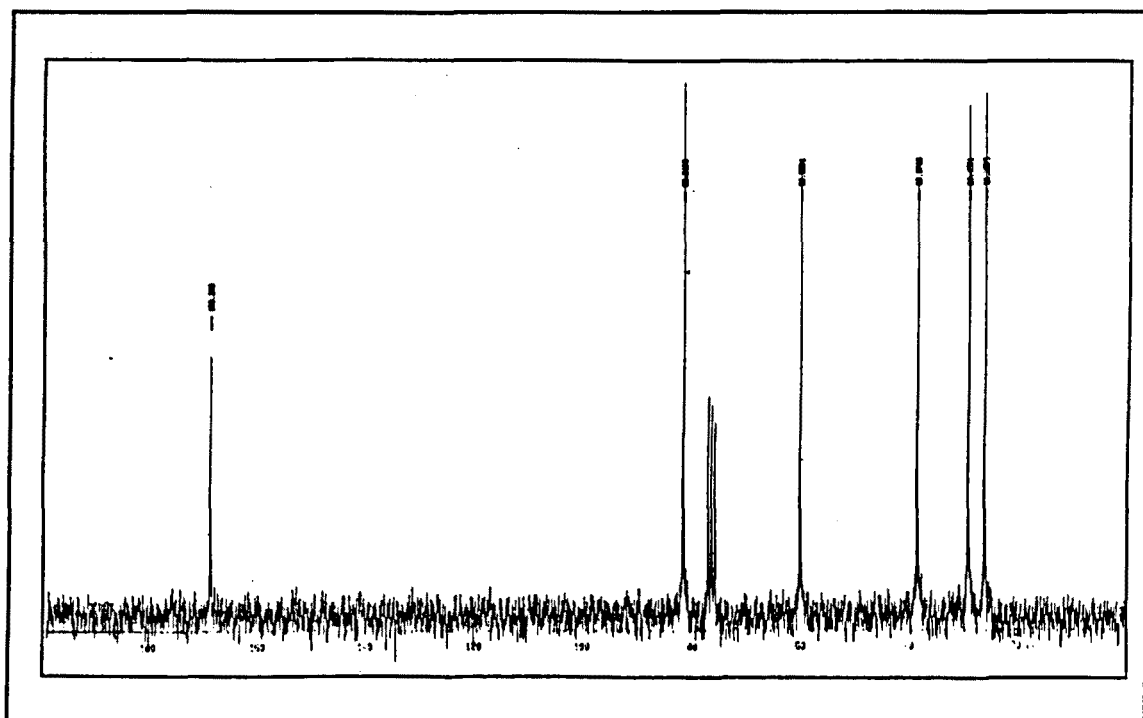
^{13}C -RMN P3DMLT (ácido trifluoroacético-d, 50 MHz).



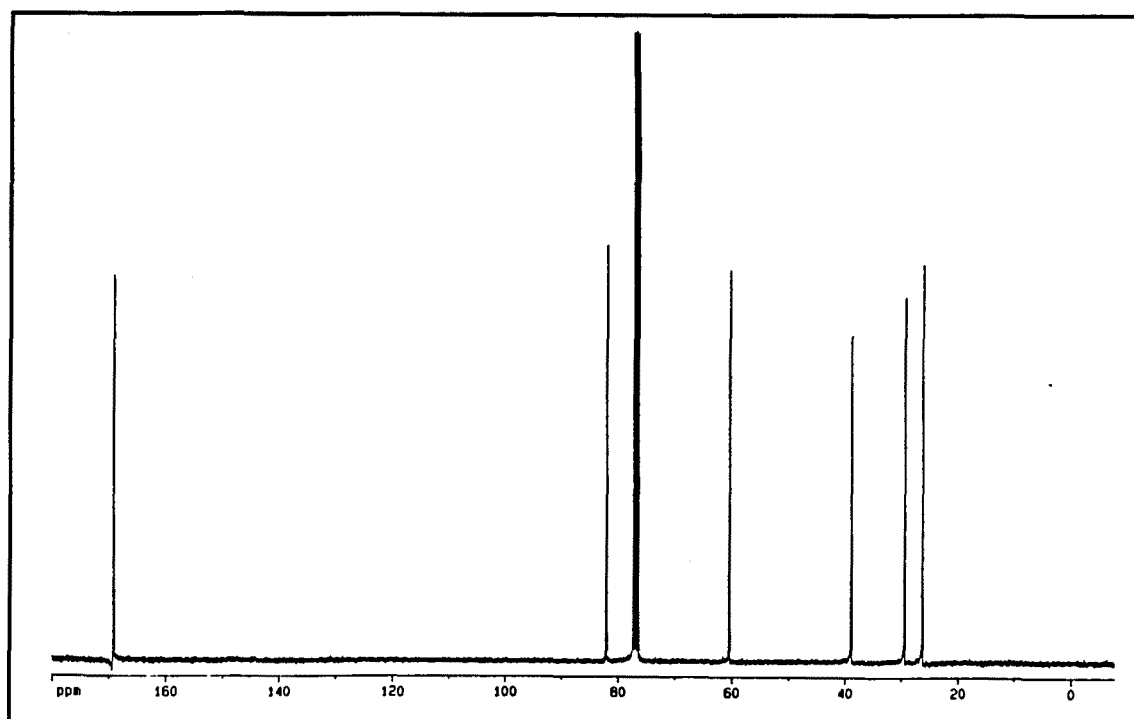
^{13}C -RMN P4DMLT (ácido trifluoroacético-d, 50 MHz).



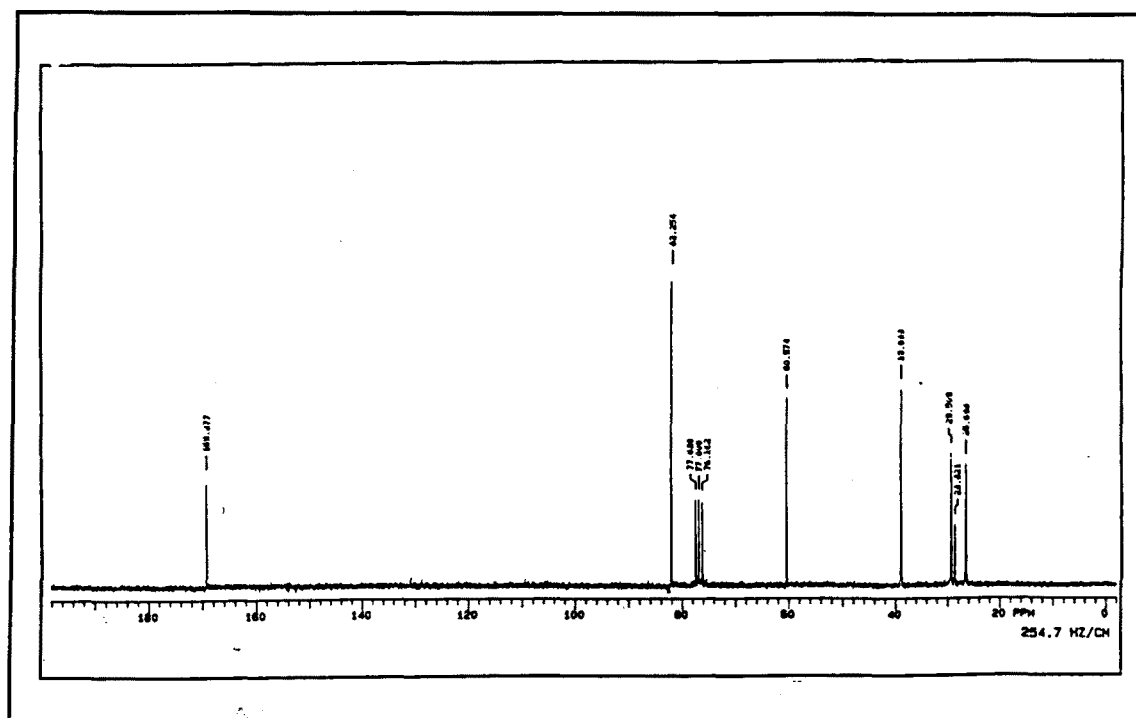
^{13}C -RMN P5DMLT (CDCl_3 , 50 MHz).



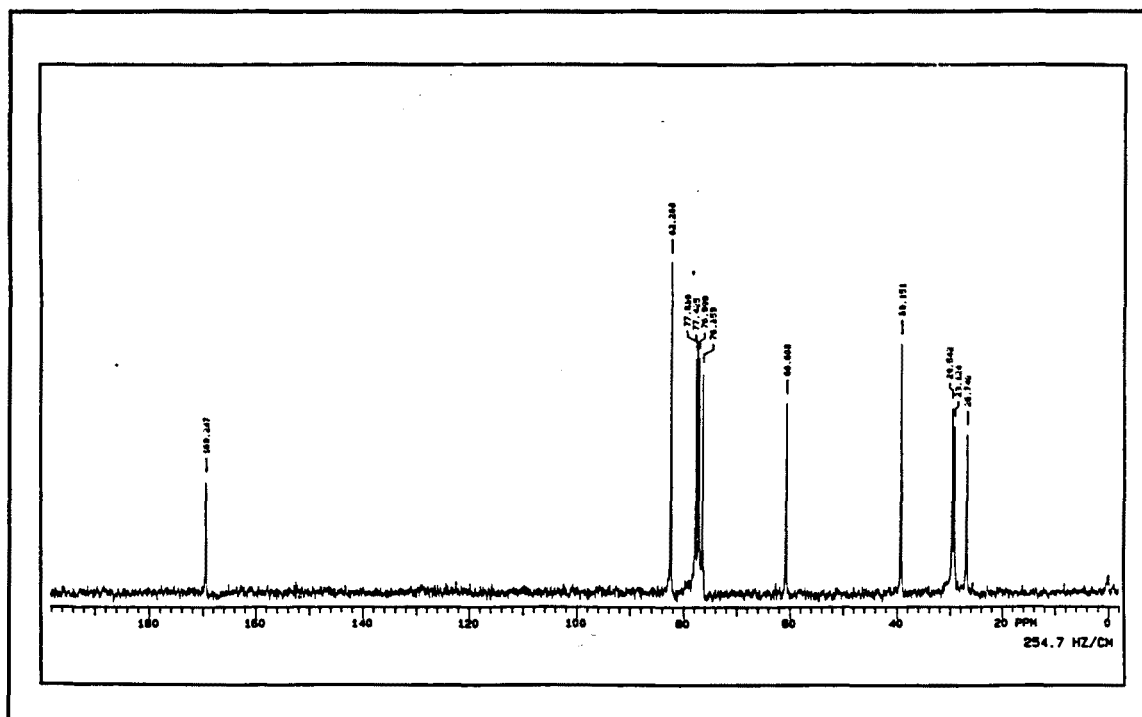
^{13}C -RMN P6DMLT (CDCl_3 , 50 MHz).



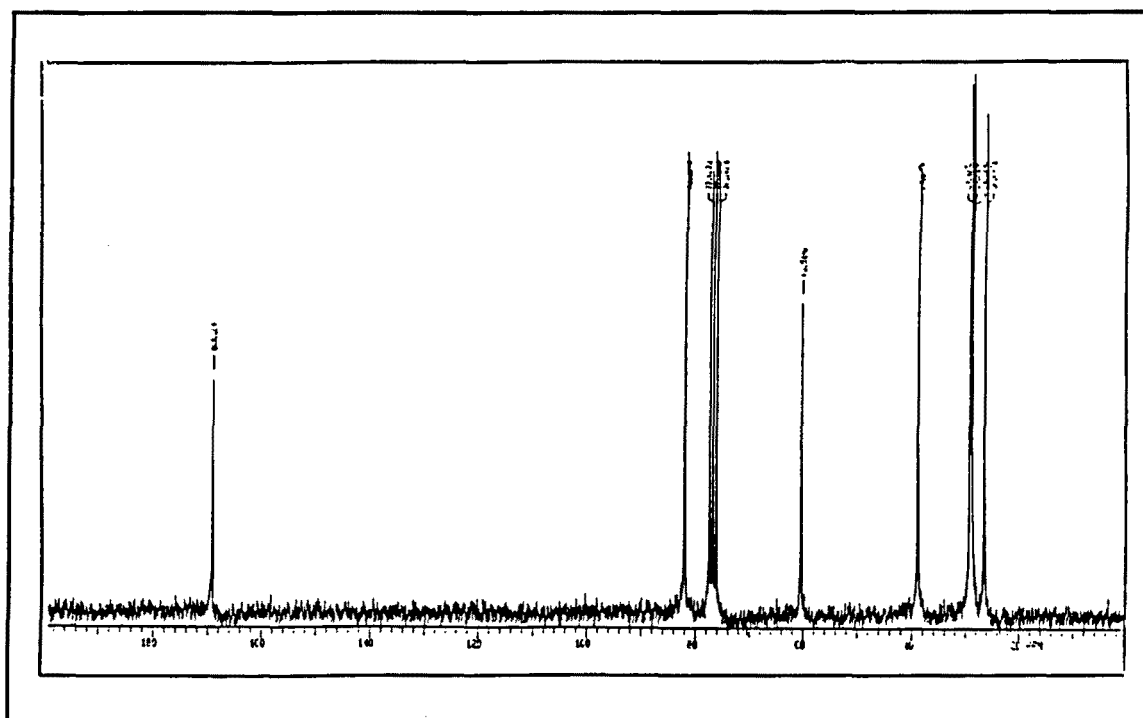
^{13}C -RMN P6DMDT (CDCl_3 , 75 MHz).



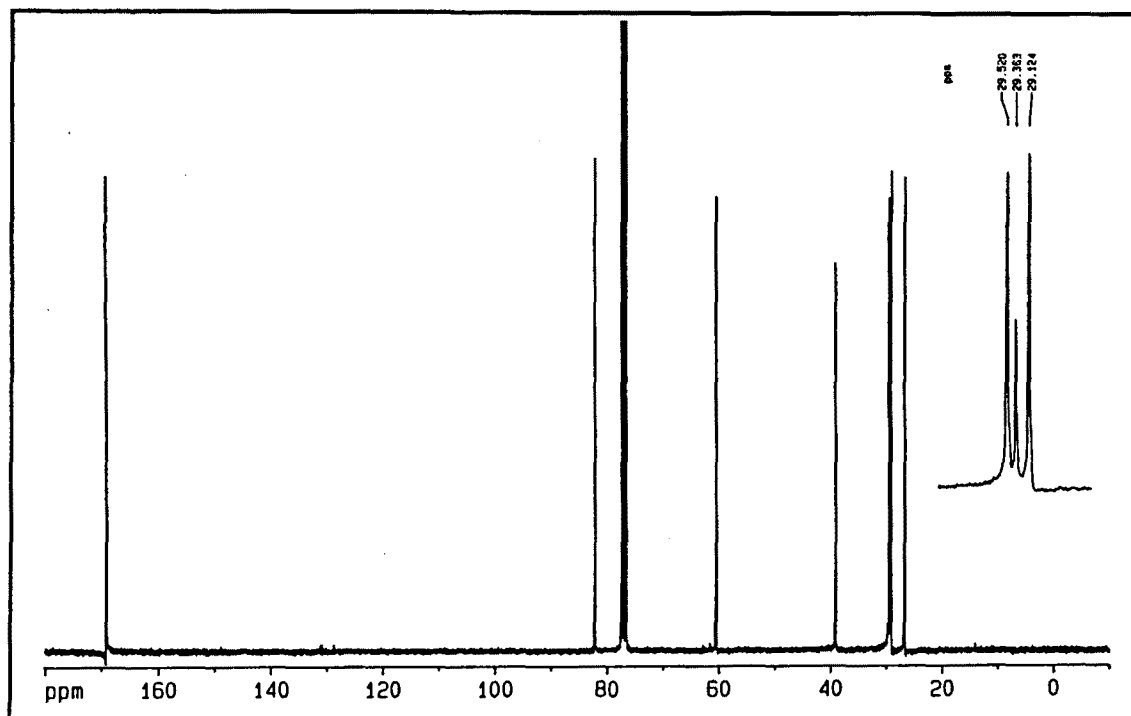
^{13}C -RMN P7DMLT (CDCl_3 , 50 MHz).



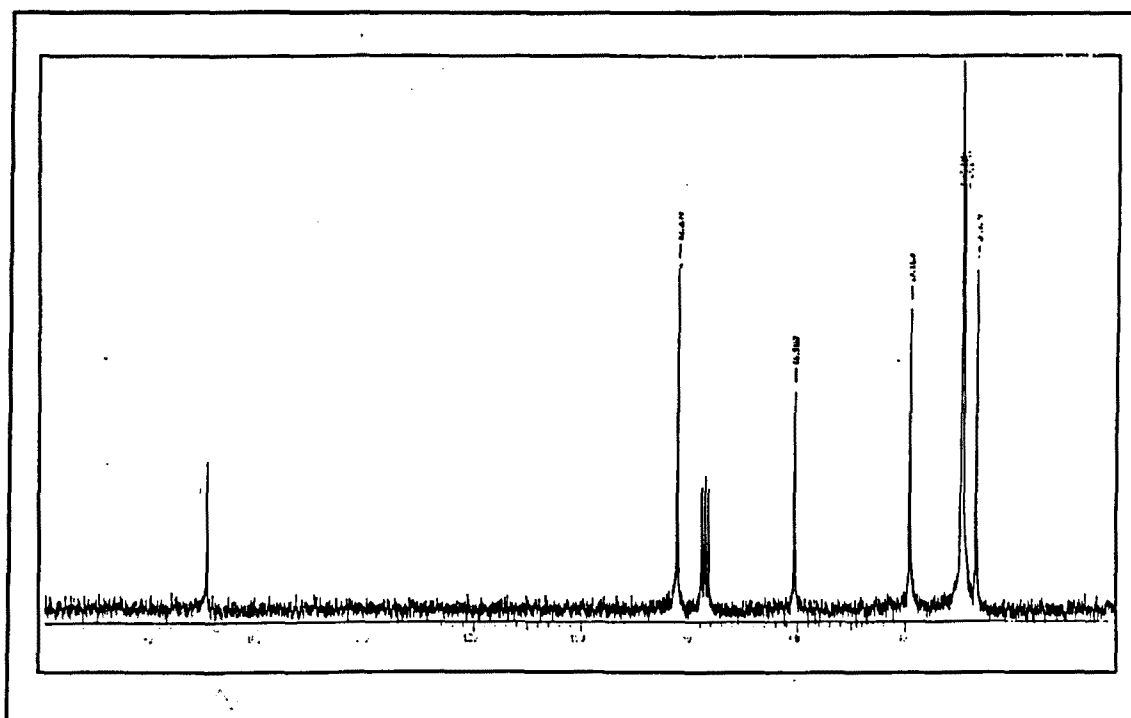
¹³C-RMN P8DMLT (CDCl₃, 50 MHz).



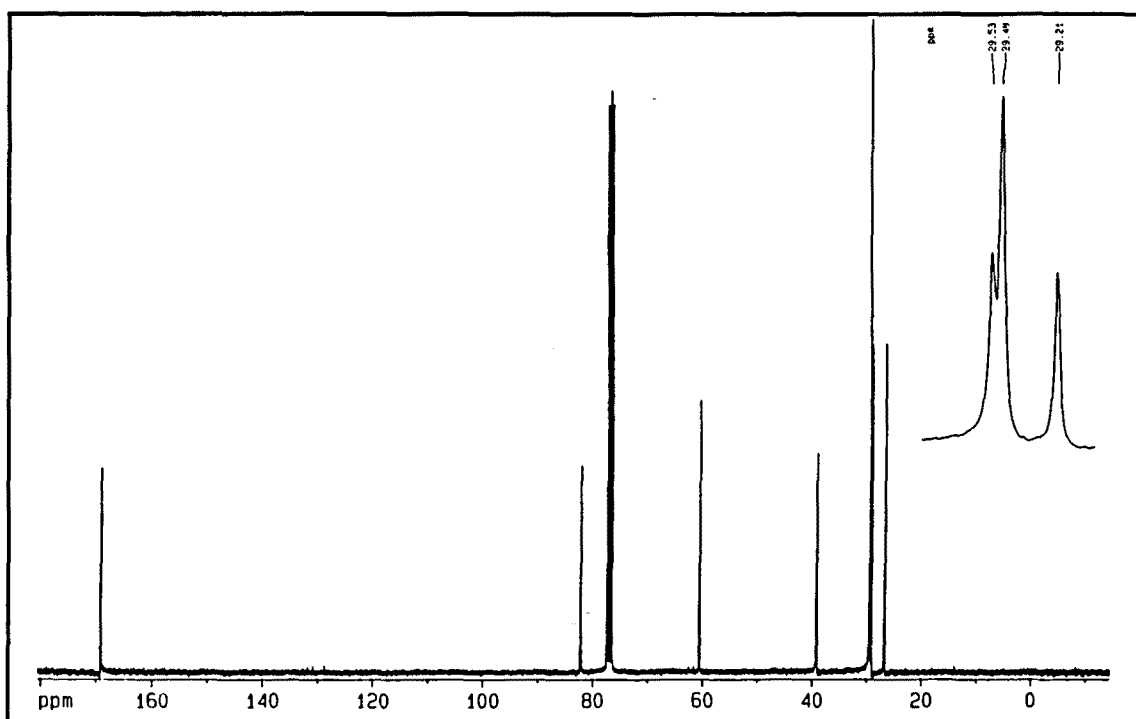
¹³C-RMN P9DMLT (CDCl₃, 50 MHz).



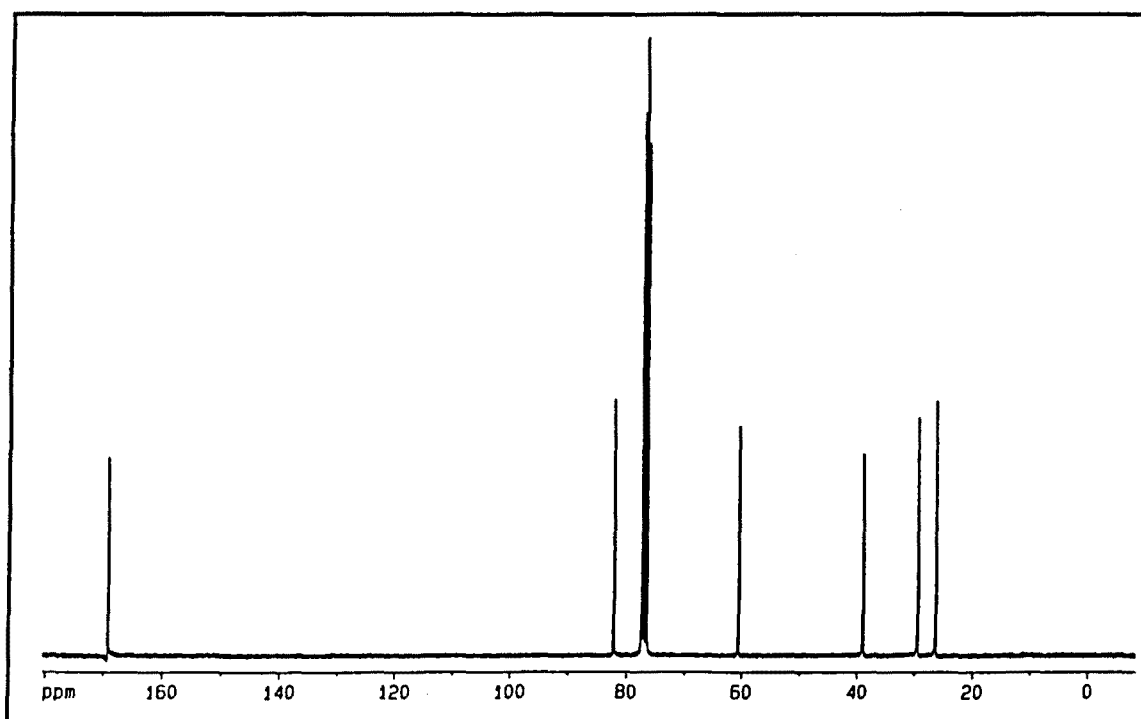
^{13}C -RMN P9DMDT (CDCl_3 , 75 MHz).



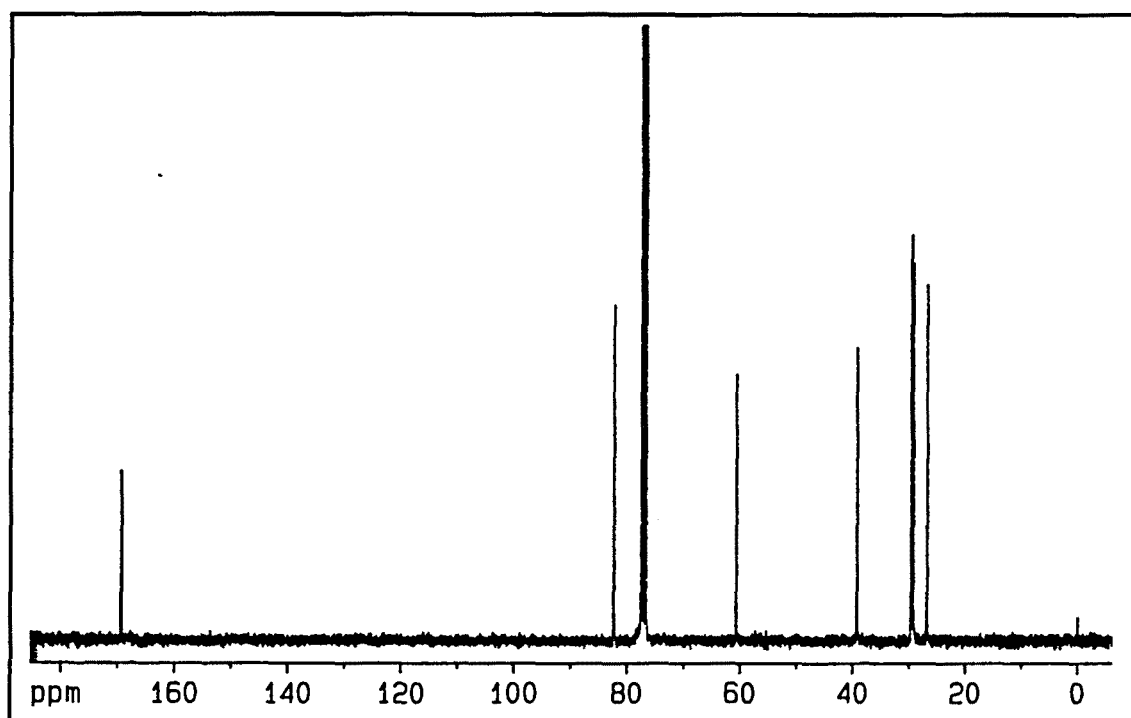
^{13}C -RMN P12DMLT (CDCl_3 , 50 MHz).



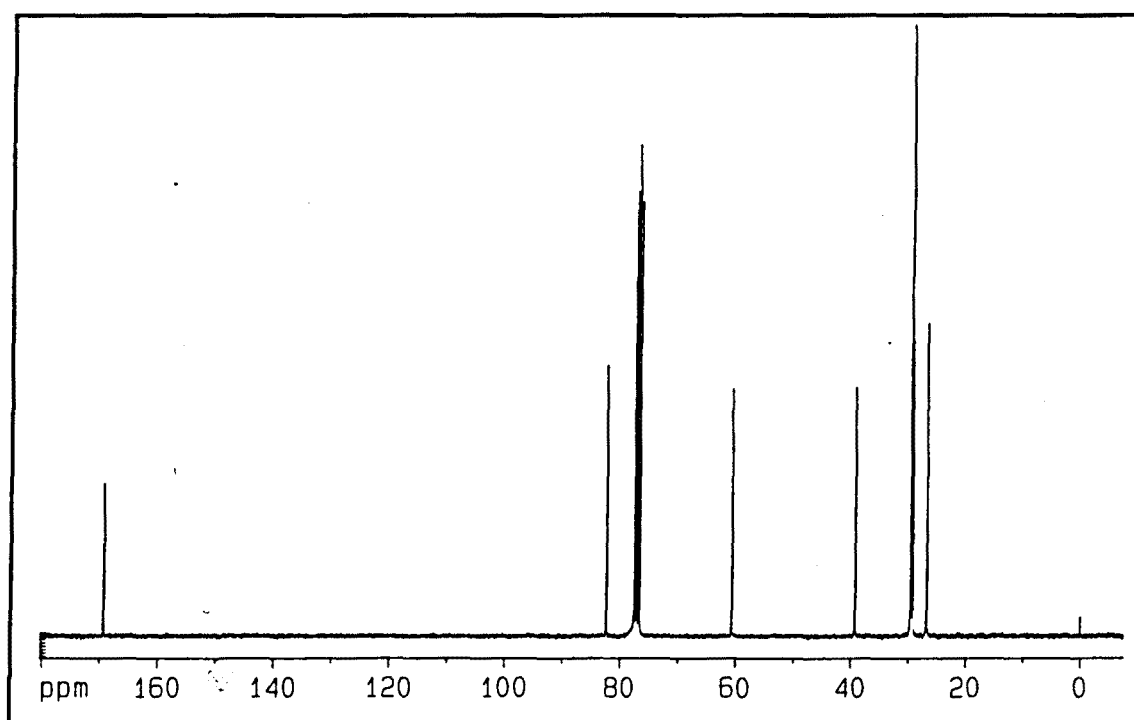
$^{13}\text{C-RMN P12DMDT (CDCl}_3, 75 \text{ MHz)}$



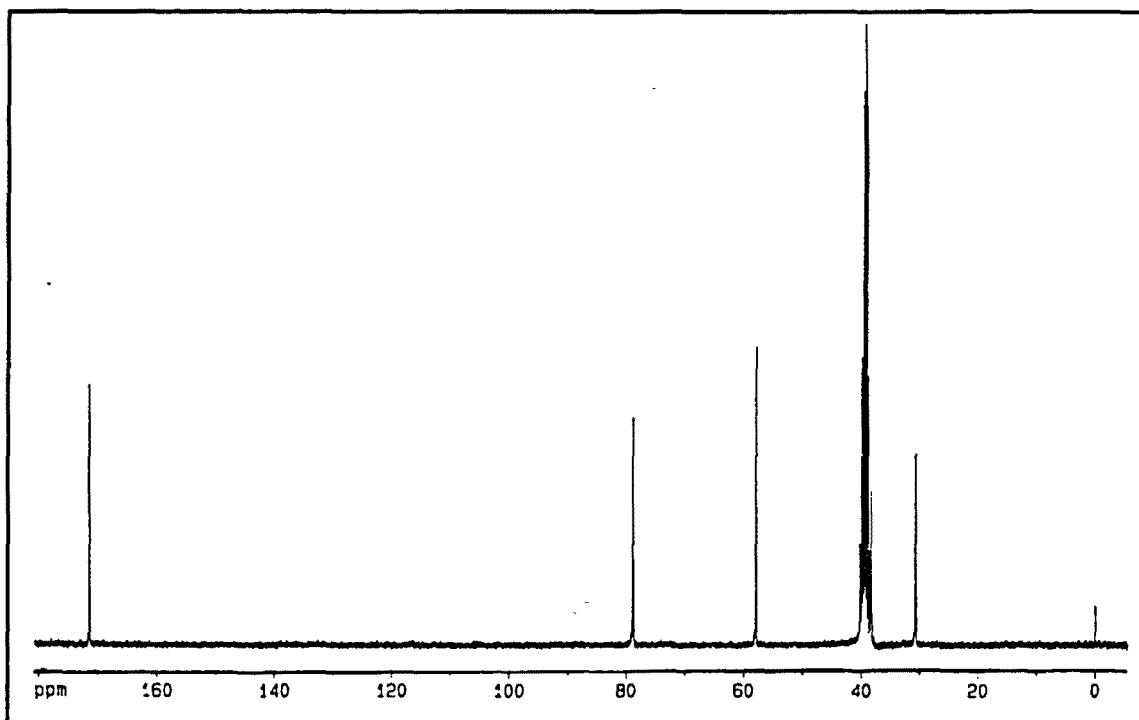
$^{13}\text{C-RMN P6DMRT (CDCl}_3, 70 \text{ MHz)}$



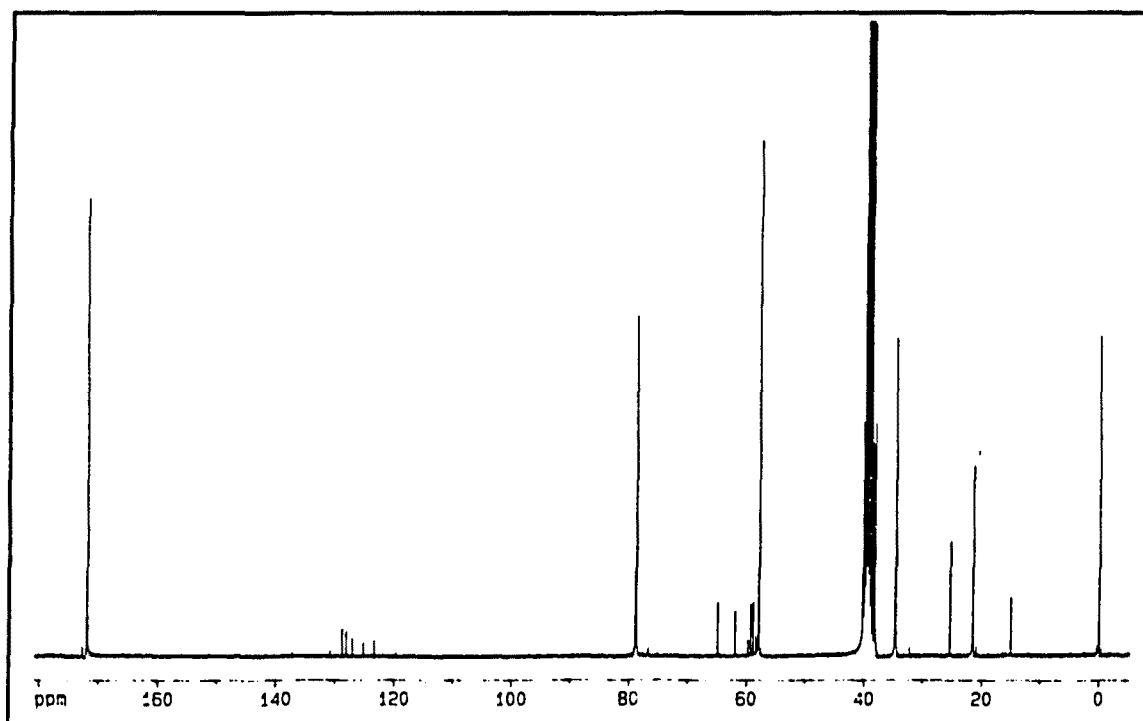
^{13}C -RMN P9DMRT (CDCl_3 , 75 MHz).



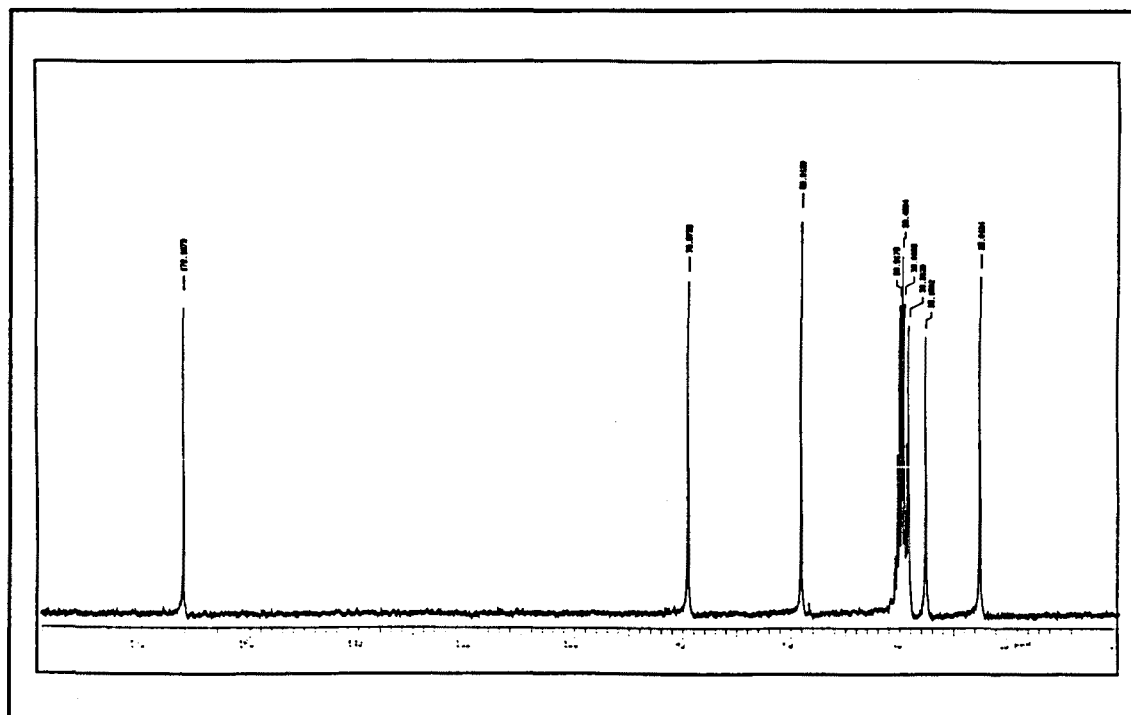
^{13}C -RMN P12DMRT (CDCl_3 , 75 MHz).



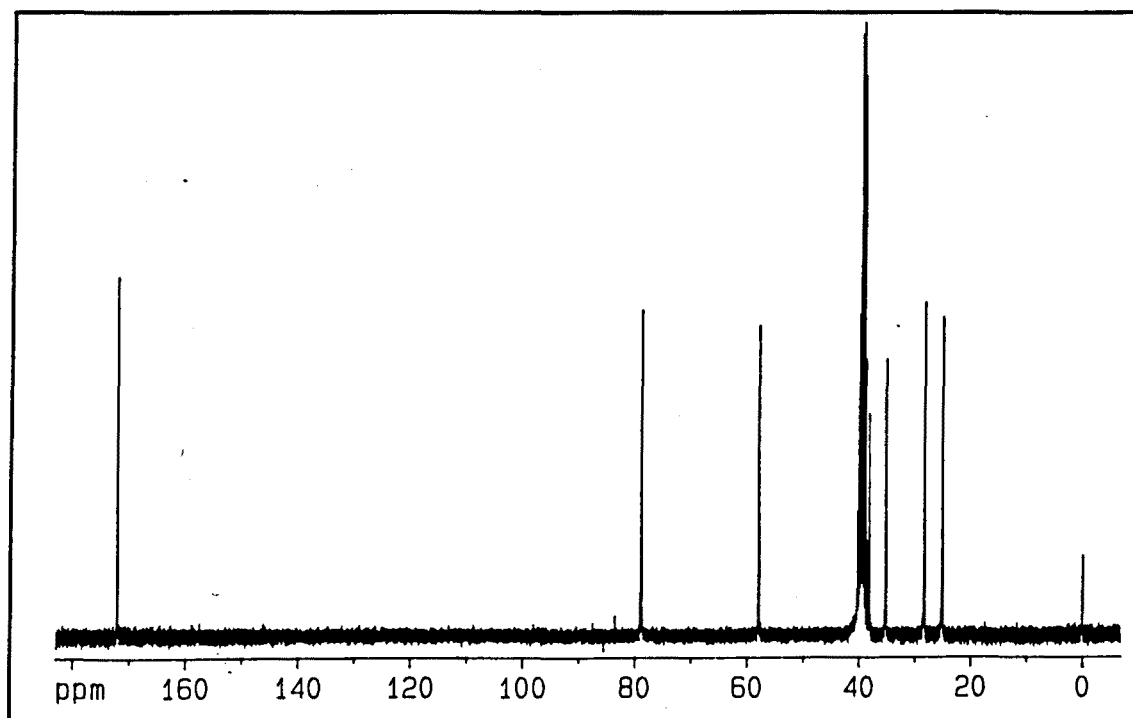
^{13}C -RMN PDMLB4 (DMSO- d_6 , 75 MHz).



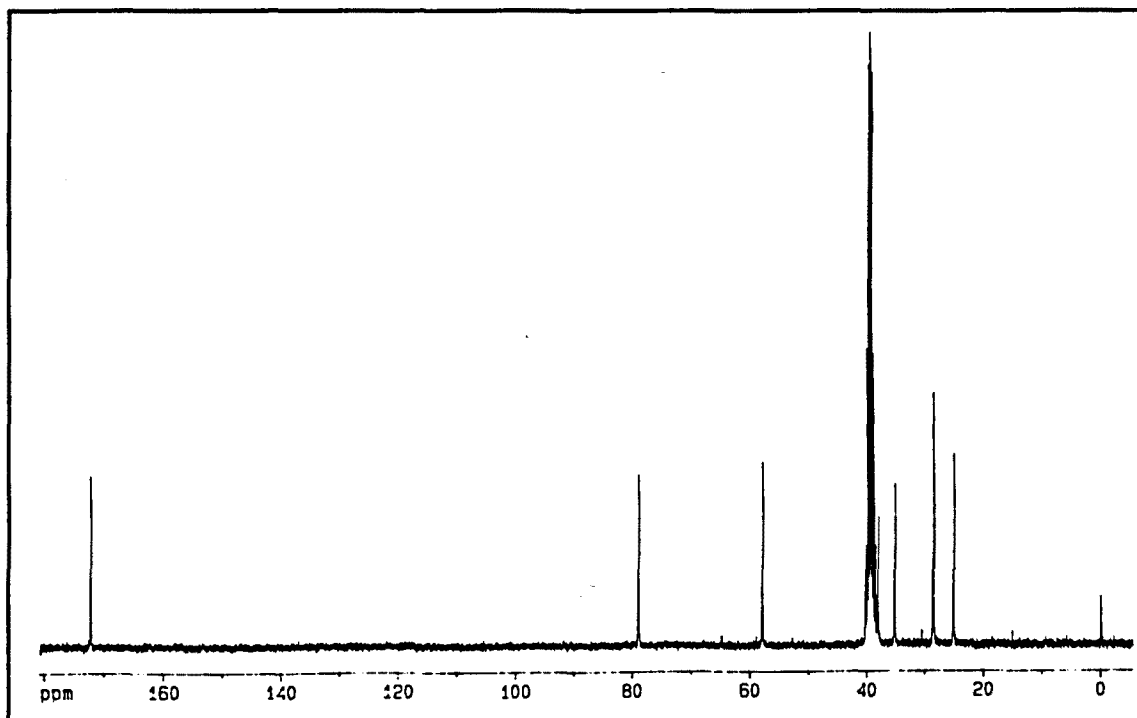
^{13}C -RMN PDMLB5 (DMSO- d_6 , 75 MHz).



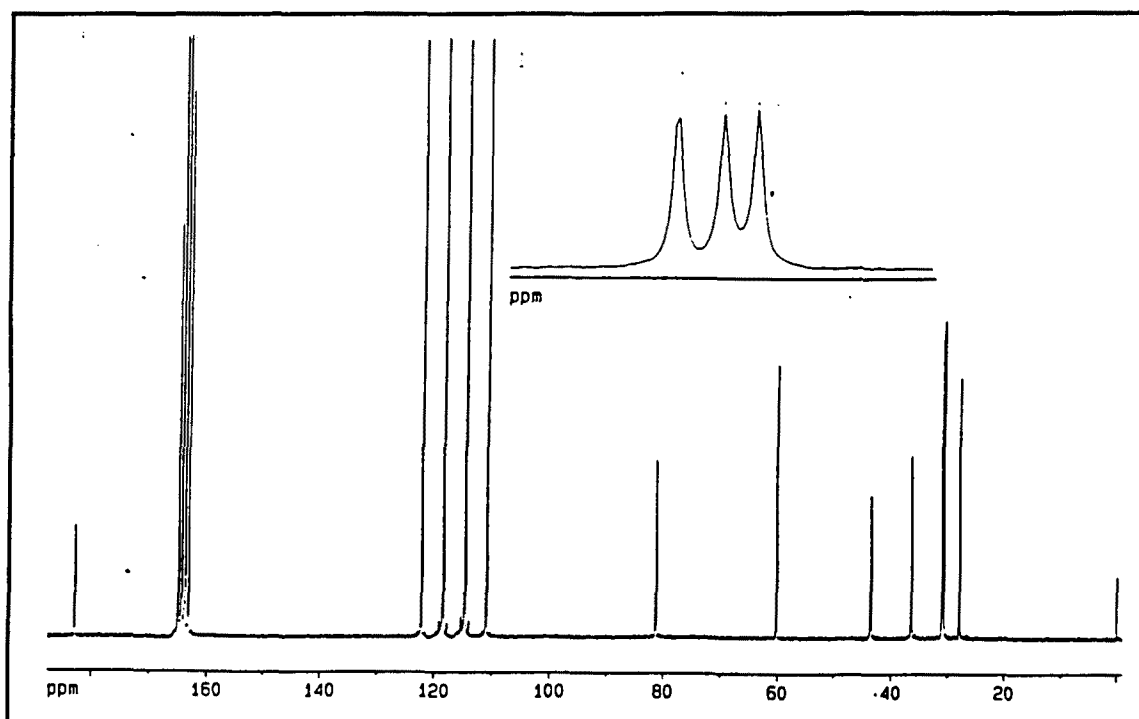
^{13}C -RMN PDMLB6 ($\text{DMSO-}d_6$, 50 MHz).



^{13}C -RMN PDMLB8 ($\text{DMSO-}d_6$, 75 MHz).



^{13}C -RMN PDMLB10 (DMSO-d_6 , 75 MHz).



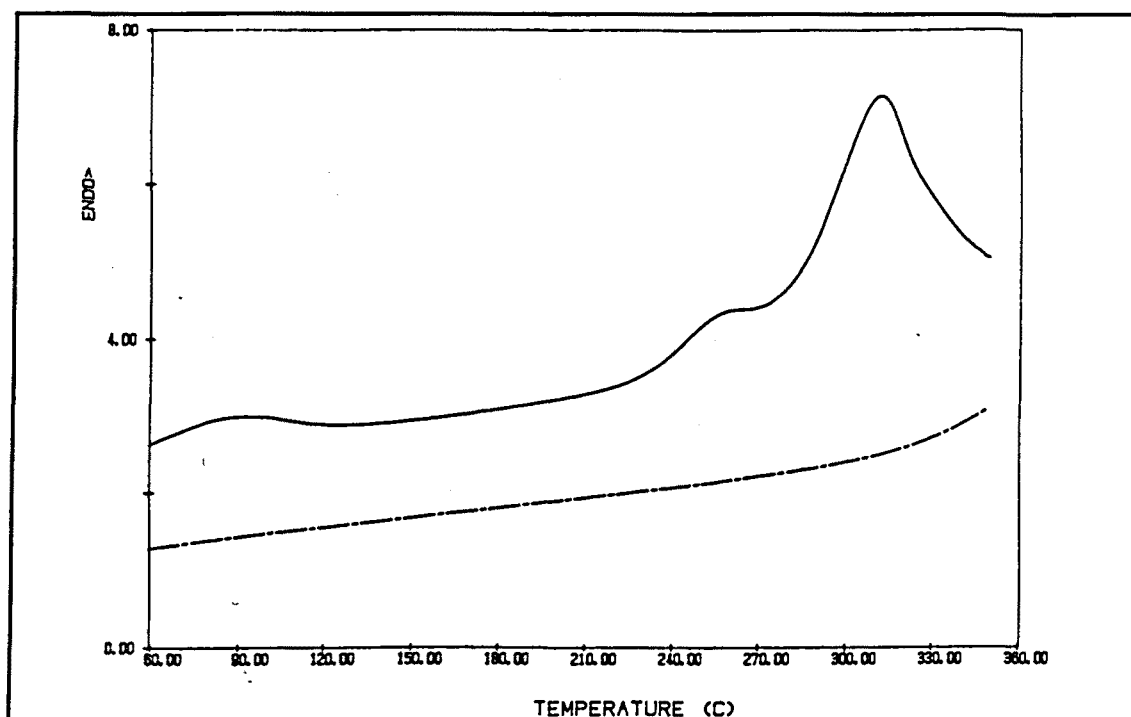
^{13}C -RMN PDMLB12 ($\text{ácido trifluoroacético-d}$, 75 MHz).

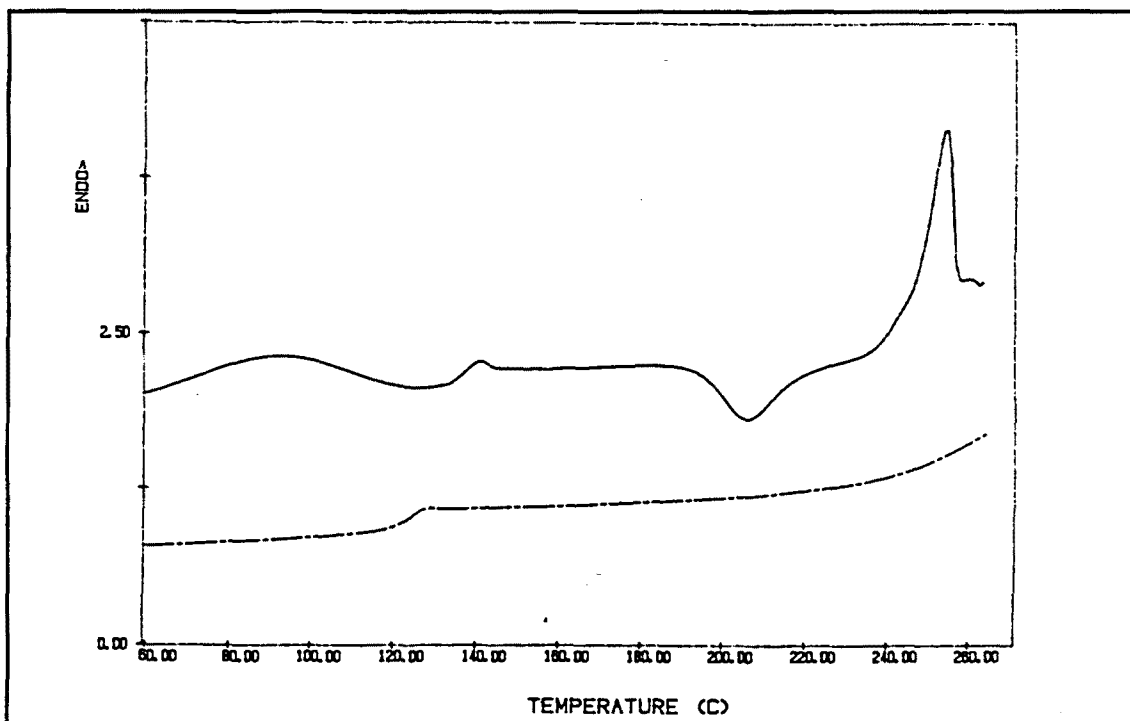
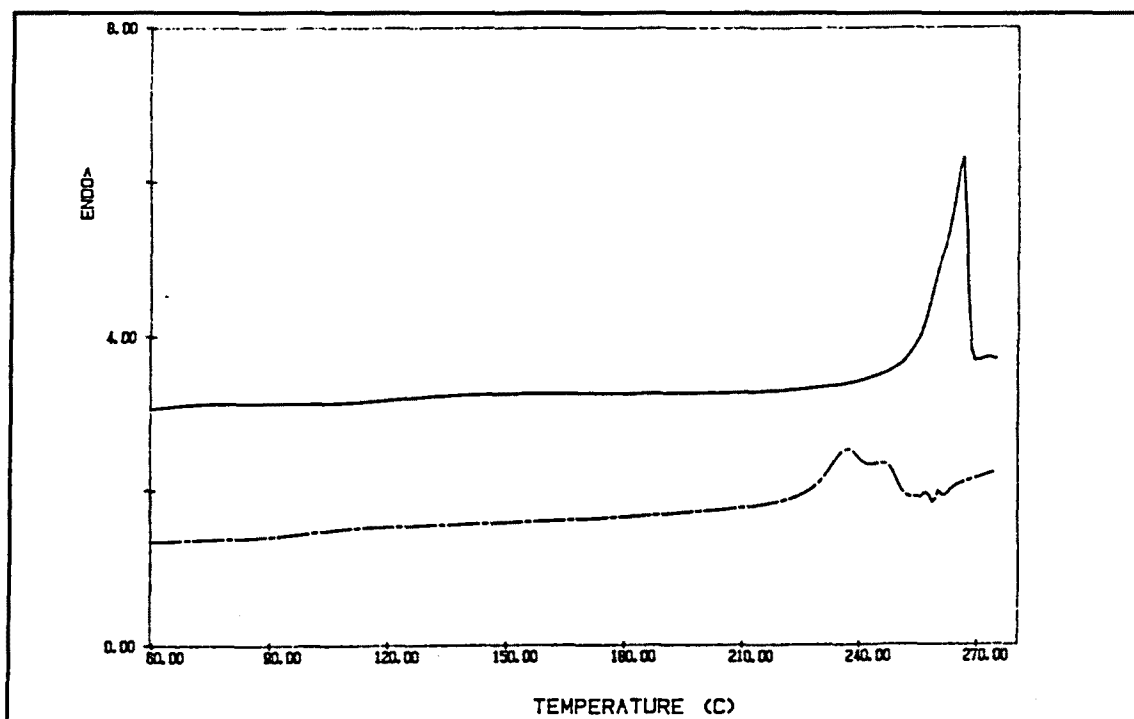
ANEXO 4.

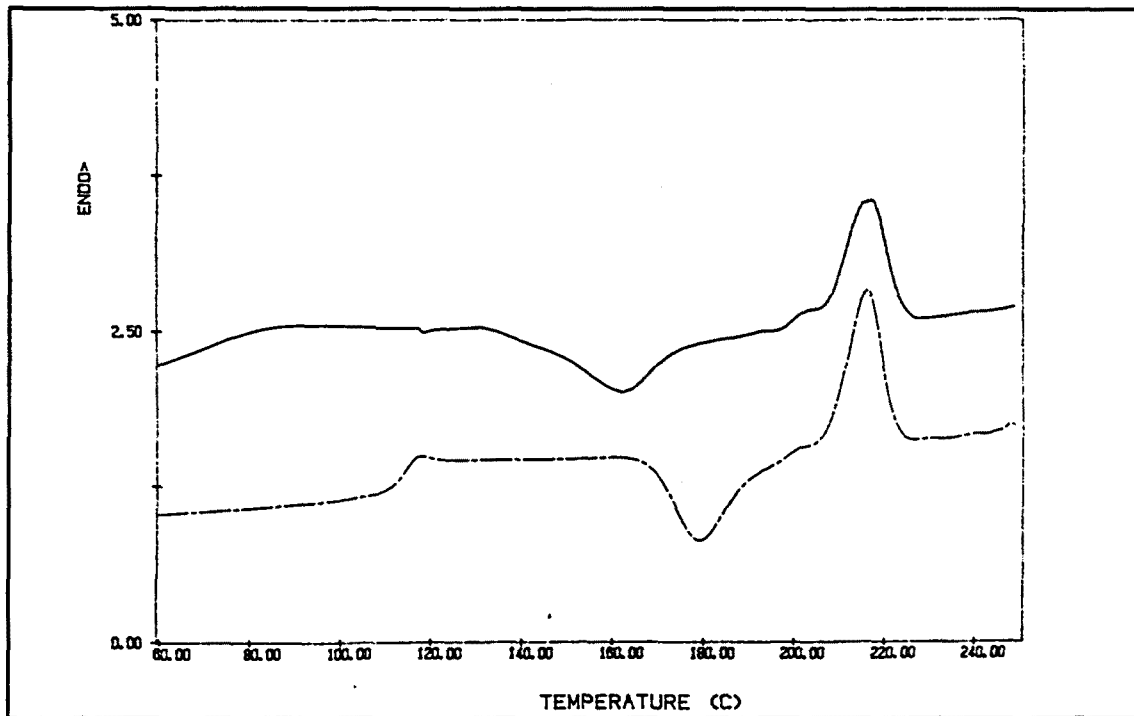
TERMOGRAMAS DE CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC).

(Poliamidas PxDMLT, PxDMDT, PxDMRT y PDMLBy)

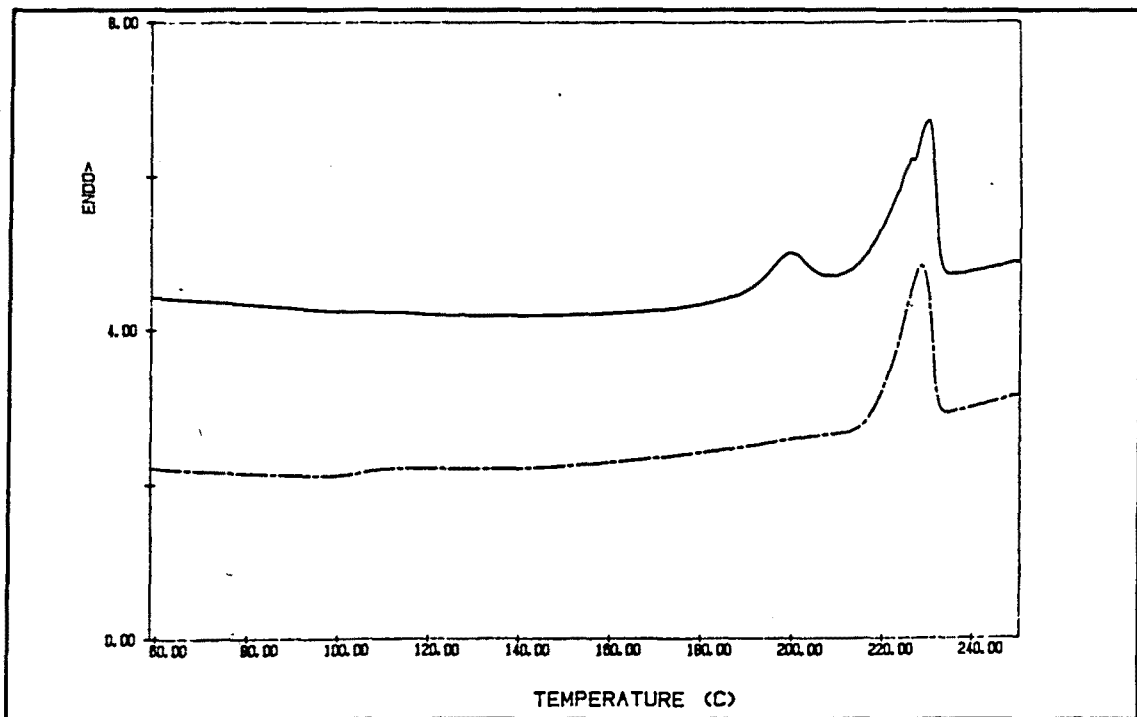
Nota: La línea continúa superior de cada termograma representa el primer calentamiento efectuado sobre el precipitado de síntesis. La línea discontinúa es el segundo calentamiento después de un enfriamiento rápido.

*DSC P2DMLT.*

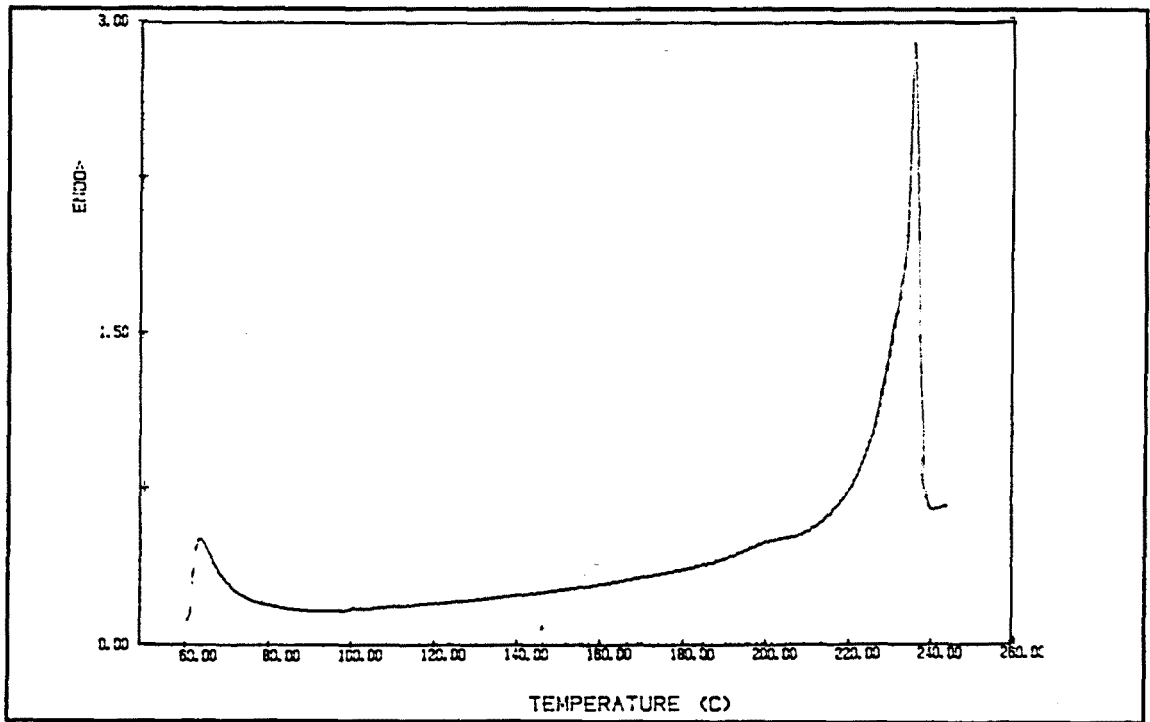
*DSC P3DMLT**DSC P4DMLT.*



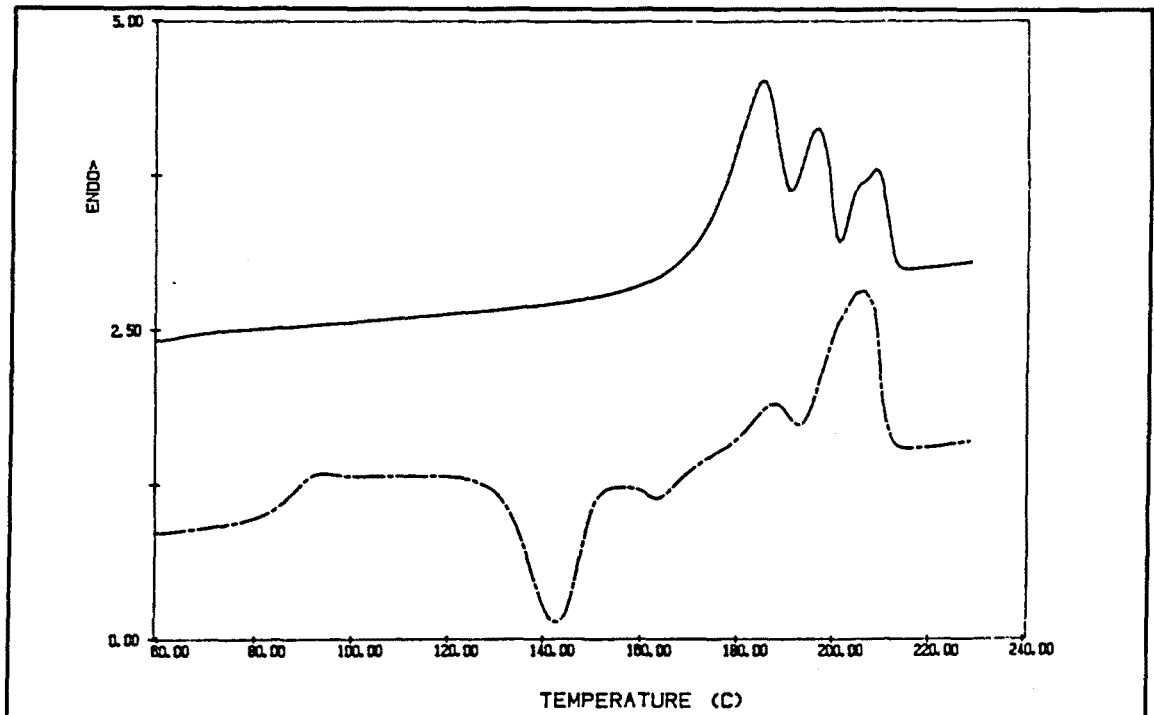
DSC P5DMLT.



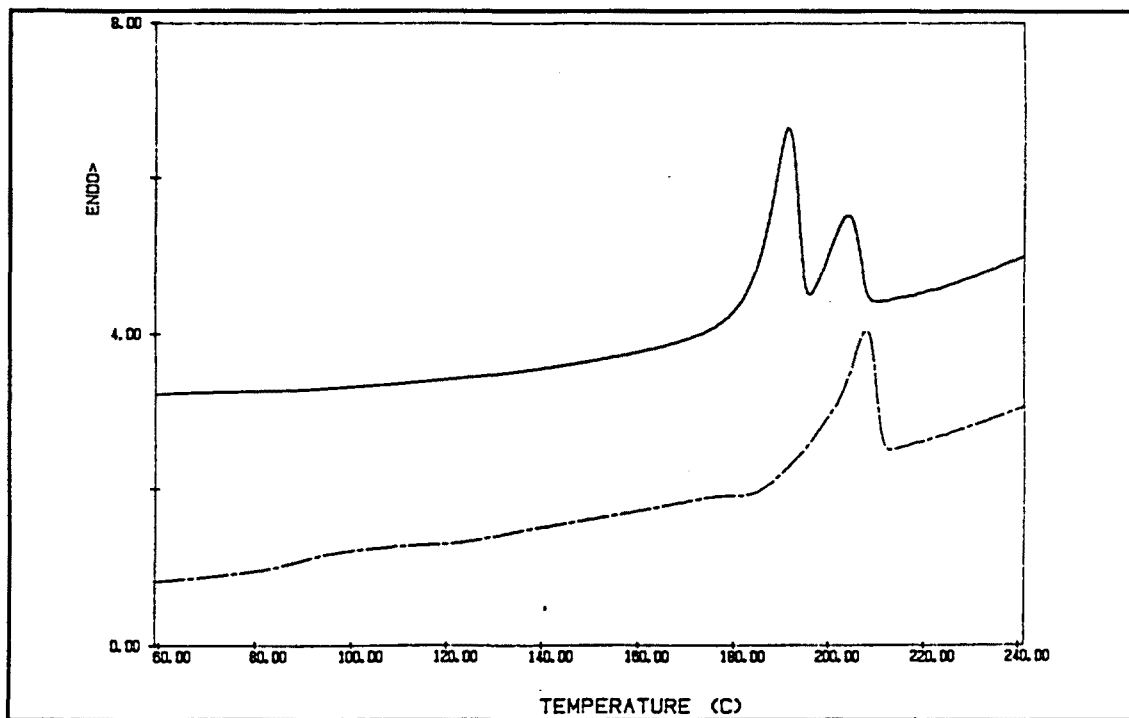
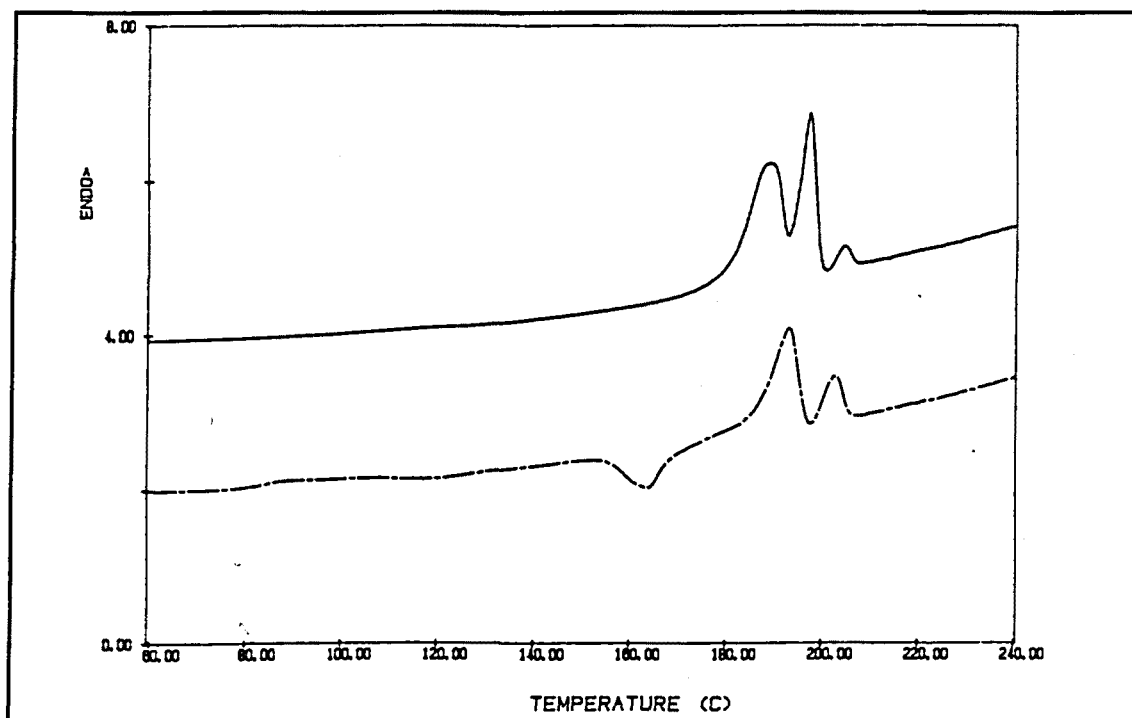
DSC P6DMLT.

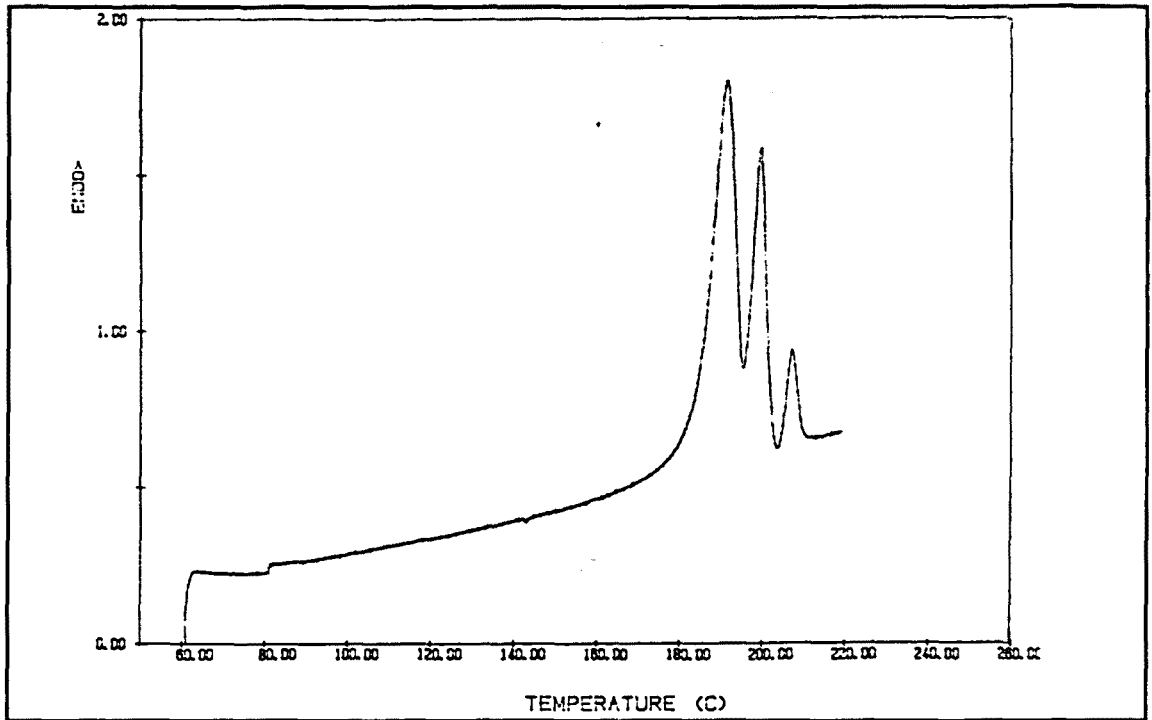


DSC P6DMDT.

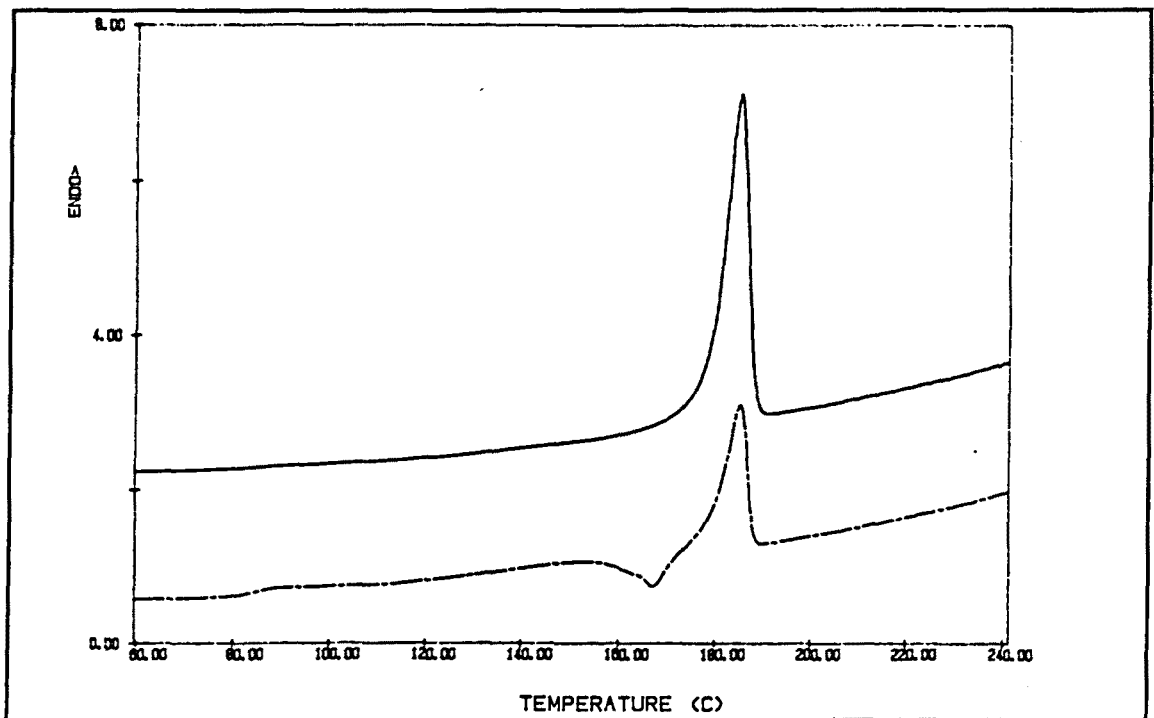


DSC P7DMLT.

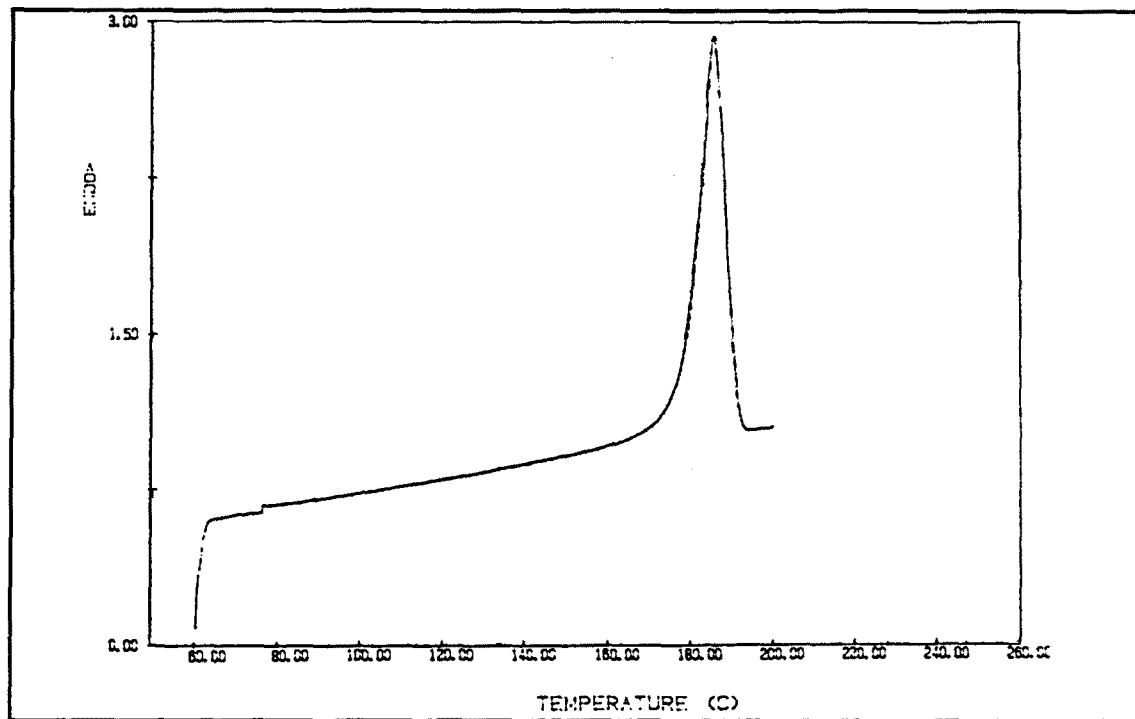
*DSC P8DMLT.**DSC P9DMLT.*



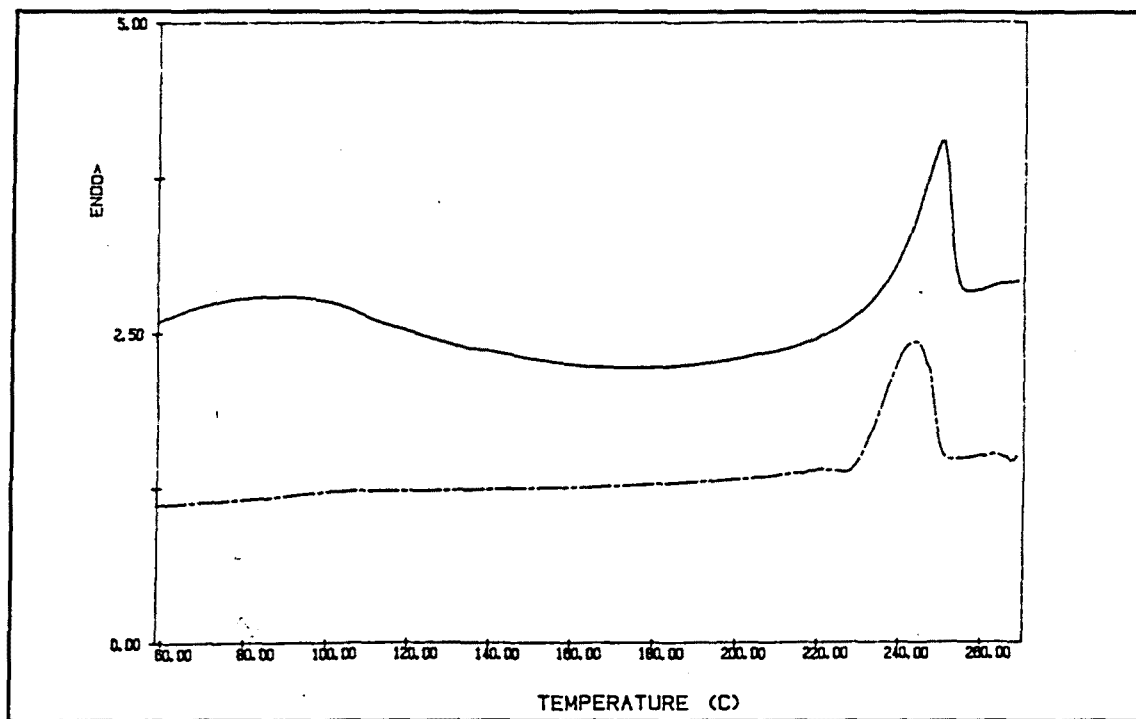
DSC P9DMDT.



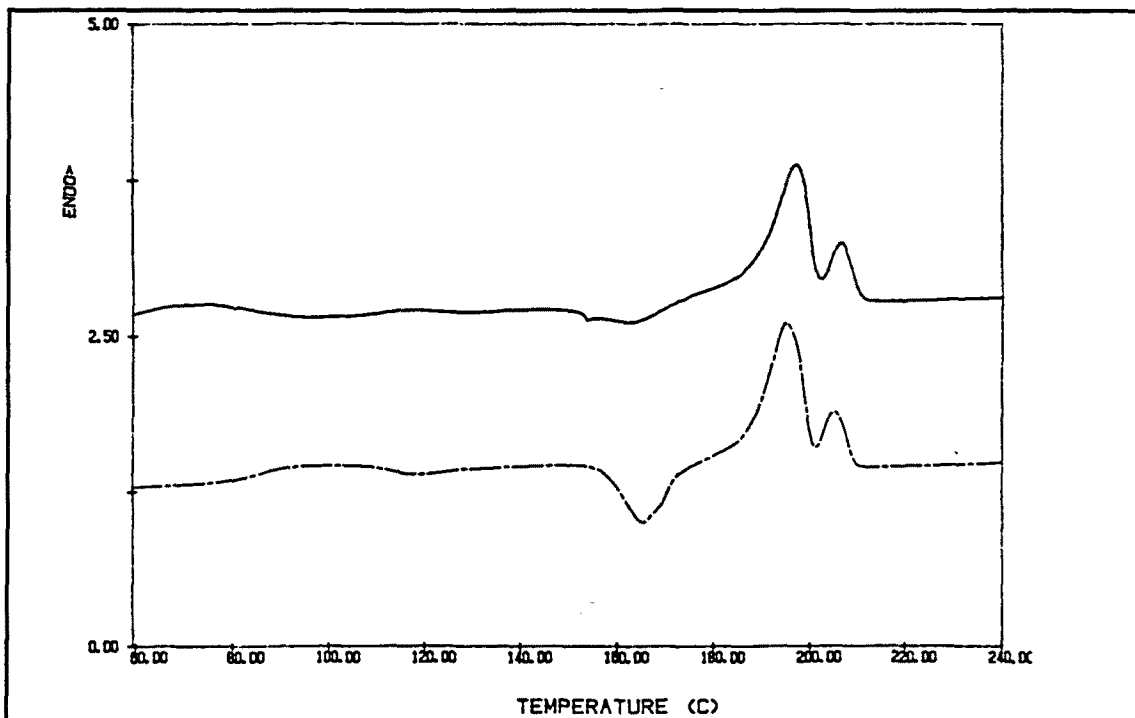
DSC P12DMLT.



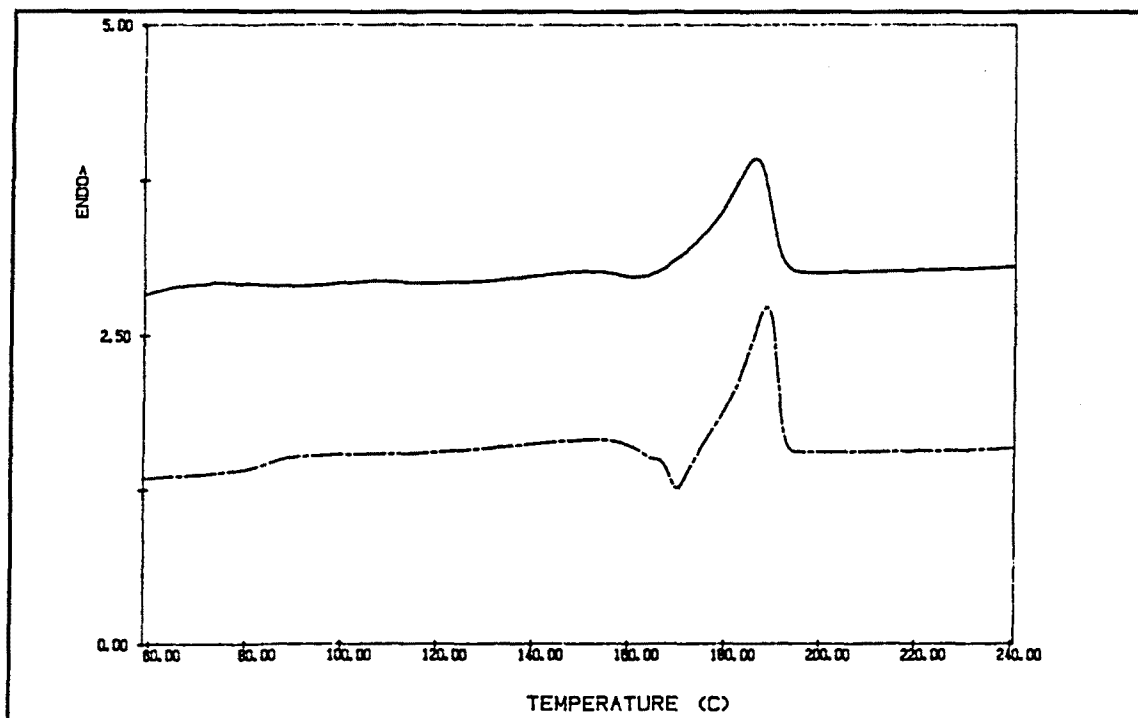
DSC P12DMDT.



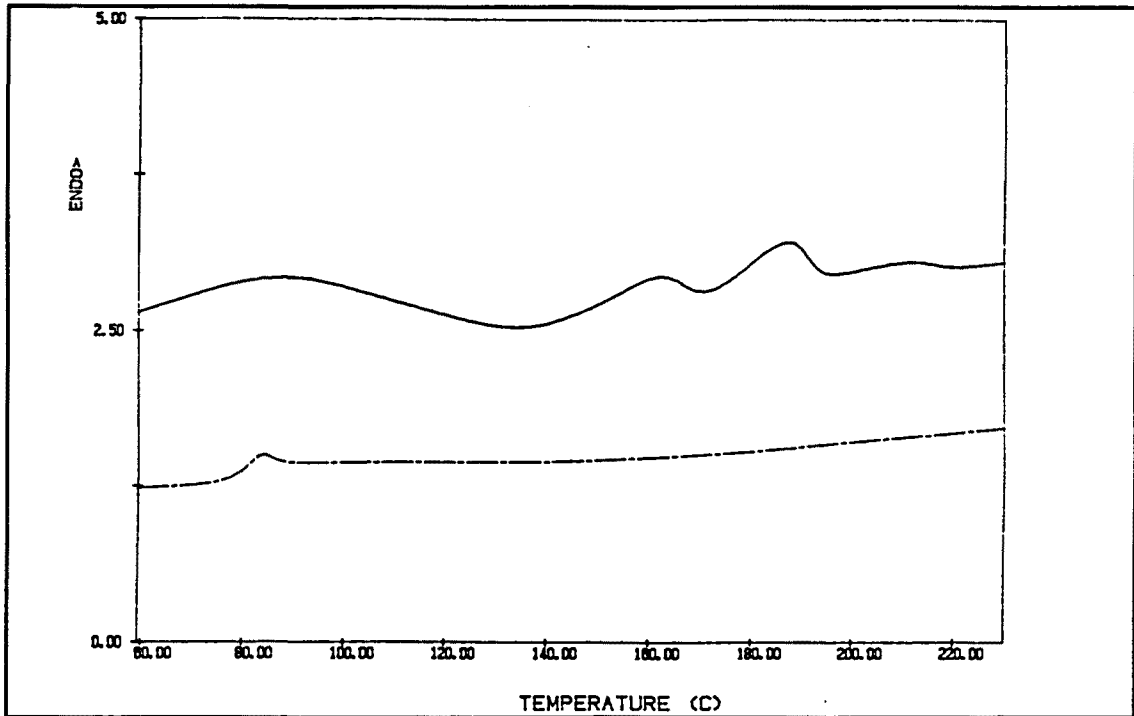
DSC P6DMRT.



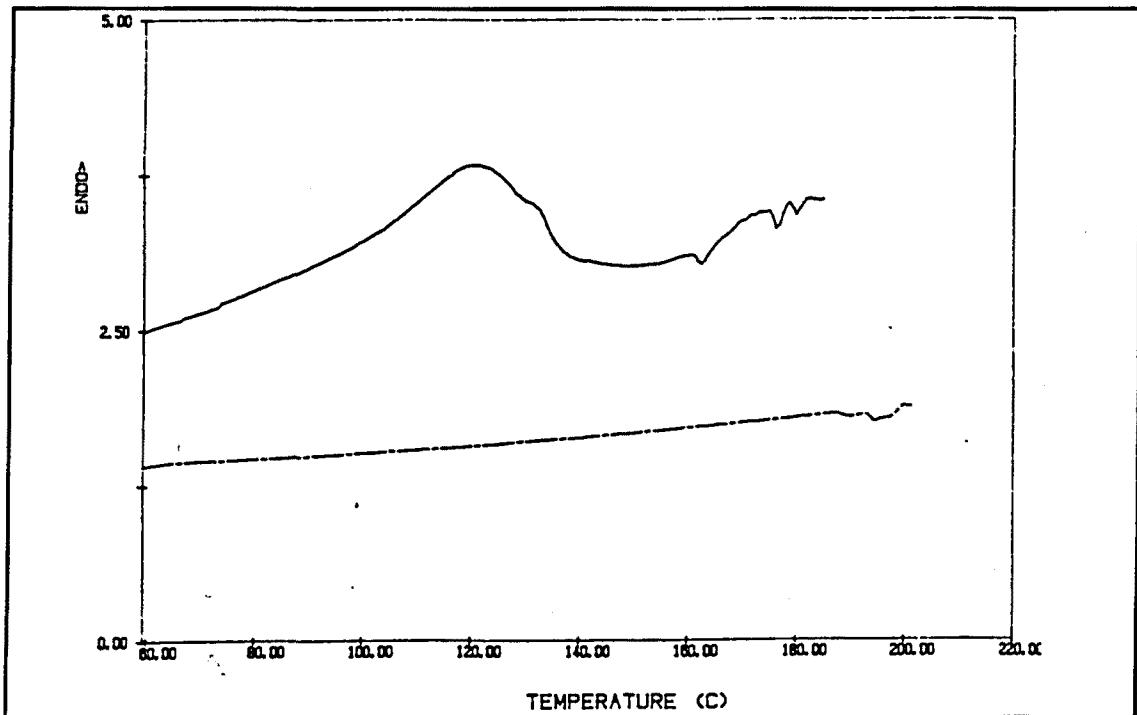
DSC P9DMRT.



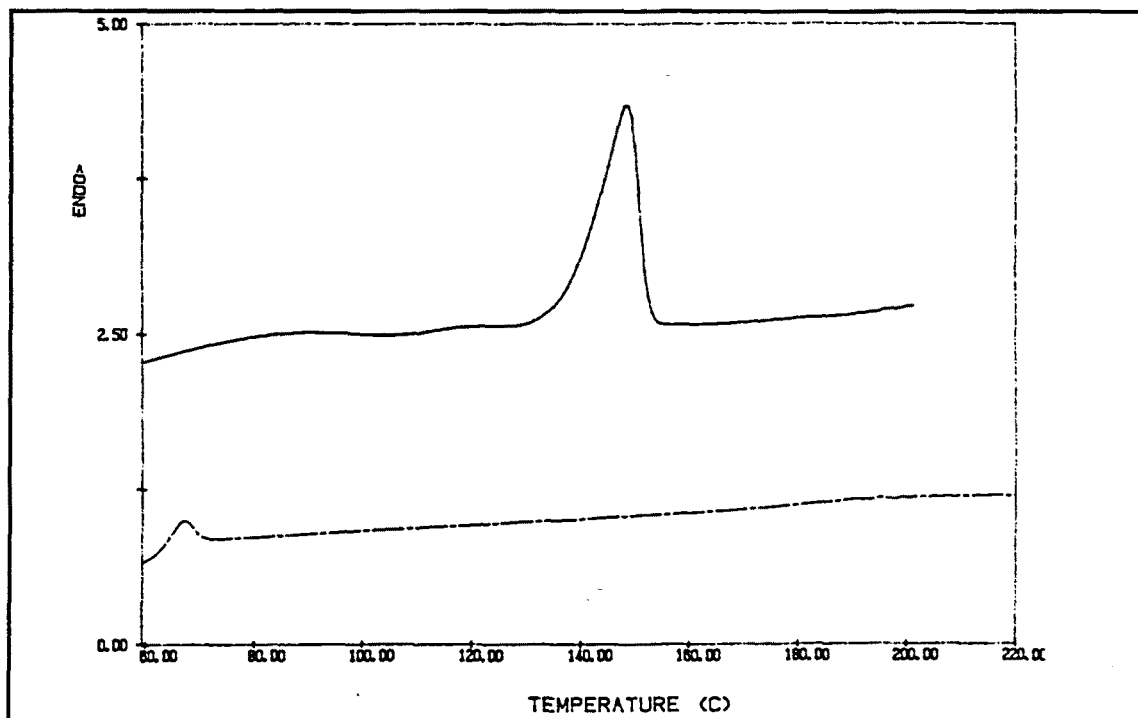
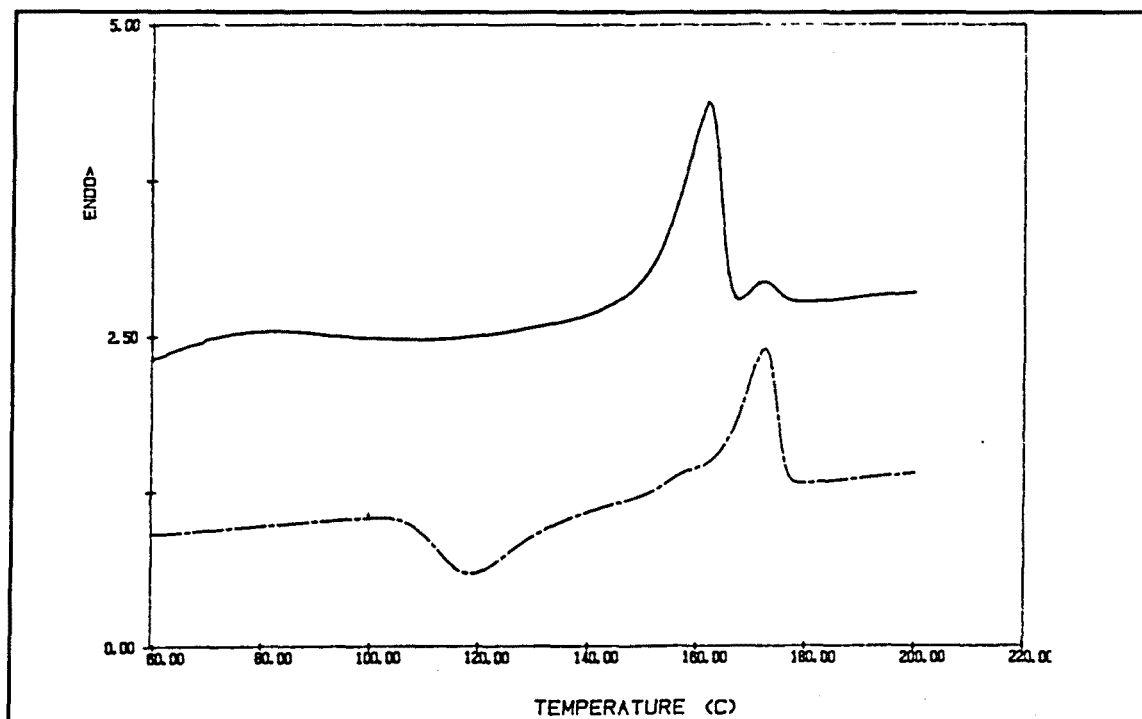
DSC P12DMRT.

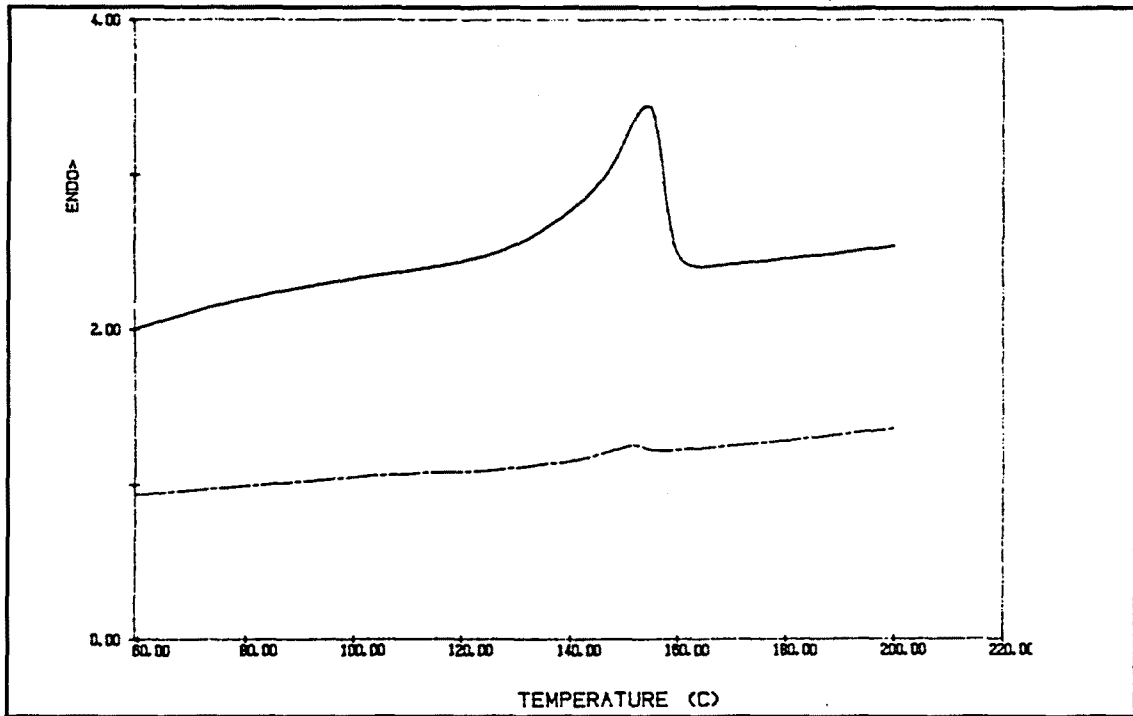


DSC PDMLB4.

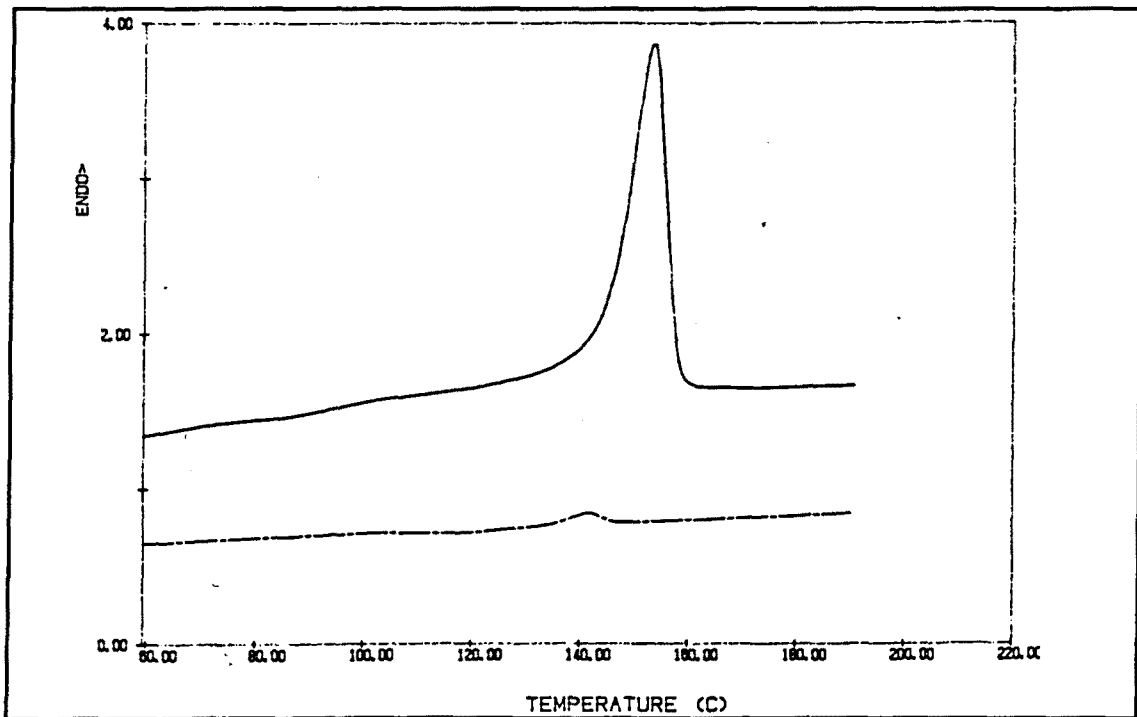


DSC PDMLB5.

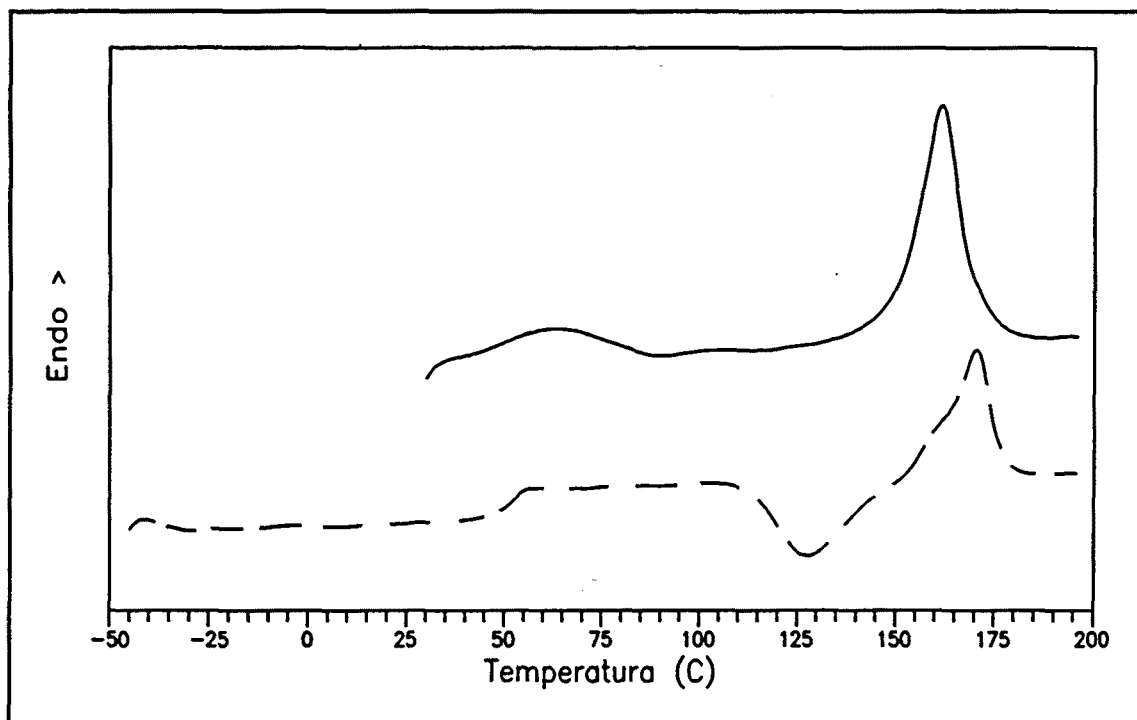
*DSC PDMLB6.**DSC PDMLB8.*



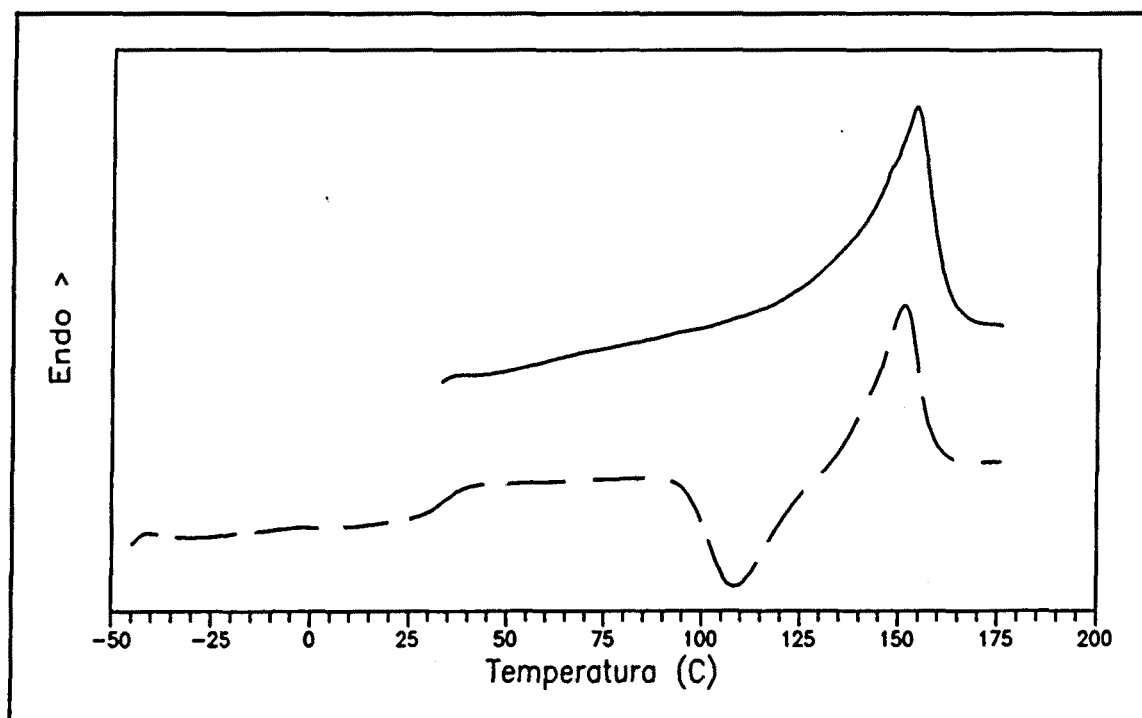
DSC PDMLB10.



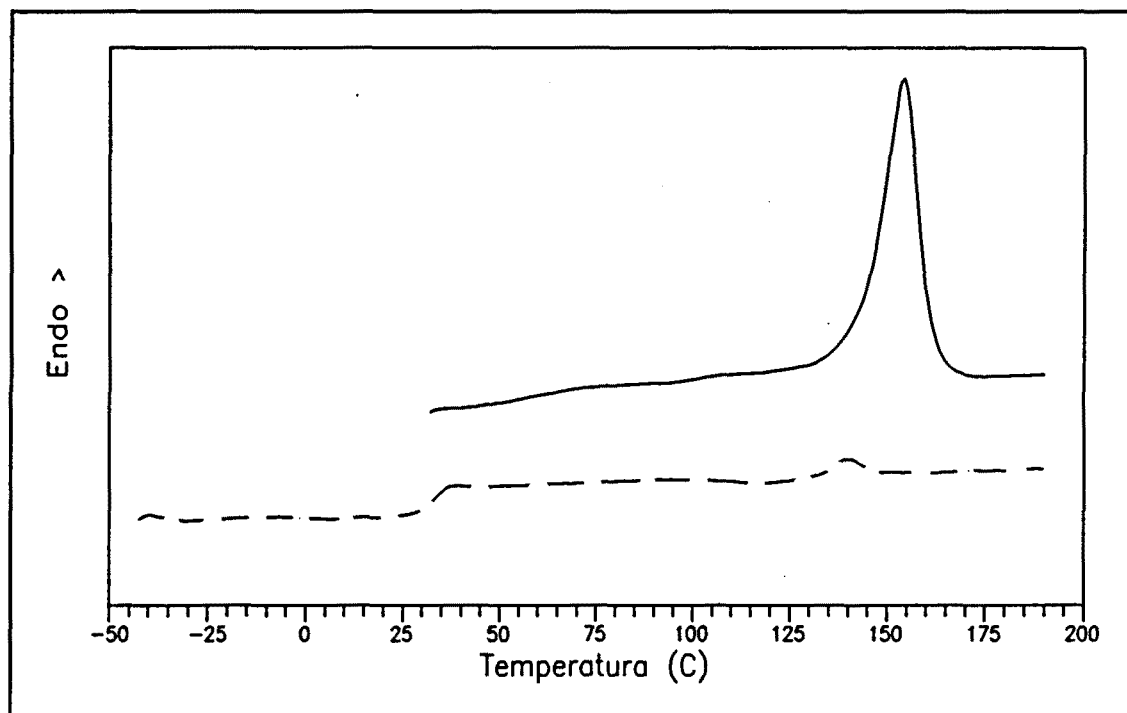
DSC PDMLB12.



DSC de baja temperatura PDMLB8.



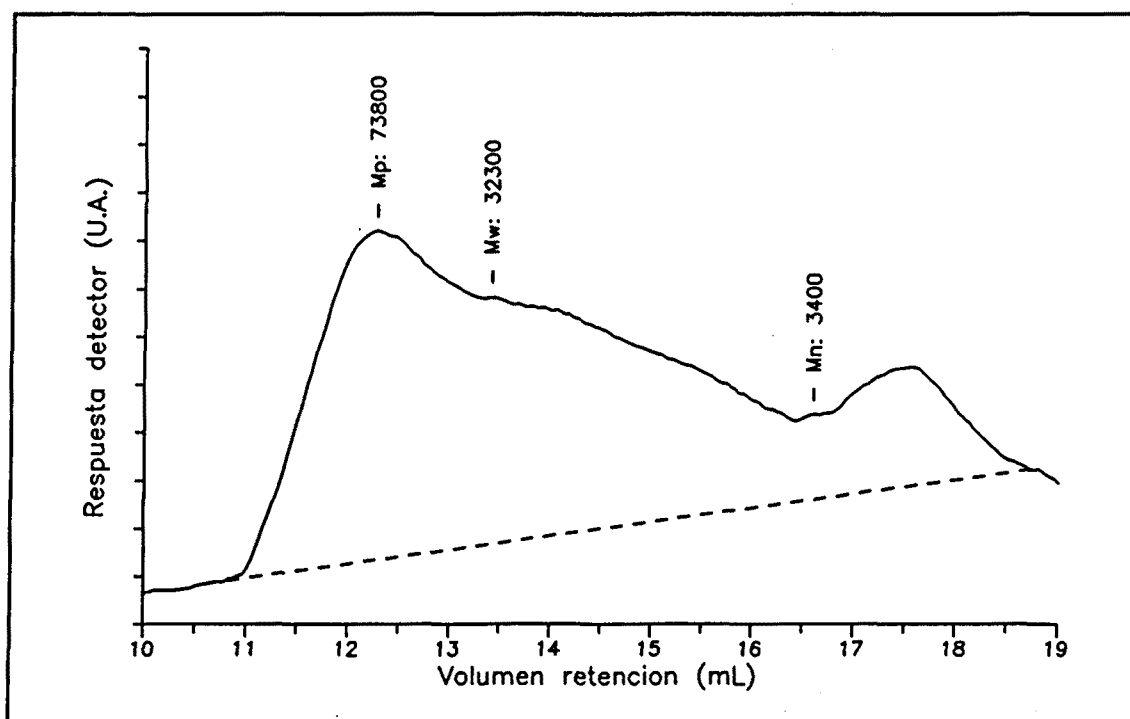
DSC de baja temperatura PDMLB10.



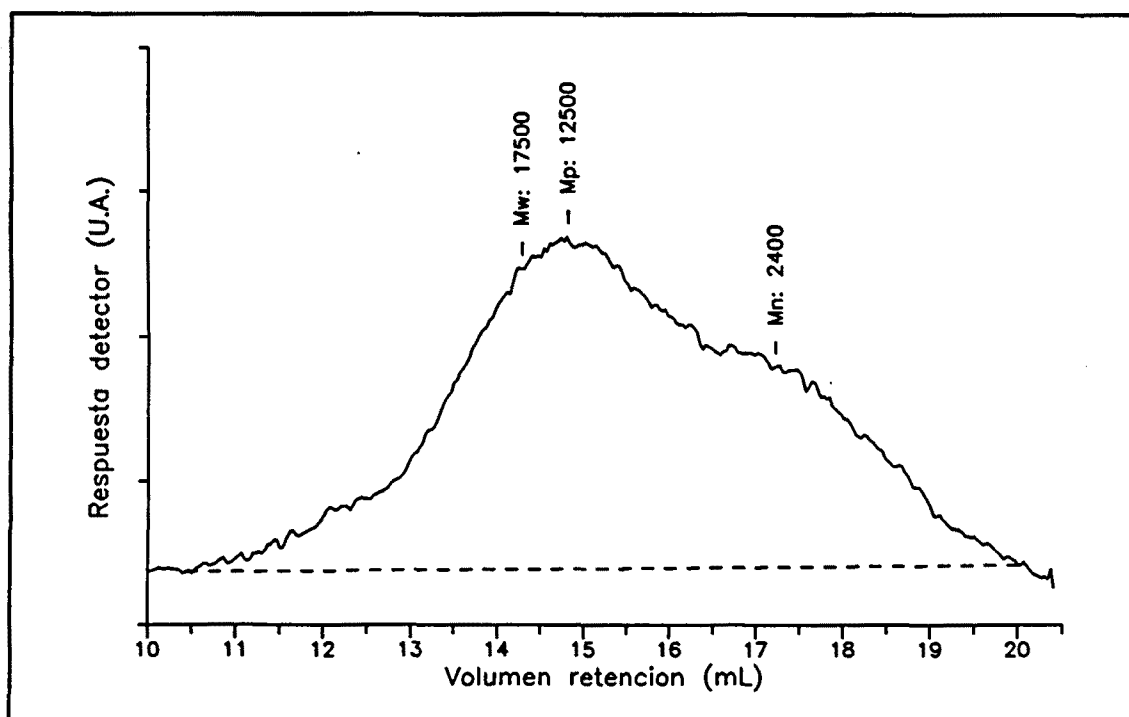
DSC de baja temperatura PDMLB12.

ANEXO 5.

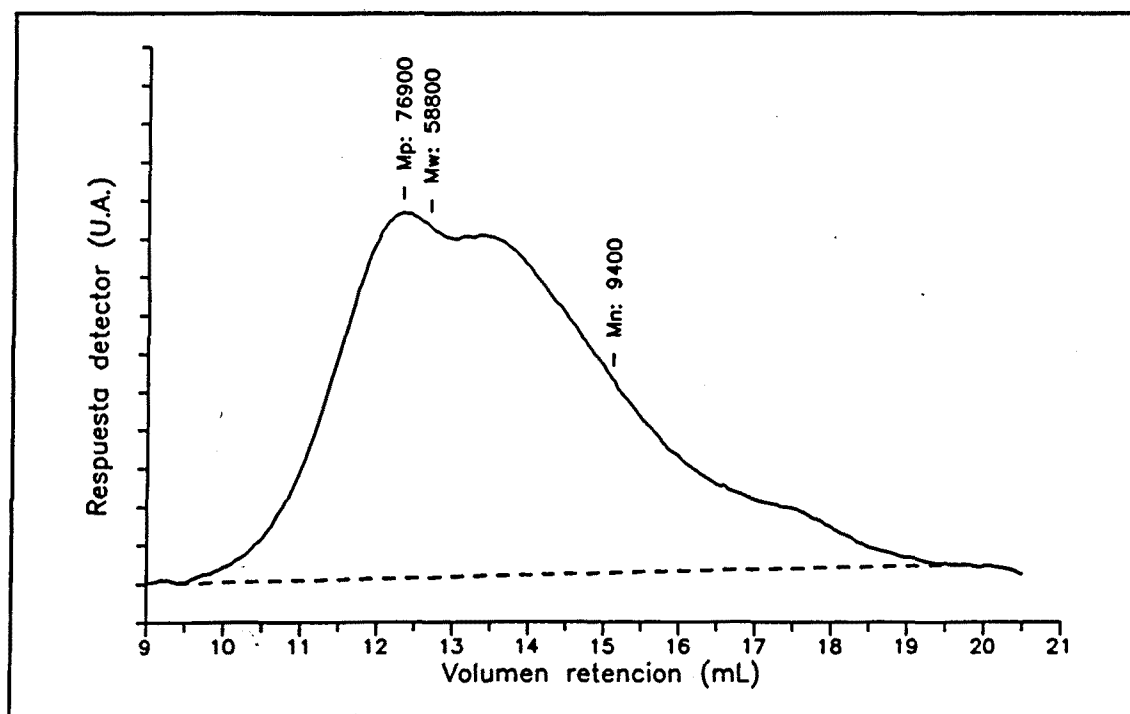
CROMATOGRAMAS DE CROMATOGRAFIA DE PERMEABILIDAD EN GEL (GPC). (Poliamidas PxDMLT)



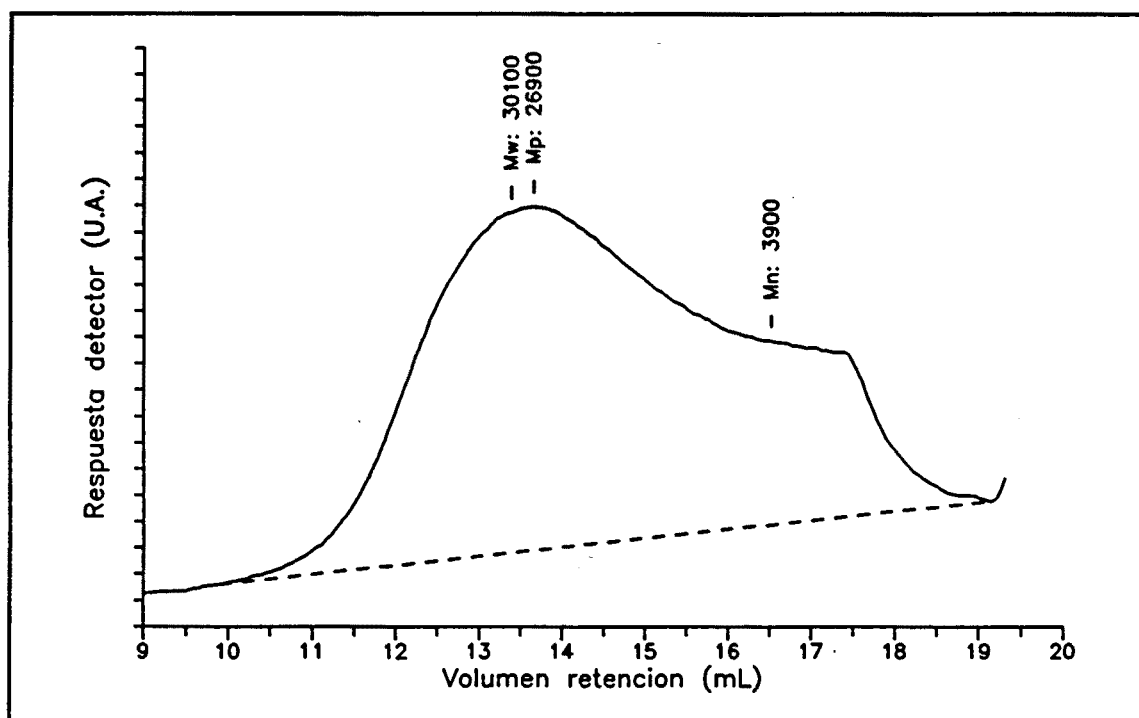
GPC P5DMLT ($[\eta] = 0.75 \text{ dL/g}$).



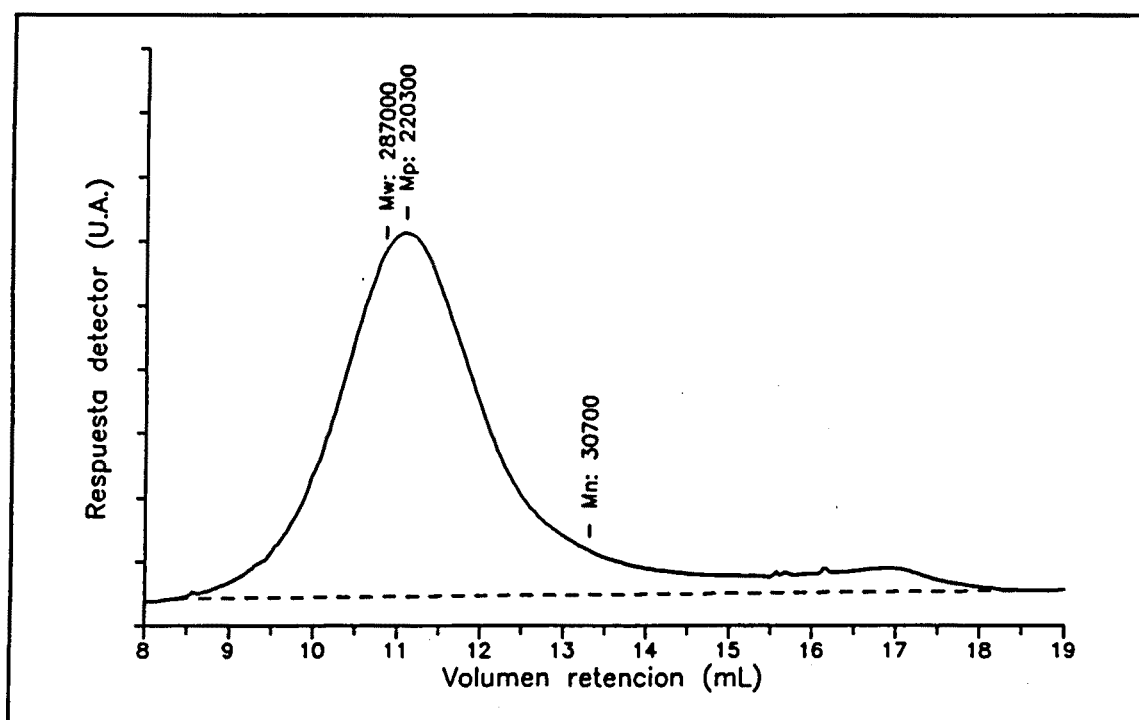
GPC P6DMLT ($[\eta] = 0.55 \text{ dL/g}$).



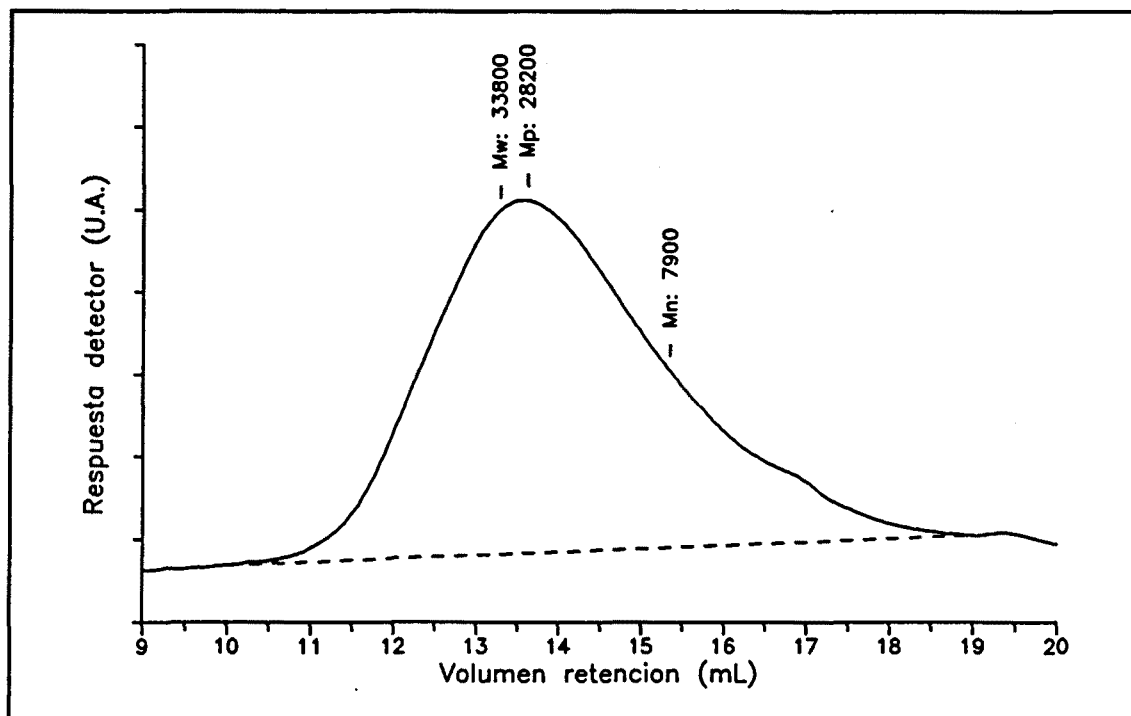
GPC P6DMLT ($[\eta] = 1.55 \text{ dL/g}$).



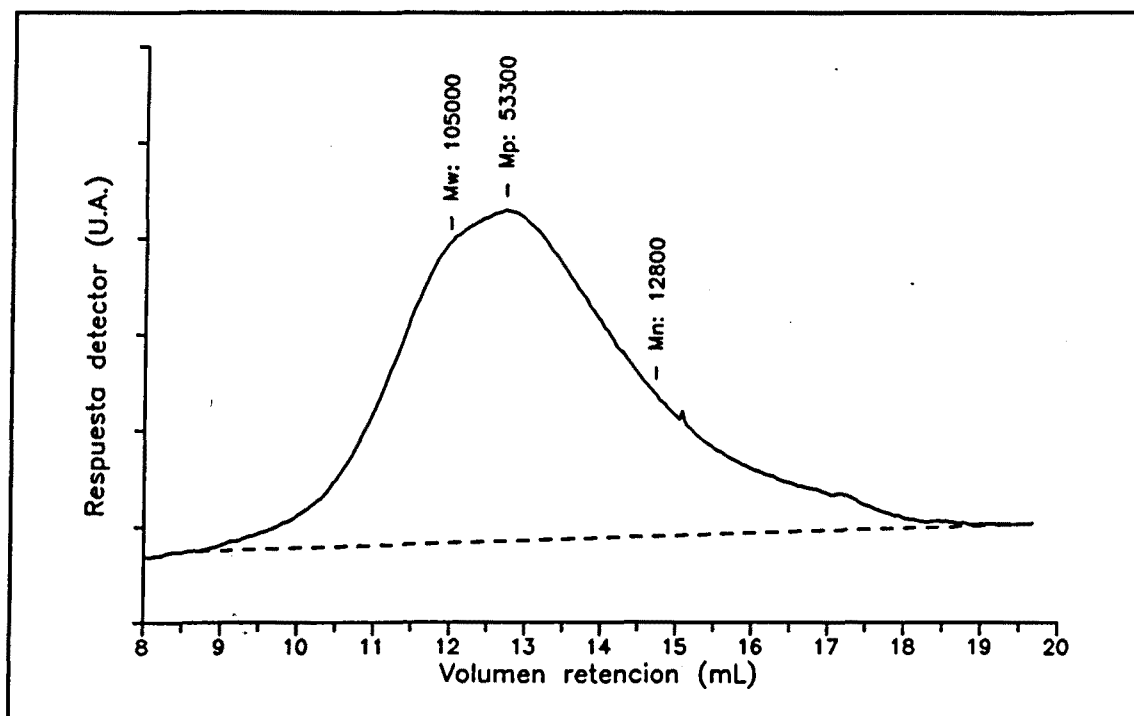
GPC P7DMLT ($[\eta] = 0.65$ dL/g).



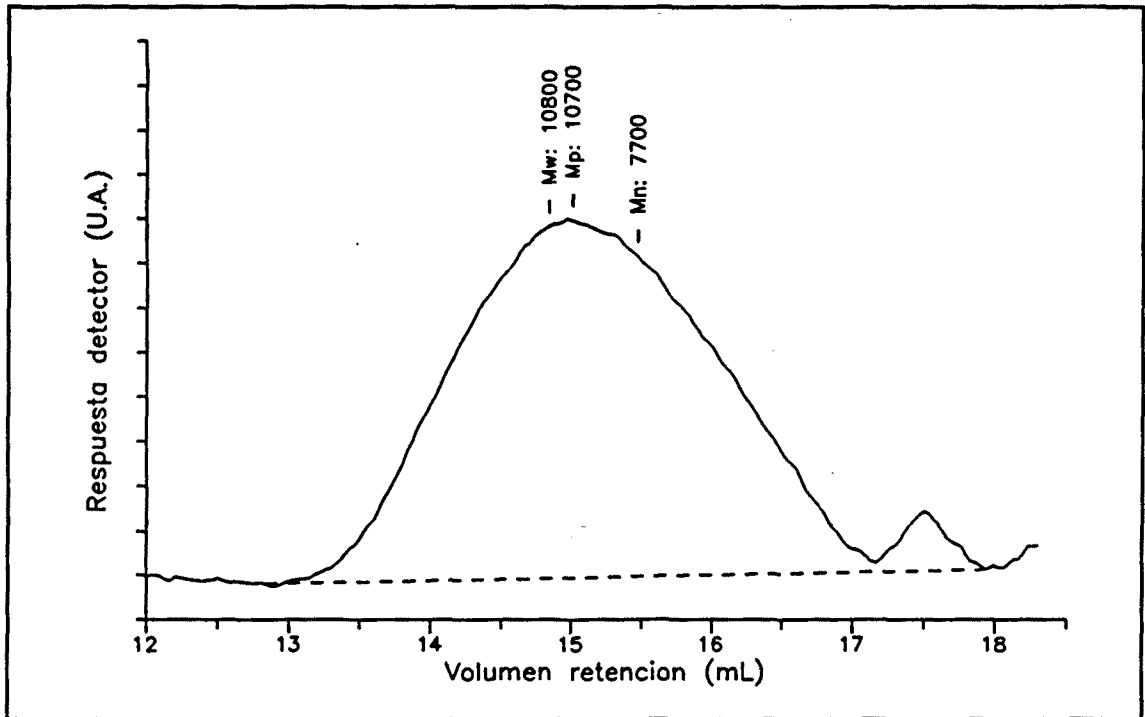
GPC P8DMLT ($[\eta] = 2.30$ dL/g).



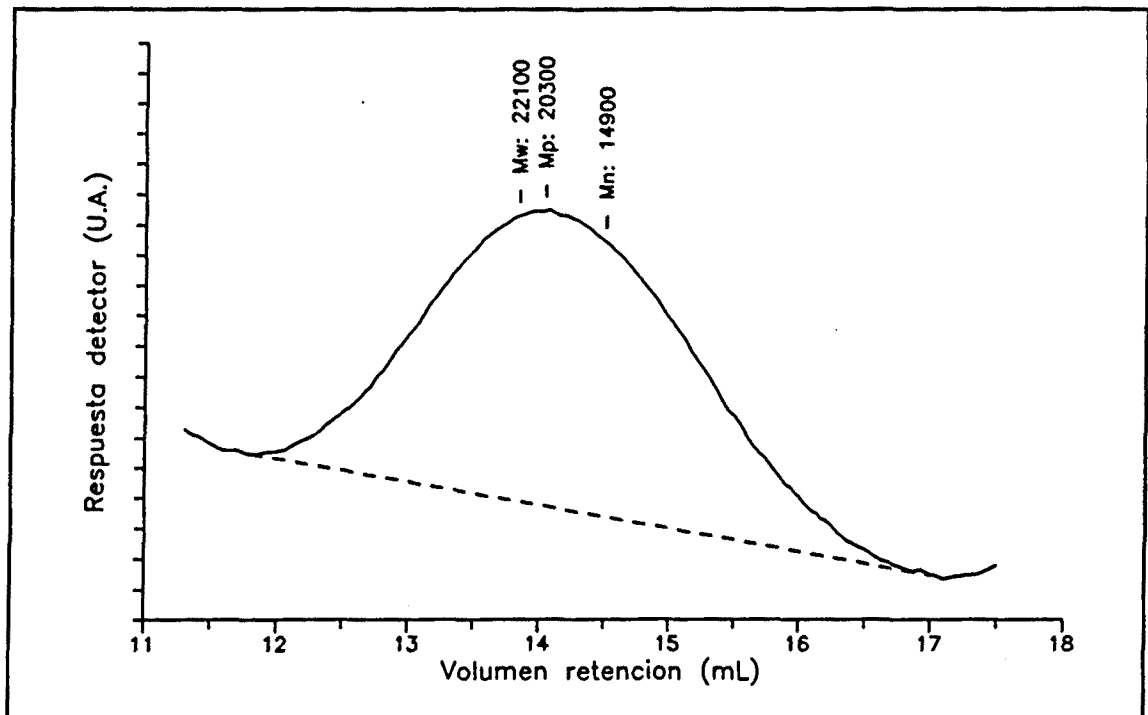
GPC P9DMLT ($[\eta] = 1.08 \text{ dL/g}$).



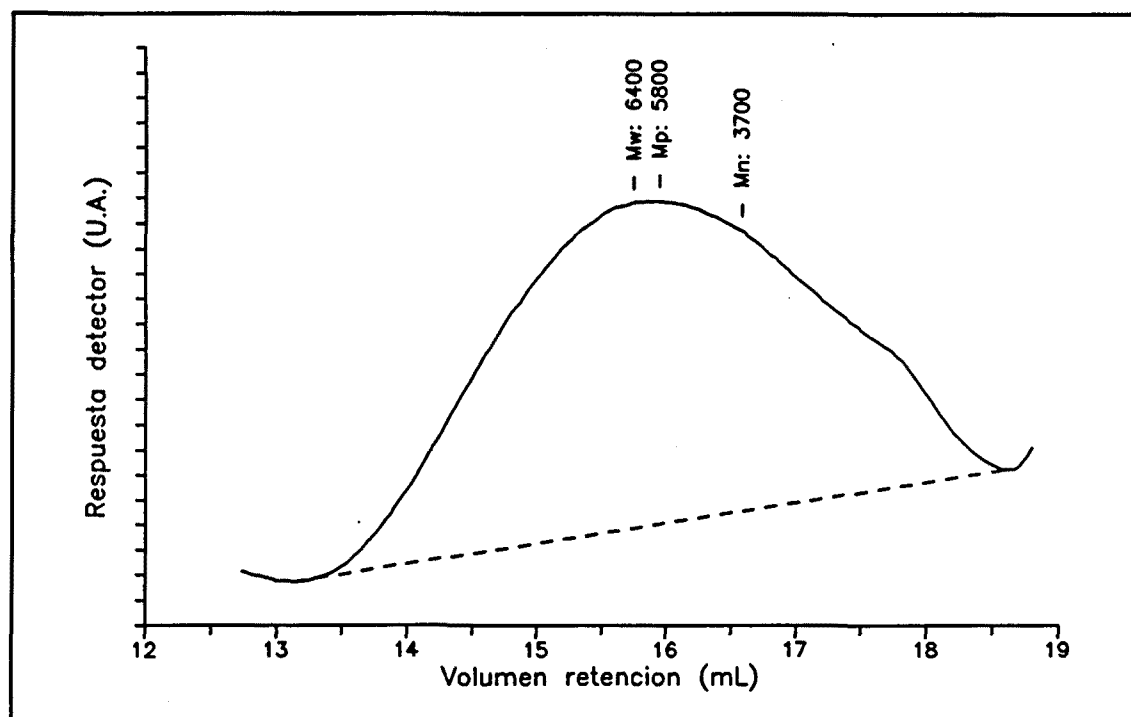
GPC P12DMLT ($[\eta] = 1.73 \text{ dL/g}$).



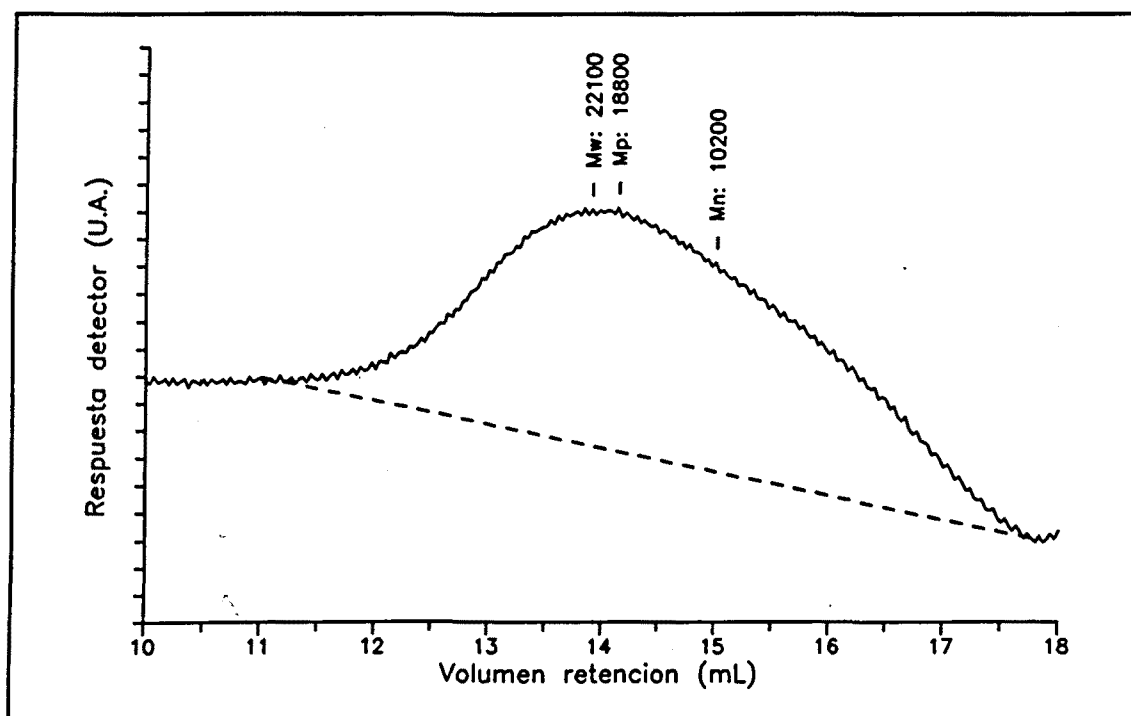
GPC P2DMLT ($[\eta] = 0.63$ dL/g) N-trifluoroacetilada.



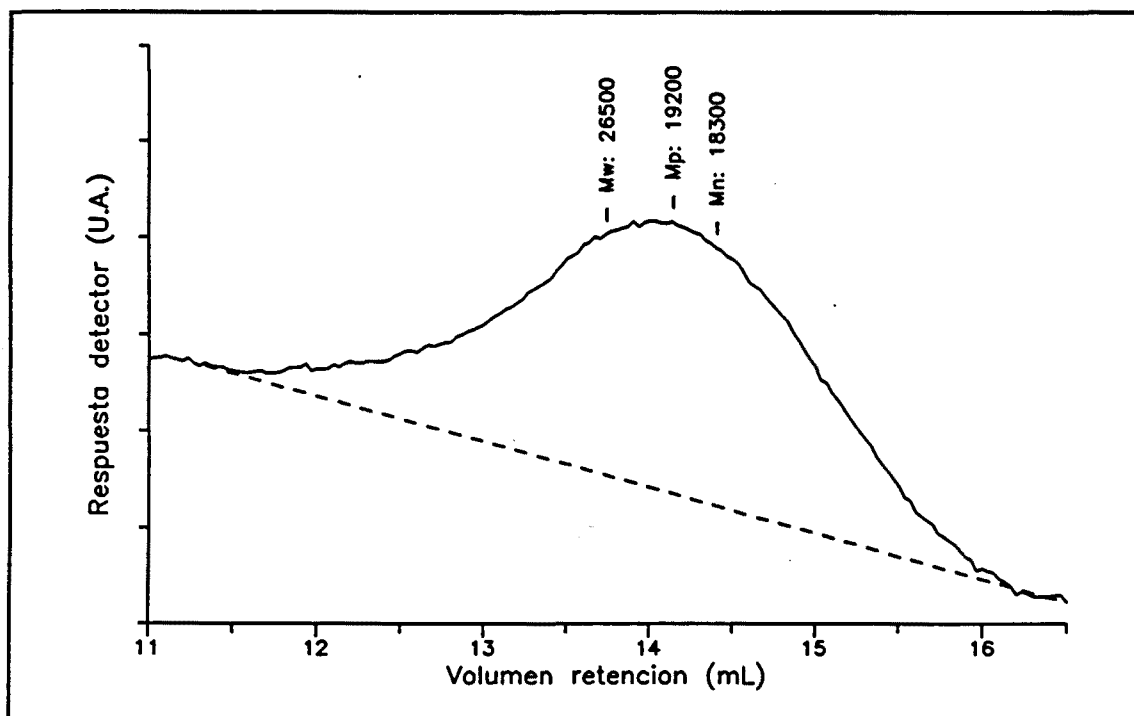
GPC P3DMLT ($[\eta] = 0.69$ dL/g) N-trifluoroacetilada.



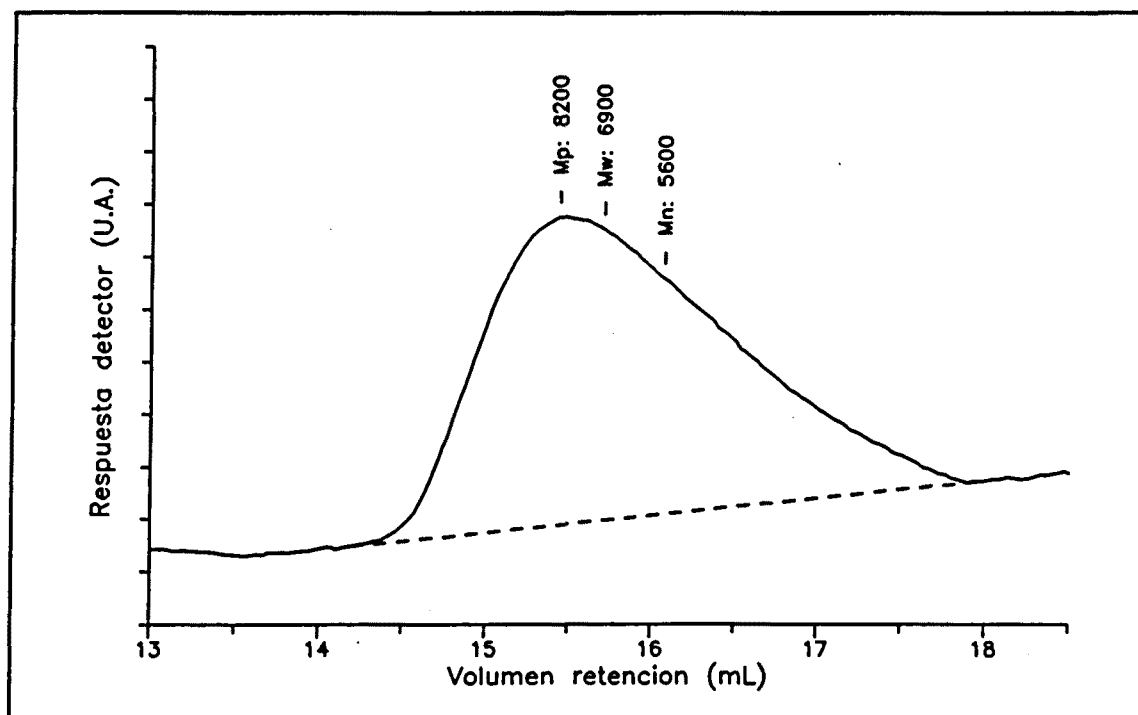
GPC P4DMLT ($[\eta] = 0.61$ dL/g) N-trifluoroacetilada.



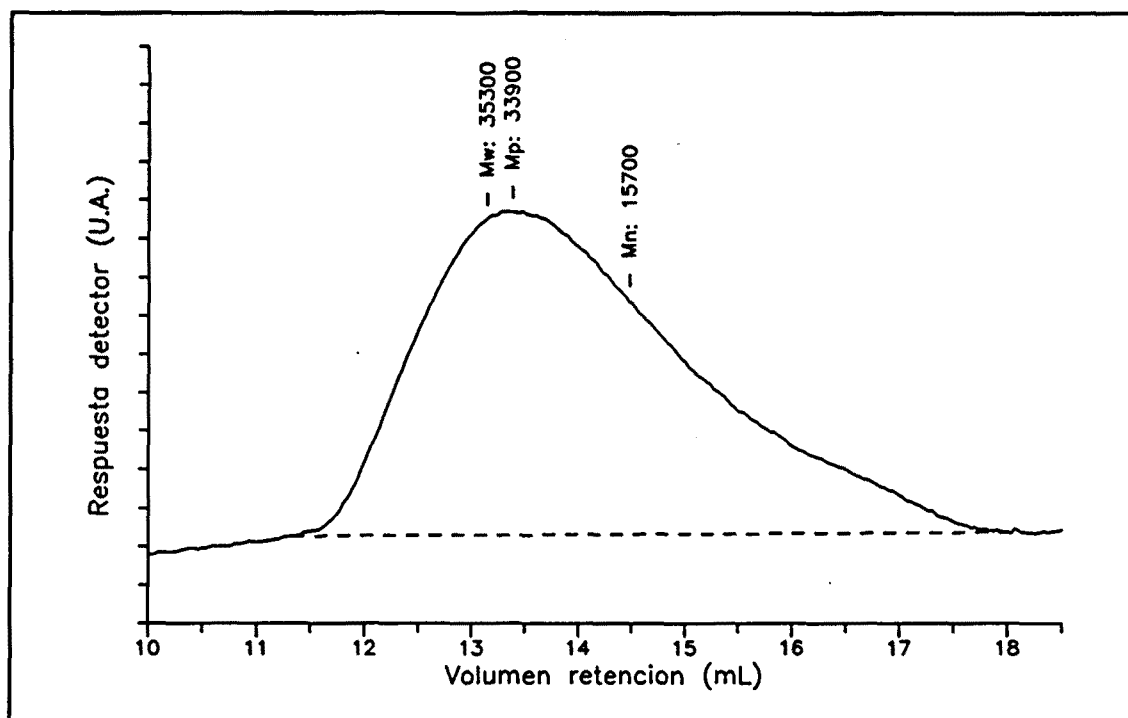
GPC P4DMLT ($[\eta] = 0.75$ dL/g) N-trifluoroacetilada.



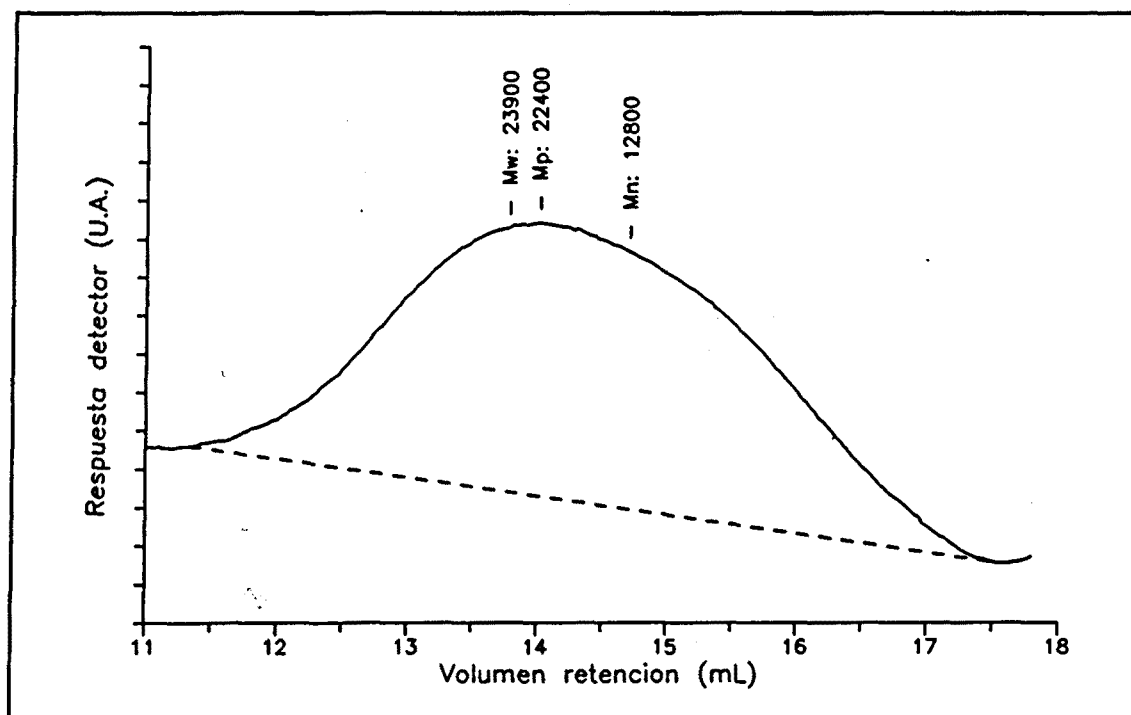
GPC PSDMLT ($[\eta] = 0.75$ dL/g) N-trifluoroacetilada.



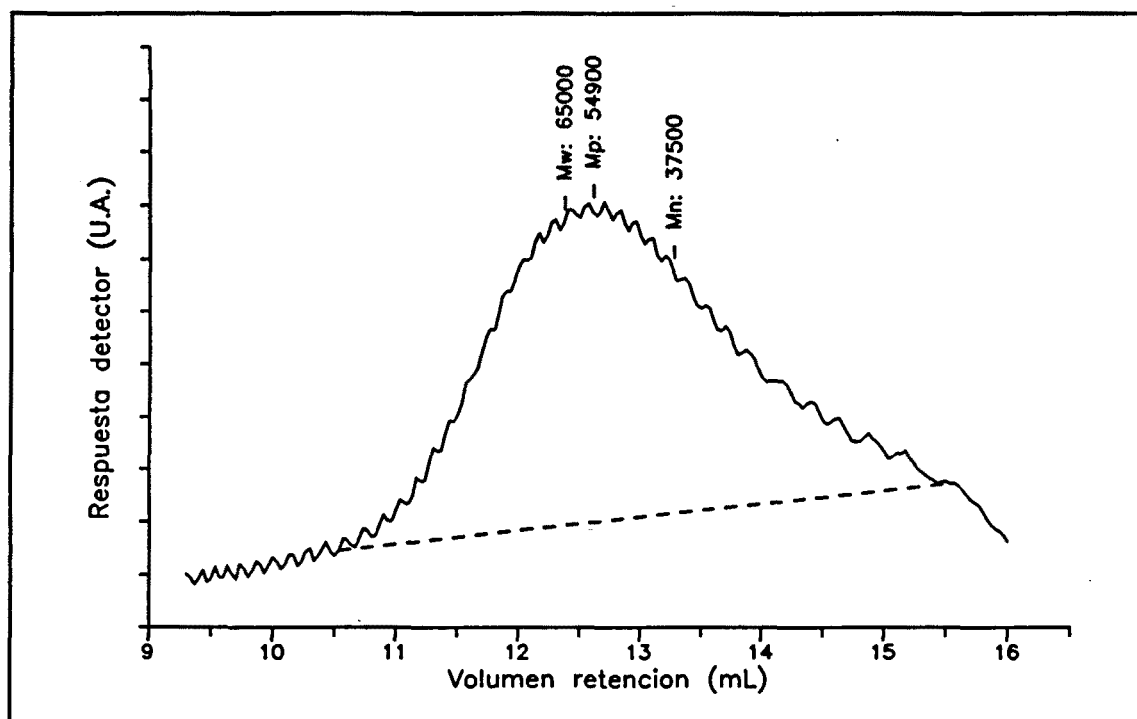
GPC P6DMLT ($[\eta] = 0.55$ dL/g) N-trifluoroacetilada.



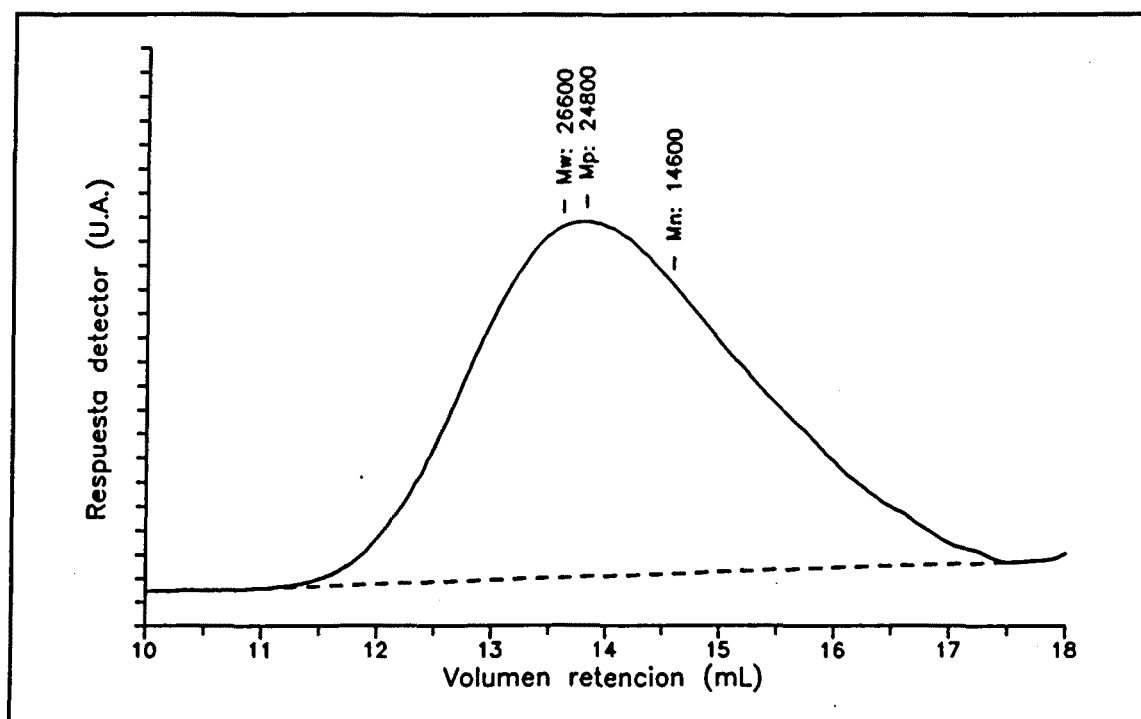
GPC P6DMLT ($[\eta] = 1.55$ dL/g) N-trifluoroacetilada.



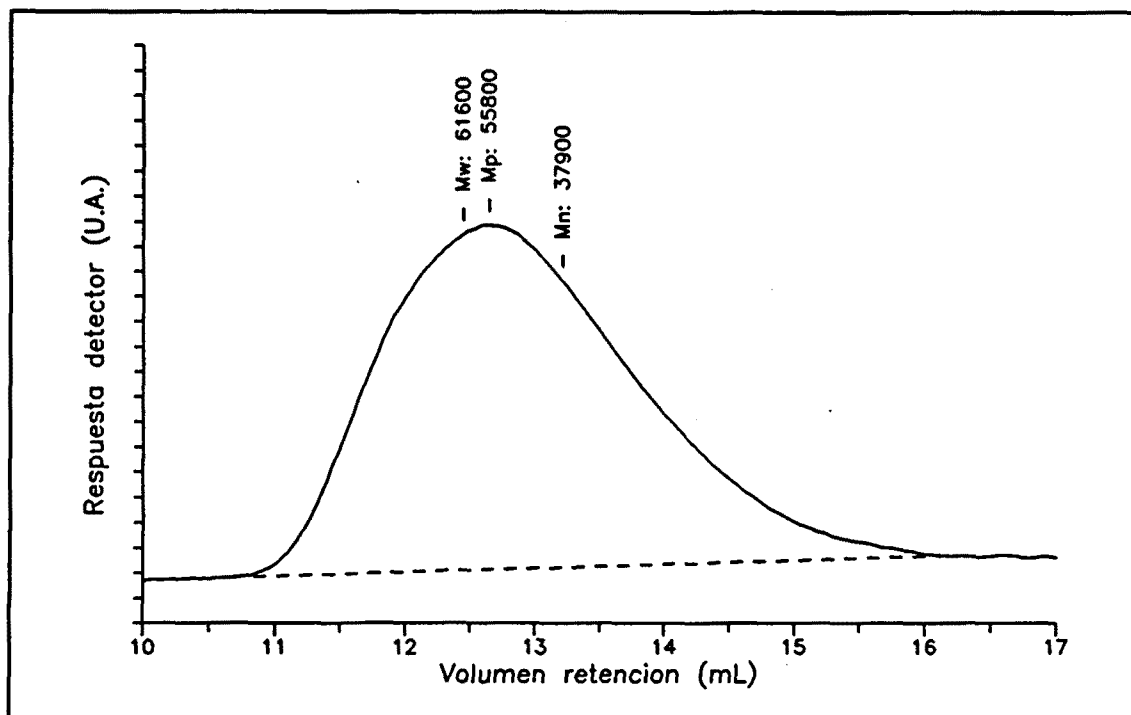
GPC P7DMLT ($[\eta] = 0.65$ dL/g) N-trifluoroacetilada.



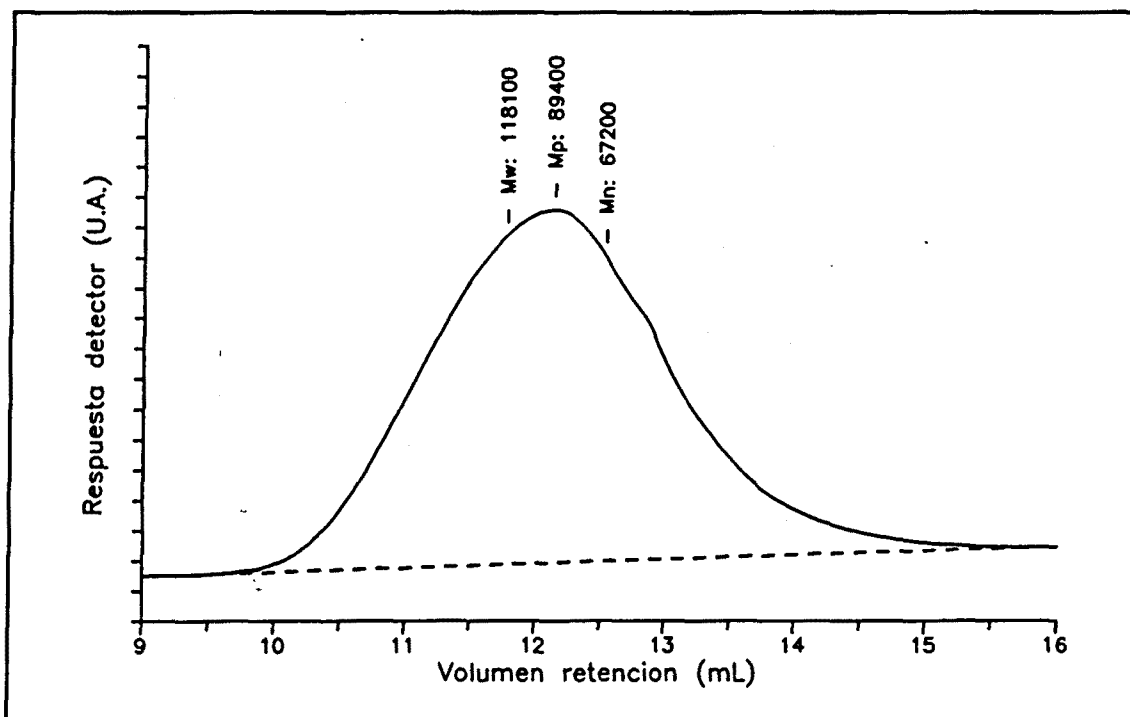
GPC P8DMLT ($[\eta] = 2.30$ dL/g) N-trifluoroacetilada.



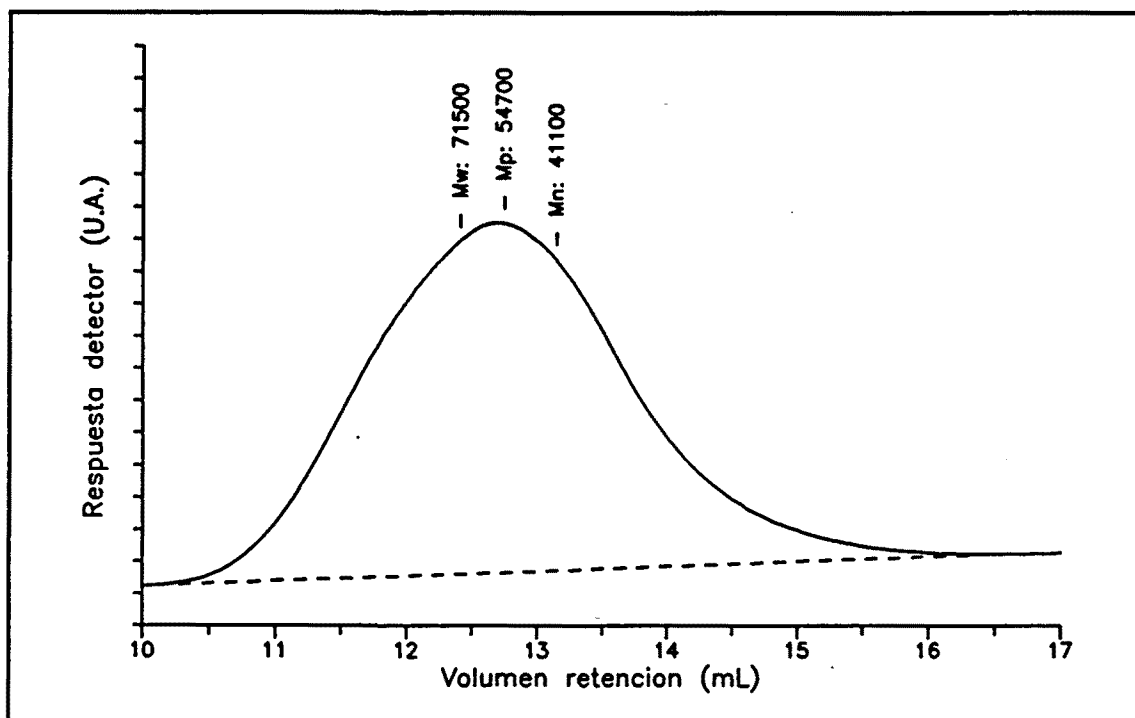
GPC P9DMLT ($[\eta] = 1.08$ dL/g) N-trifluoroacetilada.



GPC P12DMLT ($[\eta] = 1.73 \text{ dL/g}$) N-trifluoroacetilada.



GPC Poliamida 6 ($M = 35000 \text{ g/mol}$) N-trifluoroacetilada.

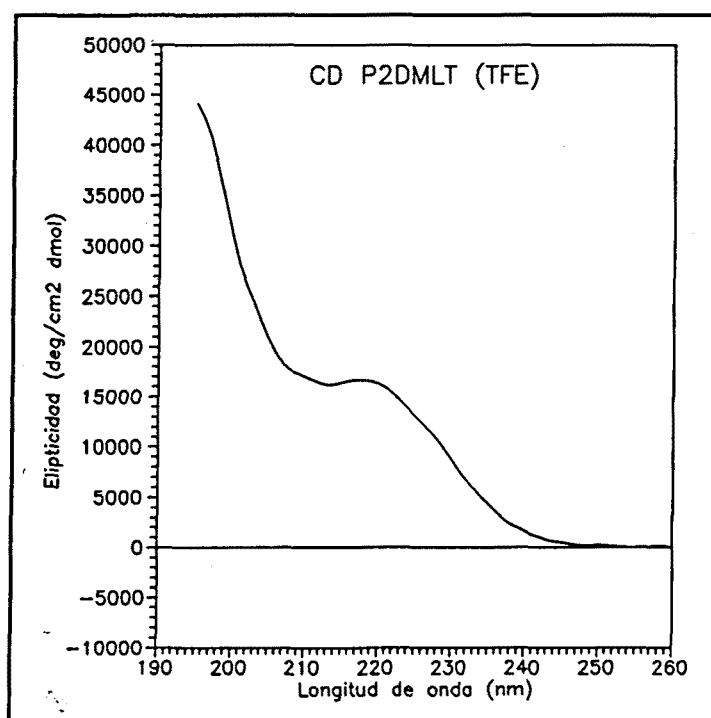


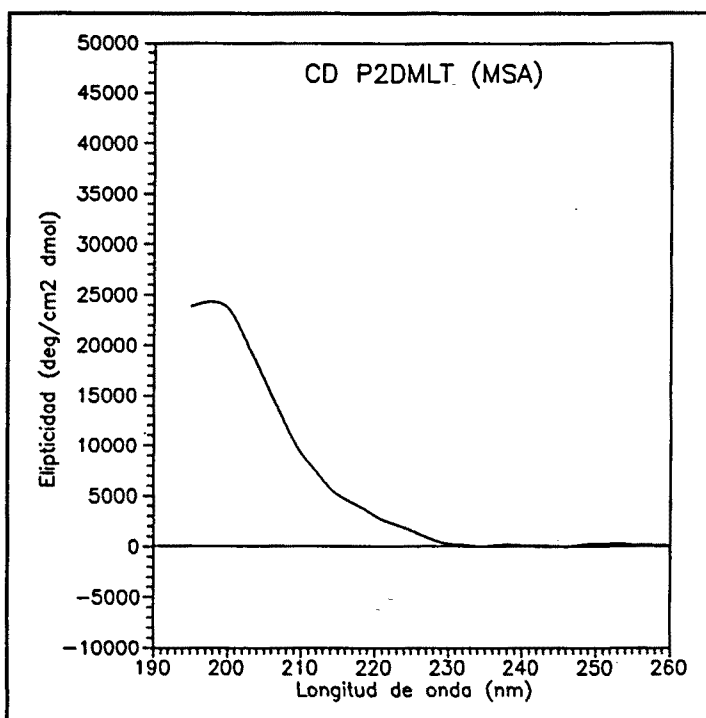
GPC Poliamida 6 ($M = 16000$ g/mol) N-trifluoroacetilada.

ANEXO 6.

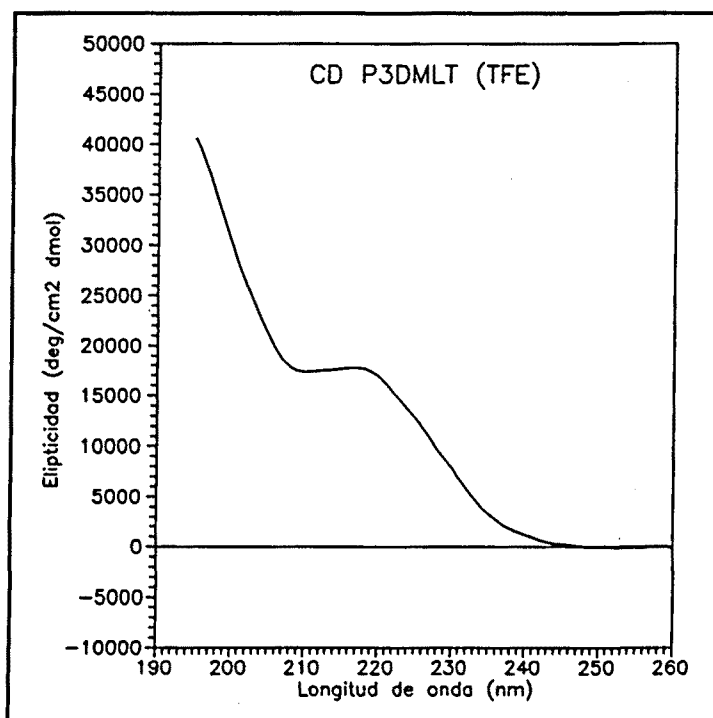
ESPECTROS DE DICROISMO CIRCULAR (CD).

(Poliamidas PxDMLT, PxDMDT y PDMLBy)

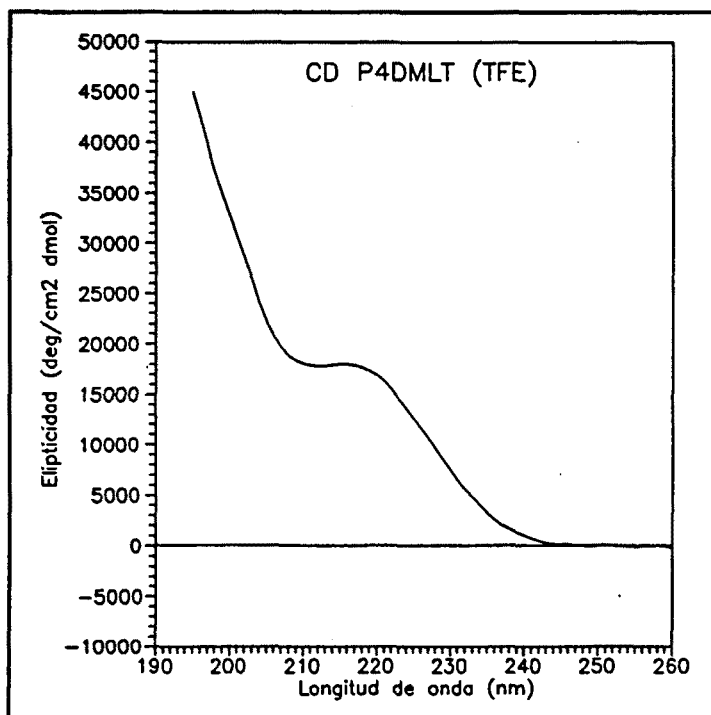
*CD P2DMLT en trifluoroetanol.*



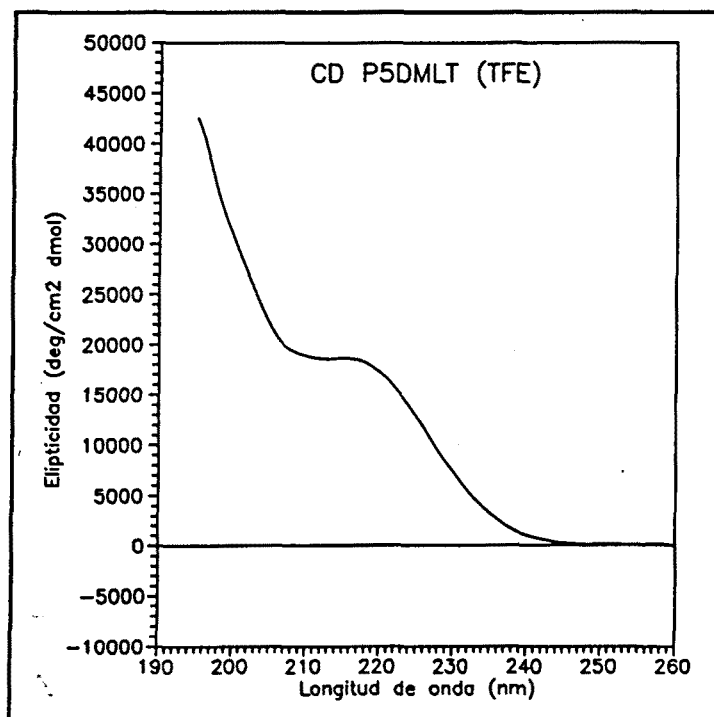
CD P2DMLT en ácido metanosulfónico.



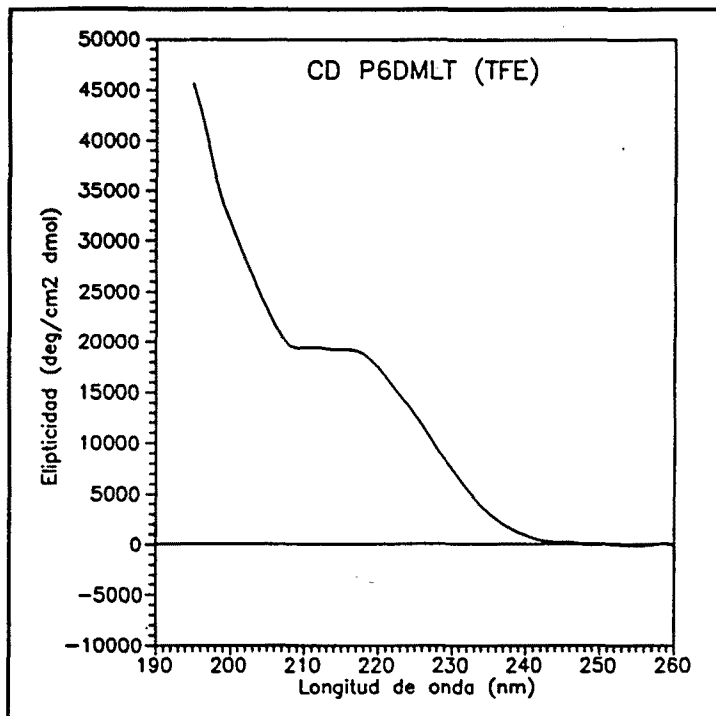
CD P3DMLT en trifluoroetanol.



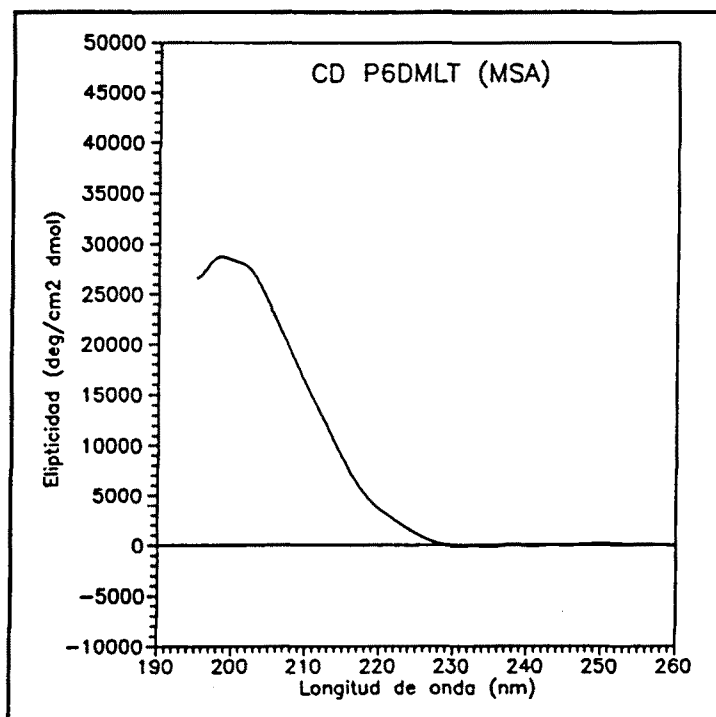
CD P4DMLT en trifluoroetanol.



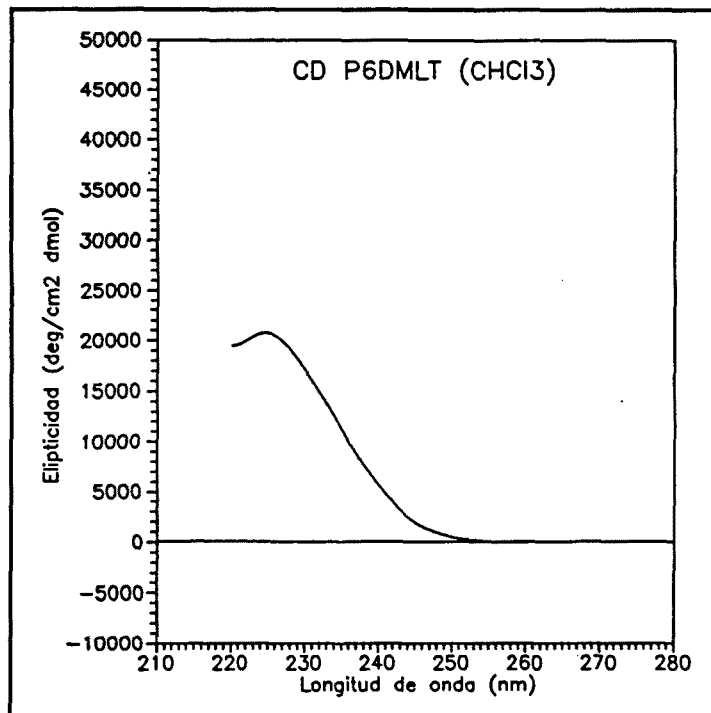
CD P5DMLT en trifluoroetanol.



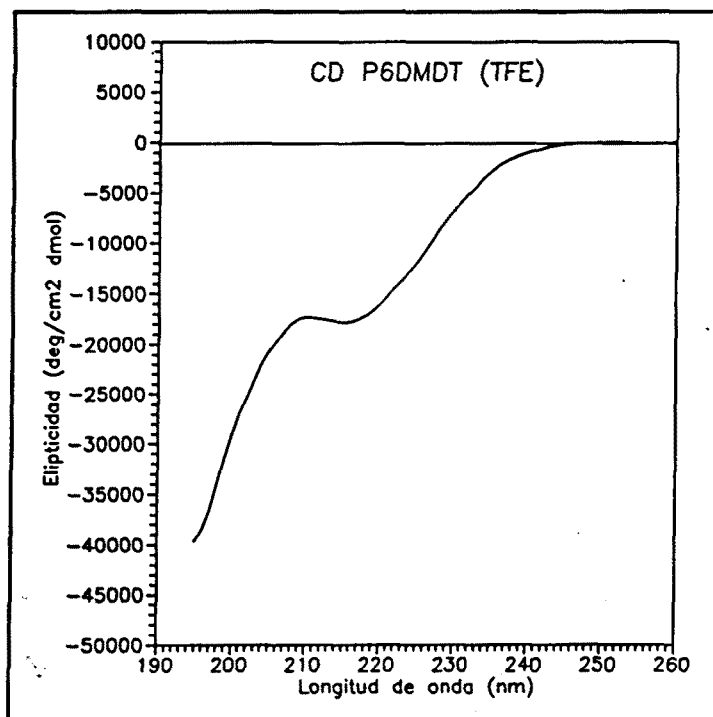
CD P6DMLT en trifluoroetanol.



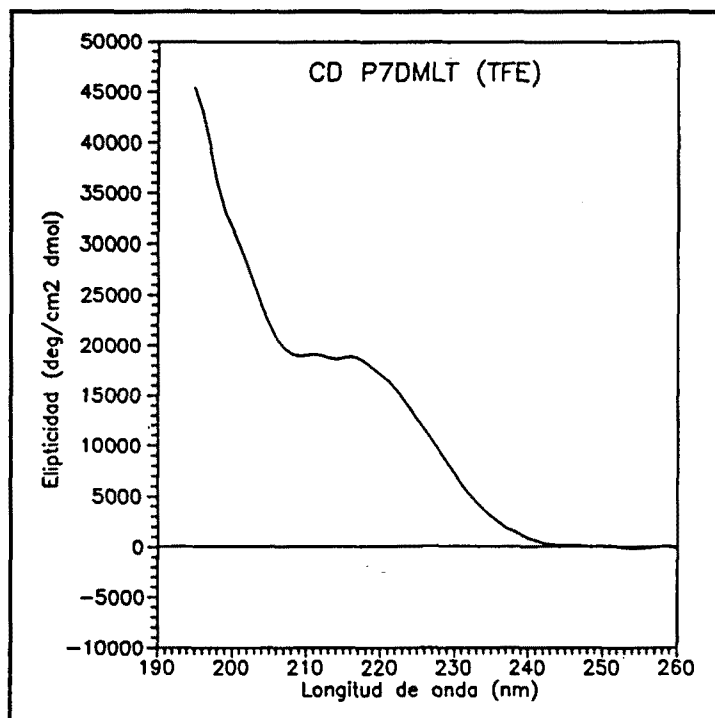
CD P6DMLT en ácido metanosulfónico.



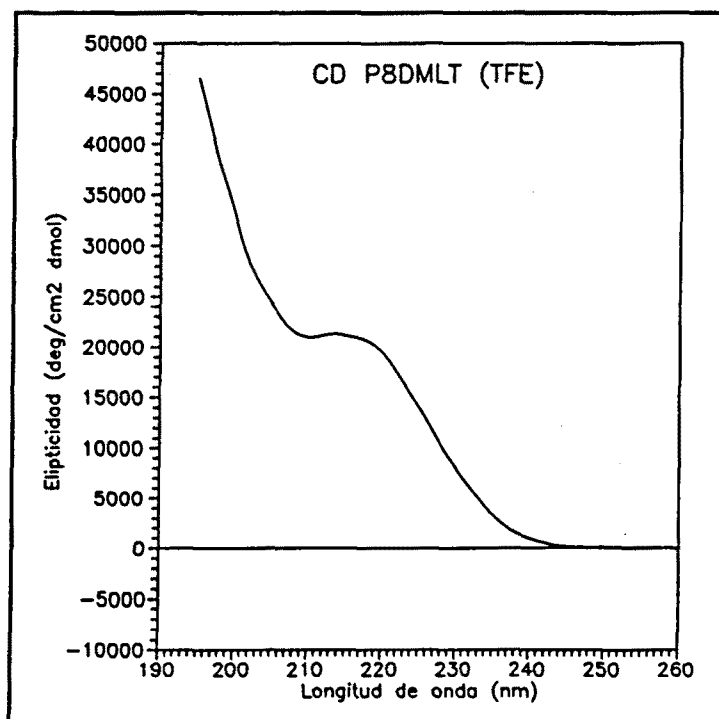
CD P6DMLT en cloroformo.



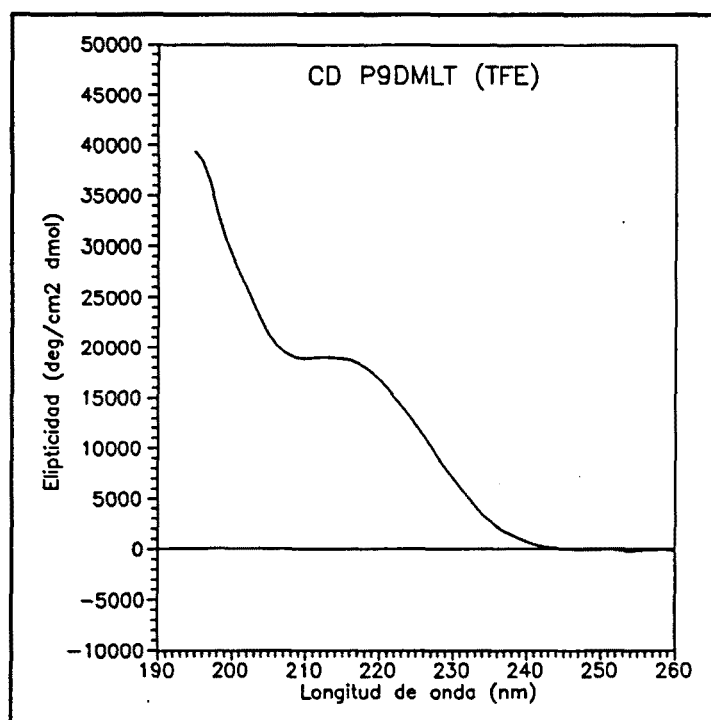
CD P6DMDT en trifluoroetanol.



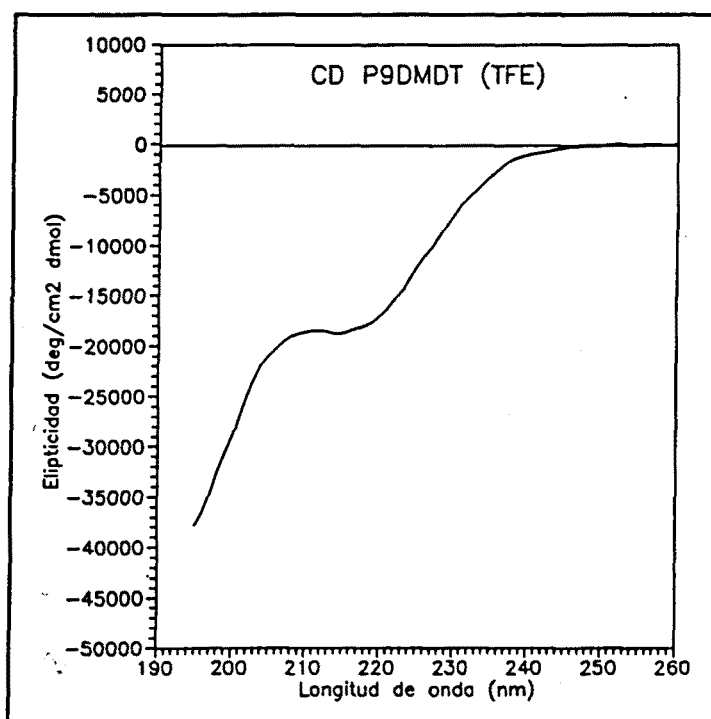
CD P7DMLT en trifluoroetanol.



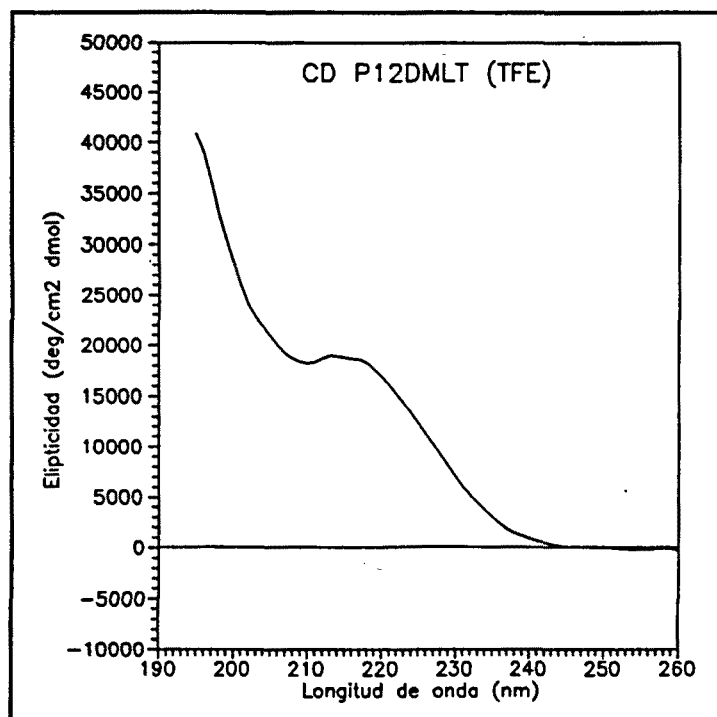
CD P8DMLT en trifluoroetanol.



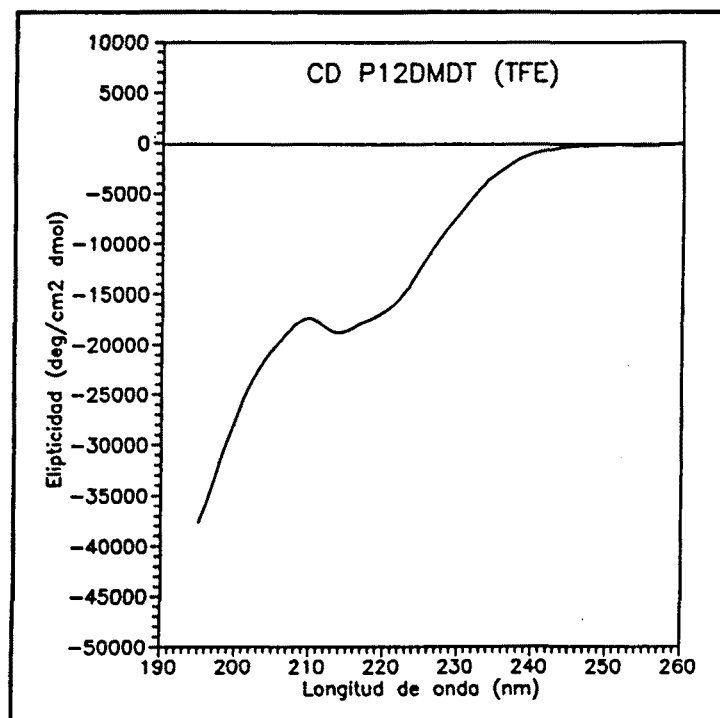
CD P9DMLT en trifluoroetanol.



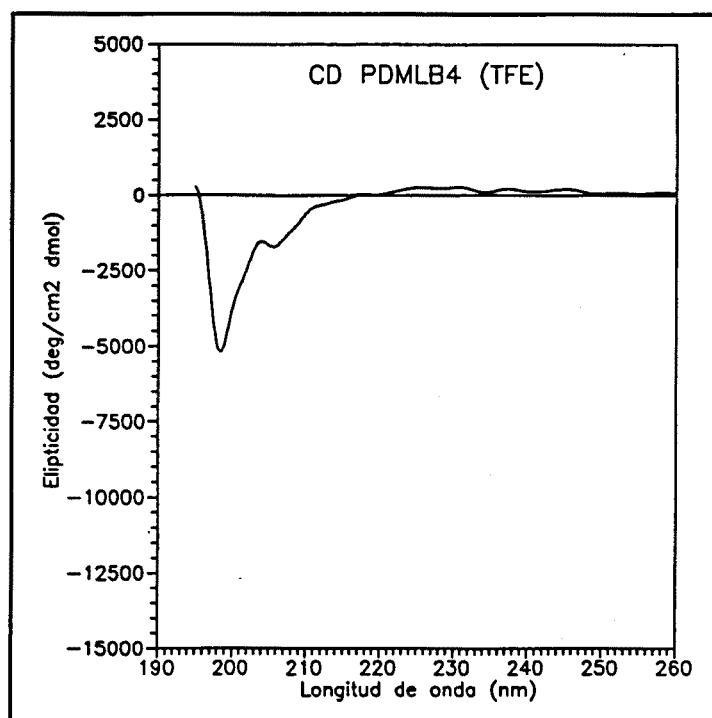
CD P9DMDT en trifluoroetanol.



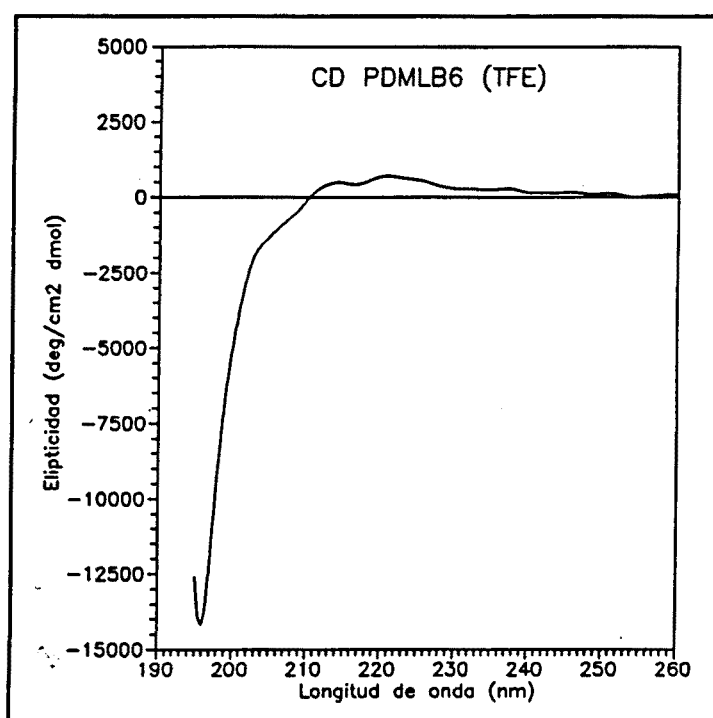
CD P12DMLT en trifluoroetanol.



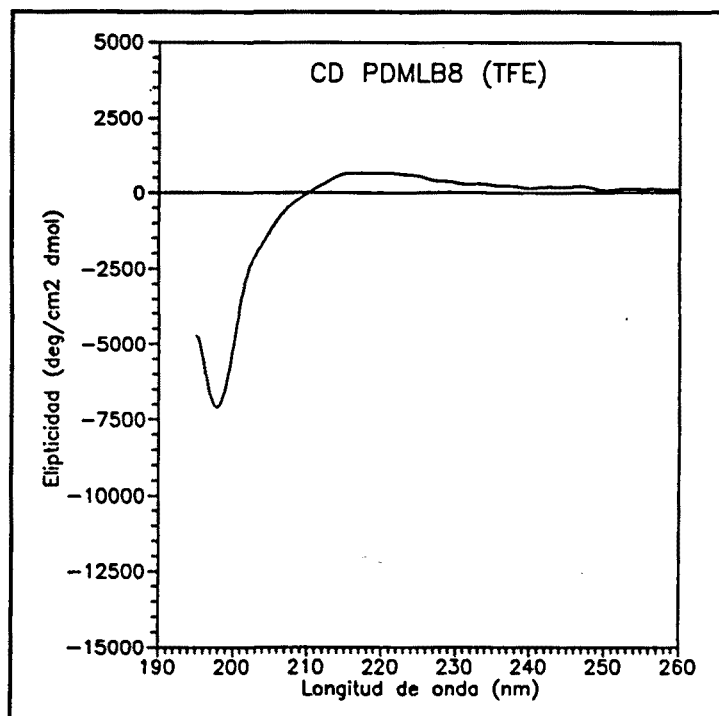
CD P12DMDT en trifluoroetanol.



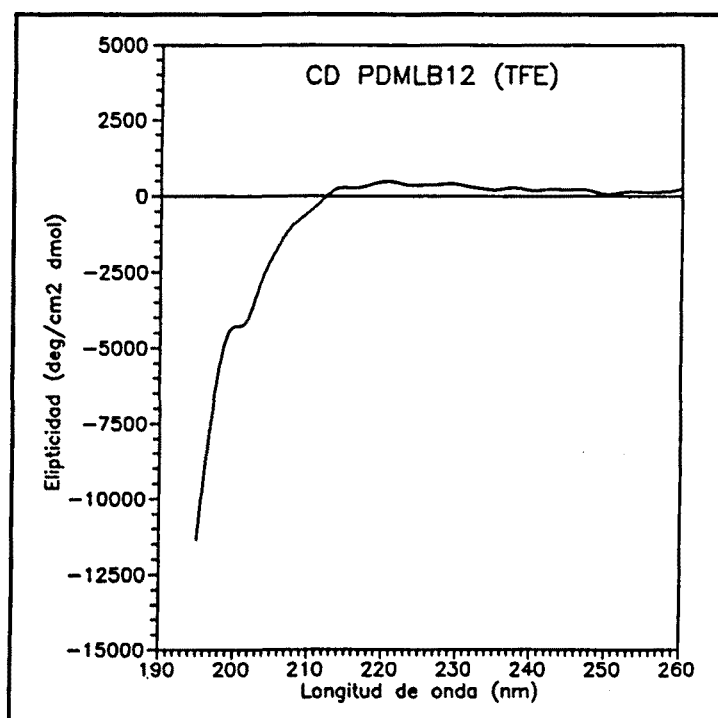
CD PDMLB4 en trifluoroetanol.



CD PDMLB6 en trifluoroetanol.



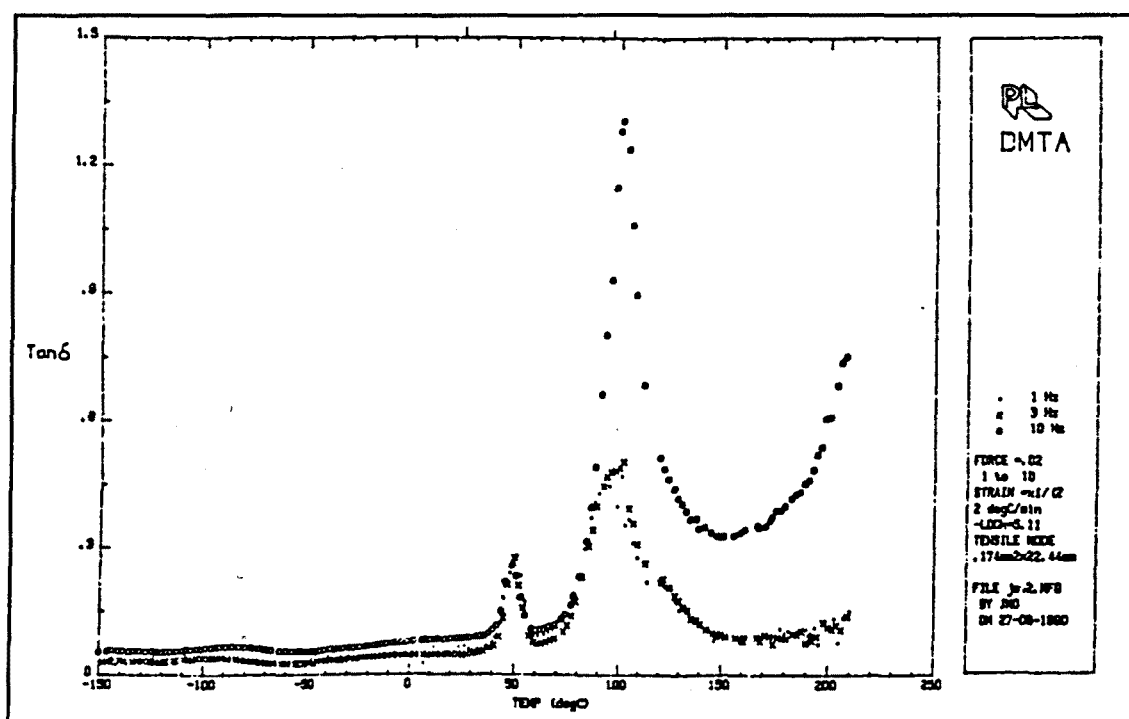
CD PDMLB8 en trifluoroetanol.



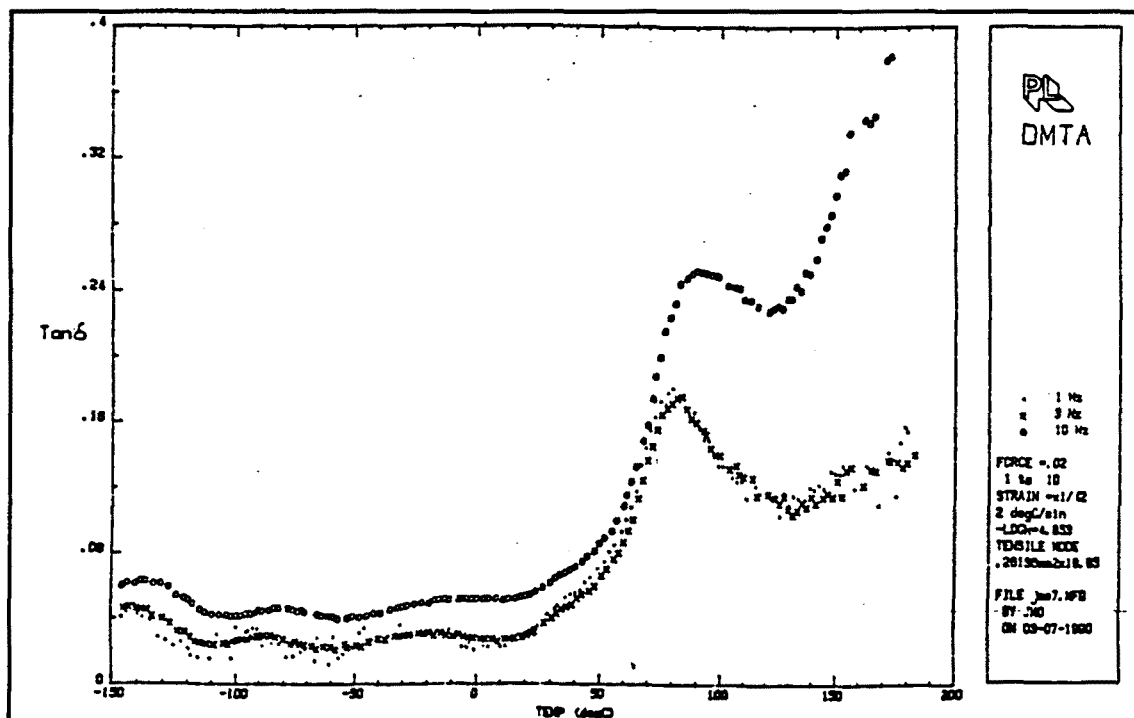
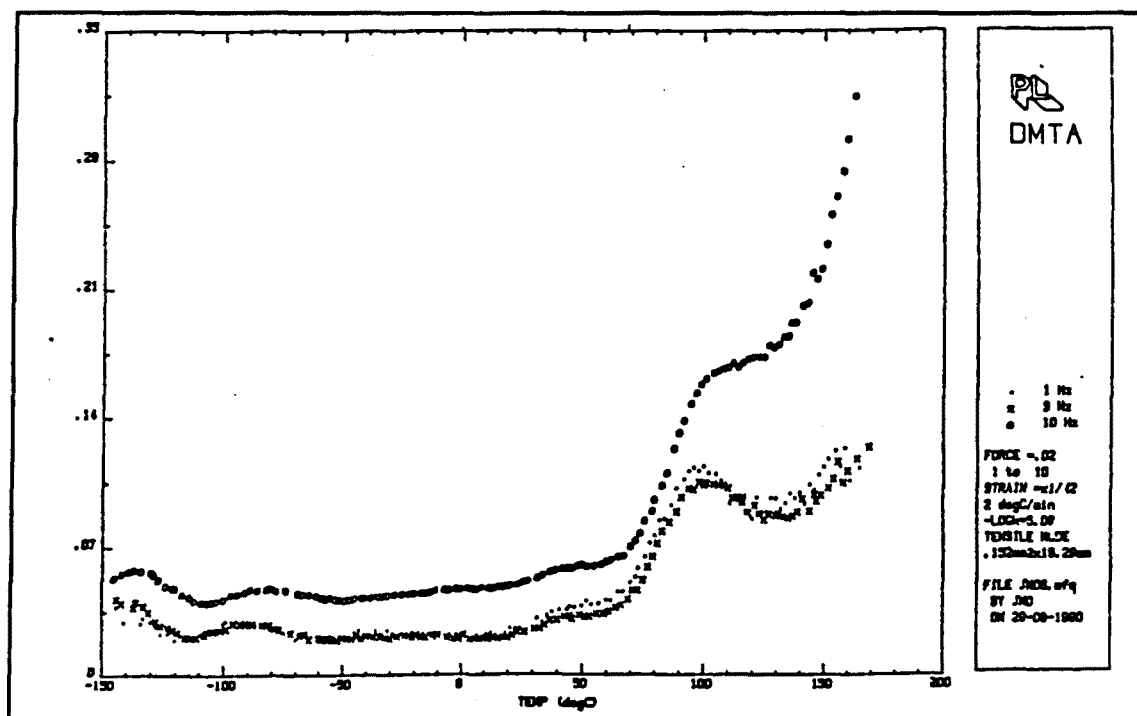
CD PDMLB12 en trifluoroetanol.

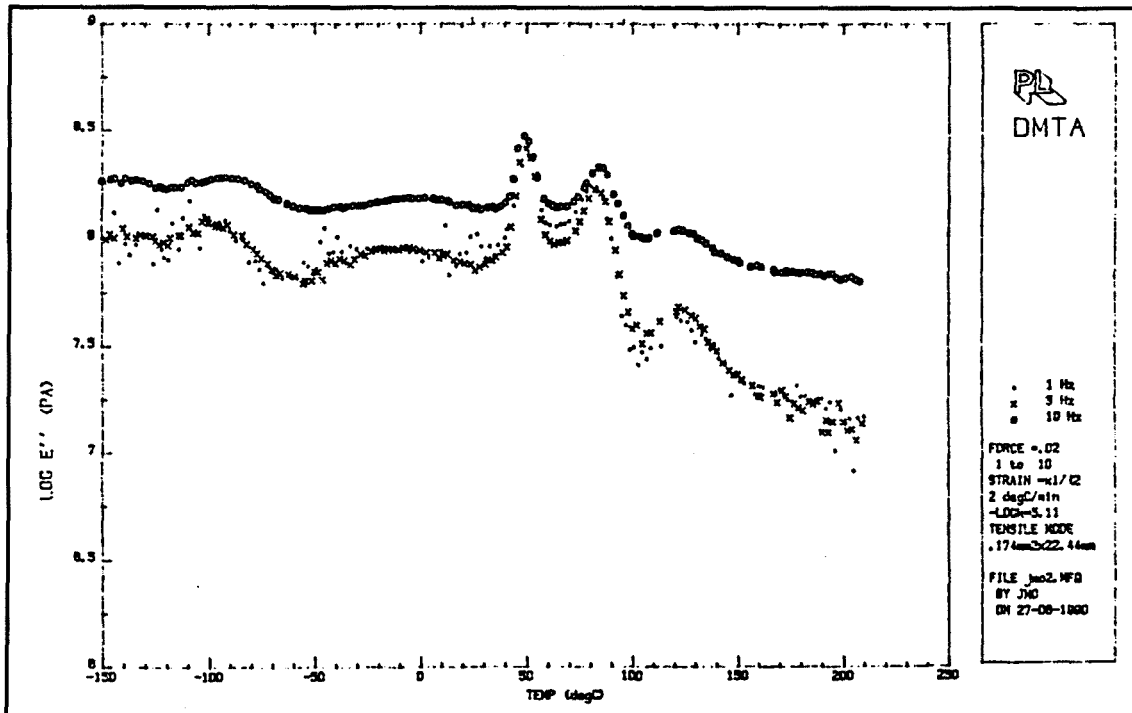
ANEXO 7.

TERMOMECANOGRAMAS DE ANALISIS TERMICO DINAMOMECANICO (DMTA). (Poliamidas P6DMLT, P9DMLT y P12DMLT)

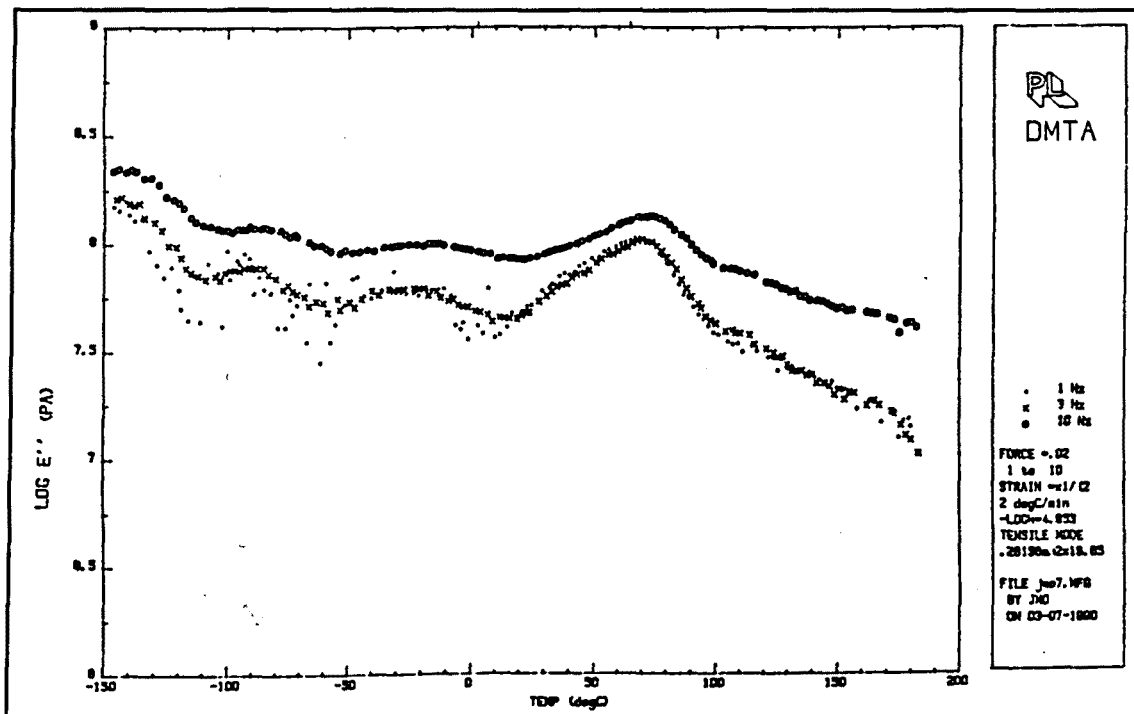


DMTA P6DMLT (tan δ/T).

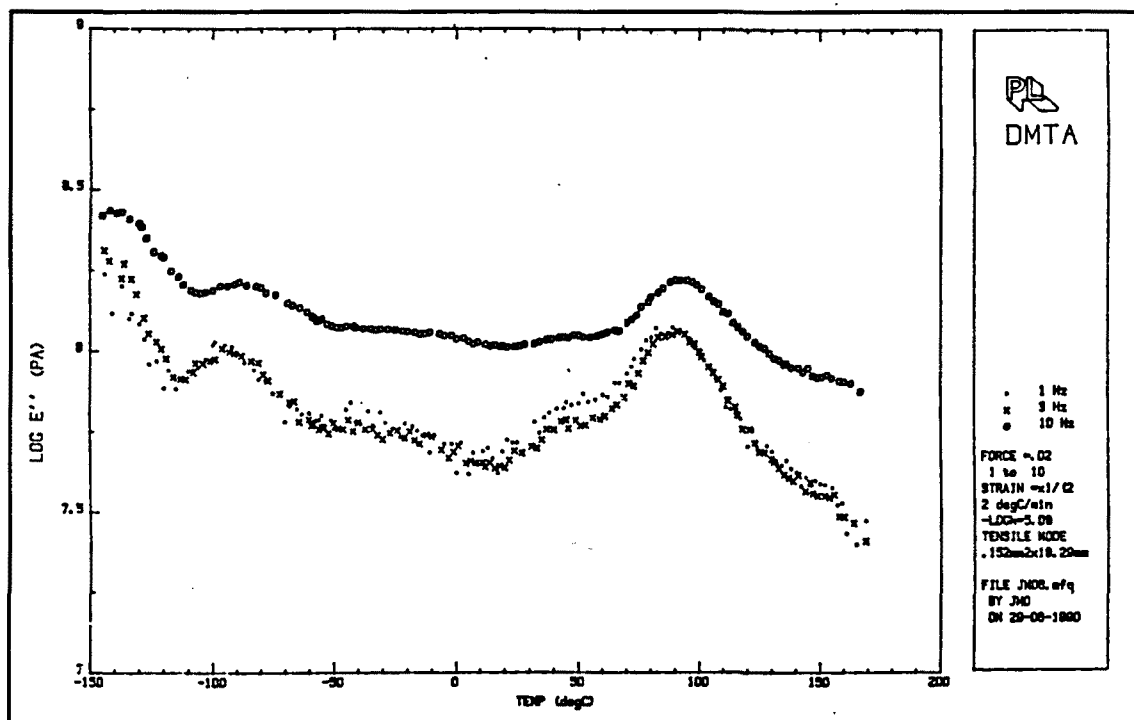
DMTA P9DMLT ($\tan \delta/T$).DMTA P12DMLT ($\tan \delta/T$).



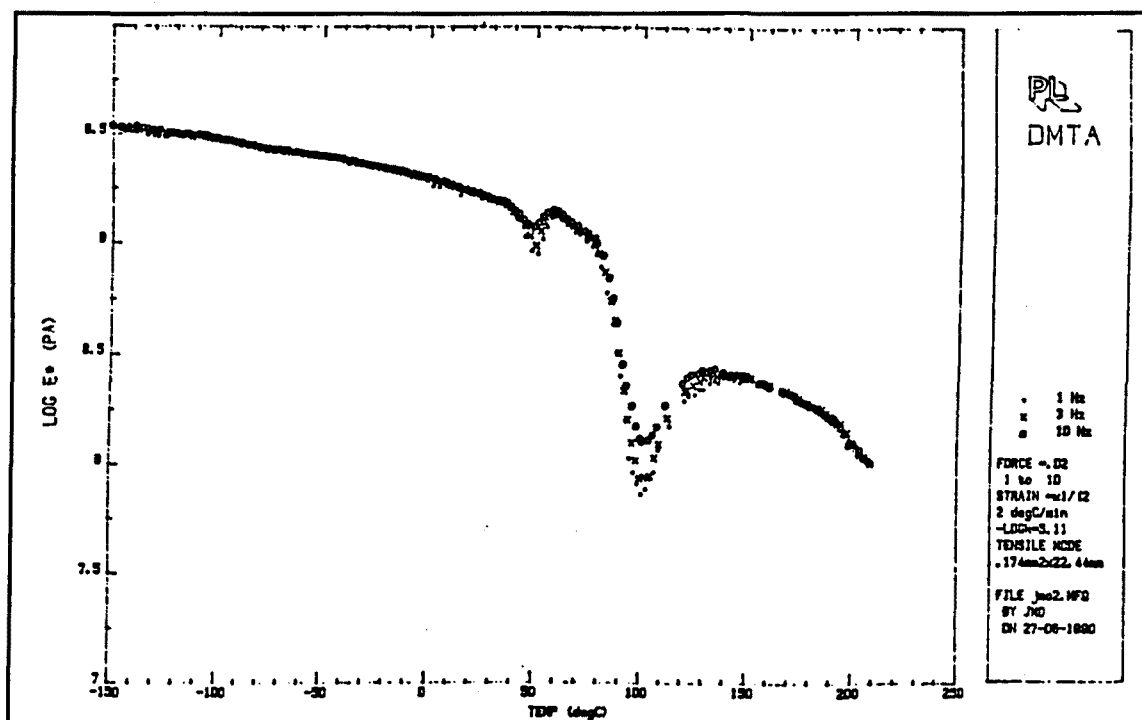
DMTA P6DMLT (Módulo de pérdida/T).



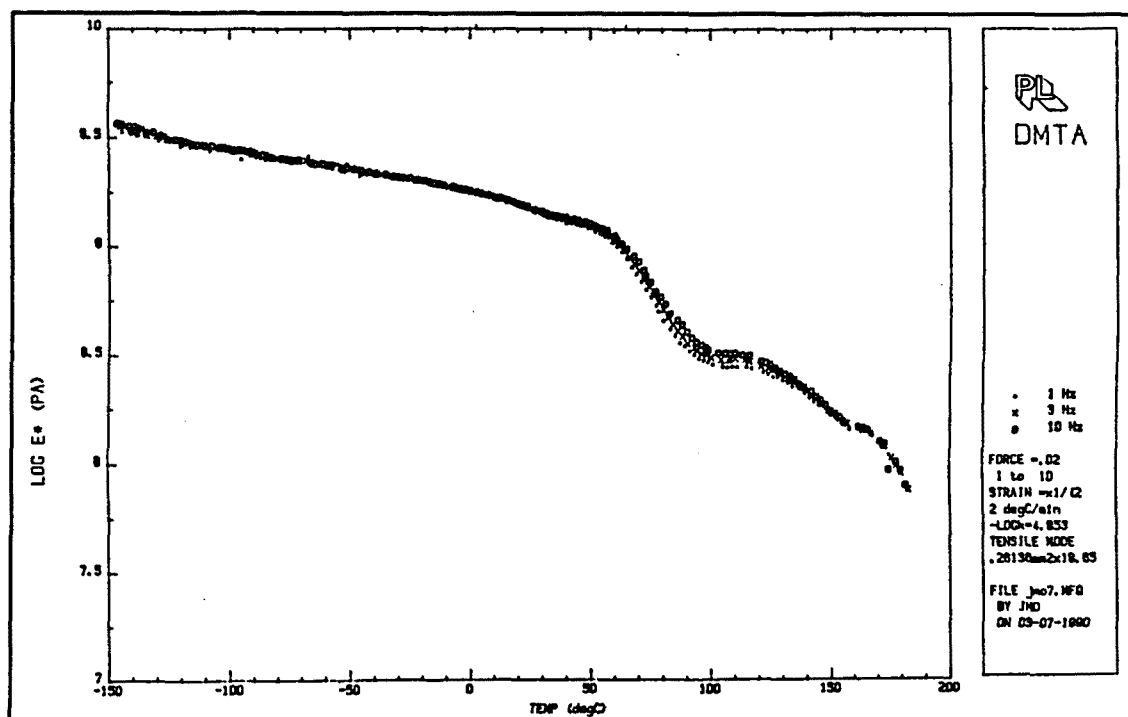
DMTA P9DMLT (Módulo de pérdida/T).



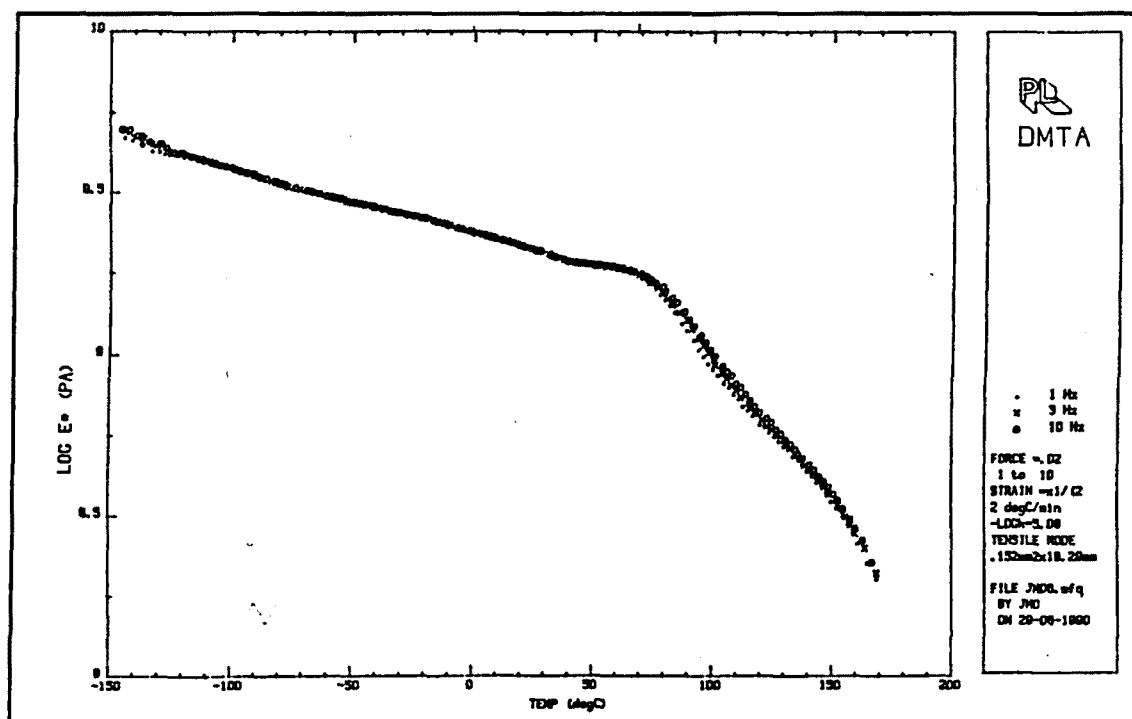
DMTA P12DMLT (Módulo de pérdida/T).



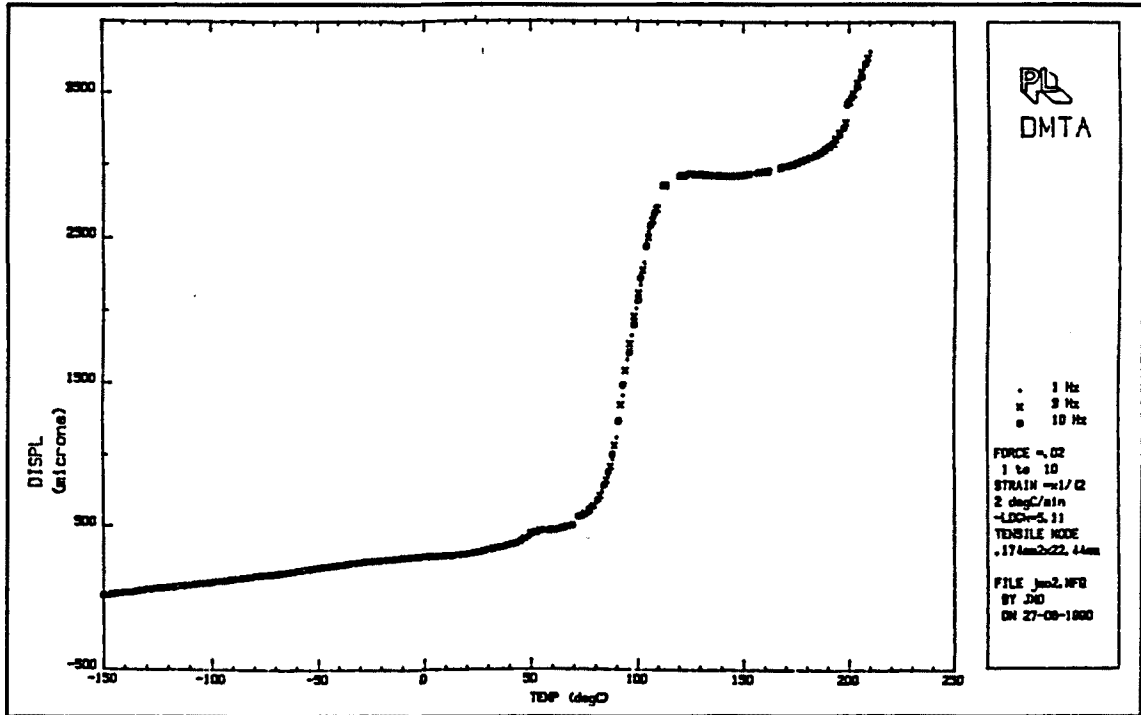
DMTA P6DMLT (Módulo total/T).



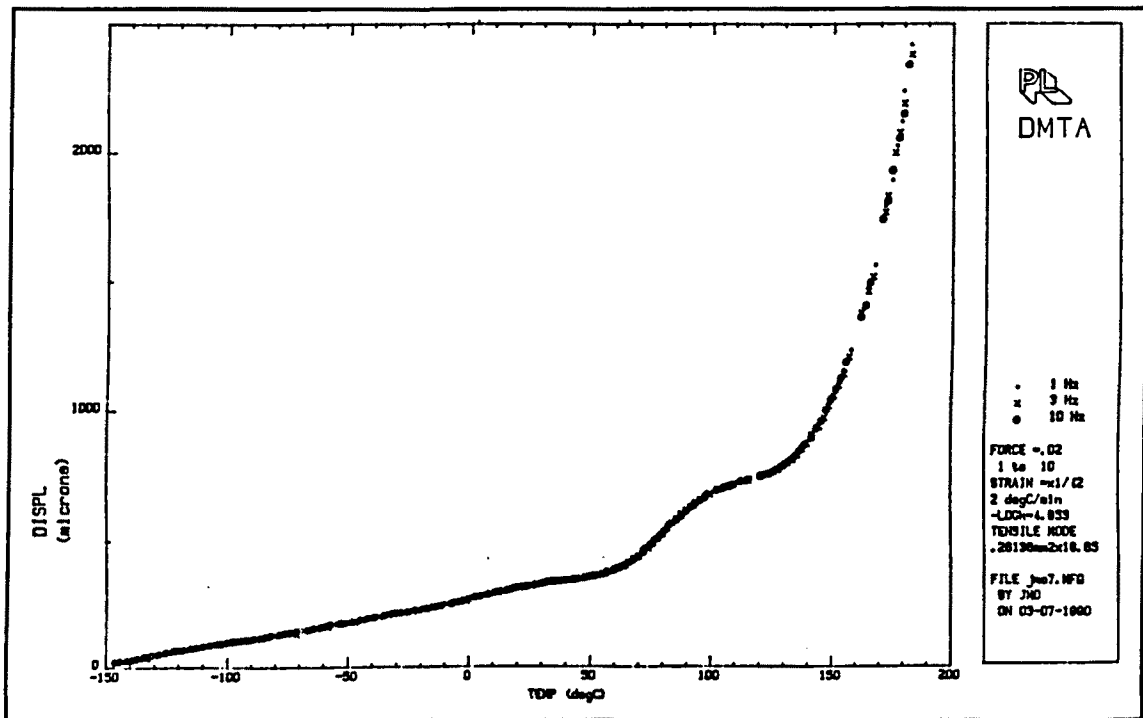
DMTA P9DMLT (Módulo total/T).



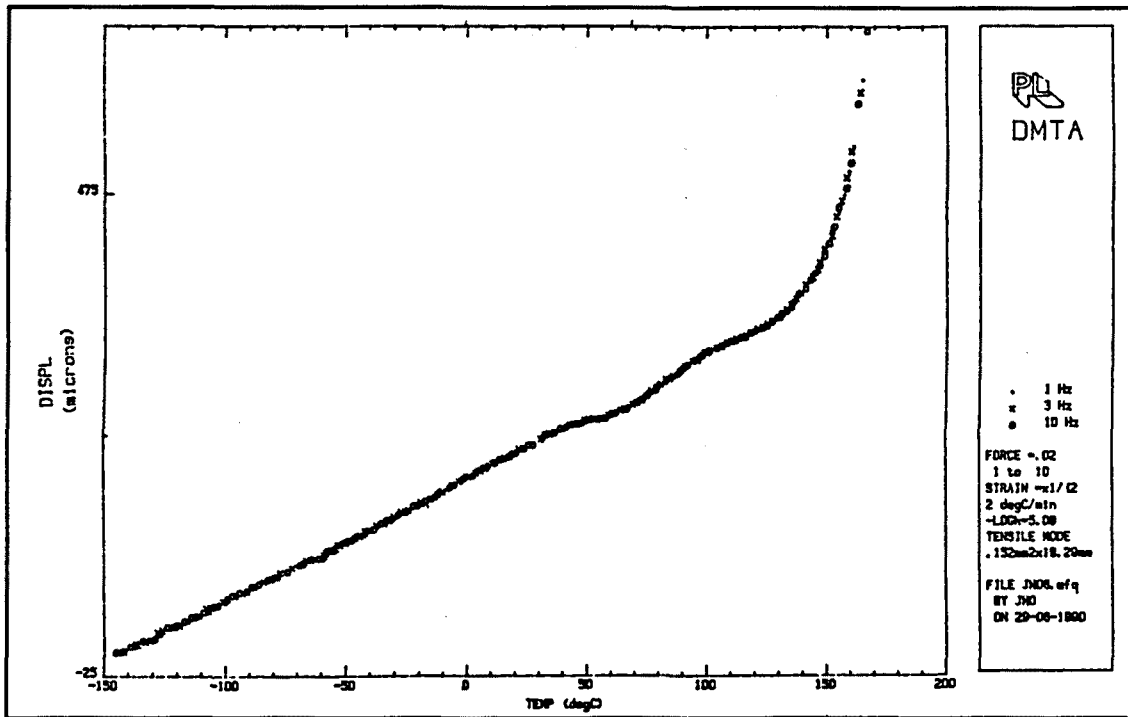
DMTA P12DMLT (Módulo total/T).



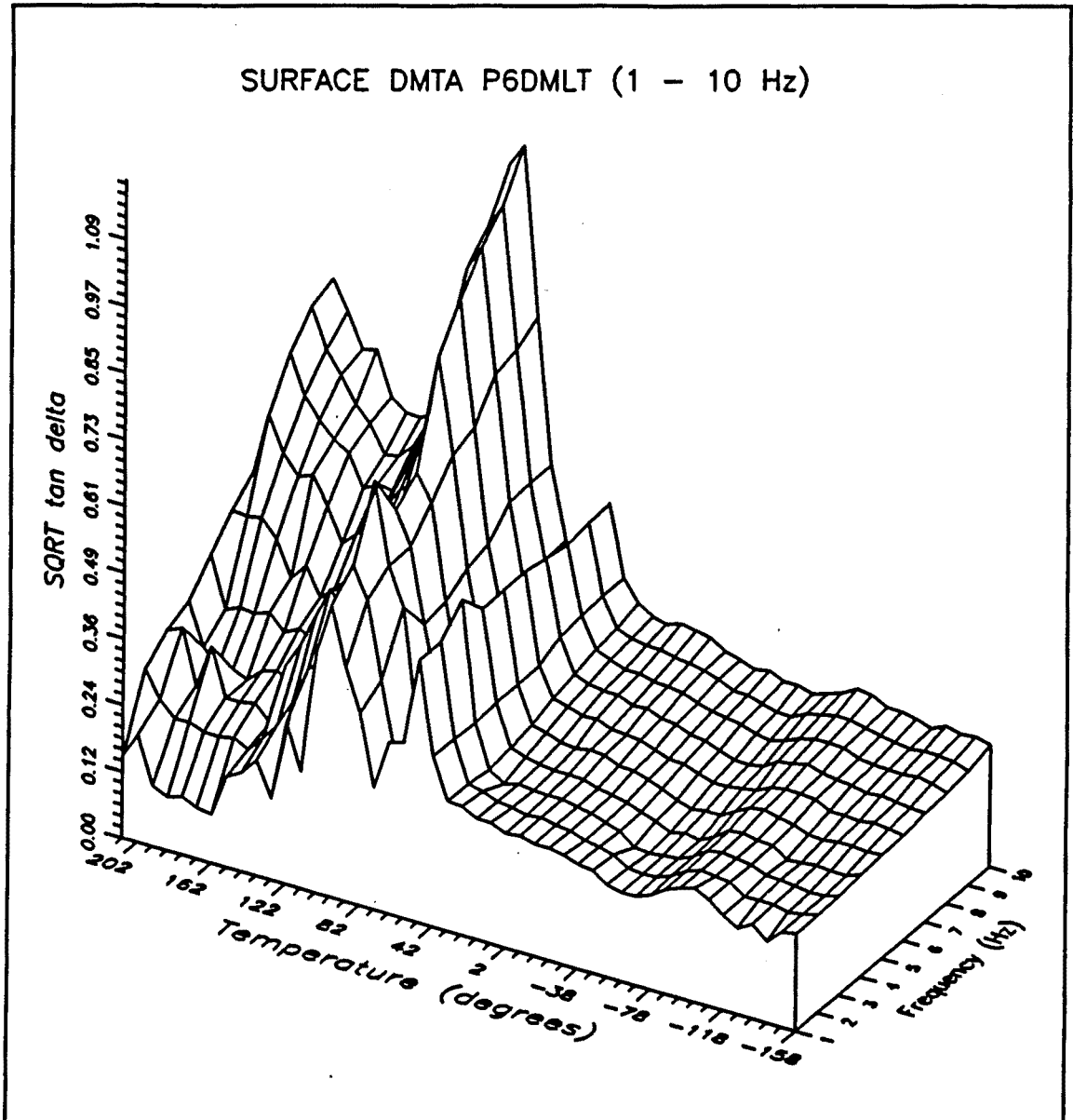
DMTA P6DMLT (Desplazamiento/T).



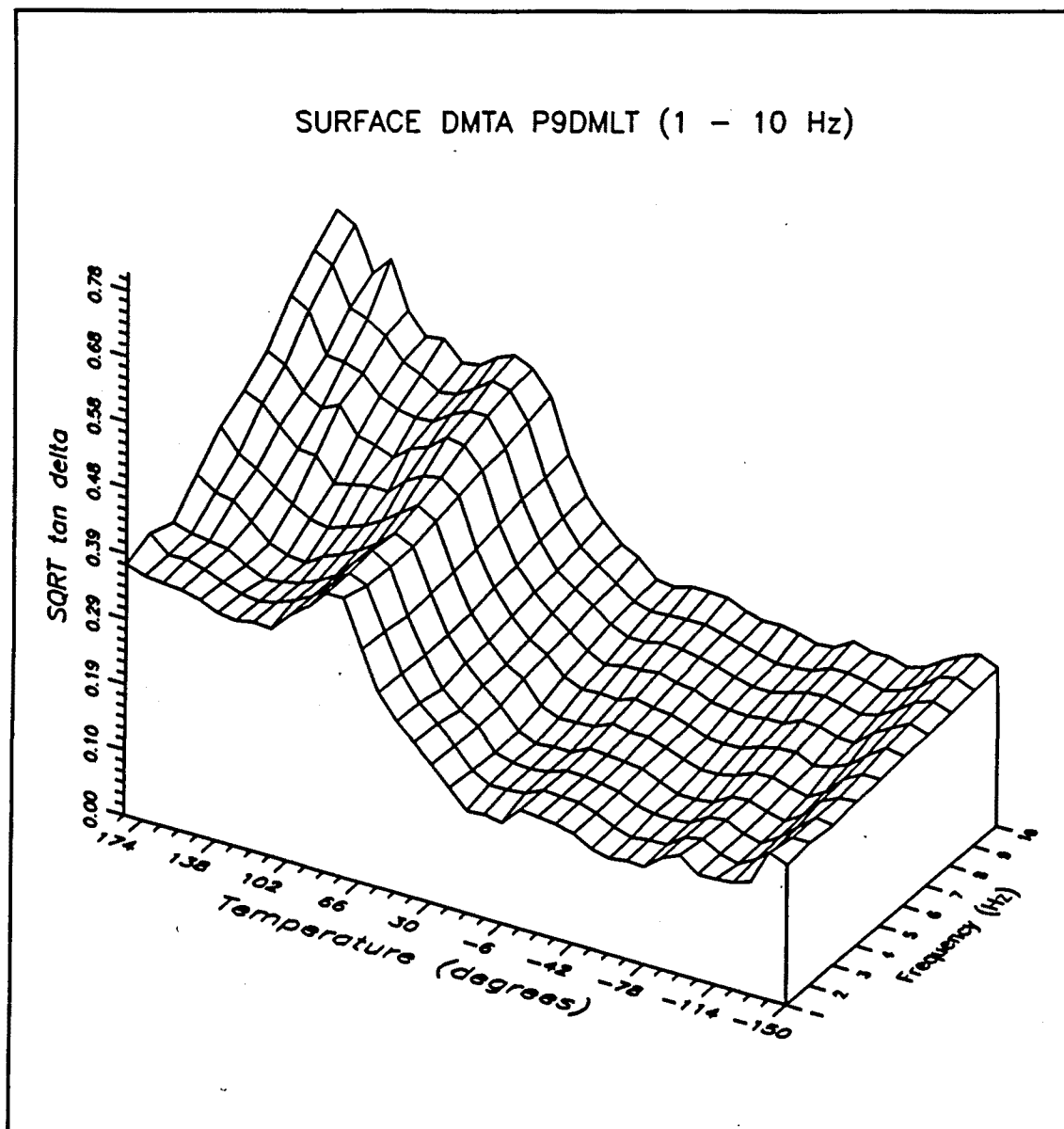
DMTA P9DMLT (Desplazamiento/T).



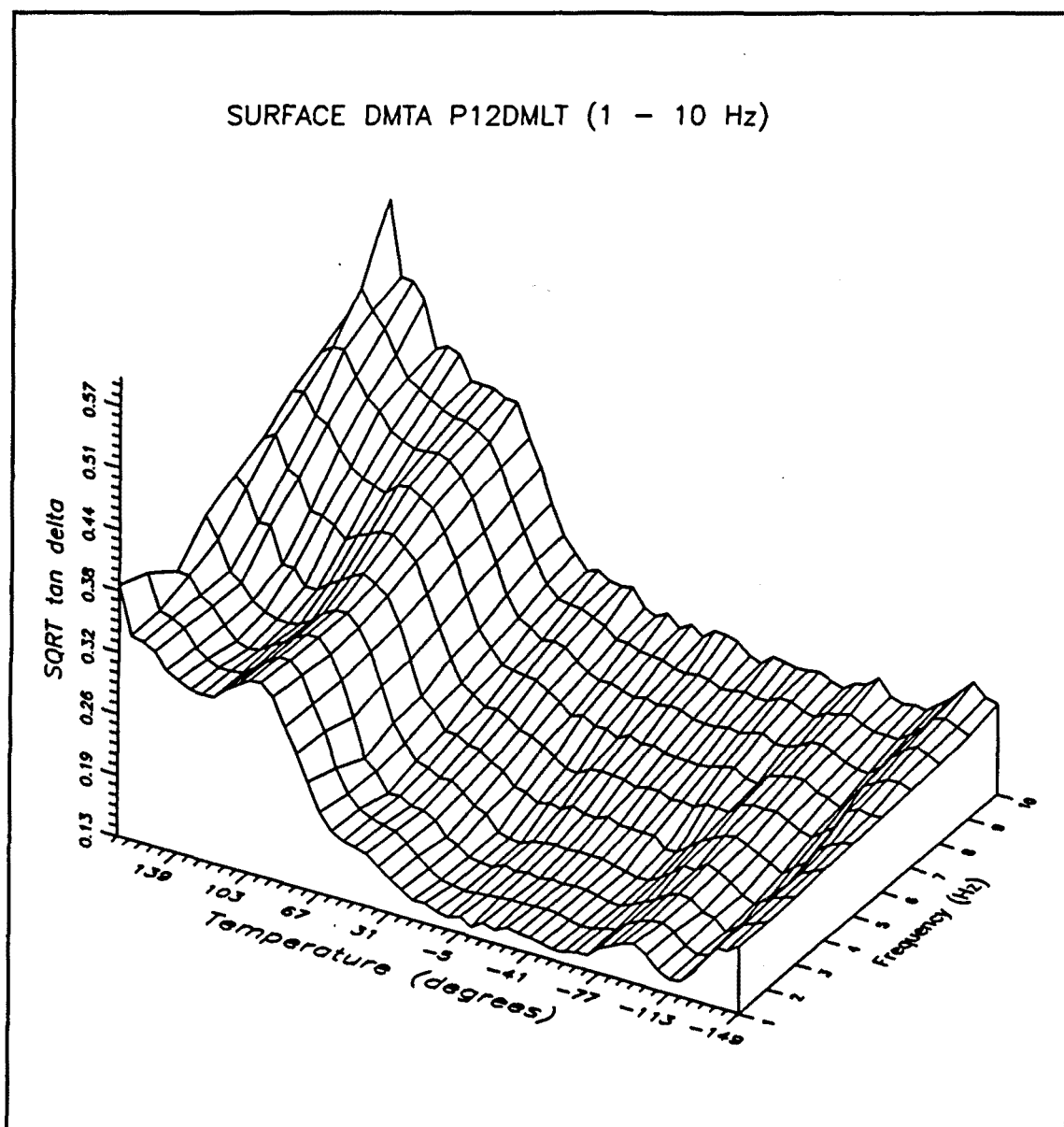
DMTA P12DMLT (Desplazamiento/T).



DMTA P6DMLT (Superficie simulada SQRT tan δ /T/frecuencia).



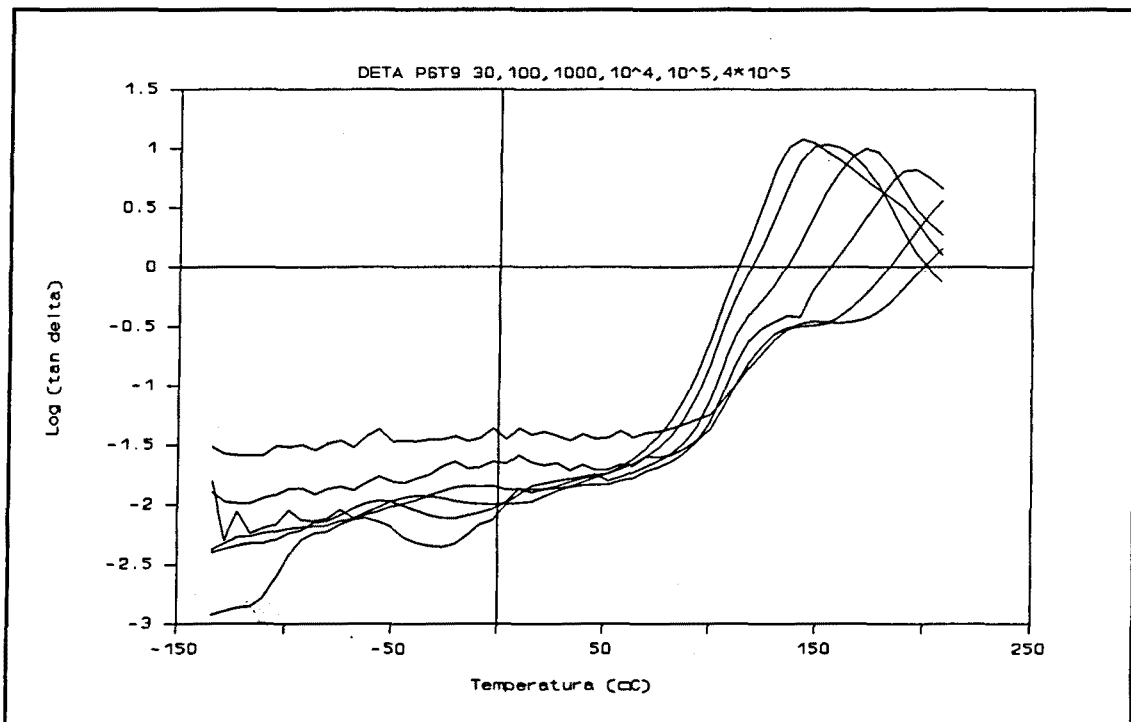
DMTA P9DMLT (Superficie simulada SQRT tan δ /T/frecuencia).



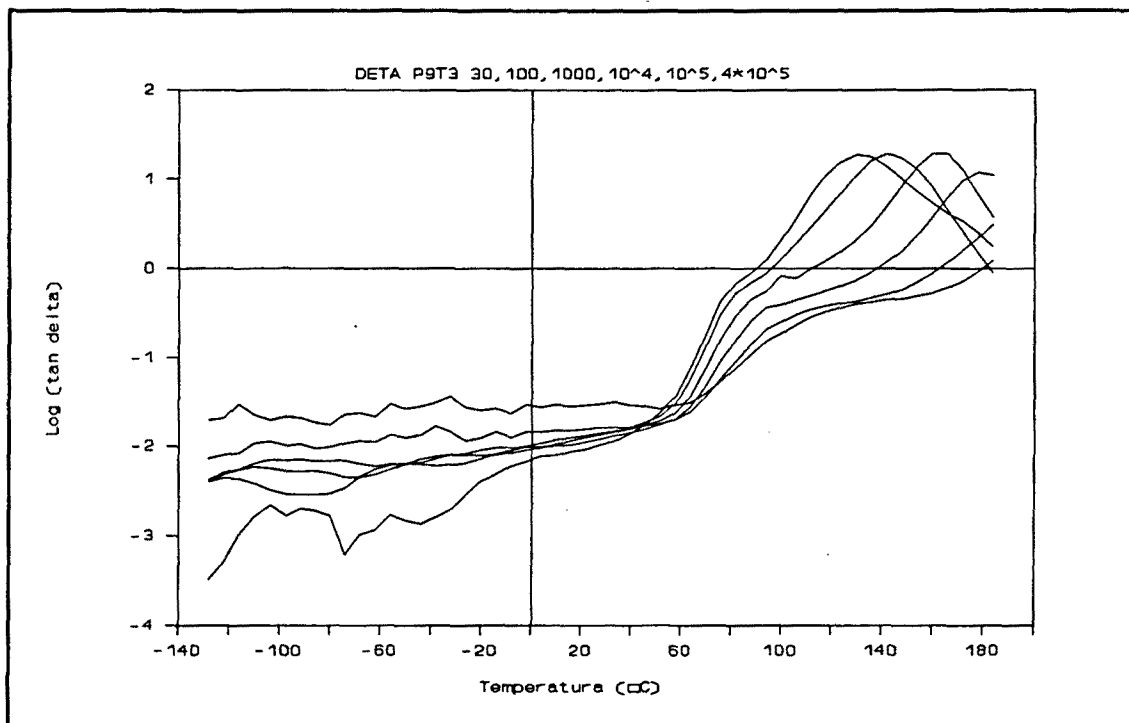
DMTA P12DMLT (Superficie simulada SQRT tan δ /T/frecuencia).

ANEXO 8.

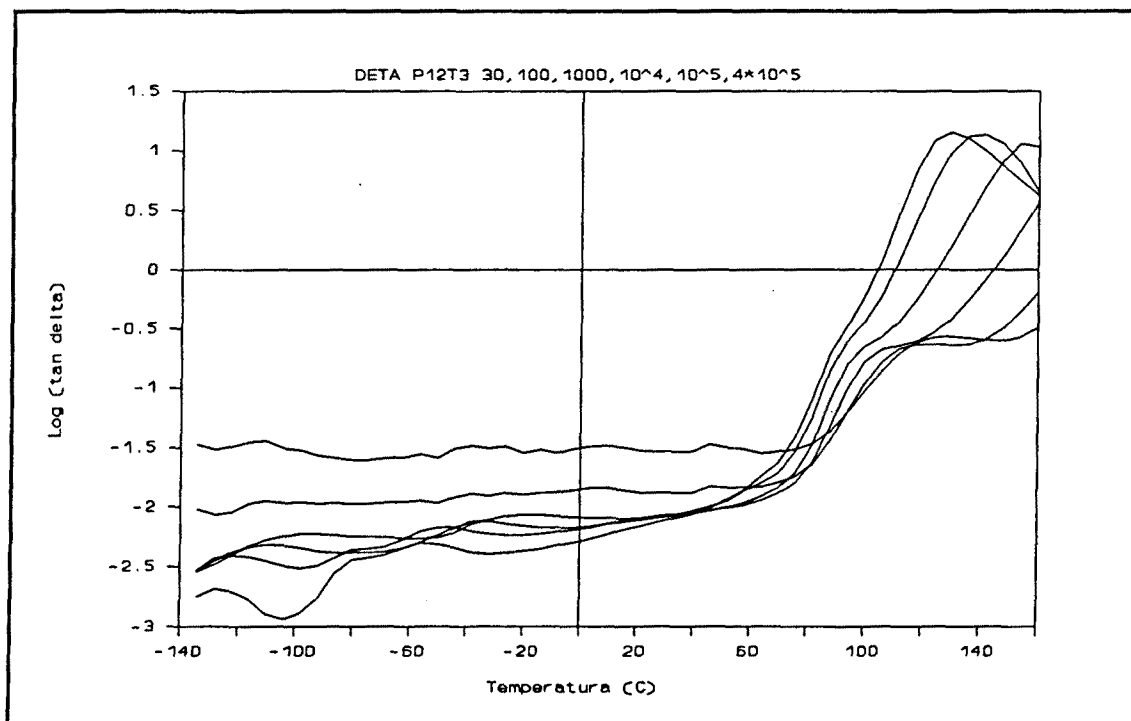
TERMODIELECTROGRAMAS DE ANALISIS TERMICO DIELECTRICO (DETA).
(Poliamidas P6DMLT, P9DMLT y P12DMLT)



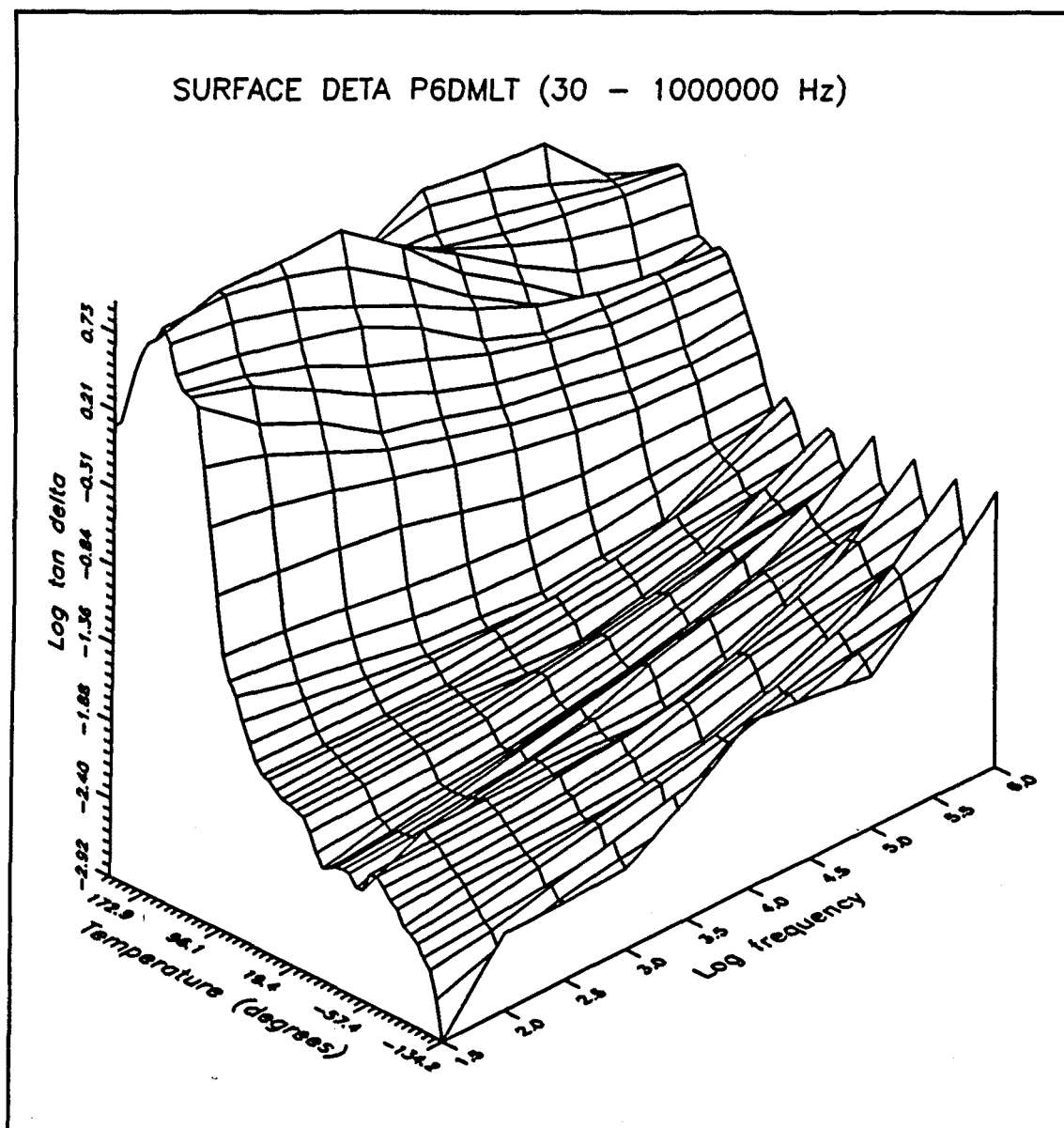
DETA P6DMLT (Log tan δ/T).



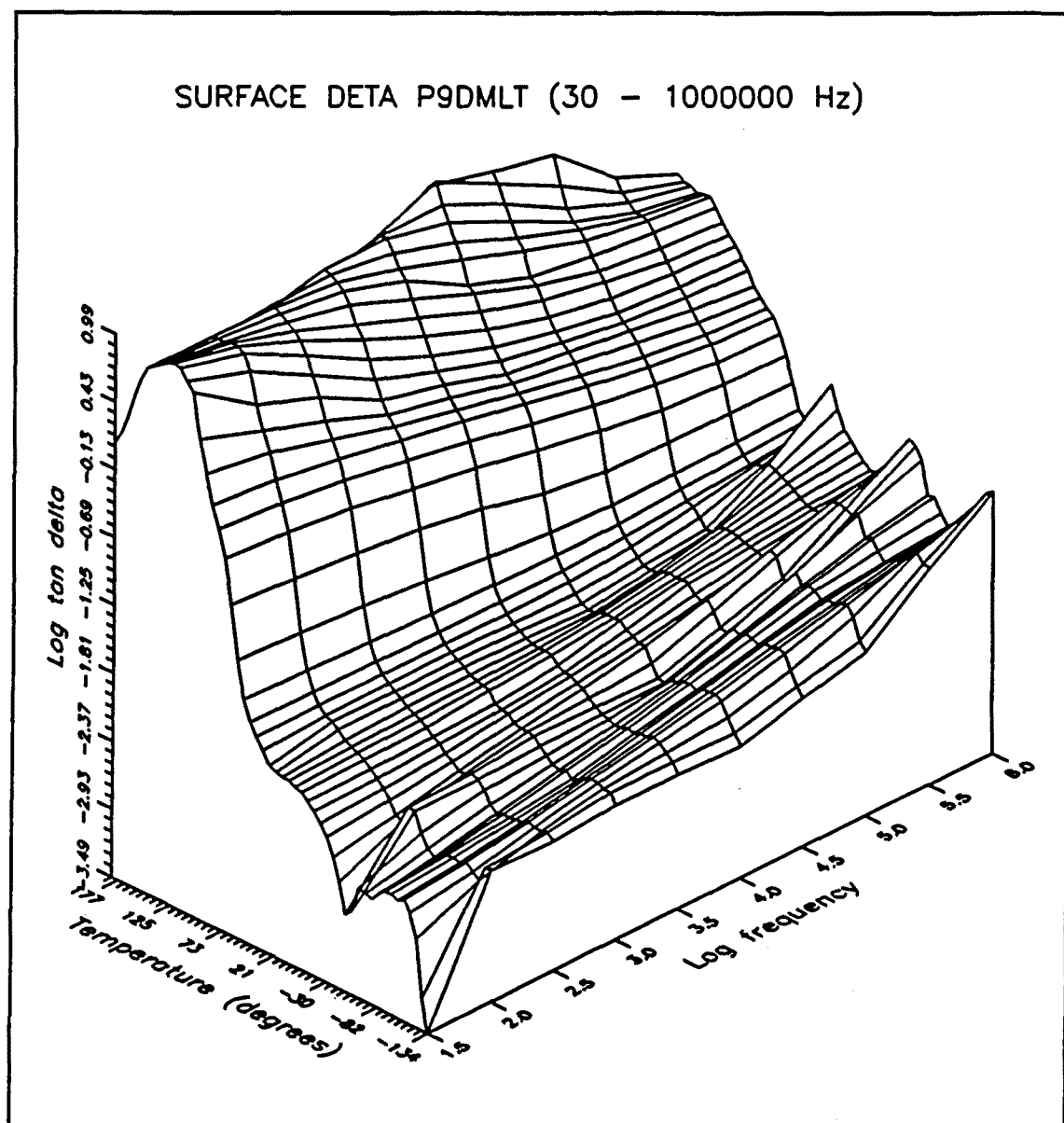
DETA P9DMLT (Log tan δ/T).



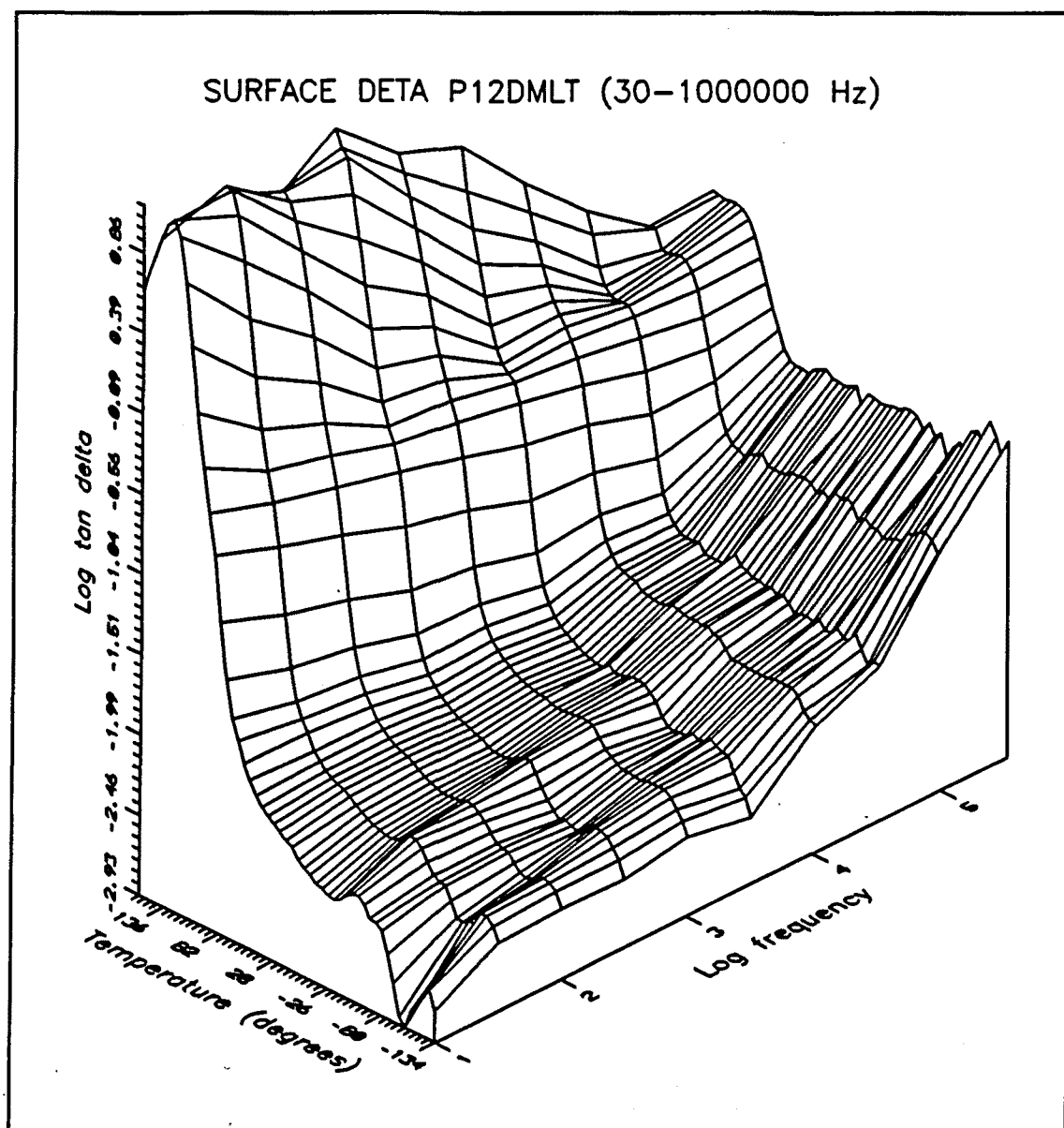
DETA P12DMLT (Log tan δ/T).



DETA P6DMLT (Superficie simulada Log tan δ /T/log frecuencia).



DETA P9DMLT (Superficie simulada Log tan δ /T/log frecuencia).



DETA P12DMLT (Superficie simulada Log tan δ /T/log frecuencia).

BIBLIOGRAFIA

VII.- BIBLIOGRAFIA

- (1) R.C. Schulz, *Adv. Polym. Sci.* (1965), 4, 236.
- (2) P. Pino, *Adv. Polym. Sci.* (1965), 4, 393.
- (3) M. Goodman, A. Abe & Y.L. Fan, *Macromol. Rev.* (1966), 1, 1.
- (4) "Optically Active Polymers"; Editor: E. Sélégnny; D. Riedel Publishing Co., Dordrecht (ND) (1979).
- (5) F. Ciardelli in "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", 2nd. ed.; Editores: H.F. Mark, N.M. Bikala, C.G. Overberger, C. Menges & J.I. Kruschwitz; John Wiley & Sons Inc., New York (1987), Vol. 10, pp. 463-493.
- (6) M. Farina, *Top. Stereochem.* (1987), 17, 1.
- (7) G. Wulff, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* (1989), 28, 21.
- (8) W.N. Haworth, R.L. Heath & L.F. Wiggins, *J. Chem. Soc.* (1944), 155.
- (9) T.P. Bird, W.A.P. Black, E.T. Dewar and J.B. Hare, *J. Chem. Soc.* (1963), 1208.
- (10) T.P. Bird, W.A.P. Black, E.T. Dewar and J.B. Hare, *J. Chem. Soc.* (1963), 3389.
- (11) N. Ogata & Y. Hosoda, *J. Polym. Sci., Polym. Letters Ed.* (1976), 14, 409.
- (12) N. Ogata, K. Sanui, F. Iwaki & A. Nomiyama, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* (1984), 22, 793.
- (13) E. Schacht, G. Desmarests & Y. Bogaert, *Makromol. Chem.* (1978), 179, 837.
- (14) N. Yonezawa, T. Kanoe, K. Saigo, Y. Chen, K. Tachibana & M. Hasegawa, *J. Polym. Sci., Polym. Letters Ed.* (1985), 23, 617.
- (15) T. Aikawa, H. Fuchino, K. Sanui, K. Kurusu, T. Higashihara & A. Sato, *Polymer Prep., Japan (English Edition)* (1990), 39, E 962.
- (16) A. Rodríguez-Galán, J.J. Bou & S. Muñoz-Guerra, *J. Polym. Sci., Part A: Polymer Chemistry* (1992), 30, 713.
- (17) J. Thiem & F. Bachmann, *Makromol. Chem.* (1991), 192, 2163.
- (18) R.D. Katsarava, D.P. Kharadze, N.S. Japaridze, T.N. Omiadze, L.M. Avalishvili & M.M. Zaalishvili, *Makromol. Chem.* (1985), 186, 939.

- (19) K. Saotome & R.C. Schulz, *Makromol. Chem.* (1967), 109, 239.
- (20) C.G. Overberger, T. Yoshimura A. Ohnishi & A. Gomes, *J. Polym. Sci. Part A-1* (1971), 9, 1139.
- (21) R.C. Schulz & R.H. Jung, *Makromol. Chem.* (1968), 116, 190.
- (22) J. Puiggalf & S. Muñoz-Guerra, *J. Polym. Sci.: Part B: Polymer Physics* (1987), 25, 513.
- (23) E. Peggion & M. Goodman in "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", 2nd. ed.; Editores: H.F. Mark, N.M. Bikala, C.G. Overberger, C. Menges & J.I. Kruschwitz; John Wiley & Sons Inc., New York (1988), Vol. 12, pp. 786.
- (24) "Poly-alfa-Aminoacids"; Editor: G.D. Fasman; Marcel Dekker, New York (1967).
- (25) "The Peptides: Analysis, Syntheses, Biology"; Editores: E. Gross & J. Meienhofer; 7 volúmenes (1979-1985), Academic Press, New York.
- (26) A. Prieto, "Estructura y Propiedades Piezoeléctricas de Nuevas Poliamidas", Tesis Doctoral, Universitat Politècnica de Catalunya, Barcelona (1991).
- (27) J.M. Fernández-Santfín, S. Muñoz-Guerra, A. Rodríguez-Galán, J. Aymamí, J. Lloveras, J.A. Subirana, E. Giralt & M. Ptak, *Macromolecules* (1987), 20, 62.
- (28) D.R.S. Kushwaha, K.B. Mathur & D. Balasubramanian, *Biopolym.* (1980), 19, 219.
- (29) M. García-Alvarez, A. Rodríguez-Galán & S. Muñoz-Guerra, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* (1992), 13, 173.
- (30) D. Balasubramanian, *Biopolymers* (1974), 13, 407.
- (31) D. Balasubramanian, C. Kalita & J. Kovacs, *Biopolymers* (1973), 12, 1089.
- (32) P.M. Hardy, J.C. Haylock & H.N. Raydon, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* (1972), 605.
- (33) F. Carriere, C. Bui, R. Blottiau & H. Sekiguchi, *Proc. IUPAC, Macromol. Symp. 28th Oxford, UK* (1982), p 126.
- (34) J. Vives, A. Rodríguez-Galán, S. Muñoz-Guerra & H. Sekiguchi, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* (1989), 10, 13.

-
- (35) A. Rodríguez-Galán, S. Muñoz-Guerra, J.A. Subirana, B. Chuong & H. Sekiguchi, *Makromol. Chem., Macromolecular Symp.* (1986), 6, 277.
- (36) J. Sebenda in "Lactam Based Polyamides", Vol. 1; Editores: R. Puffr & V. Kubanek; CRC Press, Boca Raton (FL-USA) (1991), Chap. 2, pp 66.
- (37) H. Sekiguchi in "Ring-Opening Polymerization", Vol. 2; Editores: K.J. Irvin & T. Saegusa; Elsevier, London (1989), Chap. 12, pp. 882.
- (38) B.S. Garvey, Jr., C.H. Alexander, F.E. Kung & D.E. Henderson, *Ind. Eng. Chem.* (1941), 33, 1060.
- (39) K.W. Doak & H.N. Campbell, *J. Polym. Sci.* (1955), 18, 215.
- (40) F.J. Watson & P.H. Williams, U.S. Pat. 2755250 (1956). C.A. (1956), 50, 16102g.
- (41) H. Holtschmidt, Ger. Pat. 950240 (1956). C.A. (1958), 52, 19247d.
- (42) B.V. Petukhov & E.M. Aizenshtein, USSR Pat. 131448 (1960). C.A. (1961), 55, 6879e.
- (43) L. Hevenesi, I. Jancsovics, J. Kiraly, H. Prunkl & L. Toperczer, Hung. Pat. 151303 (1964). C.A. (1964), 60, 16068g.
- (44) Shell Internationale Research, Neth. Pat. 6605150 (1967). C.A. (1968), 68, 42069p.
- (45) B.P. Arlitt & P.Y. Wang, *Am. Chem. Soc., Div. Org. Coat. Plast. Chem., Pap.* (1973), 32, 393. C.A. (1975), 83, 15615s.
- (46) M.M. Bitritto, J.P. Bell, G.M. Brenkle, S.J. Huang & J.R. Knox, *J. Appl. Polym. Sci., Appl. Polym. Symp.* (1979), 35, 405.
- (47) S.J. Huang, C. Byrne & J.A. Pavlisko, *ACS Symp. Ser.* (1980), 121 (Modif. Polym.), 299.
- (48) N.I. Gaivoronskaya, N.V. Panin, V.M. Kozin, S.M. Chumachenko N.Y. Voitsekhovich & T.V. Nazarova, USSR Pat. 740881 (1980). C.A. (1980), 93, 169623m.
- (49) N. Kuramoto, M. Sakamoto, T. Teshigori, J. Komiyama & T. Iijima, *J. Appl. Polym. Sci.* (1984), 29, 977.
- (50) V. Rabas, L. Holub, J. Ruzek & H. Hofmanova, Czech. Cs Pat. 187709

- (1982). C.A. (1982), 97, 198736p.
- (51) L.J. DiBenedetto, S.J. Huang & J.A. Cameron, Polym. Mat. Sci. Eng. (1987), 57, 404.
- (52) L.J. DiBenedetto, & S.J. Huang, Polym. Prep. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.) (1989), 30, 453.
- (53) L.J. DiBenedetto, & S.J. Huang, Polym. Mat. Sci. Eng. (1988), 59, 812.
- (54) L.J. DiBenedetto, J.A. Cameron & S.J. Huang, Polym. Sci. Technol. (Plenum) (1988), 38, 61.
- (55) K.A. Khaled, Diss. Abstr. Int. B (1990), 50, 3945.
- (56) M.L. Maniar, D.S. Kalonia & A.P. Simonelli, J. Pharm. Sci. (1989), 78, 858.
- (57) S. Ujiie & K. Iimura, Polymer Prep., Japan (English Ed.) (1990), 39, E839.
- (58) R. Wada, S-H. Hyon & Y. Ikada, Polymer Prep., Japan (English Ed.) (1990), 39, E297.
- (59) M. Ahlers, V. Krone & A. Walch, Adv. Mater. (1992), 4, 230.
- (60) M.L. Shively, G. Lavigne & A.P. Simonelli, Drug Dev. Ind. Pharm. (1991), 17, 2511.
- (61) B.F. Raevskii & V.G. Chernysheva, USSR Pat. 193058 (1967). C.A. (1968), 68, 79056h.
- (62) K. Sakai & H. Maki, Japan. Pat. 77 23156 (1977). C.A. (1977), 87, 84515u.
- (63) G. Terziari, Eur. Pat. Appl. 22452 (1981). C.A. (1981), 94, 176838j.
- (64) Hoechts-Sara, S.p.A., Ger. Offen. 2708611 (1976). C.A. (1978), 89, 112752r.
- (65) S. Takahashi & K. Kimura, Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 60199085 [85199085] (1985). C.A. (1986), 104, 90089d.
- (66) Y. Okamoto & K. Hatada, Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 62181315 [87181315] (1987). C.A. (1988), 108, 38656e.
- (67) K.C. Frisch, H.X. Xiao, N. Malwitz & H. Al-Salah, Polyurethanes World Congr. Proc. (1987), 298.
- (68) I. Dimitrievski, T. Malavasic, U. Osredkar & I. Mizovisek, Vestn. Solv. Kem. Drus. (1988), 35, 253.
- (69) C.W. Johnston & J.M. Teffenhart, U.S. Pat. 4743673 (1988). C.A. (1988),

- 109, 111496e.
- (70) W. Yokoyama, Eur. Pat. Appl. EP 452139 (1991). C.A. (1992), 116, 162565d.
- (71) Y. Minoura, S. Urayama & Y. Noda, Nippon Kagaku Zasshi (1963), 84, 665.
- (72) M. Noda, H. Kumanomido & S. Shimura, Japan. Pat. 127('63). C.A. (1964), 60, 8200h.
- (73) S. Boyer, G. Reutenauer & K.C.A.L. Preteseille, Fr. Pat. 1422226 (1965). C.A. (1966), 65, 9995h.
- (74) Kodak, Soc. Anom., Belg. Pat. 672282 (1966). C.A. (1966), 65, 13063d.
- (75) Y. Minoura, S. Urayama & Y. Noda, J. Polym. Sci., Part A-1 (1967), 5, 2441.
- (76) E.G. Horvath & B. Horvath, U.S. Pat. 3527735 (1970). C.A. (1970), 73, 110553x.
- (77) N. Ogata & Y. Hosoda, J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed. (1974), 12, 355.
- (78) N. Ogata & Y. Hosoda, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. (1975), 13, 1793.
- (79) N. Ogata, Japan. Kokai 75117895 (1975). C.A. (1976), 84, 44958g.
- (80) N. Ogata, K. Sanui, H. Tanaka & T. Suzuki, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. (1977), 15, 2531.
- (81) N. Ogata, K. Sanui, T. Ohtaka & H. Nakamura, Polym. J. (1979), 11, 827.
- (82) H. Miyamori & M. Sakurai, Jpn. Kokai Tokkyo Koho 79 32594 (1979). C.A. (1979), 91, 75254y.
- (83) E.H. Schacht, G.E. Desmarests & E.J. Goethals, Polym. Drugs, [Proc. Int. Symp.] (1977), 331.
- (84) T. Sanoo & I. Murase, Japan. Kokai 77 47893 (1977). C.A. (1977), 87, 85767z.
- (85) N. Ogata, J. Macromol. Sci., Chem. (1979), A13, 477.
- (86) N. Ogata, K. Sanui, H. Nakamura & M. Kuwahara, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. (1980), 18, 939.
- (87) N. Ogata, K. Sanui, H. Tanaka, H. Matsuo & F. Iwaki, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. (1981), 19, 2609.
- (88) K. Sanui, Contemp. Top. Polym. Sci. (1984), 4, 67.
- (89) T. Aikawa, H. Otsuka, K. Sanui, Y. Kurusu & A. Sato, Kobunshi Ronbunshu

- (1988), 45, 347.
- (90) A. Akelah, E.R. Kenawy & D.C. Sherrington, *Eur. Polym. J.* (1992), 28, 453.
- (91) N. Ogata, *Polym. Prepr., Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.* (1979), 20, 90.
- (92) G.A.F. Roberts & I.M. Thomas, *Makromol. Chem.* (1981), 182, 2611.
- (93) N. Ogata, K. Sanui & T. Nakamura, *Kobunshi Ronbunshu* (1978), 35, 27.
- (94) T. Araki & H. Iida, *Repts. Govt. Chem. Ind. Research Inst., Tokyo* (1952), 47, 95. C.A. (1953), 47, 10889a.
- (95) R.L. Letsinger & S.B. Hamilton, *J. Am. Chem. Soc.* (1959), 81, 3009.
- (96) M.F. Shostakovskii, A.M. Khomutov, I.A. Chekulaeva & N.M. Khomutova, *Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Otdel. Khim. Nauk* (1961), 2075. C.A. (1962), 56, 9956f.
- (97) H.S. Hanker, *FEBS Letter* (1970), 7, 293.
- (98) G. Baumann & A. Chrambach, *Anal. Biochem.* (1976), 70, 100.
- (99) T. Ohata, A. Matsumoto & M. Oiwa, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.* (1975), 13, 645.
- (100) T. Ohata, K. Kasahara, A. Matsumoto & M. Oiwa, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* (1979), 17, 4107.
- (101) H.J. Lorkowski & L. Wigant, *East Ger. Pat.* 120030 (1976). C.A. (1977), 86, 90876t.
- (102) T. Ohata, A. Matsumoto & M. Oiwa, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* (1980), 18, 467.
- (103) T. Ohata, E. Fukumori, A. Matsumoto & M. Oiwa, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* (1980), 18, 1011.
- (104) F. Millich & C.E. Carraher, Jr., *J. Polym. Sci., Part A-1* (1969), 7, 2669.
- (105) A. Munoz, L. Lamande, M. Koenig, R. Wolf & J. Brossas, *Phosphorus Sulfur* (1981), 11, 71.
- (106) A. Munoz, L. Lamande, M. Koenig & R. Wolf, *ACS Symp. Ser.* (1981), 171 (*Phosphorus Chem.*), 447.
- (107) H. Shen, R. Wei, Y. Liang, L. Lin, M. Liu & Q. Xue, *Makromol. Chem.* (1988), 189, 2739.

-
- (108) F. Mayer, Fr. Pat. 1484601 (1967). C.A. (1968), 68, 30638k.
- (109) E.E. Nikiforova, A.B. Davankov & V.V. Korshak, Vysokomol. Soedin., Ser. B (1972), 14, 533.
- (110) A. Oftring, C.J. Tschang, E. Winkler, G. Gostmann & K. Galser, Ger. Offen. DE 3806306 (1989). C.A. (1990), 112, 110053h.
- (111) R.J. Angelo, U.S. Pat 3244675 (1966). C.A. (1966), 65, 822d.
- (112) S. Kamihara, H. Matsuhita & K. Fukada, Jap. Pat. 21795('66) (1963). C.A. (1967), 67, 3338k.
- (113) W.C. Carothers & G.J. Berchet, J. Am. Chem. Soc. (1930), 52, 5289.
- (114) W.C. Carothers, U.S. Pat. 2130947 (1938). C.A. (1938), 32, 9497⁶.
- (115) D.D. Coffman, G.J. Berchet, W.R. Peterson & E.W. Spanagel, J. Polym. Sci. (1947), 2, 306.
- (116) P.W. Morgan, "Condensation Polymers by Interfacial and Solution Methods, Polym. Rev. Ser. X" (1965), John Wiley & Sons, Inc., New York.
- (117) P.W. Morgan & S.L. Kwolek, J. Chem. Ed. (1959), 36, 182.
- (118) E.L. Wittbecker & P.W. Morgan, J. Polym. Sci. (1959), 40, 289 y siguientes artículos del volumen.
- (119) M.L. Wolfrom, M.S. Toy & A. Chaney, J. Am. Chem. Soc. (1958), 80, 6398.
- (120) P. Alexander & C.S. Whewell, "Some aspects of Textile Research in Germany" (1947), H.M. Stationery Office, London.
- (121) W.H. Carothers, U.S. Pat. 2130523 (1938). C.A. (1938), 32, 9498.
- (122) W.H. Carothers, U.S. Pat. 2158064 (1939)
- (123) S.J. Allen & J.G.N. Drewitt U.S. Pat. 2558031 (1951)
- (124) N. Ogata, K. Sanui & K. Iijima, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. (1973), 11, 1095.
- (125) J.A. Sommers, Man-Made Textiles (1956), 32, No. 381, 60.
- (126) E.E. Magat, L.B. Chandler, B.F. Faris, J.E. Reith & L.F. Salisbury, J. Am. Chem. Soc. (1951), 73, 1031.
- (127) F.L. Ramp, J. Polym. Sci. (1965), A-3, 1877.
- (128) L.T.C. Lee & E.M. Pearce, J. Polym. Sci., A-1 (1971), 9, 557.

- (129) W. Sorenson & T.W. Campbell, "Preparative methods of Polymer Chemistry" 1st. Ed. (1961), 2nd. Ed. (1968), Wiley-Interscience, New York.
- (130) British Pat. 543297 (1942)
- (131) T. Kagiya, M. Izu, T. Matsuda & K. Fukui, *J. Polym. Sci.* (1967), 5, 15.
- (132) V.V. Korshak, S.V. Rogozhin & V.I. Volkov, *Vysokomolekul. Soedin.* (1959), 1, 799.
- (133) D. Garner et al., *J. Polym. Sci., Polym. Chem Ed.* (1982), 20, 2979.
- (134) M. Ueda, O. Hara, A. Sato & Y. Imai, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* (1979), 17,
- (135) C.D. Papaspyrides & E.M. Kampouris, *Polymer* (1984), 25, 791.
- (136) P.J. Flory, U.S. Pat. 2557808 (1939).
- (137) I.E. Levine, *Can. Pat.* 636929 (1962).
- (138) M. Yoneyama, M. Kakimoto & Y. Imai, *Macromolecules* (1988), 21, 1908.
- (139) M. Yoneyama et al., *Makromol. Chem., Rapid Commun.* (1990), 11, 381
- (140) S. Murahashi, T. Naota & E. Saito, *J. Am. Chem. Soc.* (1986), 108, 7846.
- (141) N. Yamazaki, M. Matsumoto & F. Higashi, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* (1975), 13, 1373.
- (142) C. Chiriac & J.K. Stille, *Macromolecules* (1977), 10, 710.
- (143) H. Tanaka, G. Wu, Y. Iwanaga, K. Sanui & N. Ogata, *Polymer J.* (1982), 14, 635.
- (144) N. Ogata, K. Sanui & S. Tan, *Polymer J.* (1984), 16, 569.
- (145) W. Kawanobe, K. Yamaguchi, G. Rokicki, S.K. Mei, N. Yamazaki & S. Nakahama, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* (1984), 22, 2371.
- (146) A. Akar & O. Galioglu, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* (1988), 9, 19.
- (147) P. Strohriegl et al., *Makromol. Chem., Rapid Commun.* (1985), 6, 111.
- (148) F. Higasi & T. Nishi, *J. Polym. Chem., Part A: Polymer Chemistry* (1988), 26, 3235.
- (149) N. Nishi, M. Tsunemi, T. Nakamura & S. Tokura, *Makromol. Chem.* (1991), 191, 1811.
- (150) M. Bodanszky & V. du Vigneaud, *J. Am. Chem. Soc.* (1959), 81, 5688.

-
- (151) M. Bodanszky & A. Bodanszky, "The Practice of Peptide Synthesis" (1984), Springer-Verlag, Berlin.
- (152) S.B. Speck, *J. Am. Chem. Soc.* (1952), 74, 2876.
- (153) C.G. Overberger & J. Sebenda, *J. Polym. Sci., Part A-1* (1969), 7, 2875.
- (154) M. Ueda, K. Seki & Y. Imai, *Macromolecules* (1982), 15, 17.
- (155) R.D. Katsarava, D.P. Kharadze, L.M. Avalishvili & M.M. Zaalishvili, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* (1984), 5, 585.
- (156) R.D. Katsarava, D.P. Kharadze & L.M. Avalishvili, *Makromol. Chem.* (1986), 187, 2053.
- (157) R.D. Katsarava, D.P. Kharadze, T.M. Bendiashvili, Y. G. Urman, I.Y. Slonim, S.G. Alekseeva, P. Cefelin & V. Janout, *Acta Polymerica* (1988), 9, 523.
- (158) J. Puiggalf Bellalta, "Síntesis y Caracterización de Poliamidas", Tesis Doctoral, Universitat Politècnica de Catalunya, Barcelona (1985).
- (159) J.M. Fernández-Santín, "Estructura Cristalina de Poliamidas", Tesis Doctoral, Universitat Politècnica de Catalunya, Barcelona (1986).
- (160) Y. Oishi, M. Kakimoto & Y. Imai, *Macromolecules* (1987), 20, 703.
- (161) Y. Oishi, M. Kakimoto & Y. Imai, *Macromolecules* (1988), 21, 547.
- (162) Y. Oishi, M. Kakimoto & Y. Imai, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* (1987), 25, 2493.
- (163) Y. Oishi, M. Tanaka, M. Kakimoto & Y. Imai, *Makromol. Chem. Rapid Commun* (1991), 12, 465.
- (164) J.R. Bowser, P.J. Williams y K. Kurz, *J. Org. Chem.* (1983), 48, 4111.
- (165) H.S.I. Chao & P.P. Policastro, *J. Polym. Sci., Polym. Letters Ed.* (1986), 24, 253.
- (166) F.J. Klebe, *J. Polym. Sci., Part. B* (1964), 2, 1079.
- (167) F.J. Klebe, *J. Polym. Sci., Part. A* (1964), 2, 2673.
- (168) F.A. Henglein & K. Lienhard, *Makromol. Chem.* (1959), 32, 218.
- (169) E.M. Boldebuck & J.F. Klebe, *Fr. Pat. 1437751* (1966). *C.A.* (1967), 66, 19155p.

- (170) E.M. Boldebuck & J.F. Klebe, U.S. Pat. 3303157 (1967). C.A. (1967), 66, 96125f.
- (171) V.V. Korshak, S.V. Vinogradova, Y.S. Vigodskii, Z.M. Nagiev, Y.G. Urman, S.G. Alekseeva & I.Y. Slonium, Makromol. Chem. (1983), 184, 235.
- (172) W. Sweeney & J. Zimmerman in "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", (1961), Vol. 10, p. 483.
- (173) E.C. Schule in "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", 1st. ed., H.F. Mark et al. Eds., John Wiley & Sons Inc., New York (1969), Vol. 10, p. 460.
- (174) J. Zimmerman in "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", 2nd. ed.; Editores: H.F. Mark, N.M. Bikala, C.G. Overberger, C. Menges & J.I. Kruschwitz; John Wiley & Sons Inc., New York (1988), Vol. 11, p. 315.
- (175) J. Preston in "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", 2nd. ed.; Editores: H.F. Mark, N.M. Bikala, C.G. Overberger, C. Menges & J.I. Kruschwitz; John Wiley & Sons Inc., New York (1988), Vol. 11, p. 381.
- (176) R.J. Welgos in "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", 2nd. ed.; Editores: H.F. Mark, N.M. Bikala, C.G. Overberger, C. Menges & J.I. Kruschwitz; John Wiley & Sons Inc., New York (1988), Vol. 11, p. 410.
- (177) "Nylon Plastics"; Editor: M.I. Kohan; Wiley-Interscience, New York (1973).
- (178) R.M. Moncrieff, "Man-made Fibers"; Butterworth, London (1975).
- (179) H.K. Livingston, M.S. Sioshansi & M.D. Glick, J. Macromol. Sci.-Revs., Macromol. Chem. (1971), C6, 29.
- (180) M.P. Stevens, "Polymer Chemistry", 2nd. Ed. (1990), Oxford University Press, Oxford, p. 421.
- (181) A. Ravve, "Organic Chemistry of Macromolecules"; Marcel Dekker, New York (1967), p. 267.
- (182) D.G. Bannerman & E.E. Magat in "Polymer Processes", Editor: C.E. Schildknecht; Academic Press, London (1956).
- (183) D.B. Jacobs & J. Zimmerman in "Polimerization Processes", Editor: C.E. Schildknecht; Wiley-Interscience, New York (1977), chap. 12.

- (184) H. Rinke & E. Istel in "Methoden der Organische Chemie. (Houben-Weil)"; Editro: E. Müller; Georg Thieme Verlag, Hamburg (1963), Vol. 14/2, pp. 99.
- (185) P. Matthies in "Methoden der Organische Chemie. (Houben-Weil)"; Editores: H. Bartl & J. Falbe; Georg Thieme Verlag, Hamburg (1987), Vol. E20, p. 1497.
- (186) S.R. Sandler & W. Karo, "Polymer Syntheses", 2nd. Ed. (1992), Academic Press, London, chap. 4.
- (187) "Macromolecular Syntheses" (1963-), Wiley, New York.
- (188) D. Braun, H. Cherdron & W. Kern, "Prácticas de Química Macromolecular" (1968), editado por el Instituto de Plásticos y Caucho, Madrid, cap. 4.
- (189) T. Purdie & J.C. Irvine, J. Chem. Soc. (1901), 79, 957.
- (190) D. Seebach, H.O. Kalinowsky, B. Bastani, G. Crass, H. Daum, H. Dörr, N.P. Dupreez, V. Ehrig, W. Langer, C. Nüssler, H.A. Oei & M. Schmidt, Helv. Chim. Acta (1977), 60, 301
- (191) I. Felner & K. Schenker, Helv. Chim. Acta (1970), 53, 754
- (192) T. Posternak & J.P. Susz, Helv. Chim. Acta (1956), 39, 2032.
- (193) A.I. Vogel, "Practical Organic Chemistry", 3rd. Edition; Longman; London (1970).
- (194) E. Hardegger, "Introducción a las Prácticas de Química Orgánica"; Ed. Reverté; Barcelona (1965).
- (195) M. Blanchard-Desce, B. Fosset, F. Guyot, L. Jullien & S. Palacin, "Chimie Organique Experimentale"; Hermann; Paris (1987).
- (196) R. Keese, R.K. Müller & T.P. Toube, "Métodos de Laboratorio para Química Orgánica"; Ed. Limusa; México (1990).
- (197) J.A. Riddick & W.B. Bunger, "Organic Solvents", 3rd. Edition; Wiley-Interscience, NY (1970).
- (198) "Seguridad en los Laboratorios Químicos"; Panreac, Barcelona (1992).
- (199) N.V. Steeve, "CRC Handbook of Laboratory Safety", 2nd. Edition; CRC Press, Boca Raton, Florida (1971).
- (200) P.S. Ma & R.C. Rittner, "Modern Organic Elemental Analysis"; M. Dekker,

- NY (1979).
- (201) R.T. Conley, "Espectroscopía Infrarroja"; Ed. Alhambra, Madrid (1979).
- (202) D.J. Pasto & C.R. Johnson, "Determinación de estructuras orgánicas"; Ed. Reverté, Barcelona (1981).
- (203) W. Kloppfer, "Introduction to Polymer Spectroscopy"; Springer-Verlag, Berlin (1989).
- (204) P.R. Griffiths & J.A. de Haseth, "Fourier Transform Infrared Spectroscopy"; John Wiley & Sons, NY (1986).
- (205) M.M. Coleman & P.C. Painter in "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", 2nd. Ed.; Editores: H.F. Mark, N.M. Bikala, C.G. Overberger, C. Menges & J.I. Kruschwitz; John Wiley & Sons, NY (1987); Vol. 8, pp 69.
- (206) M.A. Llorente Uceta & A. Horta Zubiaga "Técnicas de Caracterización de Polímeros"; UNED, Madrid (1991).
- (207) F.A. Bovey, "Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy", 2nd. Edition; Academic Press, London (1988).
- (208) R.J. Abraham & P. Loftus, "Proton and NMR Spectroscopy"; Heyden & Sons, Hillview Gardens (UK) (1981).
- (209) A.E. Tonelli, "NMR Spectroscopy and Polymer Microstructure: the Conformational Connection"; VCH Pub., NY (1989).
- (210) F.A. Bovey, "High Resolution NMR of Macromolecules"; Academic Press, NY (1972).
- (211) F.A. Bovey & L.W. Jelinski in "Enciclopedia of Polymer Science and Engineering", 2nd Edition; Editores: H.F. Mark, N.M. Bikala, C.G. Overberger, C. Menges & J.I. Kruschwitz; John Wiley & Sons, NY (1987); Vol. 10, pp 254.
- (212) B. Wunderlich, "Thermal Analysis"; Academic Press, NY (1990).
- (213) D.W. Hadley & I.M. Ward in "Enciclopedia of Polymer Science and Engineering", 2nd Edition; Editores: H.F. Mark, N.M. Bikala, C.G. Overberger, C. Menges & J.I. Kruschwitz; John Wiley & Sons, NY (1987); Vol. 9, pp 379.

-
- (214) R.E. Wetton in "Development in Polymer Characteriation-5"; Editor: J.V. Dawkins; Elsevier, London (1986); pp 179.
- (215) N.G. McCrum, B.E. Read & G. Williams, "Anelastic and Dielectric Effects in Polymer Solids"; John Wiley & Sons, NY (1967).
- (216) S. Matsuoka in "Enciclopedia of Polymer Science and Engineering", 2nd Edition; Editores: H.F. Mark, N.M. Bikala, C.G. Overberger, C. Menges & J.I. Kruschwitz; John Wiley & Sons, NY (1986); Vol. 5, pp 23.
- (217) P. Hedvig, "Dielectric Spectroscopy of Polymers"; Adam Hilger, Bristol (UK) (1977).
- (218) J.J. Aklonis, W.J. MacKnight & M. Shen, "Introduction to Polymer Viscoelasticity"; John Wiley & Sons, NY (1972).
- (219) J.D. Ferry, "Viscoelasticity of Polymers", 3rd Edition; John Wiley & Sons, NY (1980).
- (220) R.A. Orwell in "Enciclopedia of Polymer Science and Engineering", 2nd Edition; Editores: H.F. Mark, N.M. Bikala, C.G. Overberger, C. Menges & J.I. Kruschwitz; John Wiley & Sons, NY (1989); Vol. 15, pp 380.
- (221) J. Des Cloizaux & G. Jannink, "Polymers in Solution: their Modelling and Structure"; Oxford University Press, Oxford (1989).
- (222) H. Morawetz, "Macromolecules in Solution"; Interscience-John Wiley, NY (1965).
- (223) J. Haslam, H.A. Willis & D.C.M. Squirrell, "Identification and Analysis of Plastics" 2nd. Edition; Butterworth, London (1972).
- (224) "Handbook of Plastics Tests Methods" 2nd. Edition; Editor: R.D. Brown; George Godwin Ltd & Plastic and Rubber Institute, London (1981).
- (225) "Water Absortion of Plastics"; ASTM D570 (1977).
- (226) M. Dole & I.L. Faller, J. Amer. Chem. Soc. (1950), 72, 414.
- (227) K. Mislow, "Introduction to Stereochemistry", Benjamin, NY (1966).
- (228) J.F. Rabek, "Experimental Methods in Polymer Chemistry"; Wiley, NY (1980).
- (229) J.T. Yang in "Newer Methods of Polymer Characterization"; Editor: B. Ke; Interscience-John Wiley, NY (1964); pp 103.

- (230) P. Crabbé, "ORD and CD in Chemistry and Biochemistry", Academic Press, NY (1972).
- (231) M. Legrand & M.J. Rougier in "Stereochemistry, Fundamentals and Methods"; Editor: H.B. Kagan; G. Thieme Pub., Stuttgart (1977); Vol. 2, "Determination of Configurations by Dipole Moments, CD and ORD", pp. 33.
- (232) I. Tinoco in "Optically Active Polymers"; Editor: E. Selegny; Riedel Publishing Co., Dordrecht (NL) (1979); pp 1.
- (233) E. Schröder, G. Müller & K.-F. Arndt, "Polymer Characterization"; Hanser Pub., Munich (1982).
- (234) A.R. Cooper in "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", 2nd Edition; Editores: H.F. Mark, N.M. Bikala, C.G. Overberger, C. Menges & J.I. Kruschwitz; John Wiley & Sons, NY (1987); Vol. 10, pp 1.
- (235) N.C. Billingham, "Molar Mass Measurements in Polymer Science"; John Wiley & Sons, NY (1977).
- (236) M. Bohdanecky & J. Kovar, "Viscosity of Polymer Solutions"; Elsevier, Amsterdam (1982).
- (237) J.W. Mays & N. Hadjichristidis in "Modern Methods of Polymer Characterization"; Editores: H.G. Barth & J.W. Mays; John Wiley, NY (1991); pp 227.
- (238) J.S. Lindner & S.S. Huang in "Modern Methods of Polymer Characterization"; Editores: H.G. Barth & J.W. Mays; John Wiley, NY (1991); pp 313.
- (239) G.C. Berry in "Enciclopedia of Polymer Science and Engineering", 2nd Edition; Editores: H.F. Mark, N.M. Bikala, C.G. Overberger, C. Menges & J.I. Kruschwitz; John Wiley & Sons, NY (1987); Vol. 8, pp 721.
- (240) P. Kratochvil, "Classical Light Scattering from Polymer Solutions"; Elsevier, Amsterdam (1987).
- (241) "Light Scattering from Polymer Solutions"; Editor M.B. Huglin; Academic Press, London (1972).
- (242) T.G. Rochow in "Enciclopedia of Polymer Science and Engineering", 2nd Edition; Editores: H.F. Mark, N.M. Bikala, C.G. Overberger, C. Menges &

- J.I. Kruschwitz; John Wiley & Sons, NY (1987); Vol. 8, pp 698.
- (243) B.P. Saville in "Applied Polymer Light Microscopy"; Editor: D.A. Hemsley; Elsevier, Barking (UK) (1989).
- (244) L.C. Sawyer & D.T. Grubb, "Polymer Microscopy"; Chapman & Hall, London (1987).
- (245) "Polymer Fraccionation"; Editor: M.J.R. Cantow; Academic Press, NY (1967).
- (246) "Fraccionation of Synthetic Polymers"; Editor: L.H. Tung; M. Dekker, NY (1977).
- (247) H. Deuel, J. Solms & L. Anyas-Weisz, *Helv. Chim. Acta* (1950), 33, 2171.
- (248) H. Deuel & H. Neukom, *Adv. Chem. Ser.* (1954), 11, 51.
- (249) R.M. Wheaton & W.C. Bauman, *Annal. N.Y. Acad. Sci.* (1953), 57, 159.
- (250) B. Lindquist & T. Stogards, *Nature* (1955), 175, 511.
- (251) G.H. Lathe & C.R.J. Ruthven, *Biochem J.* (1955), 60, xxxiv.
- (252) G.H. Lathe & C.R.J. Ruthven, *Biochem J.* (1956), 62, 665.
- (253) J. Porath & P. Flodin, *Nature* (1959), 183, 1657.
- (254) M.F. Vaughan, *Nature* (1960), 188, 55.
- (255) M.F. Vaughan, *Nature* (1962), 195, 801.
- (256) P.I. Brewer, *Nature* (1960), 188, 934.
- (257) P.I. Brewer, *Nature* (1962), 190, 625.
- (258) P.I. Brewer, *J. Inst. Petrol.* (1962), 48, 277.
- (259) J.C. Moore, 18th Southwest Regional Am. Chem. Soc. Meeting, Dallas, Texas (1962).
- (260) J.C. Moore, *J. Polym. Sci.* (1964), A2, 835.
- (261) K.H. Altgelt, *Adv. Chromatogr.* (1968), 7, 3.
- (262) A.C. Ouano, *Adv. Chromatogr.* (1977), 15, 233.
- (263) J.C. Giddings, E. Kucera, C.P. Russell & M.N. Myers, *J. Phys. Chem.* (1968), 72, 4397.
- (264) E.F. Casassa & Y. Tagami, *Macromolecules* (1969), 2, 14.
- (265) E.F. Casassa in "Gel Permeation Chromatography"; Editores: K.H. Altgelt y L. Segal; M. Dekker, NY (1971); pp 119.

- (266) E.F. Casassa, *J. Phys. Chem.* (1971), 75, 3929.
- (267) E.F. Casassa, *Macromolecules* (1976), 9, 182.
- (268) J.V. Dawkins, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* (1976), 14, 569.
- (269) J.V. Dawkins, *Polymer* (1978), 19, 705.
- (270) J.V. Dawkins, *Pure Appl. Chem.* (1979), 51, 1473.
- (271) W.W. Yau, C.P. Malone & S.W. Fleming, *J. Polym. Sci., Part B* (1968), 6, 803.
- (272) S. Mori & T. Suzuki, *Anal. Chem.* (1980), 52, 1625.
- (273) J.H. Aubert & M. Tirrell, *Separ. Sci. and Technol.* (1980), 15, 123.
- (274) G.K. Ackers, *Biochem.* (1964), 3, 723.
- (275) W.W. Yau & D.P. Malone, *J. Polym. Sci.* (1967), B5, 663.
- (276) E.Z. Di Marzio & C.M. Guttman, *J. Polym. Sci.* (1969), 7, 267.
- (277) C.M. Guttman & E.Z. Di Marzio, *Macromolecules* (1970), 3, 681.
- (278) A.J. Verhoff & N.D. Sylvester, *J. Macromol. Sci.-Chem.* (1970), A4, 979.
- (279) R.N. Kelly & F.W. Billmeyer in "Gel Permeation Chromatography"; Editores: K.H. Altgelt y L. Segal; M. Dekker, NY (1971); pp 47.
- (280) W.W. Yau, J.J. Kirkland, D.D. Bly & H.J. Stoklosa, *J. Chromatogr.* (1976), 125, 219.
- (281) M.E. Van Kreveld & N. Van der Hoed, *J. Chromatogr.* (1978), 149, 71.
- (282) W.W. Yau, J.J. Kirkland & D.D. Bly, "Modern Size Exclusion Liquid Chromatography: Practice of Gel Permeation and Gel Filtration Chromatography"; John Wiley & Sons, NY (1978).
- (283) A.R. Cooper & A.R. Bruzzone, *J. Polym. Sci. A-2* (1973), 11, 1423.
- (284) W.W. Yau, C.P. Malone & H.L. Suchan in "Gel Permeation Chromatography"; Editores: K.H. Altgelt y L. Segal; M. Dekker, NY (1971); pp 105.
- (285) J. Porath, *Pure Appl. Chem.* (1963), 6, 233.
- (286) T.C. Laurent & J. Killander, *J. Chromatogr.* (1964), 121, 317.
- (287) E.F. Casassa, *J. Polym. Sci., Part B* (1967), 5, 773.
- (288) K.H. Altgelt & J.C. Moore in "Polymer Fractionation"; Editor: M.J.R. Cantow; Academic Press, NY (1967), pp 123.

-
- (289) H. Benoit, Z. Grubisic, P. Rempp, D. Dekker & J.-G. Zilliox, *J. Phys. Chem.* (1966), 63, 1507.
- (290) P.J. Flory, "Principles of Polymer Chemistry", Cornell University Press, Ithaca (NY-USA) (1953).
- (291) J.V. Dawkins, *J. Macromol. Sci., B* (1968), 2, 623.
- (292) J. Janca, *Adv. Chromatogr.* (1981), 19, 37.
- (293) H. Coll in "Gel Permeation Chromatography"; Editores: K.H. Altgelt y L. Segal; M. Dekker, NY (1971); pp 135.
- (294) S.R. Holding in "Size Exclusion Chromatography"; Editores: B.J. Hunt & S.R. Holding; Blackie, Glasgow (UK) (1989); pp 42.
- (295) B.J. Hunt in "Size Exclusion Chromatography"; Editores: B.J. Hunt & S.R. Holding; Blackie, Glasgow (UK) (1989); pp 3.
- (296) A.R. Cooper in "Analysis of Polymer Systems"; Editores: L.S. Bark & N.S. Allen; Applied Science Pub., London (1982); pp 243.
- (297) E.M. Barrall II & J.F. Johnson in "Gel Permeation Chromatography"; Editores: K.H. Altgelt y L. Segal; M. Dekker, NY (1971); pp 25.
- (298) B.J. Hunt in "Size Exclusion Chromatography"; Editores: B.J. Hunt & S.R. Holding; Blackie, Glasgow (UK) (1989); pp 14.
- (299) D.J. Harmon in "Gel Permeation Chromatography"; Editores: K.H. Altgelt y L. Segal; M. Dekker, NY (1971); pp 13.
- (300) "Detection and Data Analysis in Size Exclusion Chromatography"; Editor T. Provder; ACS Symp. Ser., Vol. 352, American Chemical Society, Washington (1987).
- (301) P.J. Wyatt, C. Jackson & G.K. Wyatt, *Am. Lab.* (1988), 20, 86.
- (302) P.J. Wyatt, C. Jackson & G.K. Wyatt, *Am. Lab.* (1988), 20, 108.
- (303) G.R. Meira in "Modern Methods of Polymer Characterization"; Editores: H.G. Barth & J.W. Mays; John Wiley, NY (1991); pp 67.
- (304) L.H. Tung, *J. Appl. Polym. Sci.* (1966), 10, 375.
- (305) P.E. Pierce & J.E. Armonas, *J. Polym. Sci., Part C, Polym. Symp.* (1968), 21, 23.

- (306) J.C. Giddings, *Adv. Chromatogr.* (1982), 20, 217.
- (307) J.V. Dawkins & M. Hemming, *Polymer* (1975), 16, 554.
- (308) H.G. Barth in "Detection and Data Analysis in Size Exclusion Chromatography"; Editor: T. Provder; ACS Symposium Ser. (1986), 352, pp 29.
- (309) A. Rudin in "Modern Methods of Polymer Characterization"; Editores: H.G. Barth & J.W. Mays; John Wiley, NY (1991); pp 103.
- (310) M.R. Haddon & J.N. Hay in "Size Exclusion Chromatography"; Editores: B.J. Hunt & S.R. Holding; Blackie, Glasgow (UK) (1989); pp 57.
- (311) S. Mori in "Size Exclusion Chromatography"; Editores: B.J. Hunt & S.R. Holding; Blackie, Glasgow (UK) (1989); pp 100.
- (312) D.E. Hillman & C. Heathcote in "Size Exclusion Chromatography"; Editores: B.J. Hunt & S.R. Holding; Blackie, Glasgow (UK) (1989); pp 133.
- (313) C.-Y. Kuo & T. Provder in "Detection and Data Analysis in Size Exclusion Chromatography"; Editor: T. Provder; ACS Symposium Ser. (1986), 352, pp 2.
- (314) "Gel Permeation Chromatography"; Editores: K.H. Altgelt y L. Segal; M. Dekker, NY (1971); Chap. IV.
- (315) J.H. Ross & M.E. Castro, *J. Polym. Sci., Part C, Polym. Symp.* (1968), 21, 143.
- (316) S.T. Balke in "Modern Methods of Polymer Characterization"; Editores: H.G. Barth & J.W. Mays; John Wiley, NY (1991); pp 1.
- (317) K.J. Bombaugh & R.F. Levangie in "Gel Permeation Chromatography"; Editores: K.H. Altgelt y L. Segal; M. Dekker, NY (1971); pp. 179.
- (318) J.C. Clavin Giddings in "Size Exclusion Chromatography"; Editores: B.J. Hunt & S.R. Holding; Blackie, Glasgow (UK) (1989); pp 191.
- (319) A.J. McHugh in "Size Exclusion Chromatography"; Editores: B.J. Hunt & S.R. Holding; Blackie, Glasgow (UK) (1989); pp 248.
- (320) K.D. Bartle, I.L. Davies & M.W. Raynor in "Size Exclusion Chromatography";

- Editores: B.J. Hunt & S.R. Holding; Blackie, Glasgow (UK) (1989); pp 217.
- (321) "Size Exclusion Chromatography - Methodology and Characterization of Polymers and Related Materials"; Editor: T. Provder; ACS Symp. Ser., Vol. 245, American Chemical Society, Washington (1984).
- (322) "Size Exclusion Chromatography (GPC)"; Editor: T. Provder; ACS Symp. Ser., Vol. 138, American Chemical Society, Washington (1980).
- (323) "Chromatography of Polymers"; Editor: T. Provder; ACS Symp. Ser., Vol. 521, American Chemical Society, Washington (1993).
- (324) "Polymer Molecular Weights"; Editor: M. Ezrin; Advances in Chemistry Series, Vol. 125, American Chemical Society, Washington (1973).
- (325) "Gel Permeation Chromatography"; Editores: K.H. Altgelt y L. Segal; M. Dekker, NY (1971).
- (326) "Size Exclusion Chromatography"; Editores: B.J. Hunt & S.R. Holding; Blackie, Glasgow (UK) (1989).
- (327) "Liquid Chromatography of Polymers and Related Materials I"; Editor: J. Cazes; Chromatographic Science Series, Vol. 8, M. Dekker, NY (1977).
- (328) "Liquid Chromatography of Polymers and Related Materials II"; Editores: J. Cazes & V. Delaware; Chromatographic Science Series, Vol. 13, M. Dekker, NY (1980).
- (329) "Liquid Chromatography of Polymers and Related Materials III"; Editor: J. Cazes; Chromatographic Science Series, Vol. 19, M. Dekker, NY (1981).
- (330) "Steric Exclusion Liquid Chromatography of Polymers"; Editor: J. Janca; Chromatographic Science Series, Vol. 25, M. Dekker, NY (1984).
- (331) H. Determann, "Gel Chromatography"; Springer Verlag, Berlin (1968).
- (332) D.D. Bly in "Physical Methods in Macromolecular Chemistry", Vol. 2; Editor: B. Carroll; M. Dekker, NY (1972), pp 1.
- (333) J.F. Johnson in "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", 2nd Edition; Editores: H.F. Mark, N.M. Bikala, C.G. Overberger, C. Menges & J.I. Kruschwitz; John Wiley & Sons, NY (1985); Vol. 3, pp 491.
- (334) Z. Tuzar, P. Kratochvil & M. Bohdanecky, Adv. Polym. Sci. (1979), 30, 117.

- (335) W.A. Dark, W.F. Levanhie & K.J. Hanbaugh, 5th Seminar on GPC (1967), 414.
- (336) L.A. Prince & H.A. Stapelfeld, 6th Seminar on GPC (1968), 78.
- (337) P.S. Ede, *J. Chromatog. Sci.* (1971), 9, 275.
- (338) W. Conti & R. Sorti, *Eur. Polym. J.* (1972), 8, 475.
- (339) M.A. Dudley, *J. Appl. Polym. Sci.* (1972), 16, 493.
- (340) T.D. Swartz, D.D. Bly & A.S. Edwards, *J. Appl. Polym. Sci.* (1972), 16, 3353.
- (341) D.J. Goedhart, J.B. Humsen & B.P.M. Smeets, *Chromatogr. Sci.* (1980), 13, 579.
- (342) E.E. Shelkovaya, O.V. Ershov, G.P. Lyubimtseva, A.E. Teishev, V.V. Guryanova & A.V. Pavlov, *Vysokomol. Soedin., Ser. A* (1987), 29, 2226. *C.A.* (1988), 108, 6731j.
- (343) H. Mimoto, *J. Polym. Sci.: Part B: Polymer Physics* (1988), 26, 467.
- (344) E.K. Walsh, *J. Chromatog.* (1971), 55, 193.
- (345) G. Patsuka & U. Just, *Angew. Makromol. Chem.* (1979), 81, 11.
- (346) G. Patsuka, U. Just & H. August, *Angew. Makromol. Chem.* (1982), 107, 173.
- (347) G. Marot & J. Lesec, *J. Liq. Chromatog.* (1988), 11, 3305.
- (348) G. Froyer & H. Sekiguchi, *C.R. Acad. Paris t284* (1977), C-525.
- (349) R. Panaris & G. Pallas, *J. Polym. Sci. B* (1970), 8, 441.
- (350) T. Provder, J. Woodbrey & J.H. Clark in "Gel Permeation Chromatography"; editores: K.H. Algelt & L. Segel; M. Dekker, NY (1971), pp. 493.
- (351) P.J. Wang & R.J. Richard, *J. Liq. Chromatog.* (1987), 10, 3059.
- (352) C.A. Veith & R.E. Cohen, *Polymer* (1989), 30, 942.
- (353) M. Matzner, L.M. Robeson, R.J. Greff & J.E. MacGrath, *Angew. Makromol. Chem.* (1972), 26, 137.
- (354) E.E. Drott, *Chromatogr. Sci.* (1977), 8, 41.
- (355) H. Schron, R. Kosfeld & M. Hess, *J. Chromatog.* (1983), 282, 579.
- (356) T. Ogawa & M. Sakai, *J. Polym. Sci.: Polym. Chem Edition* (1985), 23, 1109.
- (357) T. Ogawa, M. Sakai & W. Ishitobi, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Edition*

- (1985), 24, 109.
- (358) G. Costa & S. Russo, *J. Macromol. Sci. Chem. Edn.* (1982), A18, 299.
- (359) E. Jacobi, H. Schuttemberg & R.C. Schulz, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* (1980), 1, 397.
- (360) E. Biaggini, E. Gattiglia, E. Pedemonte & S. Russo, *Makromol. Chem.* (1983), 184, 1213.
- (361) K. Weisskopf, *Polymer* (1985), 26, 1187.
- (362) E. Roerdink & J.M.M. Warnier, *Polymer* (1985), 26, 1582.
- (363) E. Biaggini, G. Costa, E. Gattiglia, A. Imperato & S. Russo, *Polymer* (1987), 28, 114.
- (364) T. Ogawa & M. Sakai, *J. Polym. Sci.: Part A, Polym. Chem.* (1988), 26, 3141.
- (365) E.E. Dmitreva, V.V. Guryanova, Y.A. Khrakovskaya, O.M. Karanyan, G.P. Lyubimsteva, A.A. Dukor & A.V. Pavlov, *Vysokomol. Soedin., Ser. A* (1990), 32, 1781. *C.A.* (1990), 113, 153422r.
- (366) P. Laporte, A. Fradet & E. Marechal, *Polymer Bull.* (1985), 13, 385.
- (367) M. Arpin & C. Strazielle, *Makromol. Chem.* (1976), 177, 293.
- (368) T.H. Mourey, R.A. Guistina, T.G. Bryan, R.F. Thornbury, R. Blevins, R.J. Perry & S.R. Turner, *J. Appl. Polym. Sci.* (1992), 45, 1983.
- (369) N. Ogata, K. Sanui & S. Kitayama, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* (1984), 22, 865.
- (370) V. Krajinik, P. Bozek, J. Kondelikova & J. Kralicek, *J. Chromatogr.* (1982), 250, 138.
- (371) V. Krajinik, P. Bozek, J. Kondelikova & J. Kralicek, *J. Chromatogr.* (1982), 240, 539.
- (372) S. Mori & T. Takeguchi, *J. Chromatogr.* (1970), 50, 419.
- (373) T. Mori, R. Tanaka & T. Tanaka, *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.* (1975), 13, 1633.
- (374) K. Mori, *Tetrahedron* (1974), 30, 4223.
- (375) A.E. Pierce, "Silylation of Organic Compounds", Pierce Chem Co., Rockford

- (1968).
- (376) L. Birkofer, H.P. Kuhlthau & A. Ritter, Chem. Ber. (1960), 93, 2810.
- (377) A.C. Cope & A.S. Metha, J. Am. Chem. Soc. (1964) 86, 5626.
- (378) A.T. Moore & H.N. Rydon, Org. Syntheses (1965) 45, 47.
- (379) H. Klug, K. Kuchinka, H. Peters, D. Schleede & J. Winter, U.S. Pat.: 3275596 (1966). C.A. (1967), 66, P3382w.
- (380) R.M. Ismail, J. Prakt. Chem. (1970), 312, 389.
- (381) J.S. Wiggins & R.F. Storey, ACS Div. Polym. Preps. (1992), 33, 516.
- (382) G. Odian, "Principles of Polimerization", 2nd. edition; John Wiley & Sons, NY (1981); chap. 2.
- (383) R. West, M. Ishikawa & S. Murai, J. Am. Chem. Soc. (1968), 90, 727.
- (384) S. Muñoz-Guerra, Makromol. Chem., Macromolecular Symp. (1991), 48/49, 71.
- (385) N. Yamazaki & F. Higashi, J. Polym. Sci., Polym. Letters Ed. (1974), 12, 185.
- (386) V.V. Korshak, T.M. Frunze & E.A. Kransnyanskaya, Vysokomol. Soedin. (1962), 4, 1761. C.A. (1963), 59, 1762.
- (387) V. Martello & V. Gilioi, Gaz. Chim. Ital. (1955), 85, 1224.
- (388) E.H. Pryde & J.C. Cowan in "Condensation Monomers", Encyclopaedia of High Polymers; Editores: J.K. Stille & T.W. Campbell; John Wiley-Interscience, NY (1972), Vol. 27.
- (389) I. Goodman in "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", 2nd Edition; Editores: H.F. Mark, N.M. Bikala, C.G. Overberger, C. Menges & J.I. Kruschwitz; John Wiley & Sons, NY (1988); Vol. 12, pp 1.
- (390) E. Pretsch, T. Clerc, J. Seibl & W. Simon, "Tablas para la Elucidación Estructural de Compuestos Orgánicos por Métodos Espectroscópicos"; Alhambra, Madrid (1980).
- (391) pp. 391 in ref. (203).
- (392) T. Miyazawa in "Poly- α -aminoacids"; Editor: G.D. Fasman; M. Dekker, NY (1967); pp 69.

- (393) W.H. Moore & S. Krimm, *Biopolymers* (1976), 15, 2439.
- (394) W.H. Moore & S. Krimm, *Biopolymers* (1976), 15, 2465.
- (395) M. Avignon & J. Lascombe in "Conformation of Biological Molecules and Polymers"; Proceedings of an International Symposium in Jerusalem (1972); Editores: E.D. Bergmann & B. Pullman, Israel Academy of Sciences and Humanities, Jerusalem (1973), pp 97.
- (396) C.S. Paik-Sung & N.S. Schneider, *Macromolecules* (1975), 8, 68.
- (397) G.A. Senich & W.J. MacKnight, *Macromolecules* (1980), 13, 106.
- (398) C.S. Paik-Sung, T.W. Smith & N.H. Sung, *Macromolecules* (1980), 13, 117.
- (399) R.A. Gaudiana & R.F. Sinta, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* (1991), 29, 45.
- (400) A. Miyake, *J. Polym. Sci.* (1960), 44, 223.
- (401) D.J. Skrovanek, S.E. Howe, P.C. Painter & M.M. Coleman, *Macromolecules* (1985), 18, 1676.
- (402) D. García & H.W. Starkweather, Jr., *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.* (1985), 23, 537.
- (403) M.F. Roberts & S.A. Jenekhe, *Macromolecules* (1991), 24, 3142.
- (404) H.S. Aaron, *Top. Stereochem.* (1979), 11, 1.
- (405) M. Marraud & J. Neel, *J. Polym. Sci.: Symposium n° 52* (1975), 271.
- (406) M.M. Coleman, D.J. Skrovanek & P.C. Painter, *Makromol. Chem., Macromolecular Symp.* (1986), 5, 21.
- (407) Y. Chujo et al., *Makromol. Chem.* (1984), 185, 2077.
- (408) N. Yui, K. Kataota, Y. Sakurai, F. Keitoku, K. Sanui & N. Ogata, *Makromol. Chem.* (1986), 187, 1389.
- (409) A. Rodríguez-Galán, Universitat Politècnica de Catalunya (Barcelona), comunicació personal (1990).
- (410) F. Cangelosi & M.T. Shaw, *Polym.-Plast. Technol. Eng.* (1983), 21, 13.
- (411) I. Matsubara, Y. Itoh & M. Shinomiya, *Polymer Lett.* (1966), 4, 47.
- (412) H.W. Starkweather in ref (177), pp. 309.
- (412a) A.F.M. Barton, "CRC Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesion

- Parameters", 2nd. edition; CRC Press, Boca Raton (FL, USA) (1991).
- (413) D.W. Van Krevelen, "Properties of Polymers", 3rd. edition; Elsevier, Amsterdam (1990); Chap. 6.
- (414) J.A. Brydson in "Polymer Science"; Editor: A.D. Jenkins, Elsevier, Amsterdam (1973); Chap. 3.
- (415) W.A. Lee & G.J. Knight, Br. Polym. J. (1970), 2, 75.
- (416) R.F. Boyer, J. Polym. Sci.: Symposium n° 50 (1975), 189.
- (417) G. Champetier & J.P. Pied, Makromol. Chem. (1961), 44, 64.
- (418) R.P. Kambour & R.E. Robertson in "Polymer Science"; Editor: A.D. Jenkins; North Holland Pub., Amsterdam (1972); Chap. 11.
- (419) M. Chauchard, Université Claude Bernard, Lyon (Francia), comunicación personal (1991).
- (420) H.W. Starkweather & P. Avakian, J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys. (1992), 30, 637.
- (421) "Polymer Handbook"; Editores: J. Brandrup & E.H. Immergut, John Wiley, NY (1989).
- (422) C. Tanford, "Physical Chemistry of Macromolecules", John Wiley, NY (1961); Chap. 5.
- (423) R.C. Hockett, M. Couley, M. Yusem & R.I. Mason, J. Am. Chem. Soc. (1946), 68, 92.
- (424) A.J. Adler, N.J. Greenfield & G.D. Fasman, Meth. Enzimol. (1973), 27 Part D, 675.
- (425) J.T. Yang, C.-S. C. Wu & H.M. Martinez, Meth. Enzimol. (1986), 130 Part K, 208.
- (426) R.W. Woody in "The Peptides"; Editor: V. Hruby; Academic Press, NY (1985); Vol. 7, pp 15.
- (427) C.G. Overberger, G. Montaudo, Y. Nishimura, J. Sebenda & R.A. Veneski, J. Polym. Sci.: Part B (1969), 7, 219.
- (428) C.G. Overberger & Y. Shimokawa, Macromolecules (1971), 4, 718.
- (429) C.G. Overberger, Y. Okamoto & V. Bulacovschi, Macromolecules (1975), 8,

- 31.
- (430) J.L. Bris, M. Vert & E. Selegny, *J. Polym. Sci.: Symposium n° 52 (1975)*, 203.
- (431) G. Montaudo & P. Finocchiaro in ref. 4, pp 199.
- (432) F. Quadrifoglio & D.W. Urry, *J. Phys. Chem. (1967)*, 71, 2364.
- (433) H. Tadokoro, *Makromol. Chem., Suppl. 4 (1981)*, 129.
- (434) N. Spassky, P. Dumas & M. Sepulchre in "Optically Active Polymers"; Editor: E. Selegny; Reidel, Dordrchet (ND) (1979); pp. 111.
- (435) H. Matsubayashi, Y. Chatani, H. Tadokoro, P. Dumas, N. Spassky & P. Sigwalt, *Macromolecules (1977)*, 10, 996.
- (436) A.M. Ritcey, J. Brisson & R.E. Prud'homme, *Macromolecules (1992)*, 25, 2705.
- (437) N. Spassky, A. Leborgne, M. Reix, R.E. Prud'homme, E. Bigdeli & R.W. Lenz, *Macromolecules (1978)*, 11, 712.
- (438) J.I. Iribarren & S. Muñoz-Guerra, Universitat Politècnica de Catalunya (Barcelona), comunicació personal (1993).
- (439) D.S. Karanewsky & E.J. Petrillo, *Eur. Pat. Appl. EP 83172 (Cl. C07F9/65) (1983)*. C.A. (1983), 99, 195417r.
- (440) V.V. Korshak & T.M. Frunze, "Synthetic hetero-chain polyamides" (1964), Israel Program for Scientific Translation Ltd., Jerusalem (Israel), Chapter VII, pp 344-354.
- (441) V.V. Korshak & T.M. Frunze, "Synthetic hetero-chain polyamides" (1964), Israel Program for Scientific Translation Ltd., Jerusalem (Israel), Chapter VII, pp 339-344.
- (442) K. Wüthrich, "NMR of proteins and nucleic acids", Part 1. John Wiley, NY (1986). Chap. 2, pp 17.
- (443) C.S. Marvel, J.R. Elliot, F.E. Boettner & H. Yuska, *J. Am. Chem. Soc. (1946)*, 68, 1681.

