



**UNIVERSIDAD DE BURGOS**

ÁREA DE QUÍMICA ORGÁNICA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
FACULTAD DE CIENCIAS

**POLIAMIDAS AROMÁTICAS CON  
HETEROCICLOS EN LA CADENA PRINCIPAL  
Y LATERAL. APLICACIÓN A LA  
EXTRACCIÓN/ELIMINACIÓN DE CATIONES  
CONTAMINANTES EN MEDIOS ACUOSOS**

Miriam Trigo López  
Tesis de Máster  
Curso: 2009-2010

Tutor: Dr. José Miguel García Pérez



# ÍNDICE

<b>INTRODUCCIÓN GENERAL .....</b>	<b>1</b>
<b>1. PROPIEDADES TÉRMICAS.....</b>	<b>5</b>
1.1. Introducción.....	5
1.2. Resistencia térmica.....	5
1.2.1. Caracterización.....	5
1.2.2. Resultados y discusión.....	6
1.3. Temperatura de transición vítrea.....	7
1.3.1. Caracterización.....	8
1.3.2. Resultados y discusión.....	9
1.4. Temperaturas de fusión.....	9
<b>2. PROPIEDADES MECÁNICAS.....</b>	<b>11</b>
2.1. Introducción.....	11
2.2. Caracterización.....	12
2.3. Resultados y discusión.....	12
<b>3. DIFRACCIÓN DE RAYOS X A ÁNGULOS ALTOS.....</b>	<b>15</b>
3.1. Introducción.....	15
3.2. Caracterización.....	16
3.3. Resultados y discusión.....	16
<b>4. SOLUBILIDAD.....</b>	<b>19</b>
4.1. Introducción.....	19
4.2. Caracterización.....	19
4.3. Resultados y discusión.....	19
<b>5. ABSORCIÓN DE AGUA.....</b>	<b>21</b>
5.1. Introducción.....	21
5.2. Caracterización.....	21
5.3. Resultados y discusión.....	22
<b>6. EXTRACCIÓN SÓLIDO-LÍQUIDO .....</b>	<b>23</b>
6.1. Introducción.....	23
6.2. Caracterización.....	24
6.3. Resultados y discusión.....	24
<b>CONCLUSIONES.....</b>	<b>27</b>



## INTRODUCCIÓN GENERAL

Un polímero puede definirse como una gran molécula formada por 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, poliimidias, poliésteres, poliuretanos, 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 aplicaciones relacionadas con nuevas tecnologías.

El estudio que se describe en esta Memoria se ha centrado en el grupo de los polímeros de condensación, concretamente en las poliamidas, y más específicamente en

las poliamidas aromáticas, o aramidas, modificadas con la introducción de grupos 1,2,4-triazol.

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 poliisofalamidas. 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>1-25</sup>

- 
- <sup>1</sup> García, J. M.; de la Campa, J. G.; de Abajo, J. *J Polym Sci Part A Polym Chem* 1996, **34**, 659.
  - <sup>2</sup> García, J. M.; Álvarez, J. C.; de la Campa, J. G.; de Abajo, J. *Macromol Chem Phys* 1997, **198**, 727.
  - <sup>3</sup> Álvarez, J. C.; García, J. M.; de la Campa, J. G.; de Abajo, J. *Macromol Chem Phys* 1997, **198**, 3293.
  - <sup>4</sup> García, J. M.; Álvarez, J. C.; de la Campa, J. G.; de Abajo, J. *J Appl Polym Sci* 1998, **67**, 975.
  - <sup>5</sup> García, J. M.; de la Campa, J. G.; Schwarz, G.; de Abajo, J. *Macromol Chem Phys* 2001, **202**, 1298.
  - <sup>6</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.
  - <sup>7</sup> San José, N. Gómez, A., Calderón V., de la Peña, J.L, Serna, F., García, F., García, J. M., 2009, aceptada
  - <sup>8</sup> Gómez, A., Calderón, V., San-José, N., García, F.C., de la Peña, J. L., García, J. M., *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 2009, **47**, 670-681
  - <sup>9</sup> San-José, N., Gómez, A., Estévez, P., García, F. C., Serna, F., García, J. M., *European Polymer Journal*, 2008, **44**, 3578-358
  - <sup>10</sup> San-José, N., Gómez, A., García, F. C., Calderón, V., García, J. M., *Reactive and Functional Polymers*, 2008, **68**, 1337-1345
  - <sup>11</sup> Calderón, V., García, J. M., García, F. C, Tapia, M. J.,. *European Polymer Journal*, 2007, 3838 - 3848
  - <sup>12</sup> García, F. C., García, J. M., Rubio, F., Burrows, H. D., A.A.C.C. Pais, Valente, A., Tapia, M. J., *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2007, 1788 - 1799
  - <sup>13</sup> García, F. C., García, J. M., San-José, N., Serna, F., Gomez, A., *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2007, 4026 - 4036
  - <sup>14</sup> Serna, F., Calderón, V., de la Peña, J. L., García J. M., García F. C., *J Polym Res-Taiwan*, 2007, 341 - 350
  - <sup>15</sup> Alegre J. Laguna M., Pacheco J., *European Journal of Operational Research*, 2007, **179**, 3 736-746
  - <sup>16</sup> Serna, F., Calderón, V., San José, N., de la Peña, J. L., García, J. M., García, F. C., *Journal of Applied Polymer Science. Symposia*, 2007, 2875 - 2884
  - <sup>17</sup> García, B., Soto, J., Sancenón, F., Martínez, R., García, F. C., San José, N., García, J. M., *Organic Letters*, 2007, 2429 - 2432
  - <sup>18</sup> Serna, F., Gómez, A., Calderón, V., San José, N., de la Peña, J. L., García, J. M., García, F. C., *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2007, 5398 - 5407
  - <sup>19</sup> Calderón, V., García, F. C., García, J. M., Maya, E. M., de la Peña, J. L., *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2006, **44**, 2270 - 2281
  - <sup>20</sup> Calderón, V., de Abajo, J., de la Campa J. G., Lozano, Á. E., Maya, E. M., de la Peña J. L., García J. M., García, F. C. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2006, **44**, 4063 - 4075
  - <sup>21</sup> Calderón, V., Burrows, H. D., García, J. M., Tapia, M. J., Valente, A., Schwarz, G., García, F., *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2006, **44**, 6252 - 6269
  - <sup>22</sup> Compañ, V., Tiemblo, P., García, F., García, J. M., Guzman, J., Riande, E., *Biomaterials*, 2005, 26, 3783-3791.

Por otro lado, los trabajos del Grupo de Investigación se dirigen actualmente hacia determinadas aplicaciones relacionadas con las propiedades que puedan aportar las características químicas o físicas específicas de los nuevos monómeros 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>26</sup>

El trabajo que se expone en esta Memoria se corresponde con investigaciones realizadas sobre las propiedades de cinco nuevas poliamidas y copoliamidas (Esquema 1) con subunidades 1,2,4-triazol en la cadena principal y en la estructura lateral, cuya síntesis y caracterización corresponde al trabajo realizado en la asignatura “Prácticum” bajo la dirección del mismo tutor. Los polímeros se preparan por polimerización de dos tipos de monómeros nuevos: diácidos aromáticos (monómeros A-A) y un aminoácido (monómero A-B).

Uno de los objetivos perseguidos con la inclusión del heterociclo 1,2,4-triazol en las cadenas macromoleculares es permitir la preparación de polímeros con buenas propiedades mecánicas, térmicas y químicas, que pueden ser transformados en materiales capaces de interaccionar con cationes, especialmente con iones de mercurio, lo cual es útil para aplicaciones relacionadas con materiales capaces de interaccionar selectivamente con analitos para la preparación de sensores, membranas permeaselectivas, lo que permite preparar fases sólidas para extracción de cationes contaminantes.

Esta memoria se ha dividido en seis capítulos que describen las propiedades térmicas, mecánicas, difracción de rayos X a ángulos altos, solubilidad, absorción de agua y extracción sólido-líquido de las poliamidas descritas en el Esquema 1. Como trabajo previo a esta Memoria, la síntesis y caracterización de los monómeros y polímeros se aborda en el Prácticum.

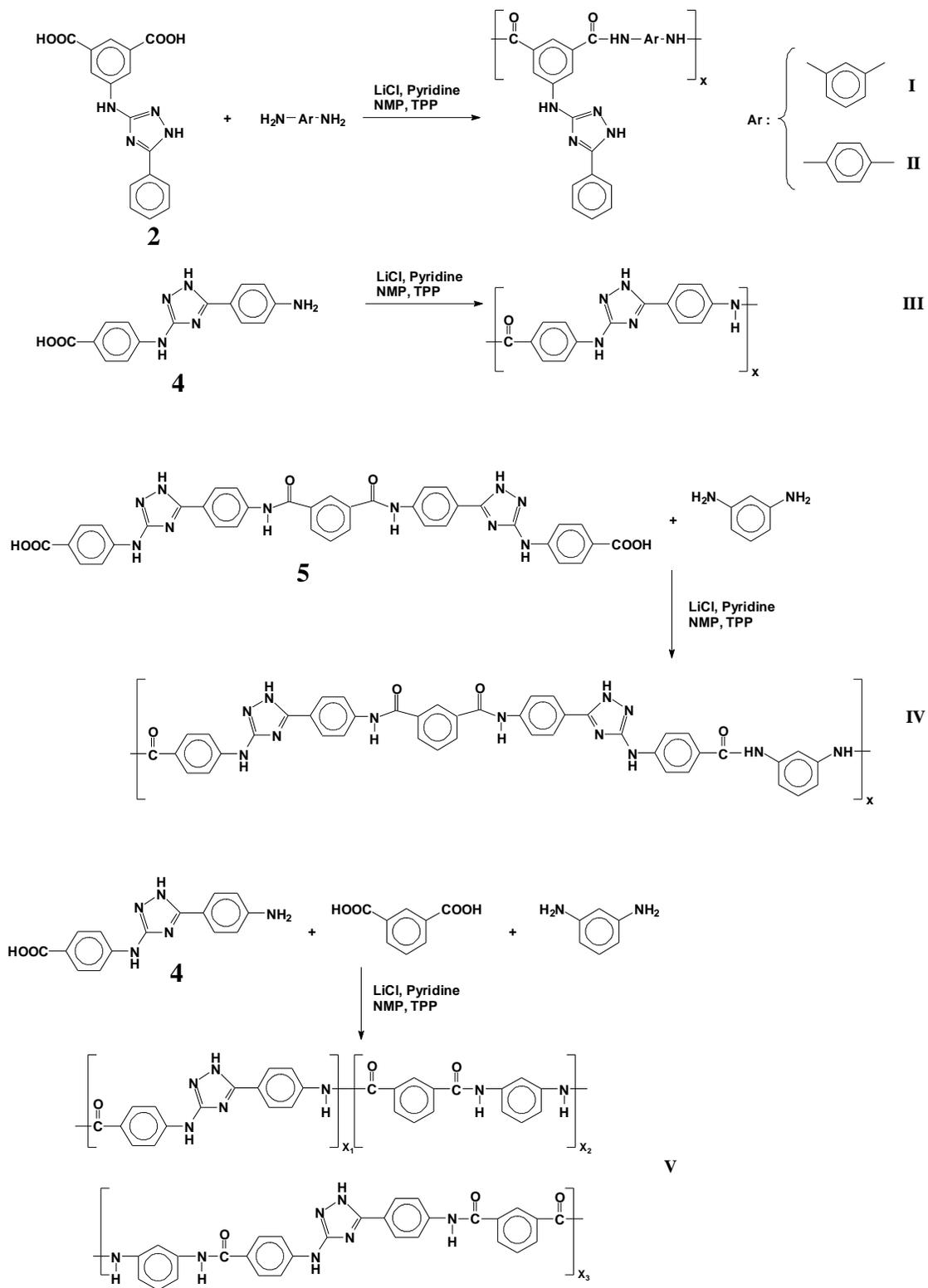
---

<sup>23</sup> Ayala, V., Maya, E. M., García, J. M., de La Campa, J. G., Lozano, A. E., de Abajo, J., *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 2005,**43**, 112-121

<sup>24</sup> García, F., García, J. M., García, B., Martínez, R., Sancerón, F., Soto, J., *Chemical Communications*, 2005, 2790-2792.

<sup>25</sup> Tapia, M. J., Burrows, H. D., García, J. M., García, F., Pais, A.A.C.C., *Macromolecules*, 2004, **37**, 856-862

<sup>26</sup> Calderon, V., Tesis Doctoral. Universidad de Burgos, Burgos, 2007.



Esquema 1. Síntesis de los polímeros y acrónimos

# 1. PROPIEDADES TÉRMICAS

## 1.1. Introducción.

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).

## 1.2. 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>27,28</sup> Mediante este procedimiento se obtienen datos de la temperatura inicial de descomposición (Td), u onset, de la temperatura de pérdida de un porcentaje de peso concreto y del residuo carbonado total.

La Td 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>29</sup>

### 1.2.1. Caracterización.

Los análisis termogravimétricos se han realizado en una termobalanza Mettler-Toledo TGA\SBTA851, bajo atmósfera de nitrógeno o de aire, a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. Los análisis se realizaron en un intervalo de temperatura de

---

<sup>27</sup> Richardson, M. J. *Thermal analysis en Comprehensive Polymer Science*; Ed.; C. Booth, C. Price; Pergamon Press: Oxford, 1989, Vol 1.

<sup>28</sup> Keatch, C. J. *An introduction to thermogravimetry*; Heyden & Son Ltd.: Londres, 1969.

<sup>29</sup> Turi, E. A. *Thermal characterization of polymeric materials*; Academic Press: Londres, 1981.

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.

### 1.2.2. Resultados y discusión.

Los datos termogravimétricos de los polímeros, resumidos en la Tabla 1, confirman su buena estabilidad térmica. La temperatura de pérdida de un 10% en peso de estas poliamidas bajo atmósfera de nitrógeno y oxígeno son mayores de 400°C. Los termogramas de TGA, detallados en la Figura 1 para la poliamida II, muestran un comportamiento similar para las poliamidas en atmósferas de oxígeno y de nitrógeno, y tienen temperaturas de descomposición muy similares. Esto es un aspecto importante, ya que la mayoría de las aplicaciones de los polímeros se emplean en ambientes atmosféricos.

Se detectaron hasta tres etapas sucesivas de degradación, pero la mayor parte de los polímeros muestran sólo dos. Como ejemplo ilustrativo, la Figura 1 detalla el patrón de degradación TGA y la interpretación de los datos del polímero II. Cuando se completa el segundo paso de descomposición, se observa la pérdida completa del grupo lateral. Con el objetivo de mejorar la resolución del cambio de peso, se llevó a cabo un experimento semiisotérmico automático para la poliamida II (el uso del modo semiisotérmico automático permite un mayor grado de resolución entre etapas de descomposición sucesiva, como los asociados a procesos complejos de degradación: la muestra se calienta a una velocidad constante hasta que se observa una pérdida de peso, continuando en condiciones isotérmicas hasta que tiene lugar la descomposición, reanudando el calentamiento hasta la siguiente pérdida de peso. De este modo, en ocasiones se puede separar el solapamiento de procesos de descomposición).

El residuo carbonado a una temperatura dada está íntimamente relacionado con el comportamiento térmico de los polímeros. De este modo, el residuo carbonado de estos polímeros en una atmósfera de nitrógeno es significativamente alto, mayor del 48% a 800°C.

El residuo carbonado se puede usar para el cálculo del índice limitante de oxígeno (LOI) de los polímeros usando la ecuación experimental de Van Krevelen ( $LOI = 17,5 +$

0,4 CR, donde CR es el residuo carbonado en % en peso)<sup>30</sup>. Los polímeros tienen valores de LOI mayores de 36, lo que significa que nuestros polímeros se clasifican como polímeros auto extingüibles (LOI se define como la mínima fracción de oxígeno en una mezcla de oxígeno y nitrógeno que soporta la combustión después de la ignición. Debido a que el aire contiene un 21% de oxígeno, cualquier material con un LOI menor de 21 se mantendrá ardiendo al aire.)

**Tabla 1.** Datos térmicos DSC y TGA de los polímeros

Polímero	DSC	TGA						
	$T_g$ (°C)	Atmósfera N <sub>2</sub>			Atmósfera O <sub>2</sub>			LOI <sup>c)</sup>
		$T_5^a)$ (°C)	$T_{10}^b)$ (°C)	Residuo carbonado (%)	$T_5^a)$ (°C)	$T_{10}^b)$ (°C)	Residuo carbonado (%)	
I	293	380	400	50	380	400	-	37,5
II	306	390	405	46	385	405	-	35,9
III	375	400	420	50	390	415	3	37,5
IV	345	385	415	48	365	400	-	36,7
V	295	380	415	53	380	410	3	38,7

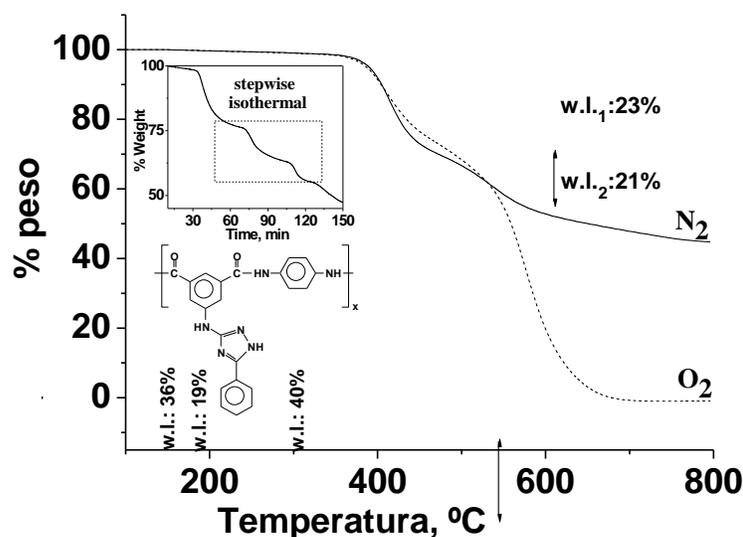
a) 5% de pérdida de peso; b) 10% de pérdida de peso; c) Índice limitante de oxígeno.

### 1.3. 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>31</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.

<sup>30</sup> D.W. Van Krevelen, K. te Nijenhuis, *Properties of Polymers. Their correlation with chemical structure; their numerical estimation and prediction from additive group contributions*, Elsevier, Amsterdam, 4rd edn., 2009, pp. 855-57.

<sup>31</sup> Richardson, M. J. *Thermal Analysis in Comprehensive Polymer Science*, Booth, C.; Price, C. Eds.; Pergamon Press: Oxford, 1989; Vol 1.



**Figura 1.** TGA de la poliamida II bajo atmósfera de nitrógeno y oxígeno (w.l.: porcentaje en peso de pérdida). La técnica semisoterma automática se lleva a cabo bajo atmósfera de nitrógeno.

La Tg 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 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>39</sup>

### 1.3.1. Caracterización.

Las medidas de las Tgs 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].

### 1.3.2. . Resultados y discusión.

Los resultados del DSC de las poliamidas descritas en este trabajo se recogen en la Tabla 1.

Las poliamidas muestran temperaturas de transición vítrea de altas a extremadamente altas, variando desde 293°C hasta 375°C (Tabla 1).

Las poliamidas **I** y **II** pueden ser comparadas con otras poliamidas en cuanto a la rigidez de las cadenas, volumen lateral y polaridad del bloque de los grupos laterales, como poli(m-fenilen 5-benzoilaminoisofalamida) y poli(p-fenilen 5-benzoilaminoisofalamida), que tienen Tgs de 298 y 318°C respectivamente.<sup>32</sup>

Por otro lado, la Tg del polímero **III** es de 375°C, mostrando la influencia del heterociclo en la unidad estructural, la rigidez de la cadena impuesta por el monómero A-B rígido y las interacciones por puente de hidrógeno extra, comparado con las aramidas convencionales, con subgrupos de amina/amida, amida/heterociclo, heterociclo/heterociclo y amina/heterociclo.

La Tg del polímero (**IV**) y del copolímero (**V**) está relacionada con el valor de temperatura de transición del polímero **III** (375°C) y de la poli(m-fenilen isofalamida) (275°C).

### 1.4. 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.

---

<sup>32</sup> A. Banihashemi, H. Firoozifar, *Eur. Polym. J.*, 2003, **39**, 281-289.



## 2. PROPIEDADES MECÁNICAS

### 2.1. Introducción

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>33</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.

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.

---

<sup>33</sup> Nielsen, L. E.; Landel, R. F. *Mechanical properties of polymers and composites*, Marcel Dekker, Inc.: Nueva York, 1994.

### 2.2. Caracterización

Las propiedades mecánicas se midieron en un dinamómetro MTS Synergie 200 Universal Testing Machine 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 µm. 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 (h.r.) del 65% y 100% hasta el equilibrio del sistema, realizando a continuación las medidas de propiedades mecánicas.

### 2.3. Resultados y discusión

Se obtuvieron por *casting* filmes resistentes y prácticamente transparentes de las poliamidas **I**, **II** y **V**, 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 quelante del heterociclo triazol.

La resistencia a la tracción y los módulos de Young para filmes sin orientación ni tratamiento térmico posteriores (Tabla 2) se encuentran en un intervalo se 40-44 MPa y 1,3-1,7 GPa, respectivamente. Las propiedades mecánicas de estas poliamidas pueden considerarse muy buenas para filmes no orientados preparadas por casting a escala de laboratorio sin tratamientos posteriores.

La influencia de la absorción de agua en las propiedades mecánicas se recoge en la Tabla 2. El aumento del nivel de absorción de agua, disminuye la resistencia a la tracción y los módulos de Young de las poliamidas I y II aumentando su tenacidad debido a la formación de puentes de hidrógeno entre el agua y los grupos amida, lo que reduce la densidad de interacciones por puente de hidrógeno entre las cadenas macromoleculares. Así, las tiras de poliamida I son frágiles, y se transforman en materiales más manejables después de ser almacenados en una atmósfera de 65% h.r. o después de sumergirlos en agua pura. El almacenamiento a 65% h.r. y la inmersión en agua de la poliamida II aumentan la resistencia a la tensión en un 13% y un 23% relativamente, mientras que el módulo de Young disminuye en un 18% y la elongación aumenta un 310% cuando el filme se sumerge en agua. Por otro lado, el comportamiento mecánico de la poliamida V permanece prácticamente constante al aumentar la cantidad de agua absorbida.

Las tiras de poliamida II, previamente sumergidas en agua pura hasta que se alcanza el equilibrio de absorción de agua, también se sometieron al test de tracción varias veces antes de la fractura. La orientación de las cadenas inducida por el estiramiento mecánico aumentaron el módulo de Young en un 66% y un 50% respectivamente.

**Tabla 2.** Propiedades mecánicas y absorción de agua de las poliamidas.

Polímero	Propiedades mecánicas			Absorción de agua		
	Resistencia a la tracción (MPa)	Módulo de Young (GPa)	Elongación (%)	Absorción de agua (%)	Moléculas de H <sub>2</sub> O / unidad repetitiva	Moléculas H <sub>2</sub> O / equiv de amino-triazol <sup>a)</sup>
I	- <sup>b)</sup>	-	-	13,3	2,9	1,7
	37 <sup>c)</sup>	1,5	2,4			
	43 <sup>d)</sup>	1,2	3,8			
II	44 <sup>b)</sup>	1,7	4,4	13,3	2,9	1,7
	50 <sup>c)</sup>	1,5	10			
	55 <sup>d)</sup>	1,4	18			
III	-	-	-	12,3	1,9	1,3
IV	-	-	-	12,0	5,5	1,5
V	40 <sup>b,c,d)</sup>	1,4	2,2	10,3	3,0	1,2

a) Considerando una absorción de 0,6 moléculas de agua por grupo amida; b) Filme seco; c) Filme almacenado en una atmósfera de un 65 % de humedad relativa; d) Filme sumergido en agua pura durante 24 horas.



### 3. DIFRACCIÓN DE RAYOS X A ÁNGULOS ALTOS.

#### 3.1. Introducción

La morfología de las nuevas poliisotalamidas 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, que se pueden estudiar mediante la ecuación de difracción de Bragg (Ecuación 1), donde  $n$  es un número entero,  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación,  $d$  es la distancia interplanar y  $\theta$  es el ángulo de incidencia de la radiación.

$$n \lambda = 2 d \operatorname{sen} \theta \quad [1]$$

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 característico; cuando la cristalinidad es grande, las ondas reflejadas por los pequeños cristales de muestras semicristalinas conducen a la obtención de halos estrechos muy definidos.

La distancia media intercadena,  $\langle R \rangle$ , en las muestras compactas de este tipo de polímeros se puede calcular, según Halasa y col.,<sup>34,35</sup> mediante la Ecuación 2, a partir del

---

<sup>34</sup> Halasa, A. F.; Wathen, G.D.; Hsu, W. L.; Matrana, B. A.; Massie, J. M. *J Appl Polym Sci* 1991, **43**, 183.

ángulo de difracción del máximo del halo amorfo del interferograma ( $\theta_{\text{máx}}$ ) obtenido por WAXS.

$$\langle R \rangle = 5/8(\lambda / \text{sen}\theta_{\text{máx}}) \quad [2]$$

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.

### **3.2. 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.

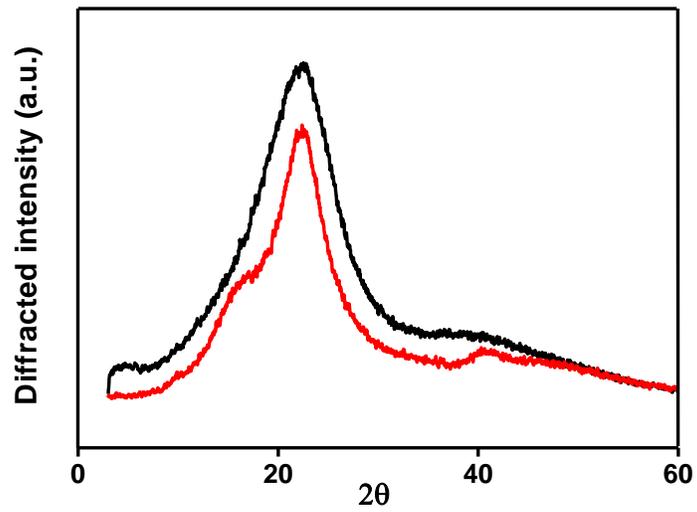
### **3.3. Resultados y discusión.**

Los difractogramas recogidos muestran halos característicos de polímeros amorfos en todos los casos. A modo de ejemplo, la Figura 2 muestra los difractogramas obtenidos para las poliamidas I y III.

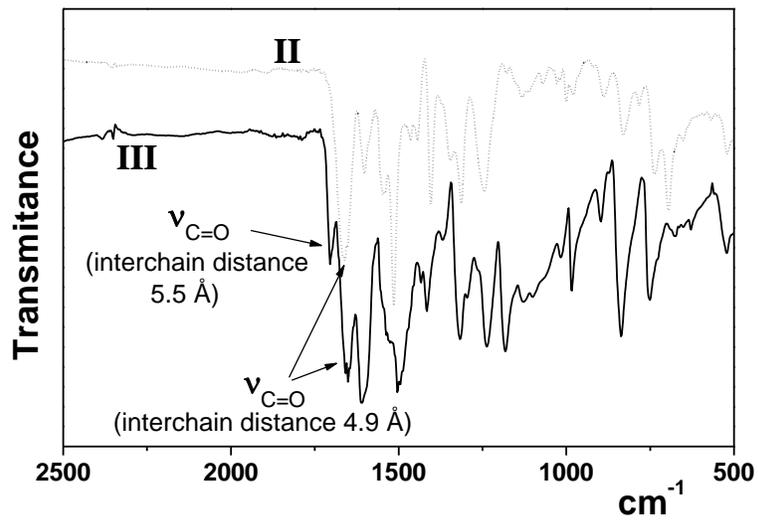
La distancia media de las cadenas del polímero en las regiones amorfas es de 4,9 Å. Para la poliamida III se puede detectar otro halo amorfo que se solapa con el anterior, que corresponde con una distancia media entre las cadenas de 5,5 Å. Este resultado concuerda con el espectro de infrarrojo con transformada de Fourier para este polímero, que tiene dos picos centrados en 1660 y 1700 cm<sup>-1</sup>, relacionados con las frecuencias de resonancia de los grupos carbonilos amida en dos regiones amorfas diferentes (Figura 3). El pico centrado en la frecuencia más alta probablemente significa el establecimiento de enlaces de hidrógeno de menor energía entre cadenas, probablemente derivado de las mayores distancias entre las cadenas.

---

<sup>35</sup> Klug, H. P.; Alexander, L. E. *X-Ray Diffraction Procedures*; John Wiley and Sons: New York, 1974.



**Figura 2.** Patrones de difracción de rayos X de las poliamidas I (línea negra) y III (línea roja).



**Figura 3.** Espectro FT-IR de los polímeros II y III.



## 4. SOLUBILIDAD.

### 4.1. *Introducción*

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.

### 4.2. *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.

### 4.3. *Resultados y discusión.*

Los resultados de las pruebas de solubilidad de las poliamidas preparadas en este trabajo se muestran en la Tabla 3. Las isoftalamidas (**I** y **II**) son solubles en disolventes apróticos polares debido al volumen de las estructuras laterales, mostrando la poliamida con todo *m*-fenilenos en la cadena (**I**) un aumento de la solubilidad en comparación con la poliamida **II**, que contiene un residuo *p*-fenileno en la unidad estructural.

En cambio, la estructura ordenada y rígida de la poliamida derivada de la polimerización del monómero de aminoácido (poliamida **III**, monómero **4**) exhibe una solubilidad extremadamente baja, y solo puede ser disuelta en ácido sulfúrico concentrado y en disolventes apróticos con sales (LiCl) como promotores de la solubilidad. El polímero no se degrada en contacto con el ácido sulfúrico, como se muestra en la variación de las viscosidades inherentes de las disoluciones de **III** en óleo (Tabla 3). La insolubilidad de

este polímero se puede comparar a la solubilidad de la poli(*p*-fenilen tereftalamida).<sup>36</sup> Por otro lado, la copolimerización del monómero del aminoácido (**4**) con cantidades equimolares de ácido isoftálico y *m*-fenilen diamina (Esquema 1) dan lugar a un copolímero aleatorio (**V**) con una estructura parecida tanto a la poliamida **III** como a la poli(*m*-fenilen isoftalamida), y con una solubilidad aumentada con respecto a **III**.

**Tabla 3.** Evolución de las viscosidades inherentes de disoluciones del polímero **III** en ácido sulfúrico concentrado (100%) con el tiempo.

Tiempo de disolución	$\eta_{inh}$ (dLg <sup>-1</sup> ) <sup>a)</sup>
Disolución recién preparada	0,38
24h	0,35
72h	0,35

a) concentración de polímero = 0,5 g/dL

---

<sup>36</sup> Carothers, W. H.; Berchet, G. J. *J Am Chem Soc* 1930 **52**, 5289.

## 5. ABSORCIÓN DE AGUA.

### 5.1. Introducción

Las poliamidas aromáticas son polímeros hidrofílicos, debido a la presencia de grupos polares amida que interaccionan con el agua, conduciendo a una absorción del agua ambiental. Además, las poliamidas descritas en este trabajo tienen grupos hidrofílicos polares adicionales, como el ciclo del triazol y las funciones amina, que incrementan la absorción de agua. 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>37-40</sup> así como sus excelentes propiedades mecánicas<sup>41-43</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 Tg 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.

### 5.2. 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.

---

<sup>37</sup> García, J. M. *Nuevas poli(éter amida) alifático-aromáticas. Síntesis, caracterización y estudio de aplicaciones*, Universidad Complutense. Madrid 1995.

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

<sup>39</sup> Park, Y.; Ko, J. Y.; Ahn, T. K.; Choe, S. *J Polym Sci Part B: Polym Phys* 1997, **35**, 807.

<sup>40</sup> Ellis, T. S. *J Appl Polym Sci* 1988, **36**, 451.

<sup>41</sup> Elsayed, A.; Eckerta, A.; *Angew Makromol Chem* 1991, **185**, 51.

<sup>42</sup> Rajes, J. J.; Bijwe, J.; Venkataraman, B.; Tewari, U. S. *J Mat Sci* 2002, **37**, 5107.

<sup>43</sup> Razumovskii, L. P.; Markin, V. S.; Zaikov, G. Y. *Visokomol Soyed* 1985, **27**, 675.

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.

### **5.3. Resultados y discusión.**

Las poliamidas aquí descritas tienen de dos (**I, II, III**) a cuatro (**IV**) grupos amida, y de una (**I, II, III**) a dos (**IV**) fracciones triazina y amina por unidad estructural. Como se ha destacado anteriormente, las fracciones amida, amina y triazina son grupos altamente polares, que influenciarán la absorción de agua a través de puentes de hidrógeno con el agua.

Las isotermas de absorción a 65% h.r. dieron resultados relacionados con la estructura química de la poliamida. La Tabla 2 muestra los porcentajes de absorción de agua de las poliamidas, las moléculas de agua por unidad estructural, y las moléculas de agua estimadas por fracción amina-triazol. Las últimas se calculan en base a la absorción de 0,6 moléculas de agua por cada grupo amida, predicho de la absorción de agua de la poli(*m*-fenilén 5-bezoilaminoisoftalamida).<sup>44</sup>

La absorción de agua por las poliamidas es elevada, entre un 10,3 y un 13,3%. El valor más elevado corresponde a los polímeros con grupos laterales, probablemente debido a la estructura amorfa de las poliamidas y las mayores distancias entre las cadenas impuestas por el volumen de los grupos laterales.

En cuanto al número de moléculas de agua por unidad repetitiva, las poliamidas absorbieron entre 1,9 y 5,5. El valor más alto corresponde al polímero con mayor contenido en fracciones polares en la unidad estructural polimérica (**IV**). El valor llamativamente más bajo correspondiente al polímero **III** puede ser atribuido al orden derivado de la estructura lineal y regular del polímero que da lugar a cristalinidad y a un mayor empaquetamiento de la cadena.

La absorción de agua estimada para los grupos triazina-amina varía entre 1,2 y 1,7 moléculas por grupo, lo cual da una idea del carácter hidrofílico de estos grupos y de su influencia en las propiedades de los polímeros.

---

<sup>44</sup> H.C. Hung, C.W. Cheng, I.T. Ho, W.S. Chung. *Tetrahedron Lett.*, 2009, **50**, 302-305.

## 6. EXTRACCIÓN SÓLIDO-LÍQUIDO

### 6.1. Introducción

Si una disolución que contiene distintas moléculas objetivo o huésped está en contacto con una fase sólida que puede interaccionar selectivamente con éstas y por consiguiente actuar como anfitrión, tiene lugar el fenómeno de extracción sólido-líquido. En nuestros experimentos, las fracciones de heterociclo triazol de poliamida actúa como subestructura anfitrión, o incluso quelante, para los cationes disueltos en agua. La selectividad y efectividad de la extracción puede estudiarse en términos de porcentaje de extracción (%E), coeficiente de distribución ( $Kd'$ ), y selectividad. El coeficiente de distribución se define comúnmente como la relación de concentración del catión en las dos fases, y es una medida de la capacidad del material para extraer al ión bajo condiciones competitivas (ver Ecuación 3, donde  $V$  es el volumen de disolución en litros y  $n$  es la cantidad molar de unidades estructurales del polímero).<sup>45,46</sup>

$$Kd' = \left( \frac{\%E}{100 - \%E} \right) \left( \frac{V}{n} \right) \quad [3]$$

La selectividad de la extracción sólido-líquido,  $\alpha_{S,L}$ , es la relación entre dos coeficientes de distribución (Ecuación 4). Se toma el catión  $Hg^{II}$  como referencia, debido a que tiene el coeficiente de distribución más alto ( $Kd'_{M2}$ ).

$$\alpha_{S,L} = \frac{Kd'_{M1}}{Kd'_{M2}} \quad [4]$$

<sup>45</sup> V. Calderón, F.C. García, J.L. de la Peña, E.M. Maya, J.M. García. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 2006, 44, 2270.

<sup>46</sup> B. Dunjic, A. Favre-Réguillon, O. Duclaux, M. Lemaire. *Adv. Mater.*, 1994, 6, 484; A. Duhart, J.F. Dozol, H. Rouquette, A. Deratani, *J. Membr. Sci.*, 2001, 185, 145.

## 6.2. Caracterización.

La extracción sólido-líquido de  $\text{Cr}^{\text{III}}$ ,  $\text{Fe}^{\text{III}}$ ,  $\text{Co}^{\text{II}}$ ,  $\text{Ni}^{\text{II}}$ ,  $\text{Cu}^{\text{II}}$ ,  $\text{Zn}^{\text{II}}$ ,  $\text{Cd}^{\text{II}}$ ,  $\text{Hg}^{\text{II}}$  y  $\text{Pb}^{\text{II}}$  en forma de sales de nitrato o cloruro se llevó a cabo como se indica a continuación: aproximadamente 10 mg de polímero se agitaron con 1 mL de disolución acuosa de la sal del metal durante una semana a 25°C (de acuerdo con experimentos anteriores de cinética de extracción, el equilibrio se alcanza en menos de tres días). La fracción molar de cada catión en relación con la subunidad de triazol heterocíclico es de 1:1. Después de la filtración, la concentración de cada catión en la fase líquida se determinó por espectrometría de masas con fuente de plasma de acoplamiento inductivo (ICP) con un aparato Agilent 7500i. Se llevaron a cabo disoluciones consecutivas de alícuotas de muestra con agua/ácido nítrico (5%v/v) ultrapuro para alcanzar concentraciones en el rango de la curva de calibración ( de 0 a 40 ppb). De este modo se obtiene información directa acerca del porcentaje de extracción de iones metálicos por poliamidas.

## 6.3. Resultados y discusión.

La Tabla 4 detalla los resultados de la extracción sólido-líquido para la eliminación de varios cationes a partir de disoluciones acuosas usando la poliamida I como extractante. Se han encontrado niveles de extracción entre 25 y 36 % para los cationes probados, excepto para el  $\text{Hg}^{\text{II}}$ , cuyo nivel de extracción de disoluciones acuosas es prácticamente cuantitativo.

**Tabla 4.** Extracción sólido-líquido de cationes metálicos de una disolución acuosa mediante la poliamida I en fase sólida. Porcentaje de extracción (%E), coeficiente de distribución ( $K_d'$ ) y selectividad ( $\alpha$ ) en condiciones competitivas y no competitivas.

Sal	% E	$K_d'$ (L/mol)	$\alpha \times 10^3$ ( $K_{d_i}'/K_{d_{\text{Hg}}}'$ )
$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$	36	21	8
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	30	16	6
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	35	21	8
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	35	21	8
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	36	21	8
$\text{ZnCl}_2$	25	14	5
$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$	34	20	8
$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$	99	$27 \times 10^2$	$1 \times 10^3$
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	31	16	6

El nivel de extracción de cationes de mercurio del medio acuoso por poliamidas en fase sólida permite seguir trabajando en futuras aplicaciones en el campo de la descontaminación de aguas, preparación de membranas selectivas al transporte de cationes, materiales sensores, etc.



## Conclusiones

Este trabajo describe las propiedades de cinco poliamidas aromáticas que contienen heterociclos de triazol laterales o en la cadena principal. Estas poliamidas muestran un buen comportamiento térmico y además una buena solubilidad, lo que las hace adecuadas para la transformación en disolución, permitiendo la fabricación de filmes transparentes incoloros cuyas propiedades mecánicas mejoran inusualmente mejoran con una mayor absorción del contenido de agua por parte del material.

Los grupos polares triazol y los grupos amida incrementan notablemente la hidrofiliidad de las poliamidas, haciendo de estos polímeros unos buenos materiales para la producción de membranas de tratamiento de aguas o separación de gases.

Además, el grupo triazol es una unidad quelante o anfitrión para cationes de metales pesados, comportándose las poliamidas como fases sólidas extractantes efectivas en la extracción/eliminación de cationes mercurio en medio acuoso (se observa una eliminación de  $Hg^{II}$  en las condiciones de experimentación próximos al 100%).