



# **UNIVERSIDAD DE BURGOS**

ÁREA DE QUÍMICA ORGÁNICA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

FACULTAD DE CIENCIAS

## **POLIISOFTALAMIDAS CON GRUPOS UREA LATERALES. MATERIALES CON EXCELENTES PROPIEDADES MECÁNICAS**

Ana Gómez Valdemoro

Practicum y Complemento al Practicum

Curso: 2006-2007

Tutores: José Miguel García Pérez

Félix Clemente García García



# ÍNDICE

<b>INTRODUCCIÓN GENERAL .....</b>	<b>1</b>
<b>1. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MONÓMEROS.....</b>	<b>9</b>
1.1. Introducción.....	11
1.2. Síntesis de monómeros. Parte experimental.....	12
1.3. Caracterización de monómeros.....	16
1.4. Resultados y discusión de la síntesis y caracterización de monómeros.....	17
<b>2. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE POLÍMEROS.....</b>	<b>19</b>
2.1. Introducción.....	21
2.2. Síntesis de polímeros. Parte experimental.....	23
2.2.1. Purificación de disolventes, monómeros comerciales y reactivos empleados en la síntesis de polímeros.....	23
2.2.2. Reacción de polimerización de diácidos y diaminas.....	23
2.3. Caracterización de polímeros.....	25
2.3.1. Caracterización por Resonancia Magnética Nuclear.....	25
2.3.2. Caracterización de polímeros mediante análisis elemental.....	26
2.3.3. Determinación de la viscosidad inherente de los polímeros.....	26
2.4. Resultados y discusión de la síntesis de polímeros.....	28
<b>3. PROPIEDADES DE LOS POLÍMEROS.....</b>	<b>29</b>
<b>3.1. Propiedades térmicas.....</b>	<b>31</b>
3.1.1. Resistencia térmica.....	31
3.1.1.1. Caracterización.....	31
3.1.1.2. Resultados y discusión.....	32
3.1.2. Temperatura de transición vítrea.....	34
3.1.2.1. Caracterización.....	35
3.1.2.2. Resultados y discusión.....	35
3.1.3. Temperaturas de fusión.....	36
<b>3.2. Propiedades mecánicas.....</b>	<b>36</b>
3.2.1. Caracterización.....	38
3.2.2. Resultados y discusión.....	38
<b>3.3. Difracción de rayos X a ángulos altos.....</b>	<b>40</b>
4.3.1. Caracterización.....	40

3.3.2. Resultados y discusión.....	41
<b>3.4. Solubilidad.....</b>	<b>41</b>
3.4.1. Caracterización.....	41
3.4.2. Resultados y discusión.....	42
<b>3.5. Absorción de agua.....</b>	<b>43</b>
3.5.1. Caracterización.....	43
3.5.2. Resultados y discusión.....	43
<b>CONCLUSIONES.....</b>	<b>45</b>

## ***INTRODUCCIÓN GENERAL***

---



## **Introducción general.**

Un polímero puede definirse como una molécula de gran tamaño con unidades que se repiten, unidas unas a otras por enlaces covalentes. Las moléculas que se combinan para formar las cadenas de polímero se denominan monómeros y las reacciones a través de las cuales tiene lugar dicha formación se llaman reacciones de polimerización.

En general, atendiendo al proceso por el que se preparan, los polímeros se pueden dividir en dos grandes grupos:

- *Polímeros de condensación o por etapas:* se forman a partir de monómeros polifuncionales a través de diversas reacciones orgánicas en las que dos grupos funcionales dan lugar a otro diferente con la posible eliminación de alguna molécula pequeña, tal como agua, etanol, cloruro de hidrógeno, etc. Algunos ejemplos son: poliamidas, poliimidas, poliésteres, policarbonatos, etc.
- *Polímeros de adición o en cadena:* en general se forman a partir de reacciones de adición de dobles enlaces, sin la pérdida de moléculas pequeñas, por lo que la unidad estructural de repetición tiene la misma composición que la del monómero de partida. El grupo más importante de éste tipo de polímeros corresponde a los formados a partir de monómeros vinílicos. Algunos de los más conocidos son: polietileno, polipropileno, policloruro de vinilo, poliestireno, etc.

Las investigaciones en el campo de las macromoléculas se centran principalmente en la síntesis de nuevos monómeros y en el estudio de las propiedades de los nuevos polímeros derivados de ellos. Asimismo, los polímeros convencionales siguen siendo objeto de estudio, con el propósito de mejorar sus propiedades y ampliar su campo de aplicaciones. Adquieren así importancia los polímeros que contienen grupos funcionales en la cadena lateral de su unidad estructural, que los hace especialmente útiles en importantes aplicaciones específicas.

El estudio que se describe en esta Memoria se centra en el grupo de los polímeros de condensación, concretamente en las poliamidas, y más específicamente en las poliamidas aromáticas, modificadas con la introducción de grupos sustituyentes laterales caracterizados por la presencia de un grupo urea.

En la década de 1930, Carothers,<sup>1-3</sup> considerado el gran impulsor de los polímeros de condensación, se percató de que la reacción entre diácidos y diaminas daba lugar a la formación de poliamidas, que en general se podían hilar en fibras, y fueron denominadas *nylons* por la empresa DuPont.<sup>4</sup> Las poliamidas alifáticas convencionales se consideran materiales de ingeniería ya que poseen buenas propiedades térmicas y un buen balance de propiedades mecánicas, constituyendo materiales resistentes y tenaces. Estos polímeros constituyeron así una revolución tecnológica en el campo de materiales y abrieron la puerta al avance que en los años siguientes experimentó la Química Macromolecular.

Las investigaciones en los años cuarenta y cincuenta, orientadas a cubrir la demanda de materiales de elevada resistencia térmica y mecánica provocada por el rápido avance de la tecnología, comenzaron con la combinación de monómeros alifáticos, cicloalifáticos y alifático-aromáticos, y culminaron en los años sesenta con la aparición de las primeras especies totalmente aromáticas<sup>5</sup>. Como ha sucedido con otros polímeros a lo largo de la historia, los últimos pasos en la investigación para descubrir y explotar los métodos de síntesis adecuados se vieron favorecidos por el interés que despertaron los polímeros totalmente aromáticos como potenciales materiales de alta resistencia térmica.

Lo que distingue a las poliamidas aromáticas de las alifáticas es, naturalmente, su composición química y sus propiedades. En la Tabla 1 se muestran las temperaturas de transición vítrea y de descomposición de algunas poliamidas alifáticas y aromáticas,<sup>6,7</sup> donde se observa la gran diferencia de estabilidad térmica de ambas familias. Hay que añadir que las poliamidas aromáticas presentan además mejores niveles de resistencia mecánica y química.

---

<sup>1</sup> Carothers, W. H.; Berchet, G. J. *J Am Chem Soc* 1930 **52**, 5289.

<sup>2</sup> Carothers, W. H.; Hill, J. W. *J Am Chem Soc* 1932 **54**, 1566.

<sup>3</sup> Carothers, W. H. Patente EEUU 2,071,250; 1937; Patente EEUU 2,130,523; 1938; Patente EEUU 2,130,947; 1938.

<sup>4</sup> Patente EEUU 2,130,948; 1938

<sup>5</sup> H. Lee, D. Stoffey, K. Neville, "*New Linear Polymers*", McGraw-Hill, Nueva York, 1967

<sup>6</sup> Smider, D. E.; Richardson, R. J. *Polyamide Fibers* en *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Mark H. F. y Gaylord N. G. Eds.; Wiley: Nueva York, 1969, Vol **10**

<sup>7</sup> Preston, J. *Aromatic Polyamides* en *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*; Mark, H. F.; Bikales, N. M.; Overberger, C. G.; Menges G. Eds.; Wiley: Nueva York: 1988; 2ª edn, Vol **11**.

Tabla 1. Propiedades térmicas de algunas poliamidas.

Polímero	T <sub>g</sub> , °C	T <sub>m</sub> , °C
Poli(hexametilenadipamida)	60	265
Poli(hexametilensuberamida)	55	220
Poli(ε-caprolactama)	60	220
Poli( <i>m</i> -fenilenisoftalamida)	275	365 (d)
Poli( <i>p</i> -fenilentereftalamida)	-	> 500

Las especies más estudiadas, y que han despertado mayor interés, han sido las poliamidas derivadas del ácido tereftálico (1,4-bencenodicarboxílico) y del ácido isoftálico (1,3-bencenodicarboxílico).<sup>8</sup> La estabilidad térmica de las unidades tereftaloilo e isoftaloilo está entre las más altas, mientras que los fenilenos sustituidos en *orto*, del ácido ftálico, son mucho más inestables y ofrecen unos niveles de propiedades mecánicas inferiores.<sup>9,10</sup> Por consiguiente, se han sintetizado poliisofalamidas y politereftalamidas con una gran variedad de restos aromáticos, derivados de prácticamente todas las diaminas aromáticas conocidas.<sup>11-15</sup>

Entre las innumerables especies descritas, las poliamidas aromáticas que han adquirido mayor interés industrial son la poli(*m*-fenilenisofalamida), MPIA, y la poli(*p*-fenilentereftalamida), PPTA, que fueron desarrolladas por Du Pont con los nombres de Nomex<sup>®16</sup> y Kevlar<sup>®17</sup>, respectivamente (Figura 1).

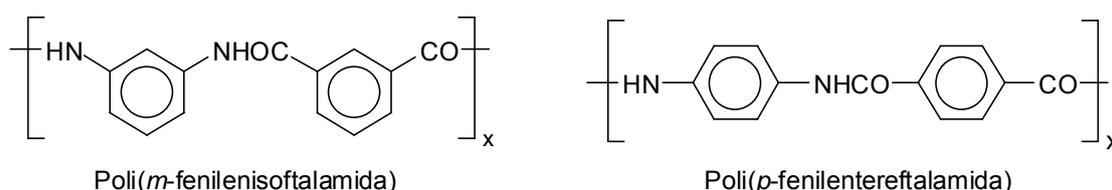


Figura 1. Estructura de las poliamidas aromáticas MPIA y PPTA

Las poliamidas aromáticas, o aramidas, poseen módulos extremadamente altos, resistencia térmica excelente, puntos de fusión elevados, en muchos casos

<sup>8</sup> L. Vallbrecht, *Aromatic Polyamides* en "Comprehensive Polymer Science", G. C. Eastmond, A. Ledwith, S. Russo, P. Sigwalt eds., Pergamon Press Ltd., Oxford, 1989, Vol. 5

<sup>9</sup> D. Tanner, J. A. Fitzgerald, B. R. Phillips, *Angew. Chem. Int. Ed.* 1989, **28**, 649

<sup>10</sup> H. H. Yang, "Aromatic High-Strength Fibers", *Interscience*, Nueva York, 1989

<sup>11</sup> H. Manami, M. Nakazawa, Y. Oishi, M. A. Kakimoto, Y. Imai, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 1990, **28**, 465

<sup>12</sup> C. P. Yang, S. H. Hsiao, C. J. Huang, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1992, **30**, 597

<sup>13</sup> T. Nishikubo, A. Kameyama, T. Nakajima, K. Kishi, *Polymer J.* 1994, **35**, 873

<sup>14</sup> J. Liu, D. C. Sherrington, *Adv. Polym. Sci.* 1994, **111**, 177

<sup>15</sup> A. E. Lozano, J. G. de la Campa, J. de Abajo, J. Preston, *Polymer* 1994, **35**, 873

<sup>16</sup> Hannell, J. W. *Polym News* 1925, 1, 8; Stephens, C. W. Patente EEUU 3,049,518 (8/14/62); King, F. W. Patente EEUU 3,079,219 (2/26/63).

<sup>17</sup> Wilfong, R. E.; Zimmerman, J. *J Appl Polym Sci* 1973, **17**, 2039

mayores de 500 °C, que se encuentran a veces por encima del punto de descomposición, baja inflamabilidad y mejor resistencia a la oxidación que las poliamidas alifáticas. Sus extraordinarias propiedades se explican por una estructura química muy regular, elevada rigidez molecular y una densidad de energía cohesiva extraordinariamente alta.

Por su parte, los mismos factores estructurales que hacen de estos polímeros materiales de altas prestaciones, son responsables de las dificultades de síntesis y transformación, debido a que las transiciones térmicas se hallan por encima de las temperaturas de descomposición y a que su solubilidad es baja en disolventes orgánicos convencionales. El elevadísimo punto de fusión de los polímeros totalmente aromáticos no permite pensar en su síntesis en fundido por los métodos en masa tradicionales en poliamidas alifáticas, debido a que los diácidos y diaminas aromáticos son susceptibles de degradación por encima de su punto de fusión, y a que el polímero descompone antes de fundir. Esta dificultad se superó con el desarrollo de los procedimientos de policondensación en disolución a baja y a alta temperatura,<sup>18</sup> que dan lugar a polímeros de elevado peso molecular. Se puso entonces en evidencia que, mientras las poliamidas alifáticas podían disolverse en disolventes orgánicos convencionales, los correspondientes polímeros aromáticos eran insolubles en la mayoría de los disolventes orgánicos, por dos razones fundamentales: la gran rigidez estructural de los restos aromáticos y su tendencia a cristalizar, siendo estas características tanto más acusadas cuanto mayor era el porcentaje de uniones *p*-fenileno en la fracción de la unidad estructural que conforma la cadena principal.

Por ello, se han realizado numerosos esfuerzos en mejorar la procesabilidad y solubilidad a través de la modificación de la estructura química mediante una amplia variedad de métodos, como por ejemplo a través de la introducción de grupos voluminosos laterales,<sup>19,20</sup> por incorporación de cadenas flexibles en el esqueleto de la poliamida<sup>21-24</sup> o por la introducción de anillos meta orientados o asimétricamente sustituidos.<sup>25-30</sup>

<sup>18</sup> Cassidy, P. E. *Thermally Stable Polymers. Synthesis and Properties*, Dekker: Nueva York, 1980.

<sup>19</sup> Imai, Y. *High Perform. Polym.* 1995, **7**, 337.

<sup>20</sup> De Abajo, J.; de la Campa, J. G.; Lozano, A. E.; Alvarez, J. C. *Adv Mater* 1995 **7**, 148.

<sup>21</sup> García, J. M.; de la Campa, J. G.; Schwarz, G.; de Abajo, J. *J Macromol Chem Phys* 2001, **202**, 1298.

<sup>22</sup> García, J. M.; Garcia, F.; Sanz, R.; de la Campa, J. G.; Lozano, A.E.; de Abajo, J. *J Polym Sci Part A Polym Chem* 2001, **39**, 1825.

<sup>23</sup> García, J. M.; Alvarez, J. C.; de la Campa, J. G.; de Abajo, J. *J Macromol Chem Phys* 1997, **198**, 727.

<sup>24</sup> Gaudiana, R. A.; Minns, R. A.; Rogers, H. G.; Sinta, R.; Kalganarama, P.; McGrown, C. *J Polym Sci Part A Polym Chem* 1987, **25**, 1249.

<sup>25</sup> Nakata, S.; Brisson, J. *J Polym Sci Part A Polym Chem* 1997, **35**, 2379.

<sup>26</sup> Lin, J.; Sherrington, D. C. *Adv Polym Sci* 1994, **111**, 177.

A la hora de modificar químicamente una estructura polimérica, se ofrecen dos alternativas:

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

En polímeros infusibles y muy poco solubles la posibilidad de reacción sobre el polímero está claramente limitada, siendo el diseño de nuevos monómeros la única alternativa viable. En este sentido, uno de los recursos más eficaces es la modificación química de uno de los anillos aromáticos mediante la sustitución por diversos grupos más o menos voluminosos en una de las posiciones libres de los anillos, o la utilización de monómeros difenileno, con distintos grupos funcionales separando los dos anillos de benceno, que rompen de esta forma la rigidez de las cadenas de poliamida a la vez que se distancian los enlaces intermoleculares por puente de hidrógeno.<sup>31</sup> La primera alternativa es la que se ha seguido en el momento de diseñar una estrategia de síntesis de nuevos monómeros para la preparación de las poliamidas originales estudiadas en el trabajo descrito en esta memoria.

El Grupo de Investigación en el que se ha inscrito este estudio ha llevado a cabo numerosos estudios dirigidos a la mejora de las propiedades de las poliamidas aromáticas mediante la modificación química de la composición de poliamidas convencionales, y más concretamente poliisftalamidas. Se han realizado en el pasado estudios exhaustivos de la influencia de las modificaciones en la estructura química en propiedades muy específicas, como la solubilidad, absorción de agua, así como el comportamiento térmico y mecánico.<sup>32-37</sup>

Por otro lado, actualmente los trabajos del Grupo de Investigación se dirigen hacia determinadas aplicaciones relacionadas con las propiedades que puedan aportar las características químicas o físicas específicas de los nuevos monómeros

---

<sup>27</sup> Staubli, A.; Mathiowitz, E.; Langer, R. *Macromolecules* 1991, **24**, 2291.

<sup>28</sup> Meyer, W. R.; Gentile, R. T.; Suter, U. W. *Macromolecules* 1991, **24**, 642.

<sup>29</sup> Ueda, M.; Mirishima, M.; Kakuta, M.; Sugiyama, J. *Macromolecules* 1992, **24**, 6580.

<sup>30</sup> Li, L.; Haba, O.; Endo, T.; Ueda, M. *High Perform Polym* 2001, **13**, 217.

<sup>31</sup> Ogata, S.; Kakimoto, M.; Imai, Y. *Macromolecules* 1985, **18**, 851.

<sup>32</sup> García, J. M.; de la Campa, J. G.; de Abajo, J. *J Polym Sci Part A Polym Chem* 1996, **34**, 659.

<sup>33</sup> García, J. M.; Álvarez, J. C.; de la Campa, J. G.; de Abajo, J. *Macromol Chem Phys* 1997, **198**, 727.

<sup>34</sup> Álvarez, J. C.; García, J. M.; de la Campa, J. G.; de Abajo, J. *Macromol Chem Phys* 1997, **198**, 3293.

<sup>35</sup> García, J. M.; Álvarez, J. C.; de la Campa, J. G.; de Abajo, J. *J Appl Polym Sci* 1998, **67**, 975.

<sup>36</sup> García, J. M.; de la Campa, J. G.; Schwarz, G.; de Abajo, J. *Macromol Chem Phys* 2001, **202**, 1298.

<sup>37</sup> García, J. M.; García, F.; Sanz, R.; de la Campa, J. G.; Lozano, A. E.; de Abajo, J. *J Polym Sci Part A Polym Chem* 2001, **39**, 1825.

que se diseñan al efecto. Así por ejemplo, recientemente se han sintetizado y evaluado poliamidas aromáticas como soporte estructural de benzoéteres corona o benzopodandos, materiales adecuados para el reconocimiento de cationes.<sup>38</sup>

El trabajo que se expone en esta Memoria se corresponde con investigaciones realizadas sobre la síntesis de nuevos monómeros derivados de la *meta*-fenilendiamina y del ácido isoftálico con grupos sustituyentes caracterizados por la presencia de un grupo urea, así como de polímeros que se obtienen a partir de éstos.

Uno de los objetivos perseguidos con la introducción de estos grupos laterales voluminosos es mejorar la solubilidad de las poliamidas aromáticas en disolventes orgánicos, y por tanto su procesabilidad. Por otro lado, la presencia de grupos urea previsiblemente mejorará los niveles de absorción de agua, parámetro que juega un papel importante en las posibles aplicaciones que a su vez este grupo brinda al material, como membranas, sistemas de extracción o sensores de aniones. Asimismo, se pretende analizar la influencia de las modificaciones en la estructura química sobre el comportamiento térmico y mecánico de los nuevos polímeros.

La Memoria se ha dividido en tres capítulos: el primero describe los métodos de síntesis y caracterización de los nuevos monómeros diácido y diamina; el segundo se dedica a la síntesis y caracterización de la familia de poliisofalamidas resultante de la combinación de los primeros con *m*-fenilendiamina y ácido isoftálico, y el tercero aborda el estudio de las propiedades térmicas y mecánicas, cristalinidad, solubilidad y absorción de agua de los nuevos polímeros.

---

<sup>38</sup> V. Calderon. Tesis Doctoral. Universidad de Burgos, Burgos, 2007.

## ***1. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MONÓMEROS***

---



## 1.1. Introducción.

La investigación y desarrollo en nuevos polímeros se aborda habitualmente a través de tres métodos generales:

- La síntesis de nuevos polímeros con la estructura deseada a partir de nuevos monómeros que aporten la modificación estructural requerida para la obtención de algún tipo de propiedad específica.
- La modificación de polímeros preexistentes, mediante reacción en fundido o en disolución de los mismos con el fin de mejorar las propiedades del polímero de partida.
- A partir de mezclas de polímeros.

La modificación y la mezcla de polímeros no son métodos útiles en el caso de las poliamidas aromáticas, ya que éstas no funden por debajo de su temperatura de descomposición y no se disuelven en disolventes convencionales. En consecuencia, tal y como se ha comentado en la Introducción General, el trabajo recogido en esta memoria se ha centrado en la síntesis y la caracterización de nuevos monómeros, en la preparación de nuevos polímeros, y en el estudio de las propiedades generales de los mismos.

A la hora de diseñar una poliamida, normalmente se sintetizan nuevas diaminas que se hacen reaccionar con diácidos convencionales, o bien se sintetizan nuevos diácidos para combinarlos con diaminas convencionales o modificadas. Así, la primera parte de este trabajo ha consistido en la síntesis y caracterización de cuatro monómeros diácido derivados del ácido isoftálico sustituido en posición 5 del anillo por grupos urea modificados. La modificación consiste en la introducción, en la posición 3, de sendos grupos fenileno, naftaleno, nitrofenileno y ureidofenilfenileno. Asimismo, se han sintetizado dos nuevos monómeros diamina derivados de la *m*-fenilendiamina sustituida en posición 5 del anillo por grupos urea modificados con la introducción, en la posición 3, de grupos fenileno y naftaleno.

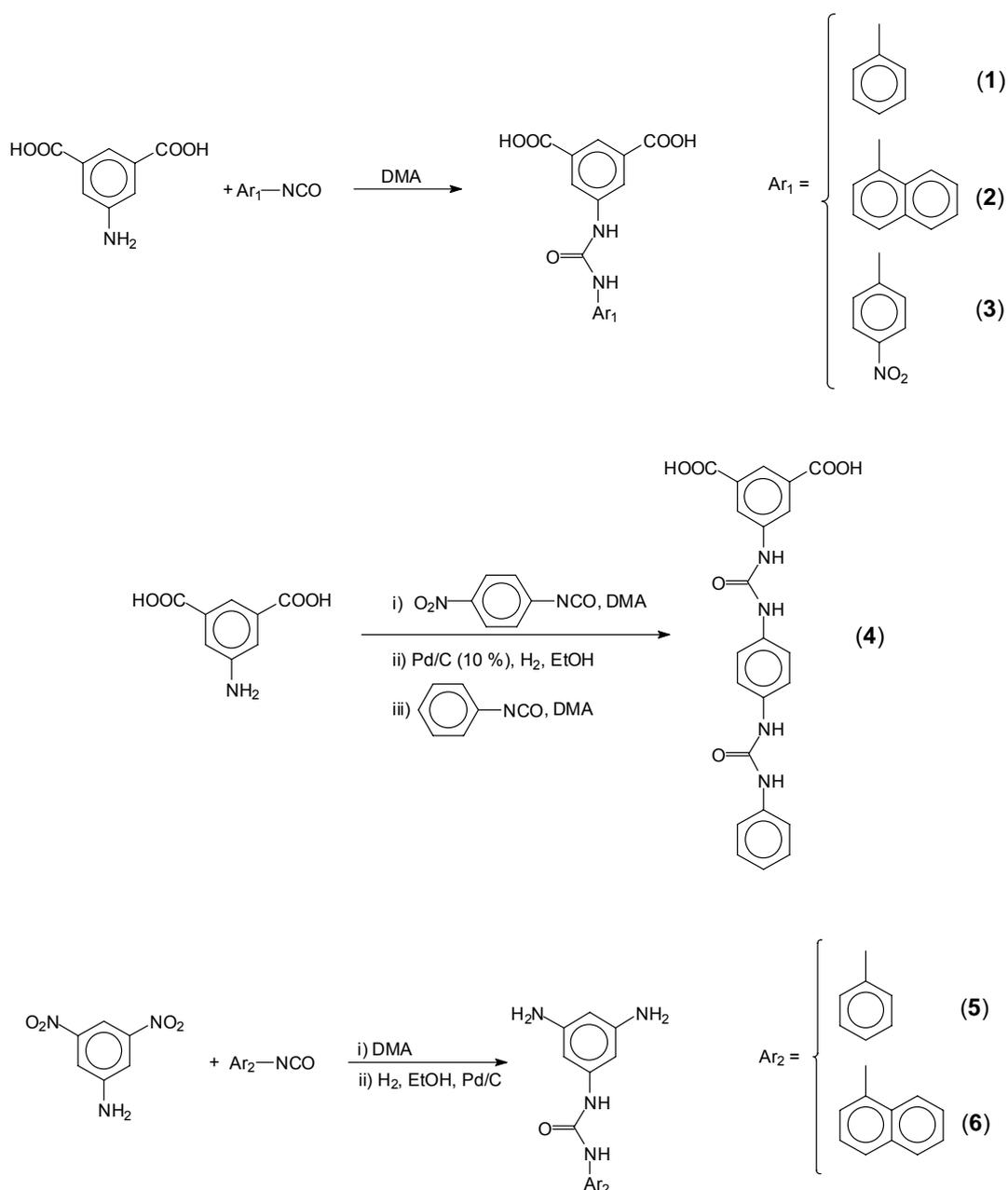
Es previsible que la presencia de grupos voluminosos laterales determine cambios interesantes en la solubilidad y en los comportamientos térmico y mecánico de los polímeros que deriven de los monómeros en estudio. Por otro lado, los nuevos monómeros ofrecen, de partida, un elevado interés desde el punto de vista de las posibilidades que brinda el grupo lateral urea en la captación y absorción selectiva aniones, que da pie a su posible empleo como membranas en transporte selectivo de aniones y gases, así como sensores en detección cuantitativa de iones.

## **1.2. Síntesis de monómeros. Parte experimental.**

El esquema de síntesis de los nuevos monómeros diácido y diamina se recogen en el Esquema 1.

### ***Procedimiento general de la síntesis de monómeros diácido (1-3)***

En un matraz Erlenmeyer de 50 mL provisto de agitación magnética, se disuelven 50 mmol de ácido 5-aminoisoftálico en 10 mL de N,N-dimetilacetamida. A continuación se añaden poco a poco 50 mmol del isocianato correspondiente. Se mantiene la agitación durante 24 horas a temperatura ambiente y a continuación se precipita sobre 300 mL de HCl 10%. El producto se filtra, se lava bien con agua destilada y se seca al aire. Se purifica mediante recristalización en etanol. El sólido final se recoge por filtración y se seca a 80 °C en estufa de vacío durante 12 horas.



Esquema 1. Síntesis de monómeros diácido y diamina.

Acido 5-(3-fenilureido)isoftálico (1)

Rto.: 88 %. P.f.: 281 °C (d). **RMN <sup>1</sup>H** (400 MHz, DMSO-*d*<sup>6</sup>): δ (ppm), 13,27 (s, 2H); 9,18 (s, 1H); 8,78 (s, 1H); 8,33 (m, 2H); 8,14 (m, 1H); 7,52 (dd, 2H); 7,33 (t, 2H); 7,03 (t, 1H). **RMN <sup>13</sup>C** (100,6 MHz, DMSO-*d*<sup>6</sup>): δ (ppm), 167,62; 153,50; 141,50; 140,37; 132,72; 129,79; 124,21; 123,64; 122,16; 119,54. **EI-LRMS** *m/z*: 300 (M<sup>+</sup>; 4), 207 (59), 190 (35), 181 (50), 164 (14), 119 (59), 93 (100), 66 (32). **FTIR** [Número de

onda ( $cm^{-1}$ ):  $\nu_{N-H}$ : 3286;  $\nu_{acid, O-H}$ : broad band (3657 - 2752);  $\nu_{C=O}$ : 1716, 1646;  $\delta_{N-H}$ : 1603;  $\nu_{Ar C=C}$ : 1567.

**Ácido 5-[3-(1-naftilureido)]isoftálico (2)**

Rto.: 93 %. P.f.: 315 °C (d). **RMN  $^1H$**  (400 MHz, DMSO- $d^6$ ):  $\delta$  (ppm), 13,26 (s, 2H); 9,53 (s, 1H); 8,86 (s, 1H); 8,39 (m, 2H); 8,16 (m, 2H); 8,03 (d, 1H); 7,98 (d, 1H); 7,72 (d, 1H); 7,64 (t, 1H); 7,58 (t, 1H); 7,53 (t, 1H). **RMN  $^{13}C$**  (100,6 MHz, DMSO- $d^6$ ):  $\delta$  (ppm), 167,57; 153,95; 141,54; 134,93; 134,69; 132,78; 129,38; 127,33; 126,92; 126,79; 124,51; 124,20; 123,49; 122,44; 119,22. **EI-LRMS** m/z: 350 ( $M^+$ ; 1), 207 (40), 190 (22), 181 (45), 169 (64), 143 (100), 115 (32). **FTIR** [Número de onda ( $cm^{-1}$ ):  $\nu_{N-H}$ : 3271;  $\nu_{acid, O-H}$ : broad band (3629-2714);  $\nu_{C=O}$ : 1719, 1655;  $\delta_{N-H}$ : 1614;  $\nu_{Ar C=C}$ : 1567.

**Ácido 5-[3-(4-nitrofenil)ureido]isoftálico (3)**

Rto.: 87 %. P.f.: 271 °C (d). **RMN  $^1H$**  (400 MHz, DMSO- $d^6$ ):  $\delta$  (ppm), 13,24 (s, 2H); 10,18 (s, 1H); 9,97 (s, 1H); 8,35 (d, 2H); 8,23 (m, 2H); 8,16 (t, 1H); 7,76 (m, 2H). **RMN  $^{13}C$**  (100,6 MHz, DMSO- $d^6$ ):  $\delta$  (ppm), 167,47; 153,11; 147,14; 142,10; 140,89; 132,79; 126,11; 124,67; 123,69; 118,47. **EI-LRMS** m/z: 181 (17), 164 (9), 138 (100), 108 (32), 92 (38), 65 (64). **FTIR** [Número de onda ( $cm^{-1}$ ):  $\nu_{N-H}$ : 3363;  $\nu_{acid, O-H}$ : broad band (3671-2701);  $\nu_{C=O}$ : 1713, 1699;  $\delta_{N-H}$ : 1603;  $\nu_{Ar C=C}$ : 1502,  $\nu_{NO_2(As, S)}$ : 1555, 1329.

**Síntesis del ácido 5-[3-(4'-ureidofenil)ureidofenil] isoftálico (4)**

Se introducen 6,6 mmol de ácido 5-[3-(4-nitrofenil)ureido]isoftálico (3) seco en un matraz de hidrogenación, se añaden 150 mL de etanol absoluto y 46 mg de Pd/C (10% Pd). El sistema se purga con hidrógeno, se sube la temperatura a 60°C, se alimenta con hidrógeno hasta alcanzar los 75 psi y se agita durante 4 horas, reponiendo cada 15 minutos el hidrógeno gastado. Se filtra la suspensión resultante. El sólido obtenido se disuelve en N,N-dimetilacetamida y se filtra para eliminar el Pd/C. La disolución se añade lentamente, mediante un embudo de adición, en 150 mL de agua. El ácido 5-[3-(4-aminofenil)ureidofenil]isoftálico, que precipita, se filtra, se lava con agua destilada y se seca a 60°C en estufa de vacío. Rto.: 82%

A continuación, en un matraz Erlenmeyer de 50 mL provisto de agitación mecánica, se disuelven 50 mmol de ácido 5-[3-(4-aminofenil)ureido]isoftálico en 10 mL de N,N-dimetilacetamida. Se añaden poco a poco 50 mmol de isocianato de fenilo. Se mantiene la agitación durante 24 horas a temperatura ambiente y a continuación se precipita sobre 300 mL de HCl 10%. El ácido 5-[3-(4'-ureidofenil)ureidofenil] isoftálico se filtra y se lava bien con agua destilada y etanol.

*Rto.*: 89 %. *P.f.*: 288 °C (d). **RMN <sup>1</sup>H** (400 MHz, DMSO-*d*<sup>6</sup>): δ (ppm), 13,22 (s, 2H); 9,13 (s, 1H); 8,66 (d, 2H); 8,60 (s, 1H); 8,33 (d, 2H); 8,13 (t, 1H); 7,49 (m, 2H); 7,43 (s, 4H); 7,31 (m, 2H); 6,99 (m, 1H). **RMN <sup>13</sup>C** (100,6 MHz, DMSO-*d*<sup>6</sup>): δ (ppm), 167,61; 153,58; 141,60; 140,79; 135,37; 134,64; 132,70; 129,72; 124,03; 123,52; 122,63; 120,40; 119,89; 119,08. **EI-LRMS** *m/z*: 207 (8), 134 (11), 108 (22), 93 (43), 78 (81), 63 (100). **FTIR** [Número de onda (cm<sup>-1</sup>)]: ν<sub>N-H</sub>: 3290; ν<sub>acid, O-H</sub>: broad band (3686-2714); ν<sub>C=O</sub>: 1713, 1631; δ<sub>N-H</sub>: 1594; ν<sub>Ar C=C</sub>: 1564.

#### **Procedimiento general de la síntesis de monómeros diamina (5 y 6)**

En un matraz Erlenmeyer provisto de agitación mecánica, se disuelven 50 mmol de 3,5-dinitroanilina en 10 mL de N,N-dimetilacetamida. A continuación se añaden poco a poco 50 mmol del isocianato correspondiente. Se agita la disolución durante 24 horas a temperatura ambiente y a continuación se precipita sobre 300 mL de HCl 10%. El producto, 1-(3,5-dinitrofenil)-3-fenilurea, se filtra, se lava bien con agua destilada y se seca al aire.

A continuación se introducen 6,6 mmol de la 1-(3,5-dinitrofenil)-3-fenilurea en un matraz de hidrogenación, se añaden 150 mL de etanol absoluto y 50 mg de Pd/C (10% de Pd). El sistema se purga con hidrógeno, se sube la temperatura a 60 °C, se alimenta con hidrógeno hasta alcanzar los 75 psi, y se agita durante cuatro horas, reponiendo cada 15 minutos el hidrógeno gastado. El sólido obtenido se recoge por filtración y se disuelve en N,N-dimetilacetamida. Se filtra la disolución resultante para eliminar el Pd/C y a continuación se precipita sobre 150 mL de agua. El producto se filtra, se lava bien con agua destilada y se seca a 60°C en estufa de vacío durante 12 horas.

*1-(3,5-diaminofenil)-3-fenilurea (5)*

*Rto.*: 82%. *P.f.*: 204 °C (d). **RMN <sup>1</sup>H** (400 MHz, DMSO-*d*<sup>6</sup>): δ (ppm), 8,54 (s, 1H); 8,17 (s, 1H); 7,47 (d, 2H); 7,30 (t, 2H); 6,98 (t, 1H); 6,07 (d, 2H); 5,57 (t, 1H); 4,76 (s, 4H). **RMN <sup>13</sup>C** (100,6 MHz, DMSO-*d*<sup>6</sup>): δ (ppm), 153,31; 150,24; 141,56; 141,01; 129,79; 122,49; 118,82. **EI-LRMS** *m/z*: 242 (M<sup>+</sup>, 66), 149 (40), 123 (100), 93 (76), 66 (23). **FTIR** [Número de onda (cm<sup>-1</sup>): ν<sub>N-H2</sub>: 3384, 3314; ν<sub>N-H</sub>: 3300; ν<sub>C=O</sub>: 1650; δ<sub>N-H</sub>: 1603; ν<sub>Ar C=C</sub>: 1573.

*1-(3,5-diaminofenil)-3-naftilurea (6)*

*Rto.*: 88 %. *P.f.*: 240 °C (d). **RMN <sup>1</sup>H** (400 MHz, DMSO-*d*<sup>6</sup>): δ (ppm), 8.63(d, 2H); 8.16 (d, 1H); 8.10 (dd, 1H); 7.95 (d, 1H); 7.65-7.54 (m, 3H); 7.49 (t, 1H); 6.01 (d, 2H); 5.56 (t, 1H); 4.75 (s, 4H). **RMN <sup>13</sup>C** (100,6 MHz, DMSO-*d*<sup>6</sup>): δ (ppm), 153.22; 150.06; 141.30; 135.37; 134.36; 129.11; 125.59; 125.50; 125.23; 125.07; 122.93; 121.84; 116.99; 95.43; 94.25. **EI-LRMS** *m/z*: 292 (M<sup>+</sup>, 36), 169 (23), 143 (100), 123 (53), 115 (34), 95 (20). **FTIR** [Número de onda (cm<sup>-1</sup>): ν<sub>N-H2</sub>: 3453, 3364; ν<sub>N-H</sub>: 3293; ν<sub>C=O</sub>: 1622; ν<sub>Ar C=C</sub>: 1603; δ<sub>N-H</sub>: 1500.

### 1.3. Caracterización de monómeros.

Los monómeros sintetizados se han caracterizado mediante espectroscopía de resonancia magnética nuclear <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C (RMN <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C), espectrometría de masas (EM) y espectroscopía infrarroja.

Los espectros de RMN <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C se han llevado a cabo en un equipo Varian Inova 400, operando a 399,92 y 100,57 MHz, respectivamente, con dimetilsulfóxido deuterado (DMSO-*d*<sub>6</sub>) como disolvente y tetrametilsilano (TMS) como patrón interno.

Los espectros de masas se han obtenido con un equipo Micromass AutoSpec, utilizando técnicas de fragmentación por impacto electrónico (IE) tanto por vía indirecta (Cromatógrafo de Gases Agilent), como directa (FAB).

Los análisis realizados por resonancia magnética nuclear confirman la estructura química propuesta de todos los monómeros, así como su alto grado de pureza. Como ejemplo ilustrativo se muestran en la Figura 2 los espectros del monómero diamina (5).

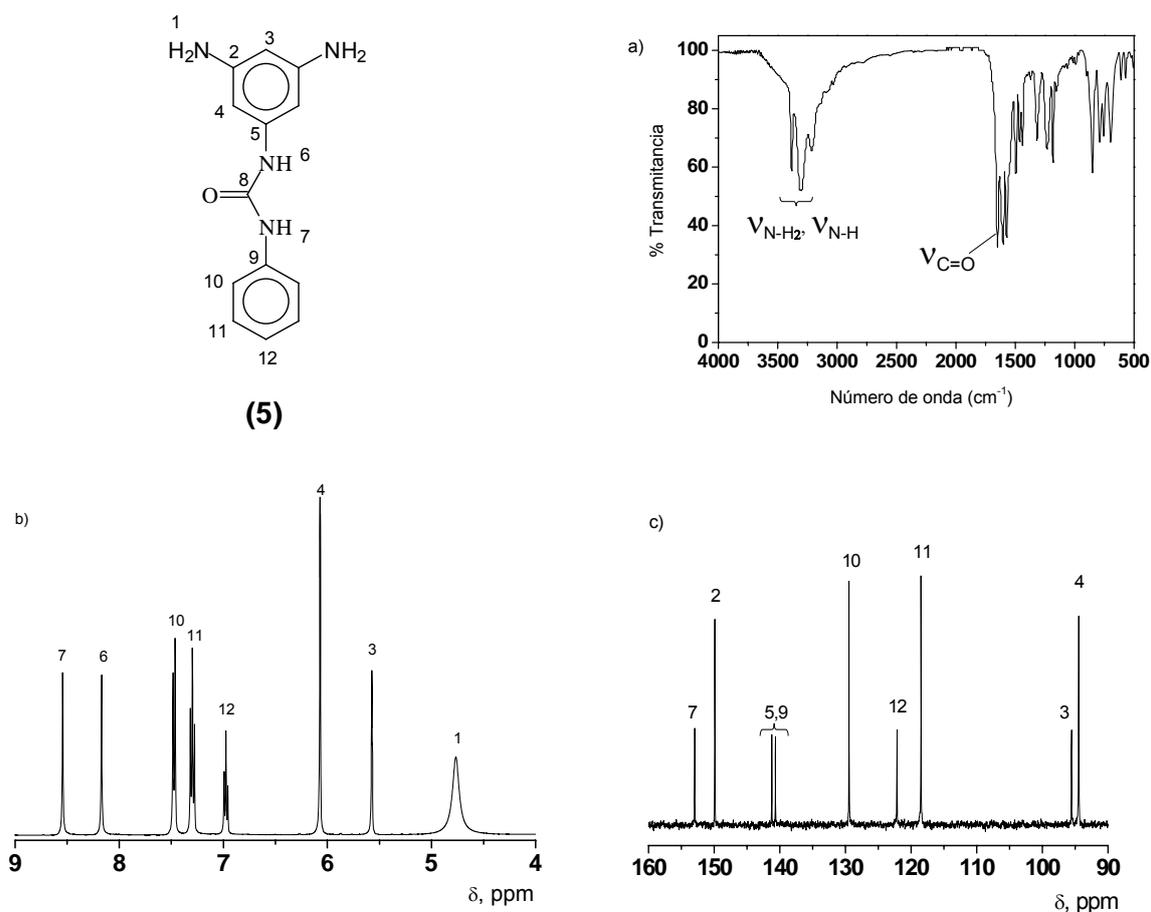


Figura 2. Caracterización del monómero diamina (5): a) IR-FT, b)  $^1\text{H}$  NMR y c)  $^{13}\text{C}$  NMR.

#### 1.4. Resultados y discusión de la síntesis y caracterización de monómeros.

La reacción de aminas aromáticas con el correspondiente isocianato se trata de una reacción limpia y sencilla en la que se obtiene el grupo urea con un excelente rendimiento y pureza. Asimismo, la amplia variedad de isocianatos comerciales junto con la adecuada elección del precursor comercial facilita la preparación del monómero deseado.

La purificación mediante cristalización o por disolución-precipitación permite obtener monómeros de elevada pureza como demuestran los espectros RMN. La caracterización de los nuevos monómeros por espectroscopia IR y RMN confirman la estructura química de todos los productos obtenidos.



## ***2. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE POLÍMEROS***

---



## 2.1. Introducción.

Las poliamidas generalmente se sintetizan a partir de monómeros difuncionales: diaminas y diácidos o derivados activos de éstos.<sup>39-42</sup>

Las propiedades óptimas que puede alcanzar un polímero se encuentran delimitadas por la estructura química, aunque existen otros factores como el peso molecular y su distribución, la microestructura, las condiciones de procesado, etc., que generalmente conducen a una pérdida de propiedades con respecto al límite superior ideal impuesto por la constitución del material.

Por tanto, desde el punto de vista de la síntesis se han de buscar unas condiciones de reacción estrictas<sup>43,44</sup> para que el grado de polimerización sea suficientemente alto y así se obtengan polímeros de elevado peso molecular, de forma que las propiedades óptimas que puedan alcanzar los materiales, inherente a la estructura química, no se encuentren limitadas por este parámetro. Estas condiciones son: la estequiometría exacta de los grupos funcionales, una extremada pureza de monómeros y disolventes y un rendimiento muy elevado, superior al 98 %.

Por ello, debe asegurarse la ausencia de reacciones de descomposición u otro tipo de reacciones tales como reacciones intramoleculares o con el disolvente, que pueden consumir monómero y romper el equilibrio estequiométrico o dar lugar a compuestos con un único grupo funcional que actúen como terminadores de cadena.

El control de todas estas condiciones depende tanto de la pureza y proporción de los monómeros de partida como del proceso empleado en la síntesis del polímero. Los procedimientos de síntesis generales son:

---

<sup>39</sup> Sokolov, L. V. *Synthesis of Polymers by Polycondensation*; Wiener Bendery: Jerusalén, 1966.

<sup>40</sup> Sekiguchi, H.; Countin, B. *Polyamides en Handbook of Polymer Synthesis*; Kricheldorf, H. R. Ed.; Dekker: Nueva York, 1992.

<sup>41</sup> Stevens, M. P. *Polymer Chemistry An Introduction*; Oxford University Press: Nueva York, 1999.

<sup>42</sup> Hill, H. W.; Kwolek, S. L.; Sweeny, W.; Pat. U. S. 3094511; 1963.

<sup>43</sup> Lenz, R. W. *Organic Chemistry of Synthetic High Polymers*; John Wiley and Cons: Nueva York, 1967.

<sup>44</sup> Hiemenz, P. C. *Polymer Chemistry. The Basic Concepts*; M. Dekker: Nueva York, 1984.

- Polimerización en fundido:<sup>45</sup> tanto los monómeros como el polímero han de permanecer en fundido a lo largo de la reacción, por lo que este método no es válido para poliamidas aromáticas, ya que tienen temperaturas de fusión muy elevadas, en muchos casos por encima de su propia temperatura de descomposición. Además, la necesidad de emplear temperaturas superiores a 300 °C da lugar a reacciones de descarboxilación de los ácidos y a reacciones de oxidación de las diaminas, rompiéndose la estequiometría.
- Polimerización interfacial:<sup>7,46,47</sup> la reacción tiene lugar en la interfase de dos disolventes no miscibles, donde en cada disolvente se disuelve uno de los monómeros. Aunque la estequiometría inicial no es fundamental en este caso, puesto que el acceso a la interfase se encuentra controlado por la difusión, los grupos funcionales deben tener elevada reactividad, por lo que en este proceso se emplean generalmente dicloruros de ácido.
- Polimerización en disolución:<sup>7,48</sup> la reacción ha de producirse en fase homogénea, por lo que monómeros y polímero han de ser solubles en el disolvente empleado a la temperatura de polimerización. Existen dos tipos generales de polimerizaciones en disolución: a baja y a alta temperatura.

El procedimiento a baja temperatura se desarrolló en primer lugar, y permite la polimerización de diaminas y dicloruros de diácidos a temperaturas inferiores a la ambiente.<sup>49-51</sup> Presenta muchas ventajas, como la mezcla homogénea y rápida de los reactivos, así como una eliminación eficiente del calor de reacción, lo que permite minimizar las reacciones de los cloruros de ácido con el disolvente. Por otro lado, muestra algunas desventajas, entre ellas la elección del disolvente adecuado. En este sentido, se pueden emplear sales como el cloruro cálcico y el cloruro de litio para aumentar la solubilidad de las macromoléculas en el medio de reacción y evitar su precipitación una vez alcanzado un determinado peso molecular.

<sup>45</sup> Jones, D. C.; White, T. R. *Step-Growth Polymerizations, Kinetics and Mechanisms of Polymerization*; M. Dekker: Nueva York, 1972; Vol. **3**.

<sup>46</sup> Vollbracht, L. *Aromatic Polyamides en Comprehensive Polymer Science*; C. Booth, C. Price Eds.; Pergamon Press: Oxford, 1989, Vol. **5**.

<sup>47</sup> Morgan, P. W. *Condensation Polymers: By Interfacial and Solution Methods*; J. Wiley & Sons: Nueva York, 1965.

<sup>48</sup> Lin, J.; Sherrington, D. C. *Adv Polym Sci* 1992, **111**, 177.

<sup>49</sup> Oishi, Y.; Kakimoto, M.; Imai, Y. *Macromolecules* 1987, **20**, 703.

<sup>50</sup> Lozano, A. E.; de la Campa, J. G.; de Abajo, J. *Macromolecules* 1997, **30**, 2507.

<sup>51</sup> Kricheldorf, H. R.; Schwarz, G. *Makromol Chem* 1983, **184**, 475.

Por su parte, entre los años 1975 y 1982 se desarrolló por Yamazaki y col.<sup>52,53</sup> la policondensación en disolución a elevada temperatura. Esta técnica reúne las ventajas de la polimerización a baja temperatura y permite la condensación directa de aminas y ácidos mediante activación de estos últimos empleando difenil o triaril fosfitos y piridina, y N-metil-2-pirrolidona (NMP) como disolvente.

En el trabajo que se describe en esta Memoria se ha utilizado el procedimiento de polimerización en disolución a elevada temperatura debido a la dificultad de sintetizar dicloruros de ácido a partir de diácidos que contienen en su estructura grupos urea.

## **2.2. Síntesis de polímeros. Parte experimental.**

### **2.2.1. Purificación de disolventes, monómeros comerciales y reactivos empleados en la síntesis de polímeros.**

Los disolventes y reactivos comerciales empleados se utilizan sin purificación previa, a menos que se indique lo contrario. La N-metil-2-pirrolidona (NMP), se destila dos veces a presión reducida sobre pentóxido de fósforo, y se almacena sobre tamices moleculares de 4 Å. La piridina se mantiene a reflujo durante una noche con KOH, se destila a presión atmosférica y se almacena sobre tamices moleculares. El cloruro de litio se seca en un horno a 400 °C durante 12 horas, inmediatamente antes de ser utilizado. El trifenilfosfito (TPP) se purifica por doble destilación a presión reducida sobre hidruro cálcico y se almacena sobre tamices moleculares de 4 Å. La diamina *m*-fenilendiamina (MPD) se purifica mediante doble sublimación a 0,1 mmHg y 80 °C.

### **2.2.2. Reacción de polimerización de diácidos y diaminas.**

Como se ha comentado, la síntesis de estos polímeros se llevó a cabo por el método de Yamazaki-Higashi, o de policondensación en disolución a alta temperatura. La combinación de los cuatro nuevos monómeros diácido con la diamina comercial *m*-fenilendiamina, y de los nuevos dos nuevos monómeros diamina con el ácido isoftálico, ha dado lugar a la obtención de seis nuevas poliamidas aromáticas, cuya síntesis general se describe a continuación.

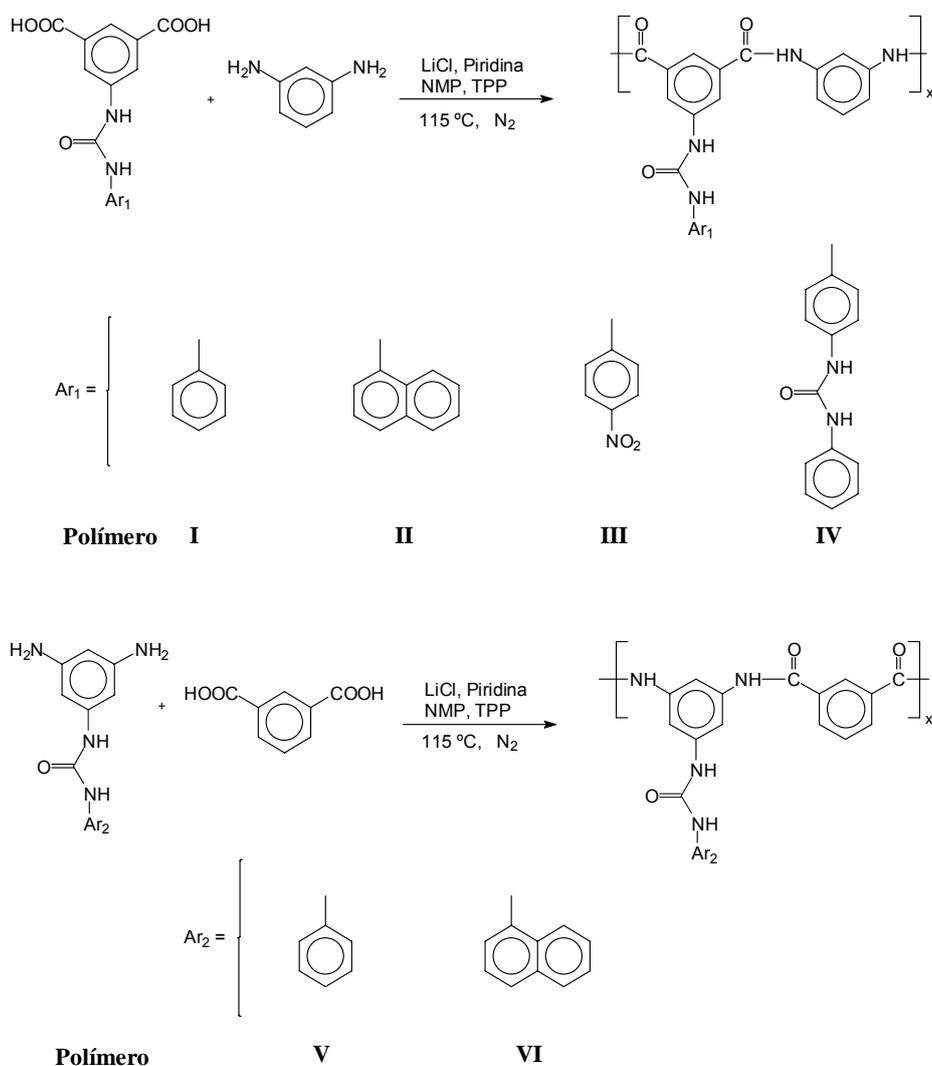
---

<sup>52</sup> Yamazaki, N.; Higashi, F.; Katawa, J. *J Polym Sci Polym Chem Ed* 1974, **12**, 2149.

<sup>53</sup> Asrar, J.; Preston, J.; Krigbaum, W. R. *J Polym Sci Polym Chem Ed* 1982, **20**, 79.

En un matraz de 3 bocas de 50 mL provisto de agitación mecánica, refrigerante de reflujo y corriente de nitrógeno, se mezclan 10 mmol de diamina, 10 mmol de diácido, 1,4 g de cloruro de litio, 6 mL de piridina, 22 mmol de TPP y 20 mL de NMP. La mezcla se agita y se calienta a 110°C durante 4 horas, observándose un aumento progresivo de la viscosidad. Transcurrido el tiempo de reacción se retira la calefacción y se deja enfriar el sistema hasta temperatura ambiente. El polímero se obtiene en forma de fibras mediante precipitación en metanol de la disolución viscosa original. Una vez precipitado, se lava varias veces con metanol y agua. Finalmente, se extrae en un soxhlet con acetona durante 24 horas y se seca a vacío a 80 °C durante doce horas. Los rendimientos para todos los polímeros fueron cuantitativos.

La reacción general de polimerización junto con las estructuras químicas e identificación de los polímeros sintetizados se recogen en el Esquema 2.



Esquema 2. Síntesis, estructuras químicas e identificación de las poliamidas.

## **2.3. Caracterización de polímeros.**

La caracterización de los polímeros se puede abordar desde una doble vía: la puramente estructural, y la que implica la determinación del grado de conversión de la polimerización.<sup>54</sup> Es conveniente resaltar que grados de conversión bajos dan lugar a polímeros con estructuras químicas correctas, desde el punto de vista del análisis mediante técnicas espectroscópicas, pero con pesos moleculares pequeños y, por tanto, propiedades generales menores de las que se obtendrían con pesos moleculares adecuados.

Teniendo en cuenta este hecho, los polímeros sintetizados se caracterizaron mediante análisis elemental y espectroscopía de resonancia magnética nuclear de protón y de carbono (RMN  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ ) como técnicas de determinación estructural, y por viscosimetría, como validación cualitativa de la conversión de la reacción de polimerización, grado de polimerización o pesos moleculares.

### **2.3.1. Caracterización por Resonancia Magnética Nuclear.**

Los espectros de RMN  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  se registraron en un equipo Varian Innova 400, operando a 399,92 y 100,57 MHz, respectivamente, utilizando dimetilsulfóxido deuterado (DMSO- $d_6$ ) como disolvente y tetrametilsilano (TMS) como referencia interna.

Los análisis realizados por resonancia magnética nuclear confirman la pureza y la estructura química propuesta de todos los polímeros. Como ejemplo ilustrativo se muestran en la Figura 3 los espectros del polímero **V**.

---

<sup>54</sup> Sandler, S. R.; Karo, W.; Bonesteel J. *Polymer Characterization en Polymer Synthesis and Characterization*; E. M. Pearce Eds.; Academic Press: Nueva York, 1998.

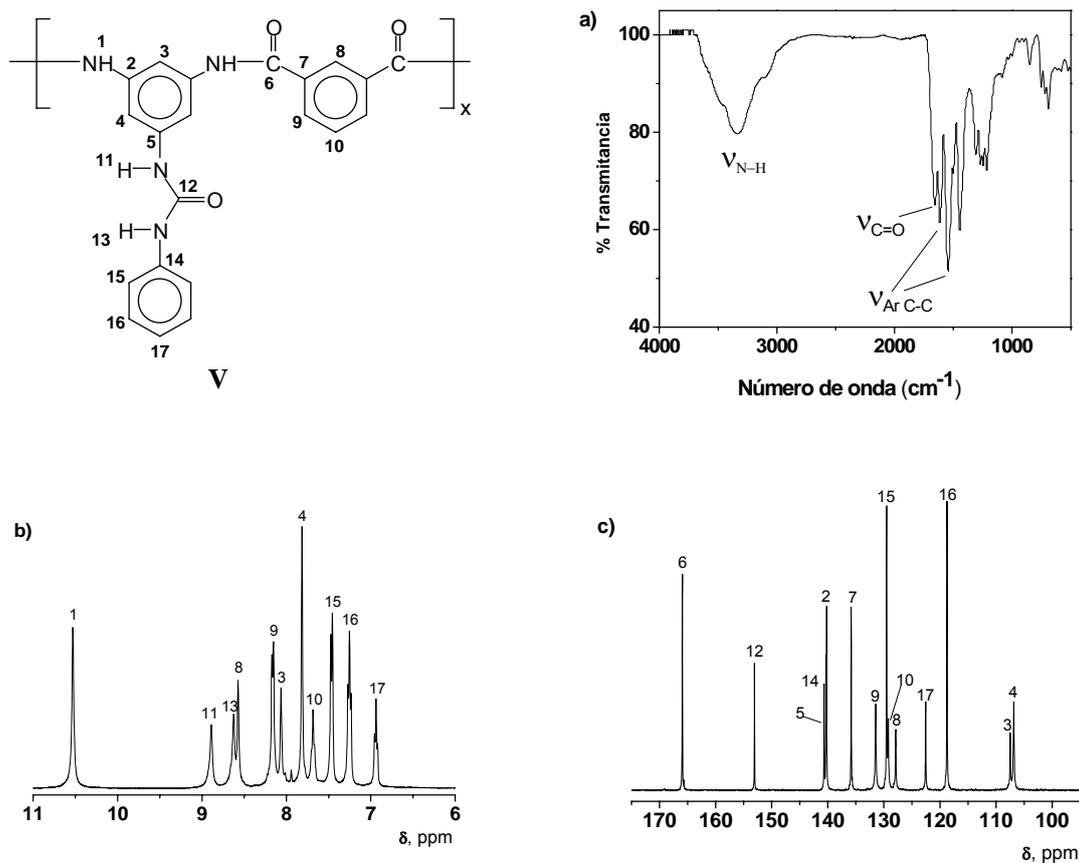


Figura 3 .Caracterización de la poliamida V: a) IR-FT, b) <sup>1</sup>H NMR y c) <sup>13</sup>C NMR.

### 2.3.2. Caracterización de polímeros mediante análisis elemental.

Se ha determinado por análisis elemental el porcentaje en carbono, hidrógeno y nitrógeno de todos los polímeros sintetizados. El estudio se realizó en un analizador LECO CHNS-932 efectuándose un calentamiento a 900 °C durante tres minutos. En la Tabla 2 se muestran los valores experimentales obtenidos, así como los valores teóricos calculados.

### 2.3.3. Determinación de la viscosidad inherente de los polímeros.

La viscosidad de un polímero en disolución está relacionada con el grado de polimerización promedio, con el peso molecular promedio en número o en peso, y con el disolvente empleado.

En poliamidas aromáticas, la viscosidad inherente se determina tradicionalmente según la Ecuación [2.1]<sup>55</sup> en la que  $t$  y  $t_0$  son el tiempo de paso por el capilar del viscosímetro de un determinado volumen de disolución de polímero y disolvente puro, respectivamente, y  $C$  es la concentración de polímero en g/dL.

$$\eta_{inh} = \frac{\ln\left(\frac{t}{t_0}\right)}{C} \quad [2.1]$$

Experimentalmente, las viscosidades inherentes se determinaron con un viscosímetro Ubbelohde empleando 4 mL de disolución a  $25 \pm 0,1$  °C. La concentración de polímero en NMP fue de 0,5 g/dL.

La Tabla 2 muestra las viscosidades inherentes máximas conseguidas para todos los polímeros sintetizados. Como se ha comentado, la viscosimetría permite validar de forma cualitativa el grado de polimerización, de manera que para el caso de poliamidas, valores de viscosidad superiores a 0,5 dL/g garantizan pesos moleculares elevados. Las viscosidades obtenidas para las poliisofalamidas sintetizadas son suficientemente altas, en principio, para considerar que los pesos moleculares son elevados para todos los polímeros, excepto para el polímero VI.

**Tabla 2.** Análisis elemental y viscosidad inherente de los polímeros sintetizados.

Polímero	$\eta_{inh}$ (dLg <sup>-1</sup> )	Análisis elemental	C (%)	H (%)	N (%)
I	0,74	<i>Teórico</i>	67,73	4,33	15,05
		<i>Experimental</i>	67,40	4,66	14,69
II	1,93	<i>Teórico</i>	71,08	4,29	13,26
		<i>Experimental</i>	69,83	4,65	13,01
III	1,20	<i>Teórico</i>	60,43	3,62	16,78
		<i>Experimental</i>	60,29	4,41	16,52
IV	1,19	<i>Teórico</i>	66,40	4,38	16,59
		<i>Experimental</i>	66,17	4,53	16,28
V	0,51	<i>Teórico</i>	67,73	4,33	15,05
		<i>Experimental</i>	67,59	4,46	14,75
VI	0,18	<i>Teórico</i>	71,08	4,29	13,26
		<i>Experimental</i>	69,60	4,67	13,57

<sup>55</sup> Kamide, K.; Saito, M.; Miyazaki, Y. *Molecular Weight Determination en Polymer Characterisation*; B. J. Hunt, M. I. James Eds.; Blackie Academic and Profesional: Nueva York, 1993.

## **2.4. Resultados y discusión de la síntesis de polímeros.**

Las poliamidas aromáticas se han sintetizado combinando ácido isoftálico o *m*-fenilendiamina con seis nuevos monómeros: cuatro derivados de ácido isoftálico con un grupo urea en posición 5 del anillo y dos derivados de la *m*-fenilendiamina, también sustituidos con la correspondiente urea en la posición 5 del anillo.

Los polímeros se sintetizaron de acuerdo al método descrito por Yamazaki y col.<sup>52</sup> Sus estructuras se muestran en el Esquema 1, y sus viscosidades inherentes y análisis elemental se recogen en la Tabla 2. Como ejemplo ilustrativo, la Figura 3 muestra la caracterización del polímero **V**. Los datos de viscosidad, superiores a 0,50 dL/g excepto en el caso de la poliamida **VI**, y los espectros RMN <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C, indican un elevado grado de polimerización.

### **3. PROPIEDADES DE LOS POLÍMEROS**

---



Una vez sintetizadas y caracterizadas las nuevas poliisofalamidas, se evaluaron algunas de sus principales propiedades físicas, en particular sus propiedades térmicas, cristalinidad, propiedades mecánicas, solubilidad y capacidad de absorción de agua, que se describen a continuación.

### **3.1. Propiedades térmicas.**

Uno de los aspectos más importantes en la caracterización de un polímero es la determinación de sus propiedades térmicas, ya que éstas representan en buena medida los límites de utilización y procesado del material (temperatura de transición vítrea y temperatura de fusión), así como el comportamiento del mismo en condiciones extremas de temperatura (resistencia térmica y comportamiento a la llama).

#### **3.1.1. Resistencia térmica.**

Se ha utilizado la termogravimetría (TGA) dinámica para determinar la estabilidad térmica de los polímeros sintetizados. Esta técnica se basa en el registro de la variación del peso de una muestra de polímero en función de la temperatura.<sup>56,57</sup> Mediante este procedimiento se obtienen datos de la temperatura inicial de descomposición ( $T_d$ ), u *onset*, de la temperatura de pérdida de un porcentaje de peso concreto y del residuo carbonado total.

La  $T_d$  está relacionada con la estructura química del polímero, puesto que la descomposición térmica se debe a la pérdida de productos volátiles, que se inicia con la ruptura térmica de los enlaces químicos más débiles.<sup>58</sup>

##### *3.1.1.1. Caracterización.*

Los análisis termogravimétricos se han realizado en una termobalanza Mettler-Toledo TGA/SDTA851, bajo atmósfera de nitrógeno o de aire, a una velocidad de

---

<sup>56</sup> Richardson, M. J. *Thermal analysis* en *Comprehensive Polymer Science*; Ed.: C. Booth, C. Price; Pergamon Press: Oxford, 1989, Vol 1.

<sup>57</sup> Keattch, C. J. *An introduction to thermogravimetry*; Heyden & Son Ltd.: Londres, 1969.

<sup>58</sup> Turi, E. A. *Thermal characterization of polymeric materials*; Academic Press: Londres, 1981.

calentamiento de 10 °C/min. Los análisis se realizaron en un intervalo de temperatura de 100 °C a 800 °C, manteniendo inicialmente la muestra a 100 °C durante 5 minutos para eliminar la humedad y los posibles restos de disolventes.

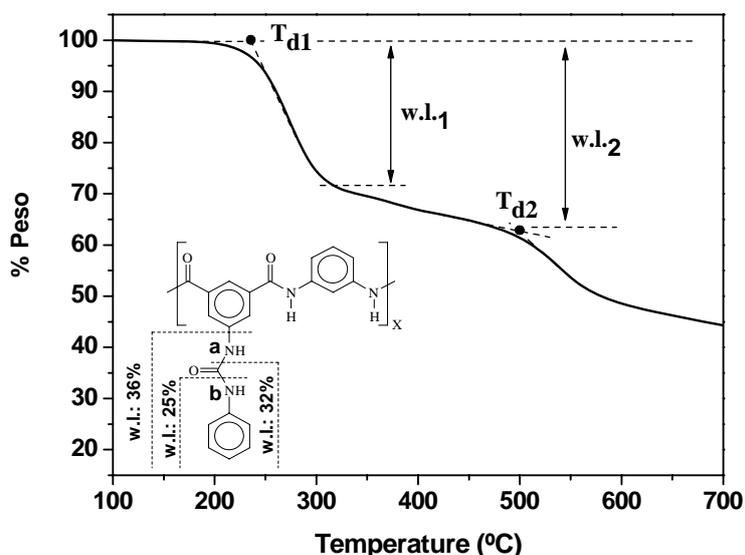
### 3.1.1.2. Resultados y discusión.

Los resultados del TGA de las poliamidas descritas en este trabajo se recogen en la Tabla 3. Se detectaron hasta tres etapas sucesivas de degradación, pero la mayor parte de los polímeros muestran sólo dos (Figura 4 y 5).

**Tabla 3.** Resultados TGA de las poliamidas: temperaturas ( $T_d$ , °C) y pérdida de peso (w.l., %) de las etapas de descomposición térmica.

Polímero	atmósfera N <sub>2</sub>				atmósfera O <sub>2</sub>			
	$T_{d1}$ (w.l.1)	$T_{d2}$ (w.l.2)	$T_{d3}$ (w.l.3)	R <sub>c</sub> (%)	$T_{d1}$ (w.l.1)	$T_{d2}$ (w.l.2)	$T_{d3}$ (w.l.3)	R <sub>c</sub> (%)
I	240 (28)	490 (38)		35	240 (29)	480 (36)		0
II	250 (37)	490 (44)		35	250 (47)	485 (45)		0
III	275 (28)	455 (32)		51	270 (27)	490 (31)		0
IV	225 (19)	320 (45)	505 (52)	30	225 (20)	315 (45)	480 (50)	0
V	240 (28)	470 (33)		33	240 (29)	465 (35)		0
VI	245 (32)	475 (40)		33	245 (33)	470 (40)		0

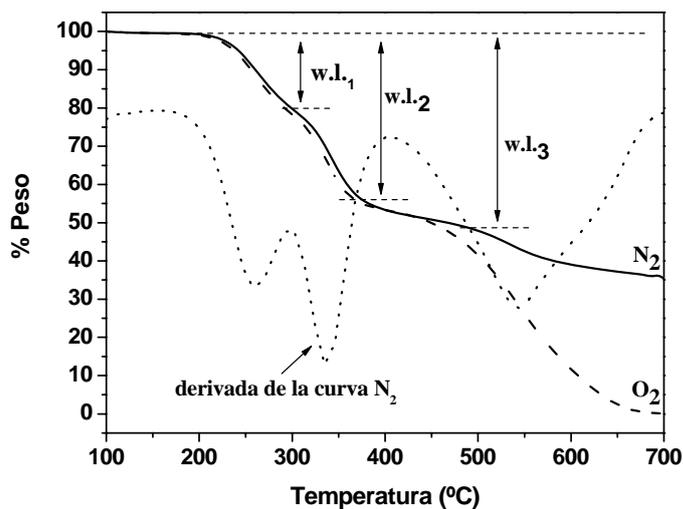
$T_{d1}$ ,  $T_{d2}$  y  $T_{d3}$ : temperaturas en el onset de la primera, segunda y tercera etapas de descomposición, respectivamente. w.l.1, w.l.2 y w.l.3: pérdidas de peso de la primera, segunda y tercera etapas de descomposición, según se definen en la Figura 4, para todos los polímeros excepto para la poliamida IV (Figura 5). R<sub>c</sub>: residuo carbonado 700°C.



**Figura 4.** Termogrampa de la poliamida I en atmósfera de N<sub>2</sub> (w.l.:pérdida de peso)

En los termogramas obtenidos para los polímeros **I, II, III, V y VI** se observan claramente dos escalones en la descomposición, que han de estar relacionados con mecanismos de descomposición diferenciados. El primer escalón corresponde a una ruptura térmica del enlace C–N de los grupos urea. Debido a que existen dos enlaces C–N en cada grupo, la pérdida de peso corresponde a un valor medio. Así por ejemplo, el termograma de la poliamida **I** (Figura 4) muestra una pérdida de peso del 28% en la primera etapa de degradación, valor intermedio entre los correspondientes a la ruptura del enlace C–N<sub>b</sub> (25%) y C–N<sub>a</sub> (32%).

Después de esta primera etapa, continúa una pérdida de peso a menor velocidad y, justo antes del segundo salto, se observa la pérdida de todo el grupo lateral. Por lo que el segundo escalón corresponde a una estructura similar a la poli(*meta*-fenilén isoftalamida).



**Figura 5.** Termograma de la poliamida IV en atmósfera de N<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> (w.l.:pérdida de peso)

El patrón de degradación de la poliamida **IV** es más complejo debido a la presencia de dos grupos urea. En este caso, se registran tres etapas de degradación, tal y como se observa en la Figura 5. Las dos primeras se encuentran solapadas y corresponden a la ruptura del enlace C–N de los grupos urea; la tercera etapa se corresponde con la pérdida de todo el grupo lateral. La derivada de la curva TGA permite observar las tres etapas de forma más diferenciada, donde los mínimos se corresponden con la máxima velocidad de pérdida de peso en dichas etapas de degradación.

La primera etapa de degradación, con temperaturas en el *onset* en torno a 225-275 °C, define las  $T_d$ s iniciales para cada poliamida, que resultan ser mucho menores que la registrada en la poliamida análoga sin grupo lateral, poli(*meta*-fenileno isoftalamida) IAMPD, con una  $T_d$  de 455 °C<sup>59</sup>. En relación con el proceso de degradación, diferentes autores han descrito la degradación oxidativa de las unidades urea a 250-300°C en resinas urea-formaldehído.<sup>60,61</sup>

A pesar de que las temperaturas de degradación iniciales de las poliamidas son moderadas en atmósfera inerte y, como se ha comentado, mucho menor que en poliamidas análogas sin grupos laterales, el comportamiento térmico de las poliamidas en presencia de oxígeno es prácticamente el mismo que en atmósfera de nitrógeno. Este es un aspecto muy importante, ya que la mayoría de los materiales se utilizan en ambientes expuestos al aire.

### 3.1.2. Temperatura de transición vítrea.

La temperatura de transición vítrea,  $T_g$ , es aquella en la que se inicia, en el seno de una matriz polimérica, el movimiento coordinado de pequeño alcance (típicamente de 1 a 5 átomos de cadena), que desemboca en la transición térmica asociada a movimientos a gran escala de cadenas macromoleculares dentro del polímero<sup>62</sup>. Así, el que un polímero se encuentre por encima o por debajo de su  $T_g$  determina sus propiedades mecánicas y, en consecuencia, su aplicabilidad.

La  $T_g$  está asociada a la parte amorfa del polímero,<sup>63</sup> por lo que todos los polímeros presentan una transición de este tipo. En el caso de los polímeros semicristalinos, además de la transición vítrea hay que tener en cuenta la transición térmica debida a la fusión de la parte cristalina de los mismos, determinándose en ese caso la temperatura de fusión del polímero ( $T_m$ ).

La  $T_g$  de un polímero depende de muchos factores, como su peso molecular, rigidez estructural, presencia de grupos polares, e incluso de tratamientos previos de la muestra, el método y condiciones de medida.

Se ha utilizado la calorimetría diferencial de barrido (DSC) para determinar la temperatura de transición vítrea de los polímeros sintetizados. Esta técnica se basa en

<sup>59</sup> Álvarez, J. C. *Nuevas poliamidas aromáticas modificadas. Síntesis, caracterización y evaluación de propiedades*, Tesis Doctoral. Universidad Complutense, Madrid, 2005.

<sup>60</sup> Braun, D.; Günther, P. *Angew Makromol Chem* 1984, **128**, 1.

<sup>61</sup> Camino, G.; Operti, L.; Trossarelli, L. *Polym Degradation Stab* 1983, **5**, 161.

<sup>62</sup> Richardson, M. J. *Thermal Analysis in Comprehensive Polymer Science*, Booth, C.; Price, C. Eds.; Pergamon Press: Oxford, 1989; Vol 1.

<sup>63</sup> Turi, E. A. *Thermal Characterization of Polymeric Materials*, Academia Press: Londres, 1980.

la medida de flujo de calor que es necesario aportar a una muestra, mientras su temperatura varía en condiciones específicas programadas, y permite determinar la temperatura de transición vítrea, temperatura de fusión y grado de cristalinidad de una muestra<sup>56</sup>.

### *3.1.2.1. Caracterización.*

Las medidas de las  $T_g$ s se han llevado a cabo con un calorímetro diferencial de barrido Perkin-Elmer Pyris I. Se han utilizado muestras encapsuladas en portamuestras de aluminio sellado, bajo un flujo de nitrógeno de 50 mL/min y a una velocidad de calentamiento de 20 °C/min. El calibrado de temperatura se ha realizado con indio y cinc como patrones. Se ha sometido a cada polímero al mismo tratamiento térmico previo, consistente en un ciclo de calentamiento rápido-enfriamiento a la máxima velocidad posible [ $T^a$  ambiente  $\rightarrow$  300 °C (un minuto de residencia) $\rightarrow$   $T^a$  ambiente].

### *3.1.2.2. Resultados y discusión.*

No se han observado las temperaturas de transición vítrea,  $T_g$ , de las poliamidas por DSC, ya que la transición vítrea ocurre probablemente a temperatura superior a la de descomposición. ( $T_d$  se encuentra en el intervalo de 225 a 275, ver Apartado 3.2.)

Por analogía con una poliamida similar en términos de rigidez de cadena, volumen y polaridad de grupo lateral anclado a la cadena principal del polímero, como es la poli(*m*-fenilen-5-benzoilaminoisoftalamida), que posee una temperatura de transición vítrea de 298°C,<sup>64,65</sup> se puede predecir que la temperatura de transición vítrea de las poliamidas descritas en este trabajo deben estar próximas a 300°C.

Los diagramas DSC muestran en todos los casos un pico exotérmico en el rango de 150-300°C con una entalpía de 350-400 J/g, después del cual, la línea base se recupera.

Una comparación de los resultados del DSC y TGA, muestra que no existe pérdida de peso por TGA al comienzo del fenómeno exotérmico registrado en el DSC, comenzando la pérdida de peso, en cada caso, a temperaturas muy superiores a 200°C. En consecuencia, este pico exotérmico no corresponde a un proceso de degradación convencional, induciéndose térmicamente algún tipo de reacción. Por otro

<sup>64</sup> Serna, F.; García, F.; de la Peña, J; García, J.M. *High Perform Polym*, In press.

<sup>65</sup> De la Campa, J. G.; Guijarro, E.; Serna, F.; de Abajo, J. *J Eur Polym J* 1985, **21**, 1013

lado, las muestras de polímero tras ser sometidas al barrido térmico, por encima del pico exotérmico, son insolubles en todos los disolventes, de lo que se deduce que dicha reacción implica el entrecruzamiento de las cadenas de poliamida.

### **3.1.3. Temperaturas de fusión.**

En cuanto a las temperaturas de fusión de las poliamidas sintetizadas, en ningún caso se han observado picos endotérmicos en los termogramas de DSC que indiquen la presencia de regiones cristalinas, lo que concuerda con los resultados de WAXS descritos en Apartado 3.3.

## **3.2. Propiedades mecánicas.**

La mayoría de los polímeros están sometidos en sus aplicaciones finales a esfuerzos de tracción, cizalla o presiones, por lo que una de las propiedades más importantes a la hora de la elección de un polímero es su resistencia mecánica.

Los ensayos para determinar las propiedades mecánicas son variados,<sup>66</sup> aunque en el caso de polímeros sintéticos es común la evaluación de sus propiedades mecánicas mediante ensayos de tracción sobre probetas obtenidas de filmes preparados por *casting* (a partir de una disolución del polímero y posterior evaporación del disolvente).

Esta técnica consiste en someter una probeta de determinadas dimensiones a un esfuerzo de tracción, manteniendo la velocidad de deformación constante. Se recogen las curvas esfuerzo-deformación (Figura 6, ecuaciones 3.1-3), de las que se definen los parámetros básicos en la determinación de las propiedades mecánicas de un material.

---

<sup>66</sup> Nielsen, L. E.; Landel, R. F. *Mechanical properties of polymers and composites*, Marcel Dekker, Inc.: Nueva York, 1994.

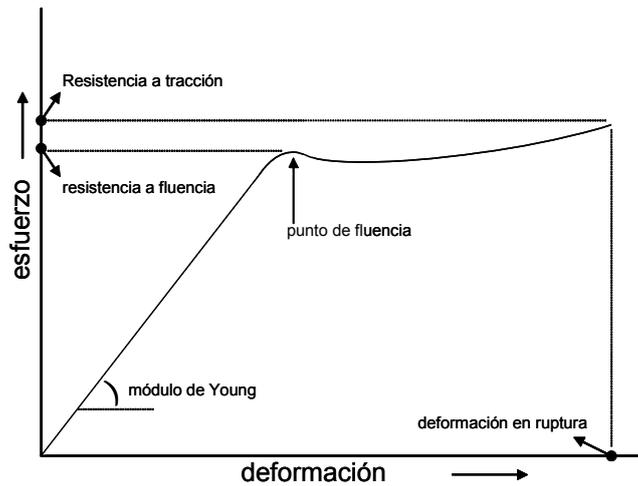


Figura 6. Curva esfuerzo-deformación genérica para un polímero.

$$\text{Esfuerzo en tensión (MPa)} = \frac{\text{Fuerza (N)}}{\text{Superficie transversal de la muestra (mm}^2\text{)}} \quad [3.1]$$

$$\text{Deformación} = \frac{\text{Variación de la longitud}}{\text{longitud inicial}} \quad [3.2]$$

$$\text{Módulo de Young (MPa)} = \frac{\text{Esfuerzo (MPa)}}{\text{Deformación (región lineal esfuerzo - deformación)}} \quad [3.3]$$

El Módulo de Young determina la resistencia inicial que el material ofrece en respuesta a la aplicación de una fuerza externa. Se caracteriza por una proporcionalidad de la fuerza aplicada con la deformación del material, y define el comportamiento elástico del polímero hasta el punto de fluencia. En este punto, la respuesta del material deja de ser elástica como consecuencia del deslizamiento de las cadenas del polímero. La resistencia a la tracción representa el esfuerzo necesario para romper el material, y la deformación a ruptura la elongación máxima de la probeta, justo antes de romper.

Se ha desarrollado un estudio comparativo de las medidas de tracción de las distintas poliamidas, a la misma temperatura y sobre muestras obtenidas a partir de filmes sin templar ni orientar. Por otro lado, se ha estudiado la influencia del nivel de absorción de agua y de un posterior tratamiento térmico sobre las propiedades mecánicas de la poliamida I.

### **3.2.1. Caracterización**

Las propiedades mecánicas se midieron en un dinamómetro MTS Synergie 200 Universal Testing Machina a 20°C, empleando mordazas mecánicas con una separación inicial de 10 mm y aplicando una velocidad de extensión de 5 mm/min.

Los ensayos se realizaron con filmes preparados por *casting*, es decir, a partir de disoluciones de los polímeros en DMA (10% p/v), por deposición de la disolución en un vidrio nivelado y posterior evaporación del disolvente a 100 °C durante 4 horas un horno con recirculación de aire, y posteriormente a 120°C durante 4 horas en estufa de vacío (1mmHg). De los filmes obtenidos, se cortaron probetas rectangulares de 30 x 5 mm y valores de espesor variables entre 30 y 100  $\mu\text{m}$ . Se tomaron medida de al menos 6 probetas por polímero. Los datos recogidos muestran la media de los resultados obtenidos.

En algunos casos, los filmes se calentaron a 150°C y 240°C durante tiempo variable, realizando posteriormente los ensayos de tracción a 20 °C. De igual forma, se sometieron algunas de las muestras a humedades relativas del 65% y 100% hasta el equilibrio del sistema, realizando a continuación las medidas de propiedades mecánicas.

### **3.2.2. Resultados y discusión**

Se obtuvieron por *casting* filmes prácticamente transparentes, que son adecuados para su aplicación como membranas de separación de gases, membranas soportadas para la separación de aniones, membranas selectivas de iones para electrodos selectivos o para purificación de aniones, extracción sólido-líquido selectiva de aniones y otras aplicaciones tecnológicas relacionadas con la capacidad de detección de los grupos urea.

La resistencia a la tracción y los módulos de Young para filmes sin orientación ni tratamiento térmico posteriores (Tabla 4) se encuentran en un intervalo se 82-138 MPa y 3,5-6,3 GPa, respectivamente. Las propiedades mecánicas de estas poliamidas pueden considerarse muy buenas para filmes preparadas por *casting* a escala de laboratorio sin tratamientos posteriores. Los resultados son mejores que los encontrados para poliamidas análogas, como la IAMPD con resistencia a la tracción

de 72 MPa y módulos de 3,5 GPa,<sup>59</sup> y otras poliamidas aromáticas descritas recientemente en bibliografía.<sup>67-69</sup>

**Tabla 4.** Propiedades mecánicas de las poliamidas

Polímero	Resistencia a la tracción (MPa)	Módulo de Young (GPa)
I	138,0	3,7
II	82,4	3,5
III	93,5	6,3
IV	--	--
V	132,4	4,0
VI	--	--

La influencia de la absorción de agua y tratamiento térmico en el polímero I se recoge en la Tabla 5. El aumento del nivel de absorción de agua, disminuye la resistencia a la tracción y los módulos de Young debido a la formación de puentes de hidrógeno entre el agua y los grupos amida y urea, lo que reduce la densidad de interacciones por puente de hidrógeno entre las cadenas macromoleculares. Así, el almacenamiento a 65% y 100% de humedad relativa, reduce la resistencia a la tracción del filme un 27 % y 46%, respectivamente, mientras que los módulos de Young caen hasta un 32% a 100% de humedad relativa.

**Tabla 5.** Influencia de las absorción de agua y tratamiento térmico en la poliamida I.

Absorción de agua/ tratamiento térmico	Resistencia a la tracción (MPa)	Módulo de Young (GPa)
-	138,0	3,7
65 % h.r.	100,2	3,6
100 % h.r.	74,7	2,5
150 °C, 1 min	115,2	3,1
150 °C, 3 min	100	2,6
150 °C, 9 min	94,4	2,2
150 °C, 24 min	83,8	2,7
240 °C, 1min	115,4	2,6

Cuando el filme de poliamida I se calienta a temperaturas de 150°C y superiores, se observa un pérdida de las propiedades mecánicas, de manera que cuanto mayor sea la temperatura y tiempo de calefacción, las propiedades mecánicas

<sup>67</sup> Fernández, A. M.; Lozano, A. E.; de Abajo, J.; de la Campa, J. G. *Polymer* 2001, **42**, 7933.

<sup>68</sup> Ferrero, E.; Espeso, J. F.; de la Campa, J. G.; de Abajo, J.; Lozano, A. E. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 2002, **40**, 3711.

<sup>69</sup> Ferreiro, J.J.; de la Campa, J.G.; Lozano, A.E.; de Abajo, J. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 2005, **43**, 5300

disminuyen en mayor medida. Esta pérdida de propiedades mecánicas en las poliamidas está relacionada con proceso exotérmico observado por DSC, a pesar de que en TGA no se registre pérdida de peso, por lo menos en la parte inicial del proceso.

### **3.3. Difracción de rayos X a ángulos altos.**

La morfología de las nuevas poliisoftalamidas se ha analizado mediante difracción de rayos X a ángulos altos (WAXS).

Cuando los rayos X interactúan con la materia, se producen fenómenos de absorción y de dispersión de éstos. La dispersión de rayos X da lugar a la dispersión de rayos X a ángulos bajos (SAXS) y a la difracción de rayos X. Este último fenómeno se produce cuando éstos inciden sobre una muestra donde sus átomos están dispuestos regularmente. En tal caso, y considerando que la longitud de onda de los rayos X sea del orden de las distancias interatómicas, se producen señales más o menos intensas de difracción en ciertas direcciones, determinadas por el tipo de ordenamiento de dichos átomos.

Las caras de los cristales presentes en muestras de polímeros no orientados difractan los rayos X de forma específica, que da lugar a interacciones constructivas y destructivas de los mismos. En polímeros amorfos, si se representa la intensidad de la difracción frente al doble del ángulo de incidencia de la radiación, la técnica de difracción a ángulos altos da lugar a un halo amorfo característicos; cuando la cristalinidad es grande, las ondas reflejadas por los pequeños cristales de muestras semicristalinas conducen a la obtención de halos estrechos muy definidos.

Por tanto, WAXS es una técnica mediante la cual se puede distinguir entre regiones ordenadas y regiones amorfas, presentes en los polímeros semicristalinos, que permite analizar las estructuras más o menos periódicas de laminillas cristalinas, así como las regiones amorfas.

#### **3.3.1. Caracterización.**

Las medidas WAXS se han llevado a cabo con un difractómetro Philips, modelo X-Pert X-ray Diffractometer trabajando a 40 kV, empleando Co como fuente de radiación (longitud de onda de 1,54051 Å) y un monocromador de grafito. Los difractogramas se obtuvieron con un paso de 0,0258° y tiempo de paso de 0,5 s.

### 3.3.2. Resultados y discusión.

Los difractogramas recogidos muestran halos característicos de polímeros amorfos en todos los casos. A modo de ejemplo, la Figura 7 muestra los difractogramas obtenidos para las poliamidas **IV** y **V**. Por lo tanto, la familia de poliisofalamidas que se presentan en este trabajo pueden considerarse materiales amorfos, de resistencia térmica media, muy buenas propiedades mecánicas y, si bien no definidas, temperaturas de transición probablemente muy elevadas.

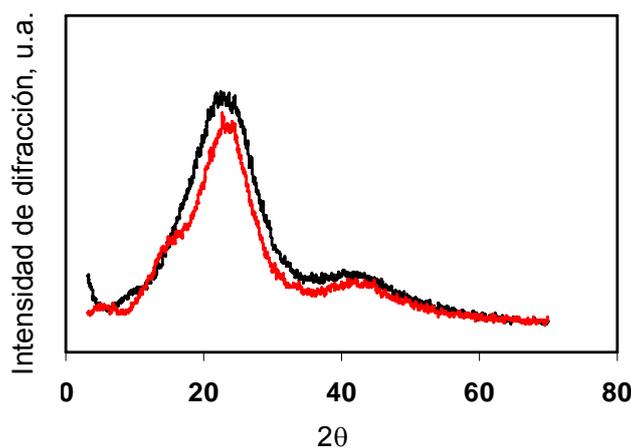


Figura 7. Difractograma WAXS de poliamidas IV y V (curva superior e inferior, respectivamente)

### 3.4. Solubilidad.

Como se ha comentado en la Introducción General, uno de los mayores inconvenientes que presentan las poliamidas aromáticas es su baja solubilidad en la mayoría de los disolventes orgánicos, debido a la gran densidad de energía cohesiva originada, entre otros factores, por el número y efectividad de puentes de hidrógeno entre cadenas. En el diseño general de nuevos polímeros se busca, sin una pérdida notable del resto de propiedades, una alta solubilidad, puesto que es un factor limitante de cara a su procesado y aplicabilidad.

#### 3.4.1. Caracterización.

La solubilidad de todos los polímeros sintetizados se ha evaluado en diferentes disolventes orgánicos próticos y apróticos. Las pruebas de solubilidad se han llevado a cabo a una concentración de polímero del 10 mg/mL. Las muestras se mantuvieron bajo agitación durante 24 horas a temperatura ambiente.

### 3.4.2. Resultados y discusión.

Los resultados de las pruebas de solubilidad de las poliamidas preparadas en este trabajo se muestran en la Tabla 6.

**Tabla 6.** Solubilidad de las poliamidas I-VI, TAPPD y IAMPD .

POLÍMERO	DISOLVENTE <sup>#</sup>						
	NMP	DMA	DMF	DMSO	THF	<i>m</i> -cresol	CHCl <sub>3</sub> , CH, AcOH
I	++	++	++	++	-	-	-
II	++	++	++	++	-	-	-
III	++	++	++	++	-	-	-
IV	+ -	++	++	++	-	+ -	-
V	++	++	++	++	+ -	+ -	-
VI	++	++	++	++	-	-	-
TAPPD <sup>70, 71</sup>	-	-	-	-	-	-	-
IAMPD <sup>59</sup>	++	++	++			-	

<sup>#</sup> THF: tetrahidrofurano; AcOH: ácido acético; CH: ciclohexanona

TAPPD: poli(*para*-fenilen tereftalamida); IAMPD: poli(*meta*-fenilen isoftalamida)

Soluble en frío (++); soluble en caliente (+); insoluble (-); se hincha (+-).

Como era de esperar, los polímeros sintetizados son insolubles en disolventes característicos de poliamidas alifáticas, como el cloroformo. Tampoco se disuelven en ciclohexanona, disolvente de referencia que disuelve únicamente a algún tipo de poliamida aromática con grupos laterales apolares muy voluminosos. Nuestras poliamidas portan en la estructura lateral grupos polares urea y amida, que contribuyen parcialmente a la energía cohesiva global impidiendo la solubilización del polímero en este disolvente.

Por otra parte, todos los polímeros se disuelven en disolventes apróticos polares de alta constante dieléctrica como NMP, DMA, DMF y DMSO, lo que indica que la solubilidad de estos materiales es buena o muy buena en comparación con las poliamidas aromáticas convencionales.

La solubilidad de los polímeros aumenta en comparación con poliamidas totalmente aromáticas, mejorando por tanto su procesabilidad, lo que permite a estos

<sup>70</sup> De la Campa, J.G.; Guijarro, E.; Serna, F.J.; de Abajo, J. *Eur Polym J* 1985, **21**, 1013.

<sup>71</sup> *Polymers: A Property Database*, CRC Press, Boca, L.C.C. Raton 2000.

polímeros ser transformados por *casting* en filmes, membranas y recubrimientos, o en fibras por procesos de hilado a partir de la disolución.

### **3.5. Absorción de agua.**

Las poliamidas aromáticas son polímeros hidrofílicos, debido a la presencia de grupos polares amida que interactúan con el agua, conduciendo a una absorción del agua ambiental. Estas interacciones agua-amida disminuyen las interacciones amida-amida que dotan a las poliamidas de elevada energía cohesiva y, en consecuencia, disminuyen sus elevadas temperaturas de transición, resistencia térmica<sup>72-75</sup>, así como sus excelentes propiedades mecánicas<sup>76-78</sup>. Por lo tanto, es la absorción de agua la que determina la aplicación de estos materiales de elevadas prestaciones, en particular porque la absorción de agua disminuye la  $T_g$  e influye en las propiedades mecánicas. En cambio, en otras áreas tecnológicas, como en tecnología de membranas, cuanto mayor sea la absorción de agua en membranas para el tratamiento de aguas e incluso en membranas densas de separación de gases, mayor será su operatividad.

#### **3.5.1. Caracterización.**

Como paso previo a los experimentos de absorción, una muestra de cada polímero de unos 200-300 mg se secó en presencia de pentóxido de fósforo a 80 °C y vacío, durante 24 horas. Los datos gravimétricos de absorción de agua se obtuvieron comparando los pesos de las muestras de polímero seco y las de polímero expuesto durante nueve días a una atmósfera de humedad relativa constante del 65% (alcanzada mediante una disolución saturada de NaNO<sub>2</sub>) y a una temperatura constante de 25 °C. Las isotermas de absorción se obtuvieron registrando las variaciones de peso de muestras de polímero a intervalos controlados y en las condiciones de 65 % humedad relativa y 25 °C de temperatura.

#### **3.5.2. Resultados y discusión.**

La Tabla 7 muestra los niveles de absorción de agua expresados en porcentaje de absorción para cada polímero, las moléculas de agua por unidad estructural y las

<sup>72</sup> García, J. M. *Nuevas poli(éter amida) alifático-aromáticas. Síntesis, caracterización y estudio de aplicaciones*, Universidad Complutense. Madrid 1995.

<sup>73</sup> Illera, K. H. *Makromol Chem* 1960, **38**, 168.

<sup>74</sup> Park, Y.; Ko, J. Y.; Ahn, T. K.; Choe, S. *J Polym Sci Part B: Polym Phys* 1997, **35**, 807.

<sup>75</sup> Ellis, T. S. *J Appl Polym Sci* 1988, **36**, 451.

<sup>76</sup> Elsayed, A.; Eckerta, A.; *Angew Makromol Chem* 1991, **185**, 51.

<sup>77</sup> Rajes, J. J.; Bijwe, J.; Venkataraman, B.; Tewari, U. S. *J Mat Sci* 2002, **37**, 5107.

<sup>78</sup> Razumovskii, L. P.; Markin, V. S.; Zaikov, G. Y. *Visokomol Soyed* 1985, **27**, 675.

moléculas de agua estimadas por grupo urea. Las isothermas de absorción de las poliamidas muestran que el equilibrio de absorción se alcanza en aproximadamente 20 horas.

Las poliamidas descritas tienen dos grupos amida y grupos sustituyentes laterales con uno o dos grupos urea por unidad estructural. Ambos grupos funcionales son muy polares y responsables de los niveles de absorción de agua por interacciones con puentes de hidrogeno. Los niveles de absorción de agua son elevados, comprendidos entre el 5,4 y 10,4 %.

El número de moléculas de agua absorbidas por unidad estructural se calcula suponiendo la absorción de 0,6-0,7 moléculas de agua por grupo amida, según resultados de absorción de agua en la poli(*m*-fenilenisofotalamida) y la poli(*m*-fenilen-5-benzoilamino isofotalamida).<sup>79</sup> Su valor se encuentra entre 1,4 y 2,6, correspondiendo el valor más alto al polímero con dos grupos urea (IV).

La absorción de agua por el grupo urea está relacionada con su densidad electrónica. Así, la presencia de un grupo nitro, fuertemente atractor de electrones, en el grupo sustituyente lateral, incrementa la absorción de agua por grupo urea de 0,9 (I) a 1,2 (III) moléculas de agua.

Se concluye, por tanto, que las medidas de absorción de agua a 65% de humedad relativa y temperatura constante, muestran valores que están relacionados con la estructura química de la poliamida.

**Tabla 7.** Absorción de agua de las poliamidas I-VI

<b>Polímero</b>	<b>Absorción de agua (%)</b>	<b>Moléculas de H<sub>2</sub>O / unidad estructural</b>	<b>Moléculas H<sub>2</sub>O / grupo urea<sup>a)</sup></b>
I	10,3	2,1	0,9
II	8,2	1,9	0,7
III	10,4	2,4	1,2
IV	9,2	2,6	0,7
V	8,9	1,8	0,6
VI	5,9	1,4	0,2

a) Considerando absorción de 0,6 moléculas de agua por grupo amida.<sup>79, 80</sup>

<sup>79</sup> Serna, F.; García, F.; de la Peña, J; García, J.M. *High Perform Polym*, In press.

<sup>80</sup> Ferreira, J.J.; de la Campa, J.G.; Lozano, A.E.; de Abajo, J. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 2005, **43**, 5300

**CONCLUSIONES**

---



## **Conclusiones**

Se han sintetizado y caracterizado seis nuevas poliisofalamidas con grupos sustituyentes laterales caracterizados por la presencia de un grupo urea. Estas nuevas poliamidas muestran propiedades mecánicas excepcionales, comportamiento térmico moderado y solubilidad suficiente para permitir su transformación en productos acabados.